



*Facultad
de
Ciencias*

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDO
DE GRAFENO (GO) PARA APLICACIONES
EN SENSORES DE GAS**

**(Synthesis and characterization of graphene
oxide GO for applications in gas sensors)**

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autor: Francisco Javier Manterola Marañón

Director: Jesús Antonio González Gómez

Junio - 2019

Índice

1	Introducción	6
1.1	Óxido de grafeno y algunas formas alotrópicas del carbono (C)	6
1.2	Aspectos teóricos de algunas de las técnicas experimentales	7
1.2.1	Difracción de Rayos X (DRX)	7
1.2.2	Espectroscopía Raman	7
1.2.3	Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	8
1.2.4	Método de Van der Pauw	9
2	Método experimental	10
2.1	Síntesis de las muestras	10
2.1.1	Homogeneización de la disolución de GO	10
2.1.2	Deposición en el sustrato y horneado de las muestras	11
2.2	Difracción de Rayos X (DRX)	11
2.3	Espectroscopía Raman	12
2.3.1	Ensayos Raman en presión: Celdas de altas presiones	13
2.4	Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	14
2.5	Medidas de resistividad: Método de Van der Pauw	14
2.5.1	Curvas I-V a temperatura ambiente	15
2.5.2	Medidas a temperatura variable	15
2.6	Óxido de grafeno como aplicación en sensores de gas	16
3	Resultados y Análisis	18
3.1	Difracción de Rayos X (DRX)	18
3.1.1	Muestra de óxido de grafeno sobre sustrato de papel de celulosa, impurificada al 1 % de la masa de la disolución de GO inicial, con Na_2CO_3 y tratada térmicamente	18
3.1.2	Muestra de óxido de grafeno sin sustrato, sin impurificar y sin tratamiento térmico	18
3.1.3	Muestra de óxido de grafeno sin sustrato, sin impurificar y con tratamiento térmico	19
3.2	Espectroscopía Raman	20
3.2.1	Muestra de GO, sin impurificar, con tratamiento térmico y sobre sustrato de Cu	20
3.2.2	Muestra de óxido de grafeno sobre sustrato de papel de celulosa, impurificada al 1 % de la masa de la disolución de GO inicial, con Na_2CO_3 y tratada térmicamente	21
3.2.3	Muestra de GO, sin sustrato, sin impurificar y sin tratamiento térmico	22
3.2.4	Muestra de GO, sin sustrato, sin impurificar y con tratamiento térmico	23
3.2.5	Yunque de SiC	24
3.2.6	Medidas Raman con presión: Muestra de GO, sin impurificar, con tratamiento térmico y sobre sustrato de Cu	25
3.3	Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	27
3.3.1	Muestra de óxido de grafeno sobre sustrato de papel de celulosa, impurificada al 1 % de la masa de la disolución de GO inicial, con Na_2CO_3 y tratada térmicamente	27
3.3.2	Muestra de óxido de grafeno sin sustrato, sin impurificar y sin tratamiento térmico	29
3.3.3	Muestra de óxido de grafeno sin sustrato, sin impurificar y con tratamiento térmico	30
3.4	Medidas de resistividad	32
3.4.1	Muestra de óxido de grafeno sobre sustrato de papel de celulosa, impurificada al 1 % de la masa de la disolución de GO inicial, con Na_2CO_3 y tratada térmicamente	33
3.4.2	Muestra de óxido de grafeno sin sustrato, sin impurificar y sin tratamiento térmico	33
3.4.3	Muestra de óxido de grafeno sin sustrato, sin impurificar y con tratamiento térmico	34
3.4.4	Medidas de resistividad a temperatura variable, de las distintas muestras medidas con esta técnica	34
3.5	Comprobación del óxido de grafeno como sensor de gas	35

4	Discusión	36
4.1	Difracción de Rayos X (DRX)	36
4.2	Espectroscopía Raman	37
4.3	Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	39
4.4	Medidas de resistividad	40
4.5	Óxido de grafeno como sensor resistivo de gas	41
5	Conclusiones	41
6	Referencias	42
7	Apéndice A	45
7.1	Análisis de errores	45
7.1.1	Difracción de rayos X (DRX)	45
7.1.2	Espectroscopía Raman	45
7.1.3	Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	45
7.1.4	Medidas de resistividad	45
7.2	Análisis Raman de la muestra de GO con tratamiento térmico, sin impurificar, sobre un sustrato de cobre, a diferentes presiones	46
7.2.1	Presión ambiente	46
7.2.2	Presión 0.777GPa	46
7.2.3	Presión 0.931GPa	47
7.2.4	Presión 1.03GPa	47
7.3	Medidas de resistividad	48
7.3.1	Muestra de óxido de grafeno sobre sustrato de papel de celulosa, impurificada al 1% de la masa de la disolución de GO inicial, con Na ₂ CO ₃ y tratada térmicamente	48
7.3.2	Muestra de óxido de grafeno, sin sustrato, sin impurificar y sin tratamiento térmico	49
7.3.3	Muestra de óxido de grafeno, sin sustrato, sin impurificar y con tratamiento térmico	50

Agradecimientos

No me atrevería a presentar este trabajo sin antes agradecer a quienes me han ayudado, inspirado y apoyado, ya no solo en estos últimos meses de trabajo, sino a lo largo de estos cuatro años de carrera universitaria, e incluso anteriormente:

En primer lugar, quisiera dar las gracias a Jesús Antonio González Gómez, por haber aceptado ser mi director de proyecto, haberme guiado en la realización de esta tarea y por el hecho de haber podido acudir a él más de lo que uno podría esperar de alguien con sus responsabilidades.

En segundo lugar, quisiera agradecer a David Hernández Manrique del SERCAMAT, por haberme facilitado los espectros infrarrojos de las muestras empleadas en este proyecto. También agradecer al departamento del CITIMAC por dejarme hacer uso de sus equipos, y en especial, agradecer a Luis Echeandía Soler por ayudarnos a la hora de elaborar los dispositivos experimentales.

También agradecer a todos mis amigos, por haberme dado el apoyo necesario para completar estos años de estudio y a mis compañeros, con los que he podido empatizar y por los cuales todo el proceso universitario ha sido mucho más sencillo.

Hago una mención especial de agradecimientos a Atilano Cobo Cobo, quien me aportó los valores para ser, si no la mejor persona, una mejor persona y a Isidoro Gallo Manzano, el cual marcó un antes y un después en la manera que tengo de ver la ciencia y por el cual hoy en día estoy aquí metido. Ambos, grandes docentes y mejores en sus vocaciones. El primero en el atletismo y el segundo en la fotografía.

Agradecer a los que ya no están, mis abuelos, por enseñarme el significado de la palabra sacrificio y a afrontar algunos de los momentos más duros en la vida de cualquier persona, como son las despedidas.

Finalmente, y nunca serán suficientes, dar las gracias a mis padres por haber estado siempre ahí, y cómo no, por haberme permitido llegar a la situación en la cual me hallo a día de hoy. Agradecerle a mi hermana Clara, por ofrecerme siempre su apoyo incondicional y a mi compañero cánico desde hace cinco años, Sandor, el cual ha sabido sacarme una sonrisa, incluso en los momentos más oscuros.

Resumen

En este proyecto se han planteado dos objetivos. Primero, llevar a cabo una caracterización de una serie de muestras del material conocido como óxido de grafeno (GO) y segundo, comprobar si dicho material puede funcionar como sensor resistivo de gas.

Para ello, se ha contado con cuatro tipos de muestras, tres de las cuales han sido sometidas a un tratamiento térmico (GO puro sin sustrato, GO puro sobre sustrato de cobre y GO impurificado con carbonato sódico y sobre sustrato de papel de celulosa), y una cuarta sin tratamiento térmico (GO puro sin sustrato).

A través de las diferentes técnicas experimentales llevadas a cabo, se han podido obtener una serie de resultados estructurales, electrónicos y mecánicos. En cuanto la técnica de difracción de rayos X, se observa una disminución en la distancia entre capas de GO de las muestras, debido al tratamiento térmico, al pasar la distancia interplanar de los 7.675\AA a los 3.669\AA . En cuanto a la técnica de espectroscopía Raman, se observa un ligero ordenamiento de la estructura por efecto del tratamiento térmico, reflejado en la disminución general del cociente de áreas de las bandas D y G, A_D/A_G . Con respecto a la absorción infrarroja por transformada de Fourier, se observa, además de la presencia de grupos funcionales, una disminución de la energía del gap de los centenares de milielectronvoltios a las decenas de milielectronvoltios. Esto último, también se observa en las medidas de resistividad, que disminuye desde $274\Omega \cdot \text{cm}$ hasta valores de $37.63\Omega \cdot \text{cm}$ a temperatura ambiente. Es decir, el tratamiento térmico del óxido de grafeno (GO), disminuye las distancias interplanares, disminuye el número de defectos, disminuye la energía del gap directo y también los valores de la resistividad. De la dependencia con la temperatura de la resistividad, concluimos que su comportamiento es el de un semiconductor.

Finalmente se ha comprobado la efectividad de la muestra sobre sustrato de papel de celulosa como sensor resistivo de gas, obteniéndose una señal de respuesta al inyectar un flujo de gas sobre la muestra. Pese a obtener un resultado favorable, se requiere un estudio más en profundidad para verificar este resultado con gases tóxicos (CO , NO_2 , NH_3 , H_2S , SO_2).

Palabras Clave: Óxido de grafeno (GO), Espectroscopía Raman, Difracción de rayos X, Tratamiento térmico, Energía de gap, Resistividad, Sensores de gas.

Abstract

In this project, two objectives have been proposed. First, carry out a characterization of a series of samples from the material known as graphene oxide (GO) and second, check if such material can work as a gas resistive sensor.

For this, it has had four types of samples, three of which have been subjected to a heat treatment (Pure GO without substrate, pure GO on copper substrate and GO doped with Na_2CO_3 on cellulose paper substrate), and a fourth without heat treatment (Pure GO without substrate).

Through the different experimental techniques carried out, a series of structural, electronic and mechanical results have been obtained. Regarding the technique of X-ray diffraction, a reduction between the distance of the GO layers of the samples has been observed, due to the heat treatment, when passing the interplanar distance from 7.675\AA to 3.669\AA . Regarding the technique of Raman spectroscopy, a slight ordering of the structure has been observed due to the heat treatment, reflected in the general decrease in the quotient of areas of band D and G, A_D/A_G . With respect to infrared absorption by fourier transform, it is observed, in addition to the presence of functional groups, a decrease in the energy gap from the hundreds of millielectronvolts to the tens of millielectronvolts. The latter is also observed in resistivity measurements, which decreases from $274\Omega \cdot \text{cm}$ to values of $37.63\Omega \cdot \text{cm}$ at room temperature. In other words, the thermal treatment of graphene oxide (GO) decreases the interplanar distances, decreases the number of defects, decreases the direct band gap energy and also the values of the resistivity. From dependence on resistivity with temperature, we conclude that its behavior as that of a semiconductor.

Finally, the effectiveness of the sample on cellulose paper substrate as a gas resistive sensor has been checked, obtaining a response signal when injecting gas flow on the sample. In spite of obtaining a favorable result, a more in-depth study is required to verify this result with toxic gases (CO , NO_2 , NH_3 , H_2S , SO_2).

Keywords: Graphene oxide (GO), Raman spectroscopy, X-ray diffraction, Heat treatment, Energy gap, Resistivity, Gas sensor.

1 Introducción

En este trabajo se ha realizado un análisis, tanto de alguna de las propiedades mecánicas, como estructurales y electrónicas, del óxido de grafeno. Con ello, se ha obtenido una perspectiva más clara del material con el que se ha trabajado. Así, en esta sección, se ha procedido a aportar una serie de datos más teóricos, tanto del material en sí, como de las técnicas llevadas a cabo para el estudio.

1.1 Óxido de grafeno y algunas formas alotrópicas del carbono (C)

El carbono es uno de los elementos más importantes, ya no solo para la posibilidad de la vida, sino además, en el ámbito tecnológico/industrial. Como se ve en la Figura 1, al carbono se le puede encontrar formando estructuras de tres dimensiones, como podrían ser el grafito y el diamante; de dos dimensiones, como el grafeno; de una dimensión, como los nanotubos de carbono; y de dimensión “cero”, como el fullereno:

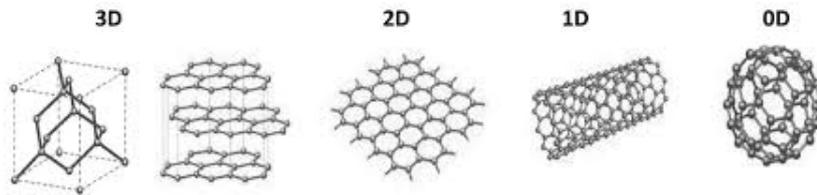


Figura 1: Formas alotrópicas del carbono, [1].

Entre todos estos materiales, el grafeno ha sido, quizás, el más popular de los últimos tiempos. Este material se sintetiza a partir de la exfoliación del grafito, al romper los enlaces de *Van Der Waals* situados a través del plano basal y que sirven de unión entre capas. Las capas de grafeno, mantienen una estructura nanométrica-bidimensional con morfología de anillos hexagonales entre los átomos de carbono, que se enlazan a partir de enlaces híbridos sp^2 . Estos enlaces se originan debido a que el carbono presenta la siguiente configuración electrónica [C] $1s^2 2s^2 2p^2$, donde los electrones del orbital $1s$, están fuertemente ligados al núcleo, mientras que los electrones de los orbitales $2s$ y $2p$, tienen energías similares (menores que los enlaces C – C), que permiten una mezcla entre ellos, formando orbitales hibridados del tipo sp^n ($n = 1, 2, 3$), [2]. La estructura del enlace, conformado por tres enlaces σ , se efectúa tomando una forma trigonal plana, separados por ángulos de 120° . El electrón desapareado queda en el orbital $2p_z$, el cual es perpendicular al plano que conforman las capas. Este electrón podría llegar a realizar enlaces tipo π , tal y como se ve en la Figura 2 (**Izquierda**):

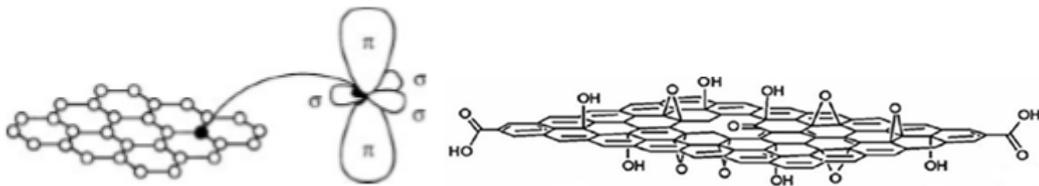


Figura 2: **Izquierda:** Orbitales atómicos σ y π del carbono, en la red panel sp^2 del grafeno, [2]. **Derecha:** Esquema de la estructura de óxido de grafeno (GO).

Según el número de capas, el grafeno puede ser monocapa, bicapa, tricapa, etc. El número de capas influye en las propiedades electrónicas y vibracionales. Además, el grafeno presenta un carácter metálico y el hecho de oxidarlo y alterar sus propiedades electrónicas, puede dar lugar a un material semiconductor o incluso aislante, como lo es el óxido de grafeno, que es de hecho, el material estudiado en este trabajo. Que el óxido de grafeno presente un carácter aislante y altamente desordenado, en comparación a la estructura cristalina del grafeno, se debe a la variedad de grupos funcionales, tal y como se ve en la Figura 2 (**Derecha**). Dado que el grafeno es tan difícil de sintetizar, una propuesta de producción de grafeno a gran escala, consiste en reducir el óxido de grafeno sintetizado a partir de oxidar el grafito. Así, a base de controlar la reducción del óxido de grafeno, se pueden conseguir

materiales con una gran variedad de propiedades, y por tanto, de aplicaciones.

Es más, el óxido de grafeno (GO) presenta una gran variedad de aplicaciones, y en particular, posee una de las propiedades más interesantes para las aplicaciones en sensores de gas, que es la alta relación superficie/volumen. Esta propiedad, permite una capacidad de absorción de una gran cantidad de moléculas. Este factor es imprescindible a la hora de pensar en este material como sensor de gas, [3].

1.2 Aspectos teóricos de algunas de las técnicas experimentales

1.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica surge del hecho de que los rayos X son dispersados por un átomo, dado que son capaces de absorber y reemitir fotones. Si se dispone de una estructura cristalina en la cual se disponen muchos átomos juntos, los rayos X se dispersarán en estos múltiples átomos, pudiendo interferir. Si las ondas dispersadas están en fase, es decir, si son coherentes, interferirán de forma constructiva y se obtendrán rayos difractados en determinadas direcciones. Estas direcciones estarán gobernadas por la longitud de onda, λ , del rayo incidente, y de la estructura cristalina, [4]. De este fenómeno, en el año 1913, *W. L. Bragg* formuló la ley que lleva su nombre:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (1)$$

Con esta ley, se puede relacionar la longitud de onda de la radiación incidente, con el ángulo difractado, θ , y la distancia entre los planos atómicos, d .

En esta ley para que se cumpla que dos ondas sean coherentes, de forma que puedan interferir constructivamente y difractarse, la diferencia de caminos recorridos por las ondas, debe ser un número entero de longitudes de onda, $\delta = n\lambda$. Con esta condición, empleando relaciones trigonométricas y considerando las dispersiones de los rayos con los átomos como si fueran reflexiones, tal y como se observa en la Figura 3, fue posible llegar a la Ec. (1).

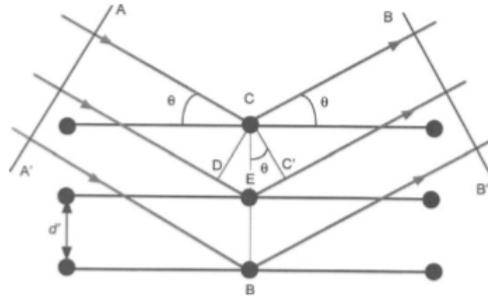


Figura 3: Difracción de los rayos X por el paso en un cristal, [4].

1.2.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de difusión inelástica de fotones, en la cual el fotón incidente excita a un electrón que es dispersado por un fonón (el cuál se crea o se destruye), de manera que al recombinarse el electrón, emite un fotón de mayor o menor frecuencia que el fotón incidente, y que se traduce en la aparición, en el espectro, de la banda *Anti-Stokes* o *Stokes*, respectivamente, [5]. De esta manera, para que se lleven a cabo este tipo de procesos, han de cumplirse las siguientes reglas de conservación, dadas por la Ec. (2):

$$\begin{aligned} \hbar\omega_s - \hbar\omega_{in} &= \pm \sum_f^N \hbar\omega_f(\vec{k}_f) \\ \hbar\vec{k}_s - \hbar\vec{k}_{in} &= \pm \sum_f^N \hbar\vec{k}_f \end{aligned} \quad (2)$$

Aquí, la primera expresión indica la conservación de la energía, y la segunda, la conservación del momento. Donde ω_{in} y ω_s , son las frecuencias de entrada y salida del fotón, respectivamente; ω_f , es la frecuencia del fonón f , creado o destruido; \vec{k}_{in} y \vec{k}_s , son los momentos de entrada y salida del fotón, respectivamente y \vec{k}_f , es el momento del fonón f , creado o destruido. Cabe destacar, que estos procesos de dispersión inelástica, al involucrar tres partículas (fotón de entrada, fonón y fotón de salida), son procesos muy poco probables y por tanto, tienen una intensidad muy baja en comparación a procesos de dispersión elástica, como la dispersión *Rayleigh*, que se puede ver en la Figura 4, y que debe ser eliminada mediante filtros para no enmascarar las bandas inelásticas.

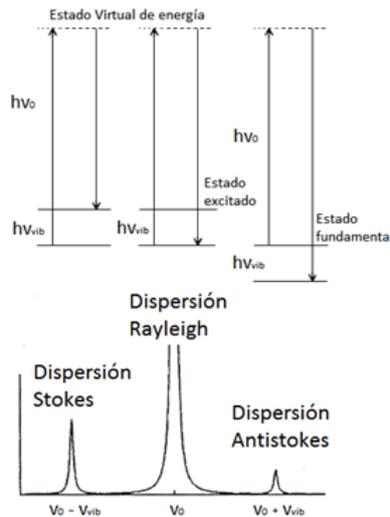


Figura 4: Intensidad dispersada en función de la frecuencia.

Nótese que el pico de tipo Stokes, es algo más intenso que el Anti-Stokes. Esto se debe a que en el proceso Anti-Stokes, ha de generarse un fonón, mientras que en el caso Stokes, el fonón ya está creado, por lo que será más probable que se dé esta situación. Una forma equivalente de explicar este fenómeno, es a través del campo eléctrico (dado que el magnético es despreciable en comparación). De esta manera, el campo eléctrico de la onda plana (radiación incidente) polariza los electrones, donde dicha polarización depende de la derivada de la susceptibilidad con respecto al desplazamiento fonónico. En caso de que dicha derivada sea distinta de cero, lo que ocurre es que la polarización de los electrones queda modulada, y entonces, los electrones reemiten fotones con frecuencias, $\omega_{in} \pm \omega_f(\vec{k}_f)$. Cabe destacar, que dado que las longitudes de onda de la luz incidente son relativamente grandes, el momento será pequeño, luego el momento de los fonones, será pequeño también. Es decir, solo se excitarán modos ópticos con momentos pequeños.

Por otro lado, si se somete a un material bajo presión y se observa un desplazamiento de carácter lineal de la resonancia observada, al variar la presión, puede encontrarse la siguiente relación entre la presión aplicada y el desplazamiento en la frecuencia de la banda observada, a través de la Ec. (3):

$$P_i \text{ (GPa)} = \frac{1}{\beta} (\omega_i - \omega_0) \quad (3)$$

Donde β , es el coeficiente de presión expresado en $\text{cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$, ω_i , es la frecuencia a la presión i , ω_0 , es la frecuencia en condiciones de presión ambiente (1 atm) y dichas frecuencias vienen dadas en cm^{-1} .

1.2.3 Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

Los fonones ópticos poseen una energía que cae dentro del rango infrarrojo, es por eso que esta técnica es tan buena para estudiar las vibraciones de los grupos funcionales que se hallan en la muestra. Así, este fenómeno se da al incidir sobre una muestra con radiación infrarroja monocromatizada previamente, de forma que la red cristalina (o grupos funcionales), experimentan una resonancia y

absorben el fotón incidente. Tal y como se observa en la Figura 5, la luz que se mide, tiene una intensidad I , que es diferente de la inicial I_0 .

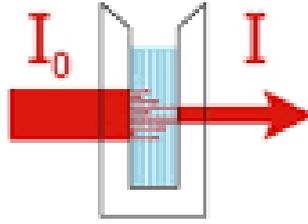


Figura 5: Esquema del proceso de absorción de radiación infrarroja, [6].

Hay que tener en cuenta que parte de la luz incidente, además de ser absorbida, también es reflejada. No obstante, la luz absorbida está relacionada con el coeficiente de absorción del material, α . La relación entre este coeficiente y la intensidad de radiación que se mide, viene dada por la *Ley de Lambert-Beer*, [7]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (4)$$

Donde d , es el espesor de la muestra, I , es la intensidad en $x = d$ y I_0 , es la intensidad en $x = 0$. Cabe destacar, que en esta técnica, solo se excitan los modos ópticos transversales, dado que por motivos de la regla de selección de la absorción infrarroja en el momento dipolar eléctrico de una celda de la red cristalina, este momento debe variar durante la vibración. Esto se consigue haciendo que los iones positivos y negativos, vibren en contrafase bajo la acción del campo eléctrico incidente. Es por este motivo, que la técnica de absorción infrarroja se complementa con la técnica Raman, ya que algunos de los modos que se activan en esta técnica no se activan en la otra y viceversa. En cuanto a las leyes de conservación, se conserva la energía, y el momento se conserva, salvo por un vector \vec{g} de la red recíproca, que hace que el fonón no tenga un momento completamente definido.

Por otro lado, el coeficiente de absorción está relacionado con la probabilidad de transmisión mecano-cuántico entre el estado inicial y el estado final de un electrón, $W_{i \rightarrow f}$, al absorber este un fotón. A su vez, esta probabilidad está relacionada con la densidad de estados por unidad de energía $g(E)$, [7]. De esta forma se puede relacionar, el coeficiente de absorción con la energía a partir de la Ec. (5):

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \sqrt{\hbar\omega - E_g} \quad (5)$$

Siendo $\alpha(\hbar\omega) > 0$, si $\hbar\omega > E_g$, y cero si es menor. Aquí E_g , es la energía de gap (o de activación). Esta expresión es únicamente para semiconductores de gap directo.

1.2.4 Método de Van der Pauw

El *Método de Van der Pauw*, explicado con más detalle en la sección 2, consiste en, dada una muestra con geometría irregular, establecer dos configuraciones en ella, de forma que se obtengan dos valores de la resistencia, en este trabajo llamadas $R_1 = R_{PO,MN}$ y $R_2 = R_{PM,NO}$. Donde los subíndices indican los pares de puntos por donde se toma la caída de tensión (PO y PM) y por donde discurre la intensidad (MN y NO), respectivamente. Para que se pueda realizar este método, han de satisfacerse una serie de puntos:

- Los contactos han de estar en el borde de la muestra.
- Estos contactos deben ser lo suficientemente pequeños.
- La muestra debe ser homogénea en espesor.
- La muestra no puede tener agujeros.

Por otro lado, el método obedece un teorema que cumple la siguiente expresión, [8]:

$$\exp\left(-\frac{d\pi}{\rho}R_1\right) + \exp\left(-\frac{d\pi}{\rho}R_2\right) = 1 \quad (6)$$

Donde R_1 y R_2 , son las resistencias ya definidas, ρ , es la resistividad y d , es el espesor de la muestra. De este teorema pueden obtenerse dos expresiones, que combinadas dan lugar a la obtención de la resistividad. Por un lado, con el cociente de resistencias R_1/R_2 , se puede obtener un factor $f = f(R_1/R_2)$, que es función de este cociente y que viene dado por la Ec. (7):

$$\cosh\left(\frac{R_1/R_2 - 1 \ln 2}{R_1/R_2 + 1 f}\right) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right) \quad (7)$$

Para un cociente dado, se puede obtener el cociente de dos formas. La primera, sería resolviendo la Ec. (7) de forma numérica, o interpolando los puntos de la Figura 6:

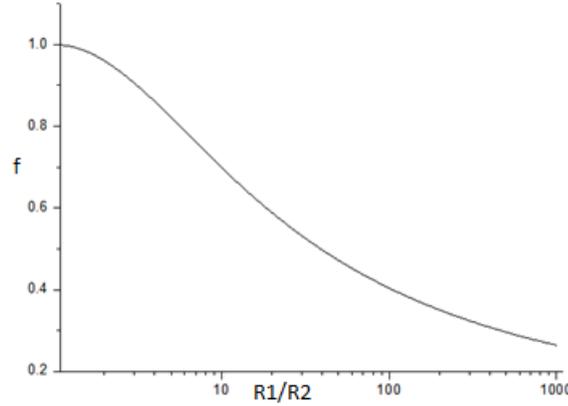


Figura 6: Representación de la Ec. (7).

Una vez se ha obtenido este factor, la resistividad se puede calcular a partir de la Ec. (8):

$$\rho = \frac{\pi d (R_1 + R_2)}{\ln 2} f \quad (8)$$

2 Método experimental

Se ha llevado a cabo un proceso en el cual se han sintetizado las muestras y posteriormente, se han caracterizado con el fin de determinar sus propiedades eléctricas y estructurales. De esta manera, ha sido posible establecer si dichas muestras son capaces o no de ser empleadas como sensores resistivos de gas.

2.1 Síntesis de las muestras

Para sintetizar la mayoría de las muestras, de un espesor aproximado de $2\mu\text{m}$, se han seguido una serie de pasos explicados a continuación:

2.1.1 Homogeneización de la disolución de GO

Una solución de óxido de grafeno (GO) en agua, sintetizada por *Graphenea*, cuyo análisis elemental hecho por el fabricante (Graphenea), muestra que la solución consta de carbono (C) al 50 %, oxígeno (O) 41 %-50 %, azufre (S) 2 %-4 %, nitrógeno (N) 0 %-1 % e hidrógeno (H) 0 %-1 %. Se ha sometido a la solución a ultrasonido por 40 minutos a 70°C con el objetivo de homogeneizar la solución. Después de esto, las soluciones se han depositado dentro de un vaso de precipitado lleno de agua, que a su vez, ha sido depositado dentro del dispositivo utilizado. Este dispositivo es un limpiador ultrasónico modelo Emmi-20HC, de la compañía EMAG AG, que dispone de una bañera llena de agua destilada, que es

capaz de aumentar su temperatura entre los 20°C-80°C, y que puede producir ondas ultrasónicas de unos 45KHz, tal y como aparece en la Figura 7:



Figura 7: Limpiador ultrasónico Emmi-20HC, [9].

La masa de la solución de GO por recipiente es de $m = (2.2742 \pm 0.0005)$ g.

2.1.2 Deposición en el sustrato y horneado de las muestras

Una vez elaborada la mezcla, se ha utilizado una pipeta para depositar la solución en diferentes sustratos (cobre y papel de celulosa). Además, algunas de ellas han sido impurificadas con carbonato sódico (Na_2CO_3), con una pureza del 98 %, al 1% de la masa de GO de la muestra inicial, $m = (2.2742 \pm 0.0005)$ g. Por otro lado, se ha contado con una muestra de óxido de grafeno puro, sin sustrato, que se ha obtenido ya sintetizada en otro trabajo anterior. Una vez depositada la solución en los diferentes sustratos, se han sometido dichas muestras a un tratamiento térmico. Para este tratamiento térmico, se han metido las muestras en un horno del Grupo Heraeus, donde se han calentado a 150°C durante 3 horas. El horno utilizado puede verse en la Figura 8:



Figura 8: Horno infrarrojo para tratamientos térmicos del Grupo Heraeus.

Como puede verse, las muestras se meten dentro del horno mediante un brazo deslizante y la entrada a dicho horno se protege con material cerámico para aislar las muestras del exterior.

2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica empleada para determinar la estructura y fase cristalina de un compuesto, así como sus parámetros de red. Por otro lado, a partir de esta técnica, también se pueden determinar el tamaño de partículas nanométricas o dominios, a partir de modelos como el de *Scherrer*, [4].

Para este trabajo, se ha utilizado el difractómetro comercial de rayos X, *Bruker D8 Advance* (Figura 9), instalado en el laboratorio de Rayos X del grupo de magnetismo del departamento del CITI-MAC, en la Universidad de Cantabria. Este dispositivo cuenta con un tubo de cobre (Cu) que produce rayos con una longitud de onda $\lambda = 1.5418\text{\AA}$. El detector empleado no necesita un monocromador, sin embargo, si que requiere de un absorbente, como puede ser el níquel, para la eliminación de las emisiones *K-beta* producidas por el Cu, en este tipo de experimentos. Se ha medido en el rango $2\theta \in (3^\circ - 120^\circ)$, con $\delta(2\theta) = 0.02^\circ$, a temperatura ambiente y con un tiempo de integración de 15s por paso.



Figura 9: Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance, [10].

2.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica basada en la medición de la luz dispersada inelásticamente al incidir esta sobre un material. Este efecto de dispersión explicado en la sección 1, puede deberse a efectos de vibración de la red (fonones) o a los modos de vibración moleculares (vibrones), [7].

Por otro lado, la espectroscopía Raman es una técnica no destructiva dado que la muestra no requiere ninguna preparación especial, como podría suceder en la espectroscopía de rayos X. Además, cuenta con una gran resolución espacial ya que puede llegar al orden de la micra, o incluso menos. Todo depende de la capacidad de resolución del dispositivo, que depende de la apertura numérica del objetivo y la longitud de onda del láser empleado, [11]. Así, con esta técnica han podido medirse efectos de impurezas o de desorden en la red cristalina, además de conocer la naturaleza de los enlaces híbridos, concernientes al GO. Cabe destacar que esta técnica es de carácter local.

Para la realización de este trabajo se ha contado con dos espectrómetros Raman, tal y como aparece en la Figura 10:

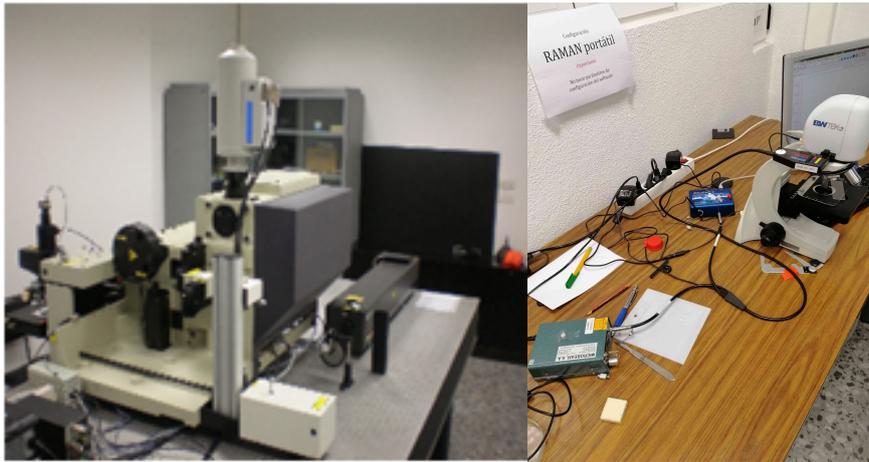


Figura 10: **Izquierda.** Triple Espectrómetro Raman T64000. **Derecha.** Espectrómetro Raman portátil. (Grupo de Altas Presiones y Espectroscopía).

Para las medidas de alta resolución ($< 0.6\text{cm}^{-1}$), se ha utilizado el triple espectrómetro Raman T64000, [12]. Este equipamiento cuenta con un microscopio confocal, con un objetivo 50X y una resolución espacial de $1\mu\text{m}$. Se ha utilizado un láser INNOVA 70C, compuesto con una mezcla de gases de Argón y Kriptón, habiendo utilizado para las medidas la línea de 514nm , [13], y con una potencia efectiva de 2mW , para evitar efectos de calentamiento. El sistema está equipado con un detector CCD enfriado con nitrógeno líquido. Se han hecho medidas de 20s-30s de exposición y 2 acumulaciones.

Por otro lado, para medidas de menor resolución ($> 3\text{cm}^{-1}$), se ha utilizado un espectrómetro Raman portátil, con un láser con una longitud de onda, $\lambda = 785\text{nm}$ y una potencia de 250mW . Dicho láser infrarrojo está conectado a un microscopio, equipado con un objetivo de 20X y, donde la señal dispersada es analizada por medio de un espectrómetro portátil y una CCD. Las medidas se han hecho con tiempos de exposición y número de acumulaciones diferente, dependiendo de la muestra utilizada.

2.3.1 Ensayos Raman en presión: Celdas de altas presiones

Para medir la presión se ha utilizado el espectro Raman del SiC, concretamente el pico a 965cm^{-1} cuyo coeficiente de presión es de $3.9\text{cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$. Para ello, se ha utilizado una celda de acero de alta presión, la cual se puede ajustar con tornillos y que dispone de unos yunques de SiC. Existen también yunques de diamante, entre otros, que son más duros pero que se han descartado, dado que a la hora de llevar a cabo la espectroscopía Raman, algunas de las bandas del diamante coinciden con la región de aparición de las bandas de GO, como se verá en la sección 4. Existen otros tipos de celdas que emplean membranas en vez de tornillos para ajustar la presión, a través de capilares metálicos por los que se inyecta gas nitrógeno a presión. Una ejemplo de este tipo de celdas, se muestra en la Figura 11:

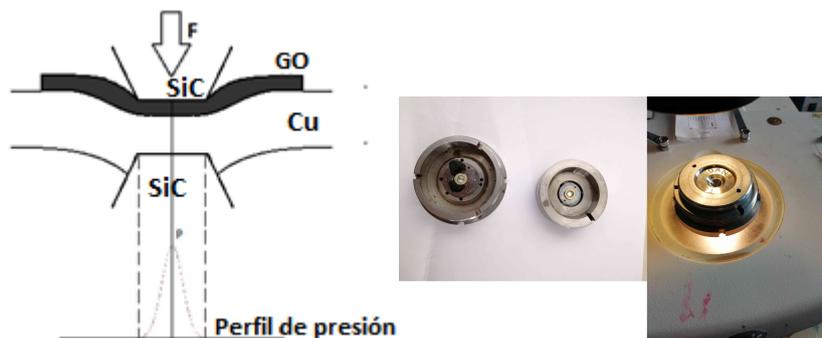


Figura 11: Celda de alta presión con acción por membrana. **Izquierda:** Esquema de funcionamiento de la celda de presión. **Centro:** Celda abierta. **Derecha:** Celda cerrada.

2.4 Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

Esta técnica de espectroscopía infrarroja, que es similar a la espectroscopía óptica en cuanto a la manera de realizarla y cuya base teórica ha sido explicada con más detenimiento en la sección 1, consiste esencialmente en medir la cantidad de radiación transmitida, al pasar esta a través de la muestra, y al ir variando la longitud de onda de la luz incidente. Para ello, primero se mide la respuesta espectral de la radiación incidente (I_0), y una vez hecho esto, se mide la luz transmitida por la muestra (I_T), en las mismas condiciones. También se puede llevar a cabo esta técnica a través de la reflexión, que es de hecho, como se han realizado las medidas. Esto ha sido así porque hay que tener en cuenta la opacidad de la muestra. La referencia empleada ha sido una lámina de oro y el principio seguido para las medidas es igual a si se estuviera midiendo en transmisión.

Con esta técnica, es posible determinar las especies moleculares, del mismo modo que se pueden determinar los grupos funcionales que están presentes en la muestra. Esta técnica es complementaria a la espectroscopía Raman, dado que al igual que esta, permite la caracterización estructural de la muestra, al medirse las frecuencias de vibración de los distintos grupos funcionales presentes en ella. Para la realización de este proyecto, teniendo en cuenta el tipo de muestras con las que se ha trabajado, el rango espectral en el que se ha medido con esta técnica espectroscópica, ha sido el infrarrojo medio. Es decir, entre los 400cm^{-1} y los 4000cm^{-1} .

Se ha trabajado con un espectrómetro infrarrojo por Transformada de Fourier, modelo Nicolet Nexus, del Servicio de Caracterización de Materiales de la Universidad de Cantabria. Este espectrómetro cuenta con un microscopio infrarrojo acoplado a la bancada y que permite focalizar la muestra con una resolución espacial de $(20 \times 20 \mu\text{m})$, [14]. Para minimizar las posibles desviaciones por fenómenos térmicos, ajenas a al dispositivo, se ha refrigerado el detector con nitrógeno líquido.

2.5 Medidas de resistividad: Método de Van der Pauw

La resistividad es una magnitud importante a la hora de conocer las propiedades eléctricas de los materiales. Así, en el caso del material que nos ocupa, GO, ha sido muy importante medir esta magnitud para determinar la naturaleza del mismo (aislante, metal o semiconductor), dado que la aplicación del óxido de grafeno como sensor, depende en gran medida de sus propiedades eléctricas. A la hora de medir esta magnitud, si la muestra se presenta con una geometría bien definida (prisma regular), la resistividad podría medirse a través de un método directo o bien por medio del método de las cuatro puntas. Dado que en este trabajo se ha contado con muestras de geometría irregular, por comodidad, el método más conveniente ha sido el *Método de Van der Pauw*, [15].

En la muestra previamente colocada en una placa de plástico, se han hecho 4 contactos puntuales soldando 4 hilos de cobre a la muestra por medio de una pintura conductora de plata (*EPOTEK*) que se polimeriza a unos 50°C durante 4 horas. El portamuestras con la muestra y sus contactos se observan en la Figura 12:

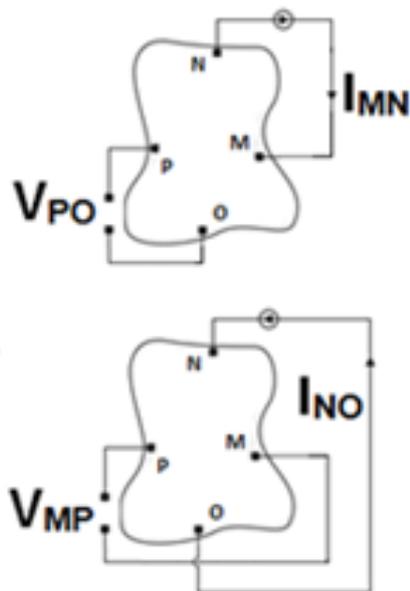
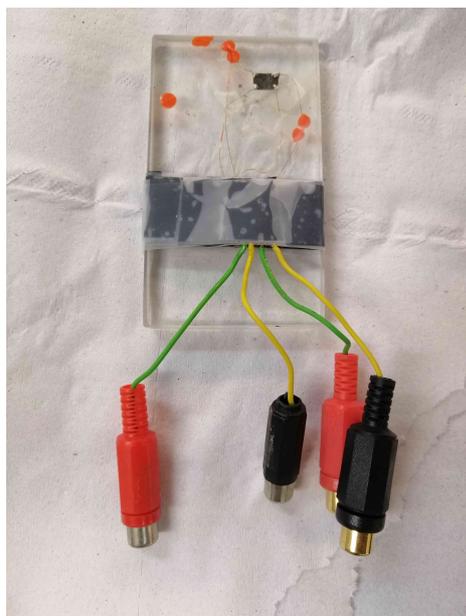


Figura 12: **Izquierda:** Esquema de la muestra preparada para llevar a cabo las medidas de resistividad. **Derecha:** Esquema del método de Van der Pauw.

Para medir, se ha empleado una fuente de corriente Keithley 220 programable y un voltímetro Hewlett Packard 34420A, capaz de medir hasta los nanovoltios. Dichos dispositivos, se hallan en el laboratorio de magnetismo del departamento del CITIMAC, de la Universidad de Cantabria.

Ahora bien, el método se ha aplicado de la siguiente manera. Atendiendo a la Figura 12 (**Derecha**), se tienen dos configuraciones. Una primera, en la que se ha medido la caída de tensión entre los puntos P y O , V_{PO} , y donde se ha aplicado una corriente entre M y N , I_{MN} . Y una segunda, en la que se ha medido la caída de tensión entre los puntos P y M , V_{PM} , y donde se ha aplicado una corriente entre N y O , I_{NO} . De esta manera, han podido sacarse las resistencias asociadas a cada configuración ($R_{PO,MN}$, $R_{PM,NO}$). Así, resolviendo de forma numérica la Ec. (7), a través de *Wolfram Alpha*, y aplicando la Ec. (8), ha podido determinarse la resistividad en cada caso.

2.5.1 Curvas I-V a temperatura ambiente

Para medir la ohmicidad de los contactos a temperatura ambiente (entre los 18°C y los 20°C), simplemente se ha conectado la muestra a los dispositivos, siguiendo las configuraciones señaladas en la Figura 12 (**Derecha**). Se ha medido entre entre $-10\mu\text{A}$ y $10\mu\text{A}$, en pasos de $1\mu\text{A}$, excepto en el rango de $-1\mu\text{A}$ a $1\mu\text{A}$, donde se ha medido en pasos de $0.1\mu\text{A}$.

Estas medidas se han llevado a cabo para determinar el régimen en el cual se cumple la ley de Ohm, en las diferentes muestras.

2.5.2 Medidas a temperatura variable

En cuanto a las medidas con temperatura, se ha fijado un valor de la corriente (dentro del rango óhmico), cambiando únicamente la polaridad a la hora de medir. La intensidad fijada ha variado con cada muestra, en valores no superiores a $1\mu\text{A}$. Para calentar la muestra se ha empleado una lámpara de calor y para enfriar, se ha empleado nitrógeno líquido, tal como aparece en la Figura 13:

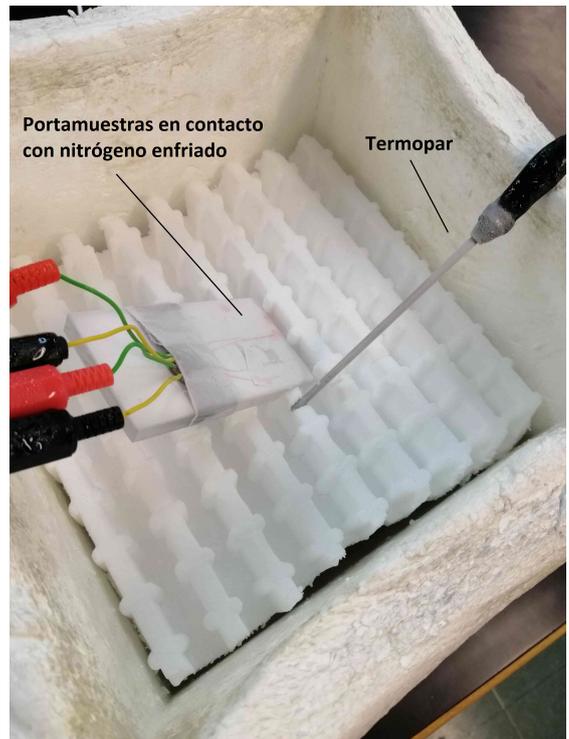
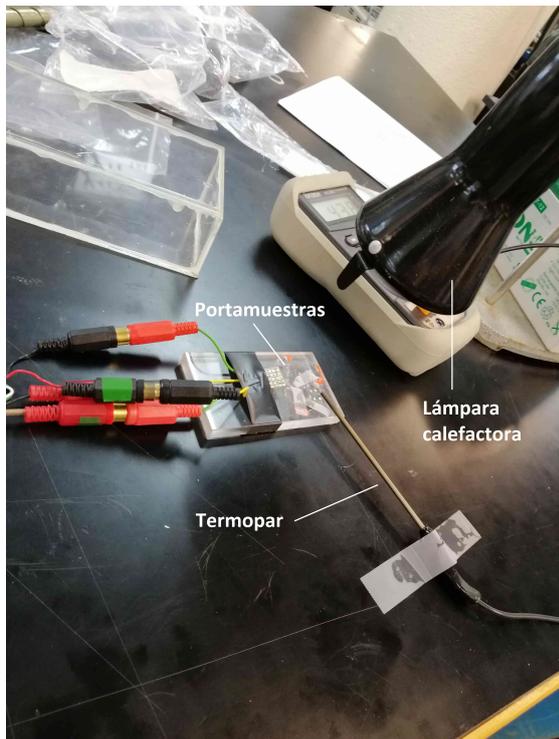


Figura 13: **Izquierda:** Esquema de la muestra preparada para llevar a cabo las medidas de resistividad al aumentar la temperatura. **Derecha:** Esquema de la muestra preparada para llevar a cabo las medidas de resistividad al disminuir la temperatura.

El procedimiento que se ha usado es el siguiente, para el caso de calentar, primero se ha dejado la lámpara encendida, de forma que con un termopar, pegado a la muestra, se ha medido la temperatura. Al llegar la temperatura a los 60°C ó 70°C, se ha apagado y se ha empezado a medir, para ambas polaridades de la corriente, el voltaje de 5 grados centígrados en 5 grados centígrados hasta llegar a 25°C, donde ya se ha medido de diferentes maneras, dependiendo de la muestra.

Para medir a bajas temperaturas, lo que se ha hecho, ha sido usar un cubo de poliestireno, que se ha llenado de nitrógeno líquido. Posteriormente, se ha colocado una tapa de poliestiereno con un agujero y unas marcas para colocar la muestra, de forma que el gas frío de nitrógeno ha enfriado la muestra hasta los -100°C. A medida que el nitrógeno líquido se ha ido consumiendo, el gas ha empezado a perder efecto a la hora de enfriar, y por tanto, la temperatura ha empezado a aumentar. De esta manera, se ha ido midiendo el voltaje a medida que la temperatura aumentaba. Midiendo cada 5 grados centígrados, para las dos polaridades de la corriente fijada.

Estas medidas se han analizado posteriormente y han servido para determinar el carácter del material. Es decir, si es de carácter aislante, semiconductor o metálico.

2.6 Óxido de grafeno como aplicación en sensores de gas

La parte final del trabajo, ha consistido en comprobar la eficacia de algunas de las muestras de óxido de grafeno, al emplearse como sensores de gas. Para ello, se ha diseñado un circuito como el que se observa en la Figura 14:

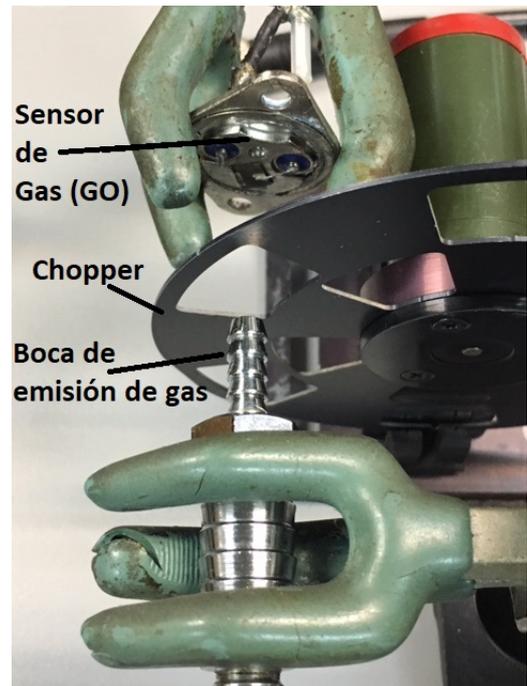
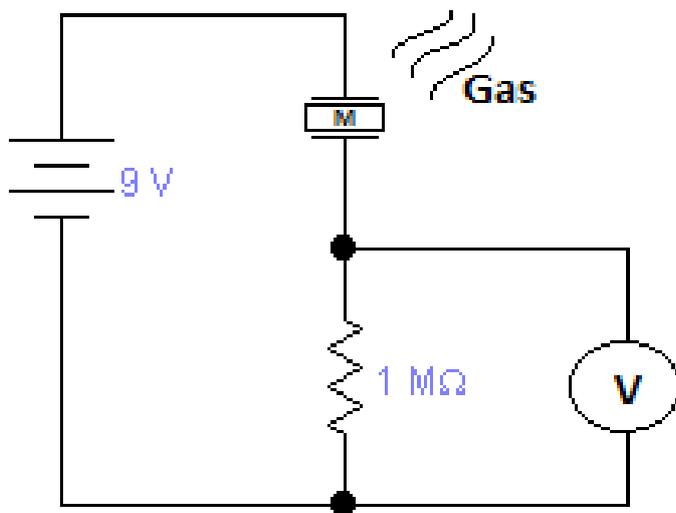


Figura 14: **Izquierda:** Esquema básico del circuito empleado. **Derecha:** Emisión de gas sobre la muestra, modulada por rueda dentada.

Como se ve en la Figura 14 (**Izquierda**), este circuito consta de una pila de 9V, conectada en serie con la muestra y a una resistencia de $1\text{ M}\Omega$. Para comprobar la eficacia de las muestras como sensor resistivo de gas, lo que se ha hecho ha sido inyectar a la muestra con un gas de Argón, cuya emisión está modulada por una rueda dentada, como puede verse en la Figura 14 (**Derecha**), y que se puede controlar con un generador de frecuencias Stanford Research Systems, Inc modelo SR540 Chopper. Así, se ha observado, empleando un osciloscopio Agilent Technologies modelo DS05012A 100MHz, la caída de tensión en la resistencia en función del tiempo. De esta manera, ha podido comprobarse si, efectivamente, la muestra sirve como sensor o no. Los sensores resistivos de GO diseñados, son a dos contactos realizados con laca de plata (*EPOTEK*), y colocados sobre un soporte de transistor bipolar de potencia , [16], tal y como se observa en la Figura 15:



Figura 15: Muestra soldada al conector por medio de dos contactos.

Dichas comprobaciones han sido llevadas a cabo en el laboratorio de magnetismo del departamento del CITIMAC de la Universidad de Cantabria.

3 Resultados y Análisis

En esta sección, se han analizado los resultados obtenidos de las medidas de las diversas técnicas empleadas en este trabajo. Más adelante, en la *Discusión* (sección 4), se ha discutido y explicado más en profundidad lo aquí expuesto.

3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

A partir del difractómetro de rayos X comentado en la sección 2, se han llevado a cabo la medida de la siguiente serie de muestras.

3.1.1 Muestra de óxido de grafeno sobre sustrato de papel de celulosa, impurificada al 1 % de la masa de la disolución de GO inicial, con Na_2CO_3 y tratada térmicamente

Dado que la muestra ha sido depositada en un sustrato de papel de celulosa, se ha realizado una comprobación previa, para determinar el grado de influencia de dicho sustrato en la medida. Tal y como aparece en la Figura 16:

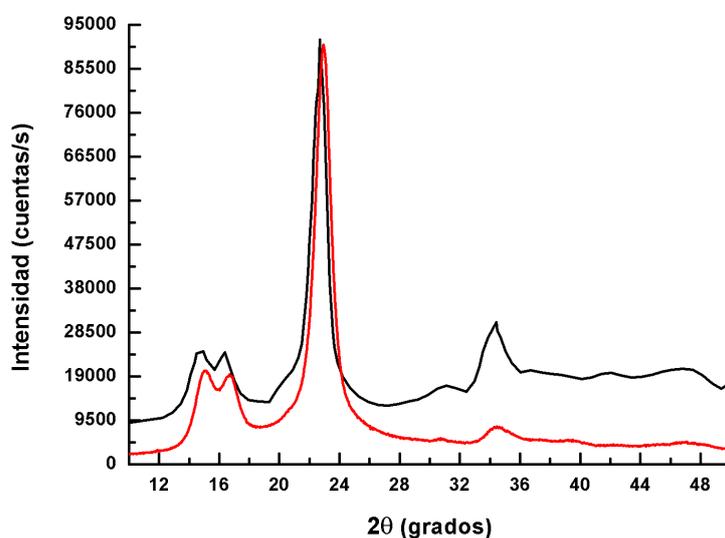


Figura 16: Variación de la intensidad, en función del ángulo de Bragg. La curva roja es la experimental, mientras que la negra es una curva de referencia.

Tal como se muestra en la Figura 16, la curva experimental (roja), coincide con la curva publicada en la bibliografía (negra), [17]. Es decir, todos los picos de difracción provienen de la celulosa. Bajo estas condiciones, no observamos los picos correspondientes al GO.

3.1.2 Muestra de óxido de grafeno sin sustrato, sin impurificar y sin tratamiento térmico

El espectro medido para esta muestra, así como el ajuste de una de sus bandas, viene dado por la Figura 17:

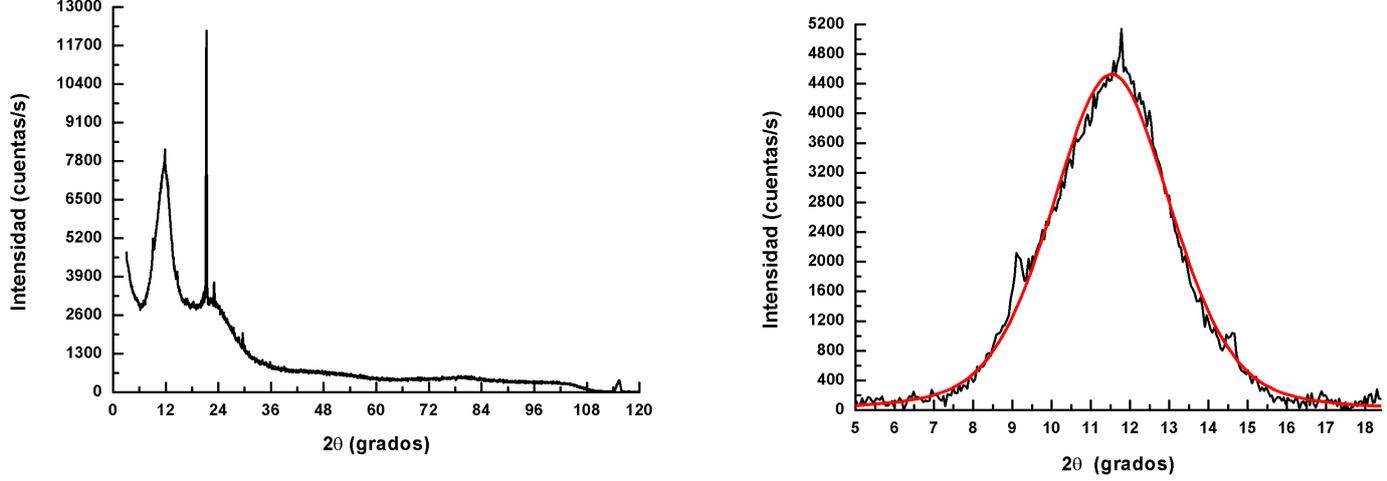


Figura 17: **Izquierda:** Difractograma de la muestra de GO sin sustrato, sin impurificar y sin tratamiento térmico. **Derecha:** Ajuste Pseudo-Voigt de la banda (001) del óxido de grafeno, [18].

El ajuste se ha llevado a cabo empleando el software de representación y análisis de datos *Origin 8*. A partir del ajuste anterior, han podido obtenerse los parámetros característicos de la banda (001) del GO, que han sido colocados en la Tabla 1:

Banda	$A(^{\circ}\cdot\text{cuentas/s})$	$\Gamma(^{\circ})$	$\alpha_0(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$\delta A(^{\circ}\cdot\text{cuentas/s})$	$\delta\Gamma(^{\circ})$	$\delta\alpha_0(^{\circ})$	$\delta d(\text{\AA})$
001	20400	3.62	11.53	7.675	900	0.04	0.01	0.007

Tabla 1: Parámetros característicos de las bandas. Donde A , es el área bajo la curva, Γ , es la anchura a media altura, α_0 , es la posición central de la banda y d , es la distancia interplanar. Aquí $^{\circ} \equiv$ grados.

El valor de la distancia interplanar, ha podido obtenerse del parámetro α_0 y aplicando la Ec. (1). Los errores han sido tratados en el *Apéndice A* (sección 7). Cabe destacar que en la región entorno a los 20° - 30° , aparecen una serie de bandas que han sido explicadas más detalladamente en la sección 4.

3.1.3 Muestra de óxido de grafeno sin sustrato, sin impurificar y con tratamiento térmico

El espectro medido para esta muestra, así como el ajuste de una de sus bandas, viene dado por la Figura 18:

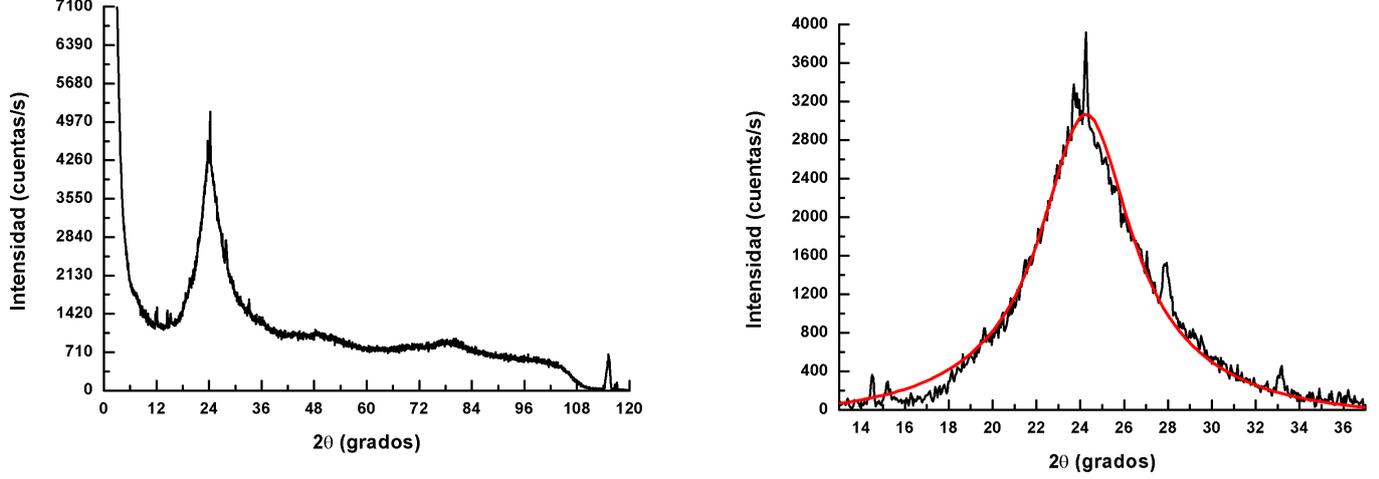


Figura 18: **Izquierda:** Difractograma de la muestra de GO sin sustrato, sin impurificar y con tratamiento térmico. **Derecha:** Ajuste Pseudo-Voigt de la banda (002) del óxido de grafeno reducido (rGO), [19].

El ajuste se ha llevado a cabo, empleando el software de representación y análisis de datos *Origin 8*. A partir del ajuste anterior, han podido obtenerse los parámetros característicos de la banda (002) del rGO, que han sido colocados en la Tabla 2:

Banda	$A(^{\circ}\cdot\text{cuentas/s})$	$\Gamma(^{\circ})$	$\alpha_0(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$\delta A(^{\circ}\cdot\text{cuentas/s})$	$\delta\Gamma(^{\circ})$	$\delta\alpha_0(^{\circ})$	$\delta d(\text{\AA})$
002	27800	5.40	24.26	3.669	700	0.09	0.02	0.003

Tabla 2: Parámetros característicos de las bandas. Donde A , es el área bajo la curva, Γ , es la anchura a media altura, α_0 , es la posición central de la banda y d , es la distancia interplanar. Aquí $^{\circ} \equiv$ grados.

El valor de la distancia interplanar, ha podido obtenerse del parámetro α_0 y aplicando la Ec. (1). Los errores han sido tratados en el *Apéndice A* (sección 7).

3.2 Espectroscopía Raman

Con esta técnica, es con la que más muestras se han medido. En primer lugar se han analizado los espectros Raman en condiciones de presión y temperatura ambiente, de donde se ha obtenido una serie de resultados que se han discutido en el apartado *Discusión* (sección 4). Posteriormente, se han analizado los espectros de las muestras de GO sobre sustrato de cobre, sin impurificar, y con tratamiento térmico, al aplicar presión sobre ellas.

3.2.1 Muestra de GO, sin impurificar, con tratamiento térmico y sobre sustrato de Cu

Se ha medido el espectro Raman de la muestra y se ha llevado a cabo un análisis de las bandas interesantes, con el software *Origin 8*, tal como aparece en la Figura 19:

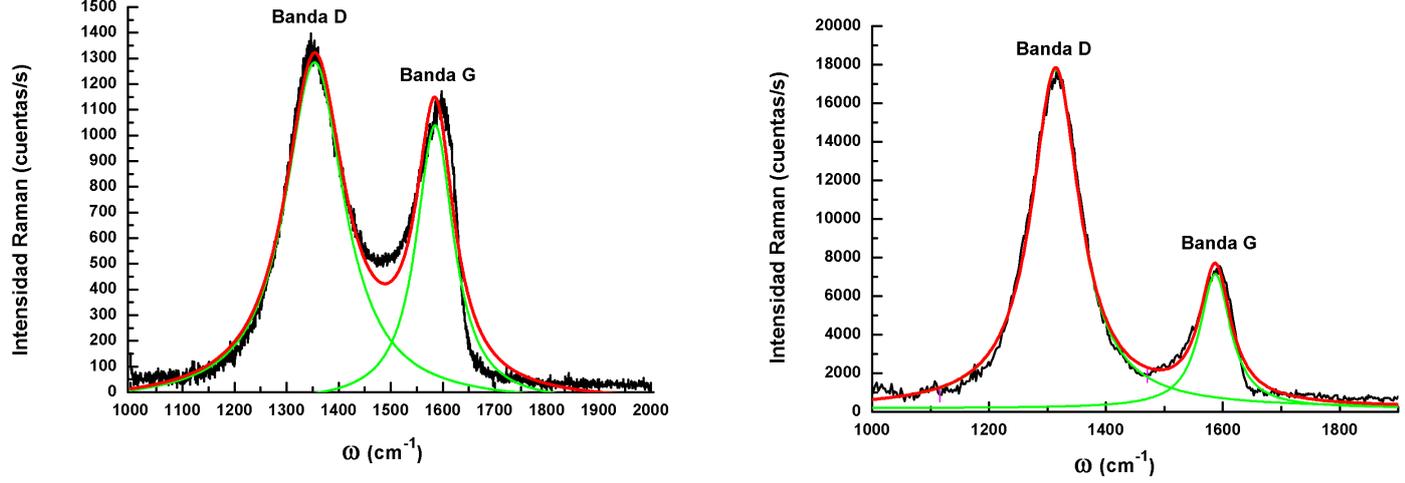


Figura 19: Variación de la intensidad medida, en función del número de onda. Se ha realizado un ajuste Lorentziano de las bandas. **Izquierda:** Ajuste de la curva medida con un láser de 514nm, con un objetivo 50X, con 30s de exposición y con dos acumulaciones. **Derecha:** Ajuste de la curva medida con un láser de 785nm, al 56% de la potencia máxima del láser, con un objetivo de 20X, 40s de exposición y cinco acumulaciones.

A partir de los ajustes de la Figura 19, ha podido elaborarse la Tabla 3:

Banda	A (cuentas/s-cm)	Γ (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	δA (cuentas/s-cm)	$\delta \Gamma$ (cm ⁻¹)	$\delta \omega_0$ (cm ⁻¹)
- Láser 514nm						
D	289000	138.8	1353.8	2000	1.2	0.3
G	150000	88.1	1585.2	2000	1.2	0.3
- Láser 785nm						
D	2761000	100	1314.0	2000	1	0.3
G	700000	64	1584.1	20000	2	0.6

Tabla 3: Resultados del ajuste de la Figura 19. Donde A , es el área de la curva, Γ , la anchura a media altura y ω_0 , la posición central del pico. Los términos con δ , son los errores.

Con todo esto, ha podido obtenerse el cociente de áreas de las bandas D y G, para los dos láseres empleados, tal que:

- **Láser 514nm:** $\left(\frac{A_D}{A_G}\right)_{514} = (1.93 \pm 0.03)$
- **Láser 785nm:** $\left(\frac{A_D}{A_G}\right)_{785} = (3.94 \pm 0.03)$

El tratamiento de errores ha sido añadido en la sección 7.

3.2.2 Muestra de óxido de grafeno sobre sustrato de papel de celulosa, impurificada al 1% de la masa de la disolución de GO inicial, con Na₂CO₃ y tratada térmicamente

Se ha realizado un ajuste Lorentziano con *Origin 8* sobre las bandas de la muestra medida, tal y como se muestra en la Figura 20:

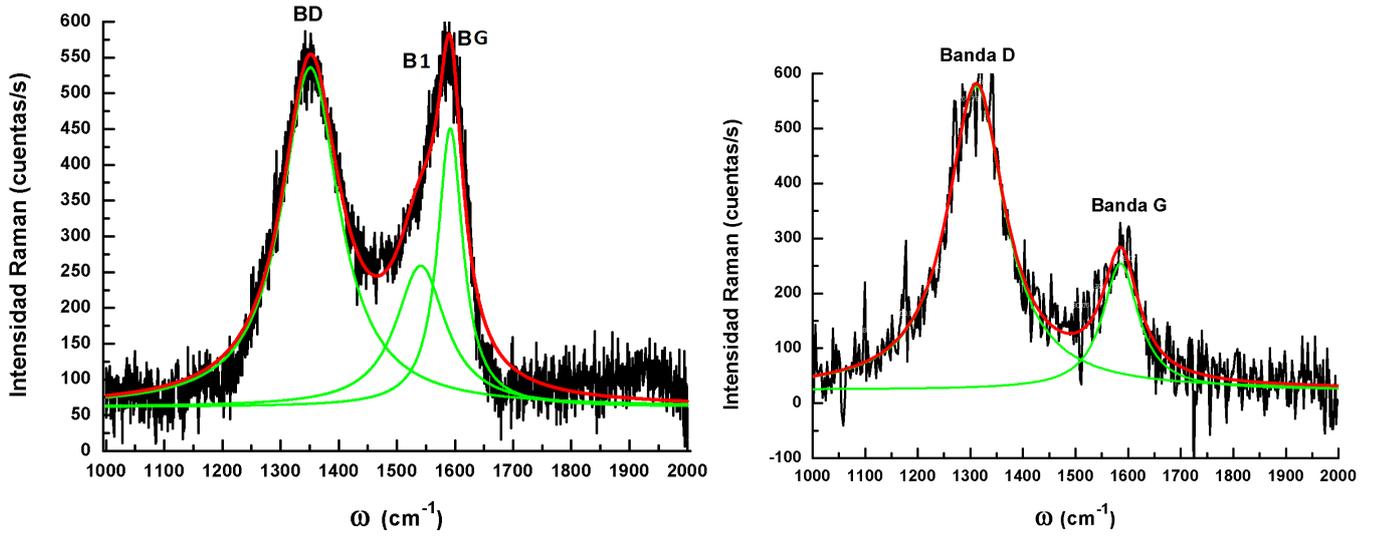


Figura 20: Variación de la intensidad medida, en función del número de onda. **Izquierda:** Ajuste de la curva medida con un láser de 514nm, con un objetivo 50X, con 30s de exposición y con dos acumulaciones. **Derecha:** Ajuste de la curva medida con un láser de 785nm, al 41 % de la potencia máxima del láser, con un objetivo de 20X, 60s de exposición y cinco acumulaciones.

A partir de los ajustes de la Figura 20, ha podido elaborarse la Tabla 4:

Banda	A (cuentas/s·cm)	Γ (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	δA (cuentas/s·cm)	$\delta \Gamma$ (cm ⁻¹)	$\delta \omega_0$ (cm ⁻¹)
- Láser 514nm						
D	89000	120	1351	4000	7	4
1	33000	105	1541.0	1000	2	0.5
G	32000	53	1591.9	3000	3	0.7
- Láser 785nm						
D	114000	132	1311.1	3000	4	1.2
G	30000	83	1585.7	2000	7	2.1

Tabla 4: Resultados del ajuste de la Figura 20. Donde A , es el área de la curva, Γ , la anchura a media altura y ω_0 , la posición central del pico. Los términos con δ , son los errores.

Con todo esto, ha podido obtenerse el cociente de áreas de las bandas D y G, para los dos láseres empleados, tal que:

- Láser 514nm: $\left(\frac{A_D}{A_G}\right)_{514} = (2.8 \pm 0.2)$
- Láser 785nm: $\left(\frac{A_D}{A_G}\right)_{785} = (3.8 \pm 0.3)$

El tratamiento de errores ha sido añadido en la sección 7.

3.2.3 Muestra de GO, sin sustrato, sin impurificar y sin tratamiento térmico

Se ha realizado un ajuste Lorentziano con *Origin 8* sobre el espectro de la muestra medida, tal y como aparece en la Figura 21:

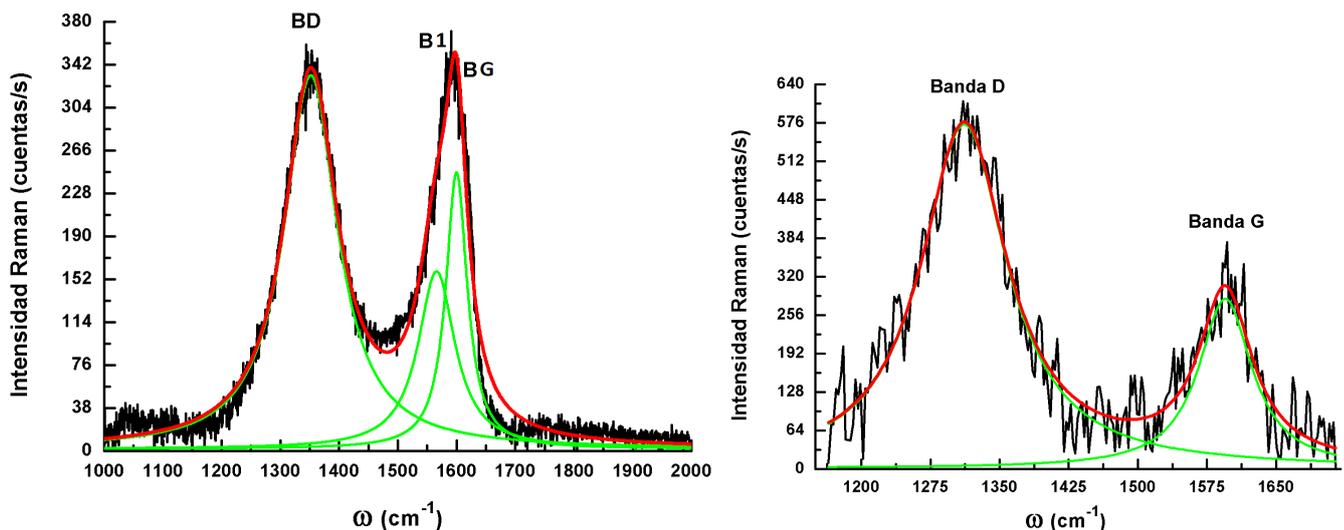


Figura 21: Variación de la intensidad medida, en función del número de onda. **Izquierda:** Ajuste de la curva medida con un láser de 514nm, con un objetivo 50X, con 30s de exposición y con dos acumulaciones. **Derecha:** Ajuste de la curva medida con un láser de 785nm, al 38% de la potencia máxima del láser, con un objetivo de 20X, 60s de exposición y cinco acumulaciones.

A partir de los ajustes de la Figura 21, se han recogido los resultados de este ajuste en la Tabla 5:

Banda	A (cuentas/s·cm)	Γ (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	δA (cuentas/s·cm)	$\delta \Gamma$ (cm ⁻¹)	$\delta \omega_0$ (cm ⁻¹)
- Láser 514nm						
D	57300	110	1351.7	400	1	0.3
1	19000	77	1566	2000	3	2
G	17000	44	1600	2000	2	1
- Láser 785nm						
D	102000	113	1312	5000	5	1
G	31000	71	1595	3000	7	2

Tabla 5: Resultados del ajuste. Donde A , es el área de la curva, Γ , el ancho a media altura de las curvas y ω_0 , la posición central del pico. Los términos con δ , representan los errores.

Con todo esto, ha podido obtenerse el cociente de áreas de las bandas D y G, para los dos láseres empleados, tal que:

- Láser 514nm: $\left(\frac{A_D}{A_G}\right)_{514} = (3.4 \pm 0.3)$
- Láser 785nm: $\left(\frac{A_D}{A_G}\right)_{785} = (3.3 \pm 0.4)$

El tratamiento de errores ha sido añadido en la sección 7.

3.2.4 Muestra de GO, sin sustrato, sin impurificar y con tratamiento térmico

Se ha realizado un ajuste Lorentziano con *Origin 8* sobre el espectro de la muestra medida, tal y como aparece en la Figura 22:

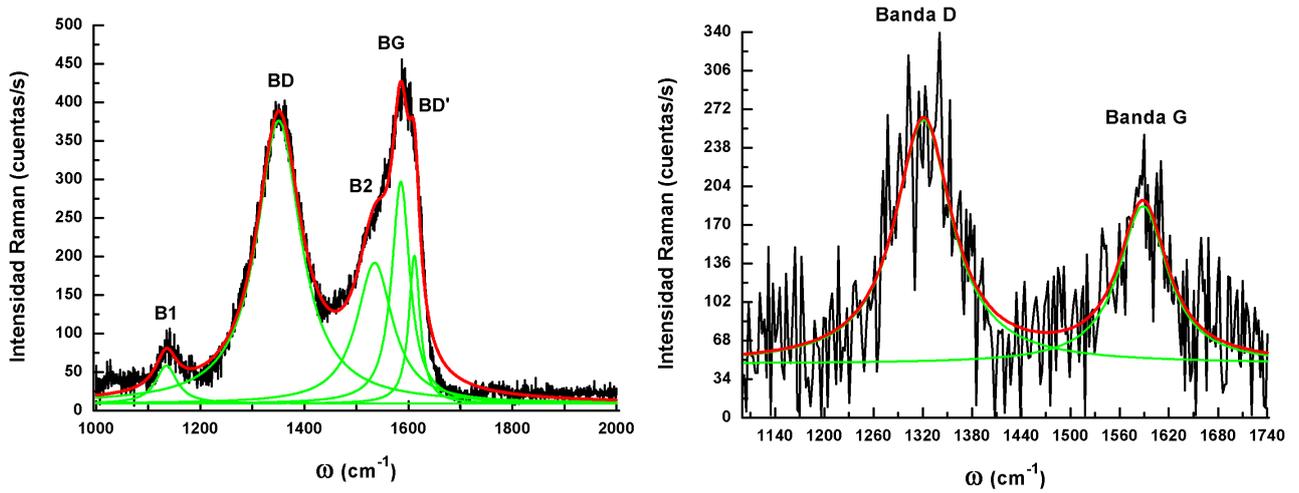


Figura 22: Variación de la intensidad medida, en función del número de onda. **Izquierda:** Ajuste de la curva medida con un láser de 514nm, con un objetivo 50X, con 30s de exposición y con dos acumulaciones. **Derecha:** Ajuste de la curva medida con un láser de 785nm, al 39% de la potencia máxima del láser, con un objetivo de 20X, 60s de exposición y cinco acumulaciones.

Del ajuste, se han obtenido los siguientes resultados recogidos en la Tabla 6:

Banda	A (cuentas/s·cm)	Γ (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	δA (cuentas/s·cm)	$\delta \Gamma$ (cm^{-1})	$\delta \omega_0$ (cm^{-1})
- Láser 514nm						
1	3900	50	1135.0	200	4	1.2
D	59000	102.8	1350.9	400	0.9	0.3
2	24000	84	1535.2	2000	3	1.4
G	19000	42	1585.5	2000	3	0.6
D'	7900	26	1611.7	900	2	0.5
- Láser 785nm						
D	28000	84	1321.1	3000	9	2.3
G	16000	73	1588.6	2000	11	3

Tabla 6: Aquí A , es el área de las bandas, Γ , la anchura a media altura de las bandas, ω_0 , la posición central del pico, y los términos con δ , son los errores correspondientes.

Con todo esto, ha podido obtenerse el cociente de áreas de las bandas D y G, para los dos láseres empleados, tal que:

- **Láser 514nm:** $\left(\frac{A_D}{A_G}\right)_{514} = (3.1 \pm 0.3)$
- **Láser 785nm:** $\left(\frac{A_D}{A_G}\right)_{785} = (1.8 \pm 0.3)$

El tratamiento de errores ha sido añadido en la sección 7.

3.2.5 Yunque de SiC

Para el yunque de carburo de silicio, se ha medido y analizado un espectro con el láser de 514nm a través de un ajuste Lorentziano con *Origin 8*, debido a que como hemos señalado anteriormente, utilizaremos el desplazamiento Raman de la banda nº 4, para medir la presión sobre el óxido de grafeno (GO). El espectro se muestra en la Figura 23:

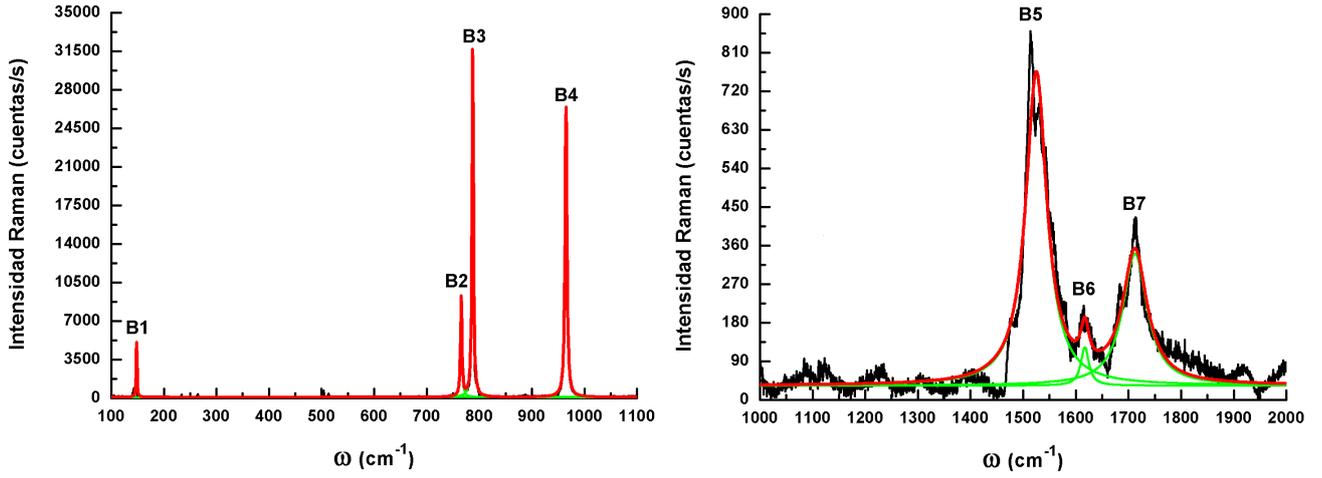


Figura 23: Espectro de SiC tomado con el láser de 514nm y el objetivo de 50X. **Izquierda:** Espectro tomado entre 100cm^{-1} y 1100cm^{-1} , a 20s de exposición y dos acumulaciones. **Derecha:** Espectro tomado entre 1009cm^{-1} y 2000cm^{-1} , a 30s de exposición y dos acumulaciones.

A partir del análisis de la Figura 23, ha podido elaborarse la Tabla 7:

Banda	A (cuentas/s-cm)	Γ (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	δA (cuentas/s-cm)	$\delta \Gamma$ (cm^{-1})	$\delta \omega_0$ (cm^{-1})
1	15900	2.01	147.98	500	0.09	0.03
2	46100	3.24	765.82	600	0.06	0.02
3	159400	3.15	787.54	600	0.02	0.01
4	175700	4.24	965.02	700	0.02	0.01
5	54900	48.2	1524.8	600	0.7	0.2
6	2600	19	1617.2	300	3	1.1
7	27000	56	1712.3	600	2	0.5

Tabla 7: Aquí A , es el área de las bandas, Γ , la anchura a media altura de las bandas, ω_0 , la posición central del pico, y los términos con δ , son los errores correspondientes.

3.2.6 Medidas Raman con presión: Muestra de GO, sin impurificar, con tratamiento térmico y sobre sustrato de Cu

Una vez se han realizado los espectros en condiciones de presión y temperatura ambiente, se ha procedido a analizar una serie de espectros a diferentes presiones para ver el comportamiento elástico del GO, ya que en algunas aplicaciones de sensores de gas, estos están sometidos a condiciones extremas de presión y temperatura.

Se han representado las distintas curvas de la muestra de óxido de grafeno tratado térmicamente, sobre el sustrato de cobre, para diferentes presiones, tal como se muestra en la Figura 24:

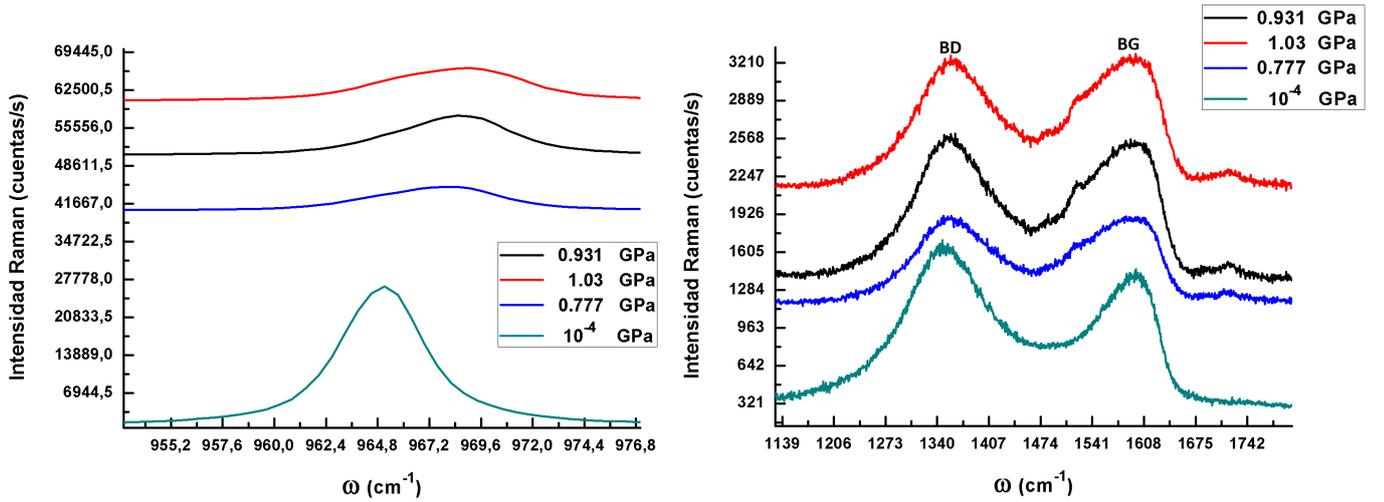


Figura 24: Variación de la intensidad medida, en función del número de onda. Medidas tomadas con el láser de 514nm, un objetivo de 50X 20s de exposición y dos acumulaciones. **Izquierda:** Banda 4 del SiC a diferentes presiones. **Derecha:** Espectro de la muestra a diferentes presiones.

Los ajustes de esta muestra se han incluido en el *Apéndice A* (sección 7), donde puede verse el indexado de las bandas. A partir de los distintos ajustes, han podido recogerse los resultados más interesantes en la Tabla 8:

Banda	A (cuentas/s-cm)	Γ (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	δA (cuentas/s-cm)	$\delta \Gamma$ (cm ⁻¹)	$\delta \omega_0$ (cm ⁻¹)
- Presión 10⁻⁴GPa						
D	292000	139	1353.8	2000	1	0.3
G	37000	42	1575	2000	1	1
- Presión 0.777GPa						
4	42900	5.92	968.05	400	0.07	0.02
D	123000	109	1359.6	1000	1	0.3
G	34000	52	1583	7000	6	1
- Presión 0.931GPa						
4	66000	5.57	968.65	500	0.06	0.02
D	198000	107	1359	2000	1	2
G	50000	49	1583.8	10000	5	0.9
- Presión 1.03GPa						
4	64300	6.46	969.04	500	0.08	0.03
D	178000	108	1361.2	2000	1	0.3
G	50000	49	1586.3	10000	2	0.9

Tabla 8: Aquí A, es el área de las bandas, Γ , la anchura a media altura de las bandas, ω_0 , la posición central del pico, y los términos con δ , son los errores correspondientes. La Banda 4, a la presión de 10⁻⁴GPa, es la correspondiente a la Figura 23.

La presión han sido calculadas a partir de la Ec. (3), con un coeficiente de la Banda 4, $\beta = 3.9\text{cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$. El análisis del resto de bandas se ha llevado a cabo en el *Apéndice A* (sección 7).

A partir de los resultados de la Tabla 8, se ha podido observar la dependencia de las posiciones de las bandas de las muestras de GO para distintas presiones, tal y como se puede ver en la Figura 25:

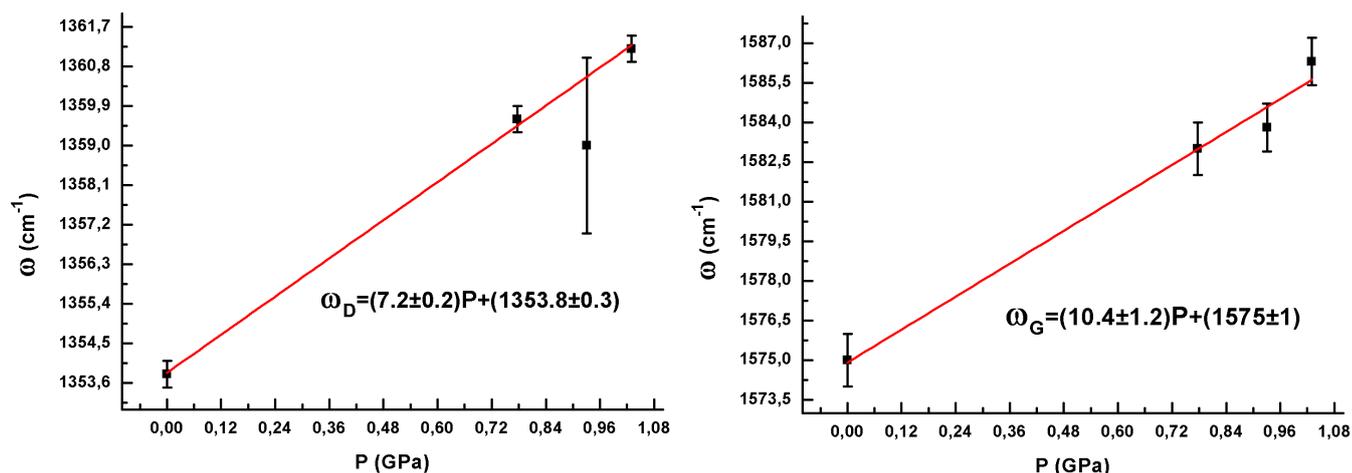


Figura 25: Variación de las posiciones de las bandas Raman del GO en función de la presión aplicada. **Izquierda:** Ajuste de la banda D. **Derecha:** Ajuste de la banda G.

De los ajustes, ha podido obtenerse el coeficiente de presiones de ambas bandas, obteniéndose un valor $\beta_D = (10.4 \pm 1.2) \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$, para la banda D y un valor $\beta_G = (7.2 \pm 0.2) \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$, para la banda G.

3.3 Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

Para este trabajo también se ha llevado a cabo la medida de los espectros de absorción infrarroja de las muestras expuestas a continuación, las cuales han sido analizadas apropiadamente:

3.3.1 Muestra de óxido de grafeno sobre sustrato de papel de celulosa, impurificada al 1 % de la masa de la disolución de GO inicial, con Na_2CO_3 y tratada térmicamente

Con las medidas llevadas a cabo en el laboratorio del departamento del SERCAMAT, se ha obtenido el espectro infrarrojo, tanto en número de onda como en energía de la muestra, tal y como aparece en la Figura 26:

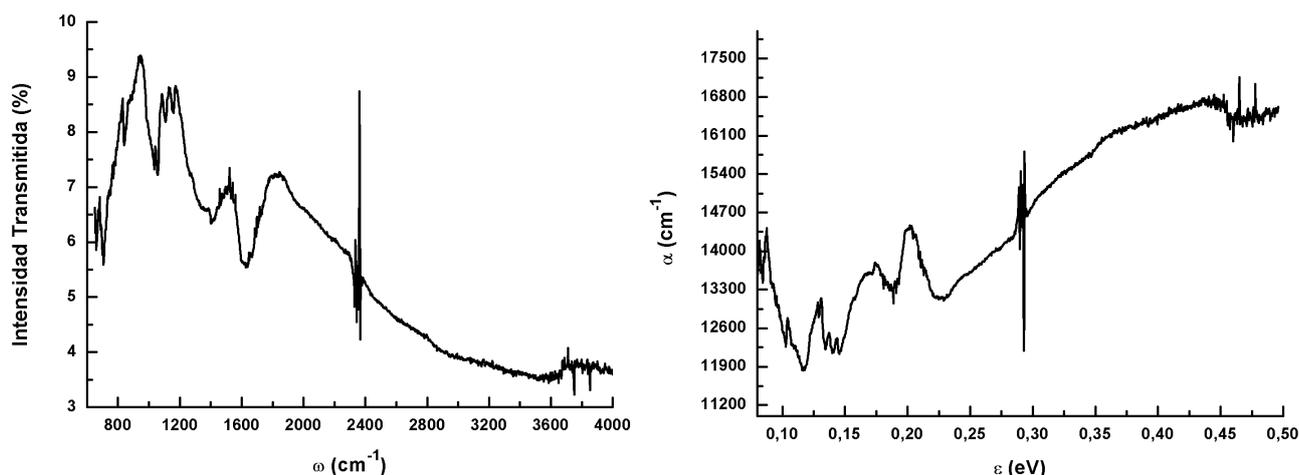


Figura 26: **Izquierda:** Variación de la intensidad de radiación transmitida porcentualmente, en función del número de onda. **Derecha:** Variación del coeficiente de absorción, en función de la energía.

Con estos resultados, primero, se han analizado las bandas de absorción de la Figura 26 (**Izquierda**), y después, se ha obtenido la energía de gap de la Figura 26 (**Derecha**), figura que se ha obtenido a partir de la Ec. (4) y con un factor de conversión.

Así, del primer análisis, se ha obtenido la Figura 27:

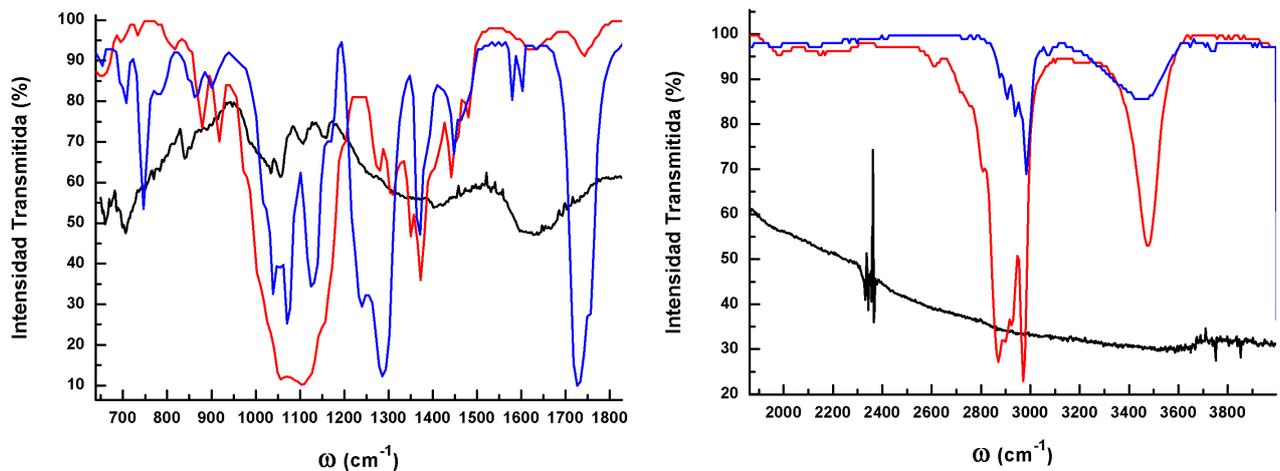


Figura 27: Variación porcentual de la intensidad de luz transmitida por la muestra, en función del número de onda. Se ha comparado la curva negra (curva de la muestra experimental), con las curvas azul y rojo (curvas de muestras de celulosa del departamento SERCAMAT). **Izquierda:** Espectros entre los 650cm^{-1} y los 1832cm^{-1} . **Derecha:** Espectro entre los 1832cm^{-1} y los 4000cm^{-1} . La curva experimental se ha multiplicado por un factor 8.5.

De la Figura 27, puede comprobarse que los espectros en la primera región (entre los 650cm^{-1} y los 1832cm^{-1}), son coincidentes, mientras que en la segunda región (entre 1832cm^{-1} y los 4000cm^{-1}), se observa en la muestra experimental, un frente de absorción que no se ve en las muestras de referencia. Por este motivo, ha podido determinarse la energía de gap de la muestra estudiada, a partir del ajuste de la Figura 28:

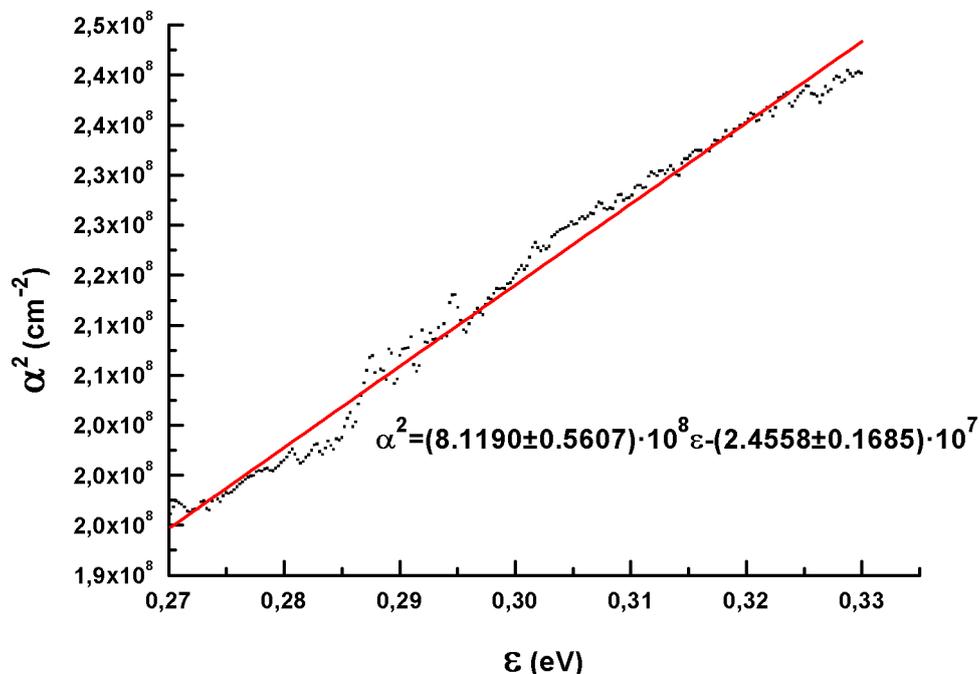


Figura 28: variación del cuadrado del coeficiente de absorción, en función de la energía.

Del ajuste se ha podido obtener la energía de gap de la muestra, obteniéndose un valor $E_g = (0.030 \pm 0.002)$ eV.

3.3.2 Muestra de óxido de grafeno sin sustrato, sin impurificar y sin tratamiento térmico

Con las medidas llevadas a cabo en el laboratorio del departamento del SERCAMAT, se ha obtenido el espectro infrarrojo, tanto en número de onda como en energía, de la siguiente muestra, tal y como aparece en la Figura 29:

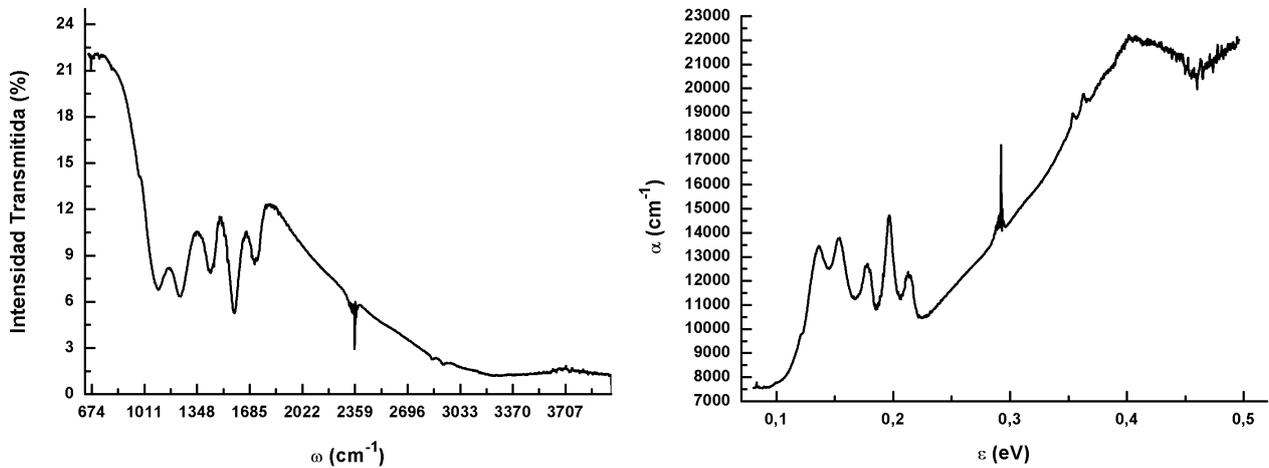


Figura 29: **Izquierda:** Variación de la intensidad de radiación transmitida porcentualmente, en función del número de onda. **Derecha:** Variación del coeficiente de absorción, en función de la energía.

Con estos resultados, primero, se han analizado las bandas de absorción de la Figura 29 (**Izquierda**), y después, se ha obtenido la energía de gap de la Figura 29 (**Derecha**), figura que se ha obtenido a partir de la Ec. (4) y con un factor de conversión.

Así, del primer análisis, se ha obtenido un ajuste realizado con *Origin 8*, tal y como a parece en la Figura 30:

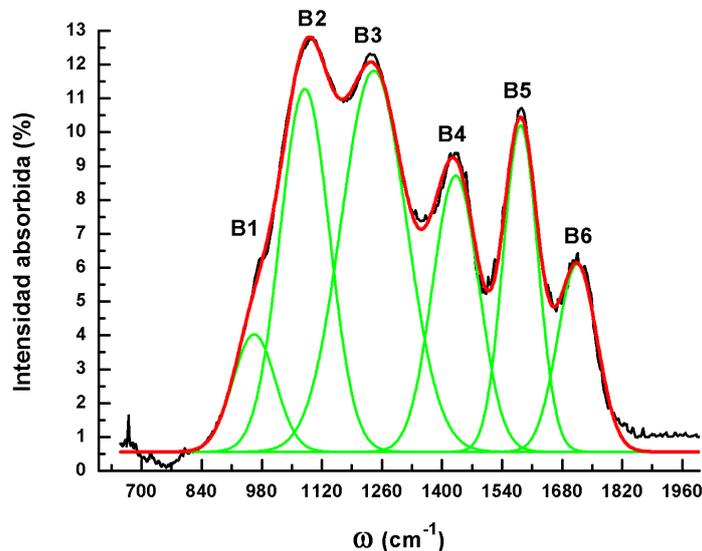


Figura 30: Variación porcentual de la intensidad de luz absorbida por la muestra, en función del número de onda. Se ha realizado un ajuste gaussiano.

De este ajuste, se ha podido obtener la Tabla 9:

Banda	Grupo Funcional	A(cm ⁻¹)	Γ(cm ⁻¹)	ω ₀ (cm ⁻¹)	δA(cm ⁻¹)	δΓ(cm ⁻¹)	δω ₀ (cm ⁻¹)
B1	Lactol	430	99	962	63	6	6
B2	Carboxilo (-COOH)	1542	115	1080	126	6	2
B3	Epóxido (C-O-C)	2145	152	1241	94	6	2
B4	Cetona (RC(=O)R')	1101	108	1432	32	2	1
B5	Alqueno (C=C)	974	81	1583	15	2	1
B6	Carboxilo (-COOH)	641	92	1715	10	6	5

Tabla 9: Resultados obtenidos a partir del ajuste de la Figura 30. Donde A , es el área de cada banda, Γ , la anchura a media altura de cada banda, ω_0 , la posición central de la banda y los elementos con δ , son sus respectivos errores. Para determinar los grupos funcionales, se ha mirado la *Tabla S5* de una de las referencias, [20].

Tras esto, se ha llevado a cabo el análisis de la curva de absorción de la Figura 29 (**Derecha**), de forma que con ayuda de esta y aplicando la Ec. (5), se ha podido obtener la energía de gap (E_g), del ajuste de la Figura 31:

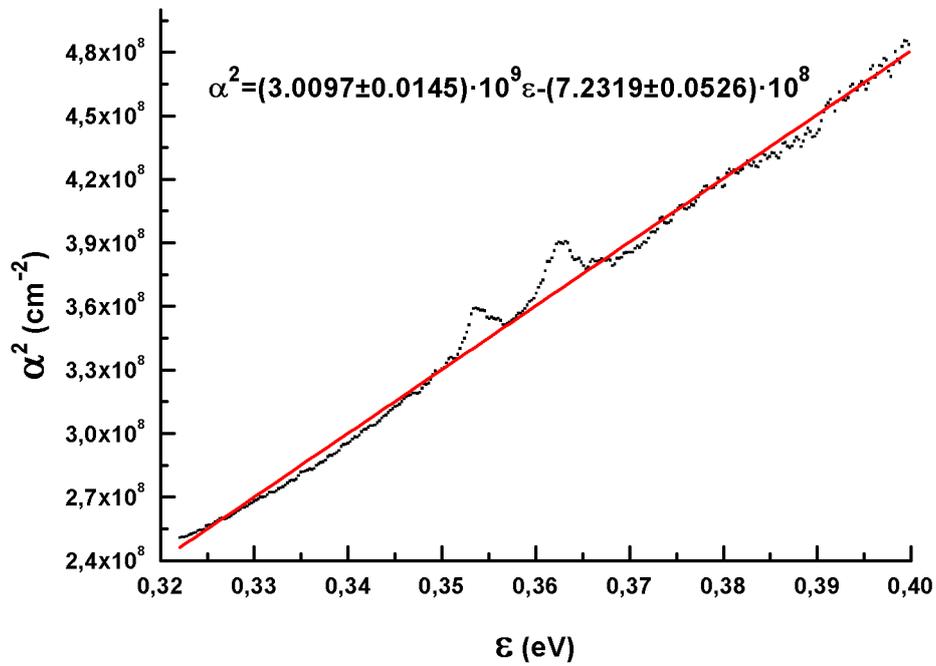


Figura 31: Variación del cuadrado del coeficiente de absorción, en función de la energía.

Del ajuste se ha obtenido una energía de gap, $E_g = (0.240 \pm 0.002)$ eV.

3.3.3 Muestra de óxido de grafeno sin sustrato, sin impurificar y con tratamiento térmico

Con las medidas llevadas a cabo en el laboratorio del departamento del SERCAMAT, se ha obtenido el espectro infrarrojo, tanto en número de onda como en energía, tal y como aparece en la Figura 32:

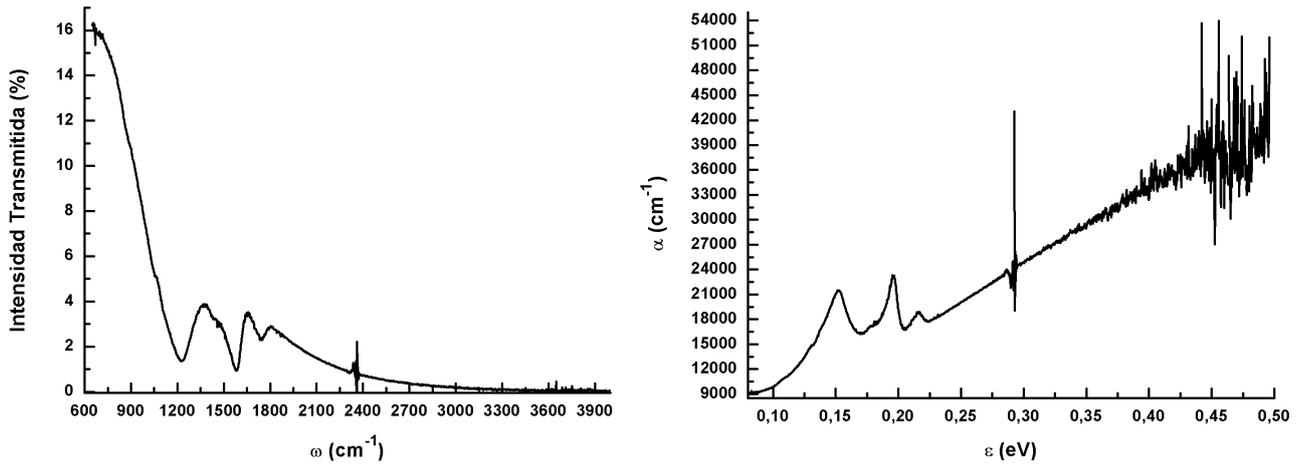


Figura 32: **Izquierda:** Variación de la intensidad de radiación transmitida porcentualmente, en función del número de onda. **Derecha:** Variación del coeficiente de absorción, en función de la energía.

Con estos resultados, primero, se han analizado las bandas de absorción de la Figura 32 (**Izquierda**), y después, se ha obtenido la energía de gap de la Figura 32 (**Derecha**), figura que se ha obtenido a partir de la Ec. (4) y con un factor de conversión.

Así, del primer análisis, se ha obtenido un ajuste llevado a cabo con *Origin 8*, tal y como a parece en la Figura 33:

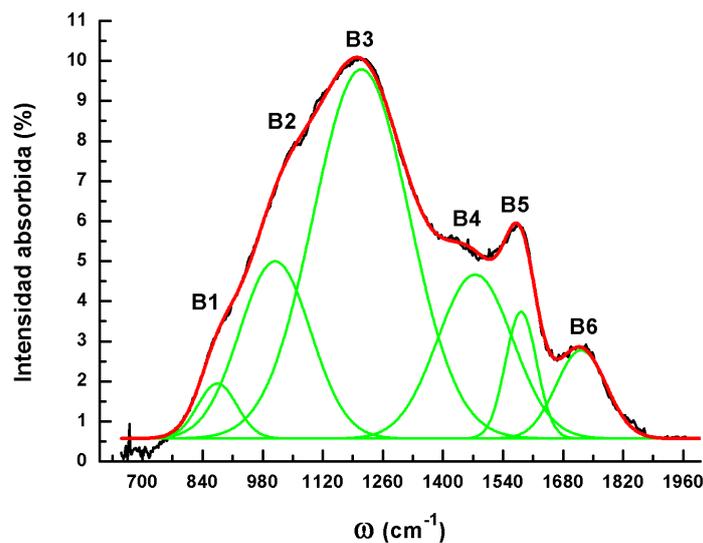


Figura 33: Variación porcentual de la intensidad de luz absorbida por la muestra, en función del número de onda. Se ha realizado un ajuste gaussiano.

De este ajuste, se ha podido obtener la Tabla 10:

Banda	Grupo Funcional	A(cm ⁻¹)	Γ(cm ⁻¹)	ω ₀ (cm ⁻¹)	δA(cm ⁻¹)	δΓ(cm ⁻¹)	δω ₀ (cm ⁻¹)
B1	Epóxido (C-O-C)	156	91	874	82	14	6
B2	Éter (furano)	900	165	1009	500	33	15
B3	Éster cíclico (GBL)	2600	224	1210	600	38	12
B4	Cetona (RC(=O)R')	900	175	1475	300	35	8
B5	Alqueno (C=C)	300	73	1582	80	6	1
B6	Carboxilo (-COOH)	321	116	1722	31	6	5

Tabla 10: Resultados obtenidos a partir del ajuste de la Figura 33. Donde A , es el área de cada banda, Γ , la anchura a media altura de cada banda, ω_0 , la posición central de la banda y los elementos con δ , son sus respectivos errores. Para determinar los grupos funcionales, se ha mirado la *Tabla S5* de una de las referencias, [20].

Tras esto, se ha llevado a cabo el análisis de la curva de absorción de la Figura 32 (**Derecha**), de forma que con ayuda de esta y aplicando la Ec. (5), se ha podido obtener la energía de gap (E_g), del ajuste de la Figura 34:

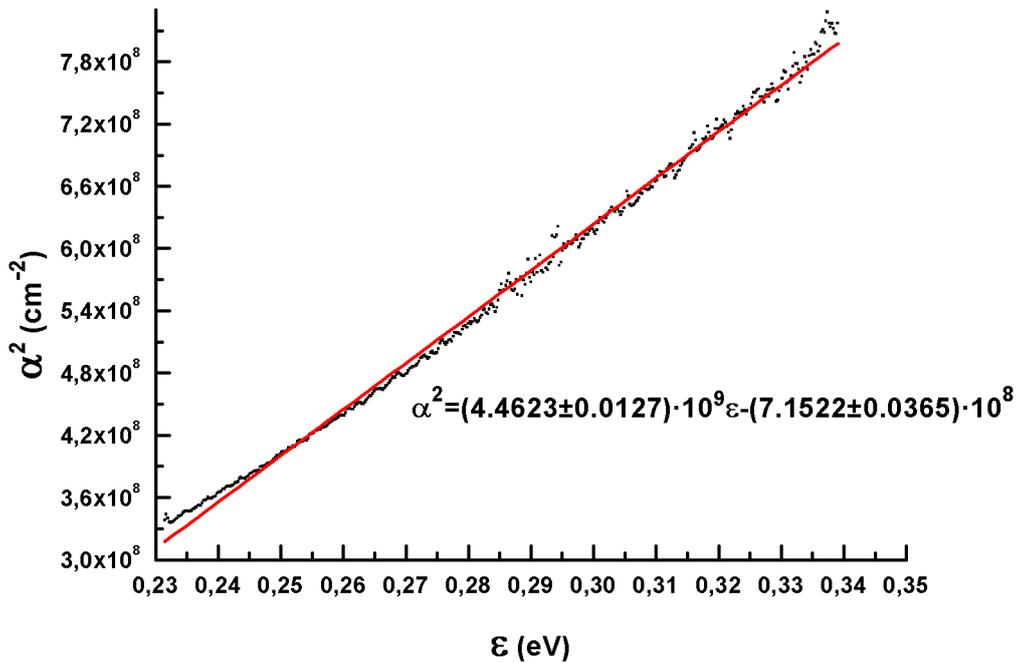


Figura 34: Variación del cuadrado del coeficiente de absorción, en función de la energía.

Del ajuste se ha obtenido una energía de gap, $E_g = (0.160 \pm 0.001)$ eV.

3.4 Medidas de resistividad

En este apartado, se han realizado dos experimentos diferentes. Por un lado, se ha estudiado la dependencia de la tensión de una muestra al aplicarle una intensidad, para dos configuraciones de circuito distintos (siguiendo el *Método de Van der Pauw*), con el objetivo de estudiar a temperatura constante, el rango de ohmicidad de las muestras. Posteriormente, y siguiendo este mismo método, se ha estudiado la dependencia de la resistividad en función de la temperatura, para determinar su carácter metálico o semiconductor.

3.4.1 Muestra de óxido de grafeno sobre sustrato de papel de celulosa, impurificada al 1 % de la masa de la disolución de GO inicial, con Na_2CO_3 y tratada térmicamente

A partir de las medidas llevadas a cabo, se ha hecho una representación de la dependencia de la tensión con la intensidad aplicada para las dos configuraciones del *Método de Van der Pauw*, (V_{PO} , I_{MN}) y (V_{PM} , I_{NO}), tal y como aparece en la Figura 35:

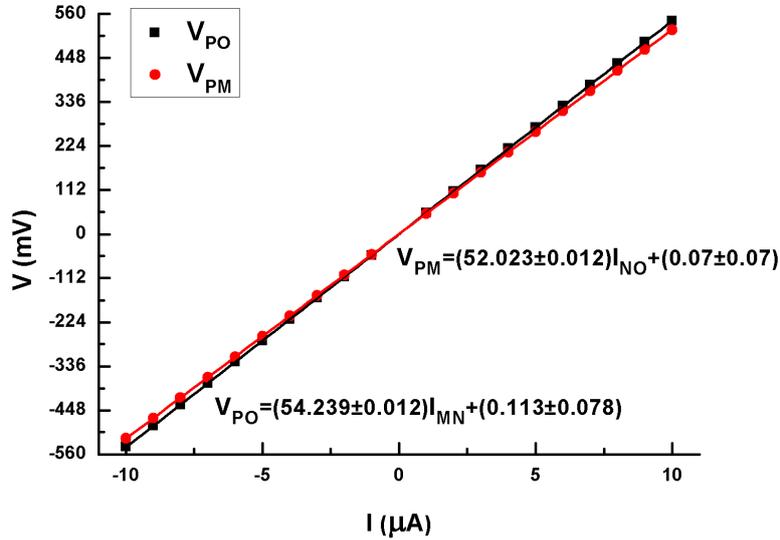


Figura 35: Variación de la tensión en milivoltios, en función de la intensidad aplicada en microamperios.

Del ajuste se ha obtenido un valor de la resistividad, a partir de la Ec. (7) y la Ec. (8), tal que $\rho = (48.16 \pm 0.01) \Omega \cdot \text{cm}$.

3.4.2 Muestra de óxido de grafeno sin sustrato, sin impurificar y sin tratamiento térmico

De las medidas llevadas a cabo, se ha hecho una representación de la dependencia de la tensión con la intensidad aplicada para las dos configuraciones del *Método de Van der Pauw*, (V_{PO} , I_{MN}) y (V_{PM} , I_{NO}), tal y como aparece en la Figura 36:

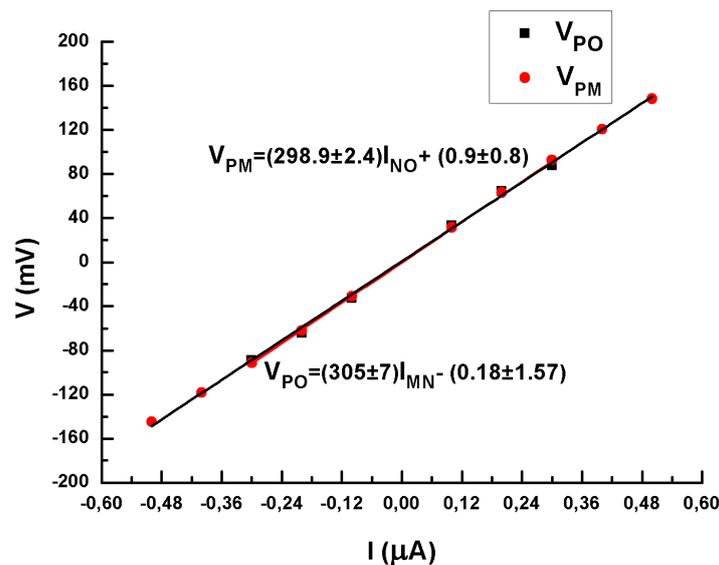


Figura 36: Variación de la tensión en milivoltios, en función de la intensidad aplicada en microamperios.

Del ajuste se ha obtenido un valor de la resistividad, a partir de la Ec. (7) y la Ec. (8), tal que $\rho = (274 \pm 4) \Omega \cdot \text{cm}$.

3.4.3 Muestra de óxido de grafeno sin sustrato, sin impurificar y con tratamiento térmico

Partiendo de las medidas llevadas a cabo, se ha hecho una representación de la dependencia de la tensión con la intensidad aplicada para las dos configuraciones del *Método de Van der Pauw*, (V_{PO} , I_{MN}) y (V_{PM} , I_{NO}), tal y como aparece en la Figura 37:

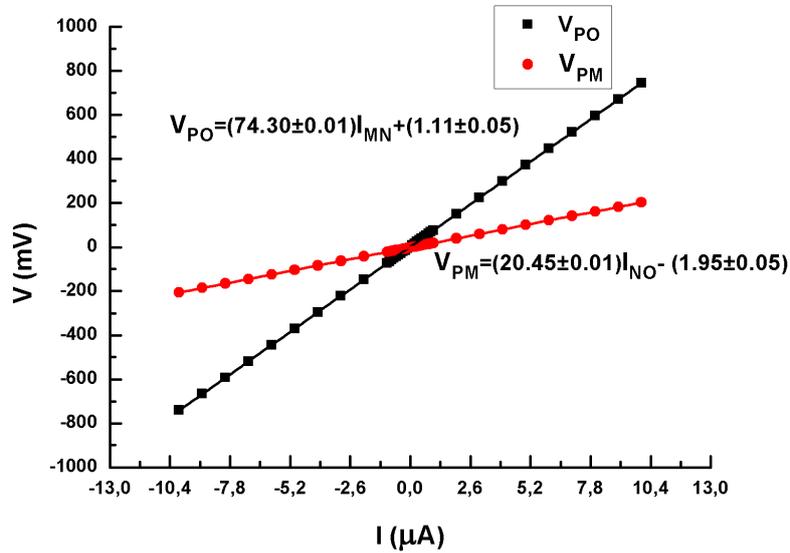


Figura 37: Variación de la tensión en milivoltios, en función de la intensidad aplicada en microamperios.

Del ajuste se ha obtenido un valor de la resistividad, a partir de la Ec. (7) y la Ec. (8), tal que $\rho = (37.63 \pm 0.01) \Omega \cdot \text{cm}$.

3.4.4 Medidas de resistividad a temperatura variable, de las distintas muestras medidas con esta técnica

Una vez determinada la región en la cual el circuito cumple la Ley de Ohm, se ha analizado la dependencia de la resistividad de las muestras, al variar la temperatura, y a una intensidad dada para cada muestra, tal y como se aprecia en la Figura 38:

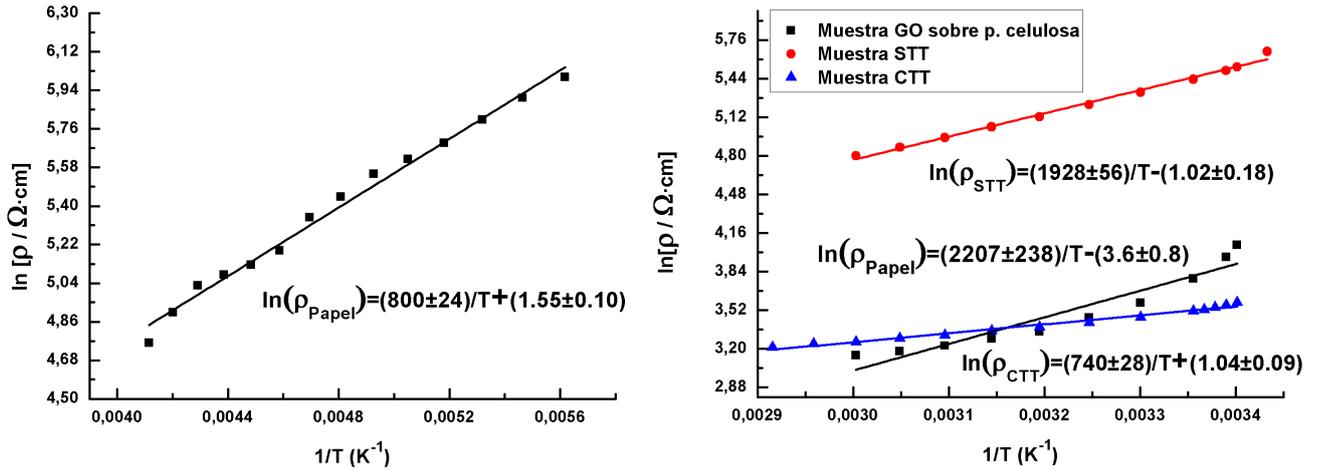


Figura 38: Variación del logaritmo neperiano de la resistividad, en función de la inversa de la temperatura. **Izquierda:** Ajuste de la muestra de GO, sobre un sustrato de celulosa, impurificado con Na_2CO_3 y tratado térmicamente a temperaturas entre -95°C y -30°C . **Derecha:** Ajuste de todas las muestras estudiadas con este método para temperaturas entre 20°C y 70°C . A la muestra representada por la curva roja, se le ha aplicado una intensidad $I = 0.2\mu\text{A}$, y a las muestras cuya curva es azul y negra, una intensidad $I = 1\mu\text{A}$.

De estos ajustes, han podido obtenerse las energías térmicas ($E \sim kT$), siendo k la constante de Boltzmann, de las diferentes muestras:

- **Medidas a temperatura por encima de 0°C**
 - Muestra de papel sobre celulosa: $E = (190 \pm 21)\text{meV}$
 - Muestra STT: $E = (166 \pm 5)\text{meV}$
 - Muestra CTT: $E = (64 \pm 3)\text{meV}$
- **Medidas a temperatura por debajo de 0°C**
 - Muestra de papel sobre celulosa: $E = (69 \pm 2)\text{meV}$

En la sección 4, se han discutido todos estos resultados.

3.5 Comprobación del óxido de grafeno como sensor de gas

Para comprobar la funcionalidad del GO, como sensor de gas, se han dispuesto dos muestras de GO, impurificado con Na_2CO_3 , y sobre un sustrato de papel de celulosa, tal y como se ha explicado en la sección 2. De esta manera, conectando las muestras al circuito como se muestra en la Figura 14 (**Izquierda**), se les inyecta gas de manera modulada ($\sim 50\text{Hz}$) con la rueda dentada, y la respuesta se puede observar a través del osciloscopio, tal y como se ha representado en la Figura 39:

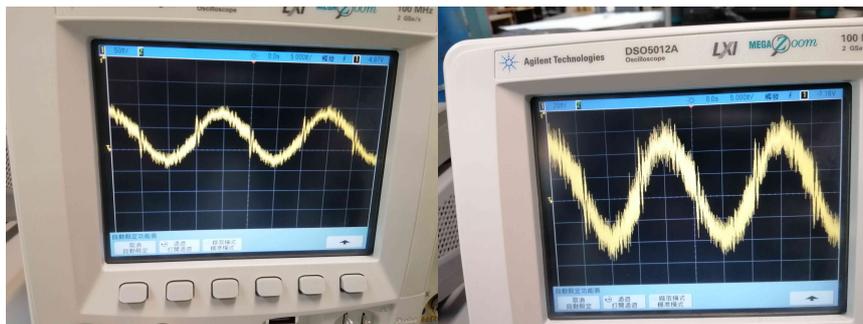


Figura 39: Variación de la tensión de las muestras en (mV/div), en función del tiempo en (ms/div). **Izquierda:** Escala de 50mV/div y 5ms/div. **Derecha:** Escala de 20mV/div y 5ms/div.

De la muestra que aparece en la Figura 39 (**Izquierda**), se ha obtenido una respuesta de oscilación de tensión pico a pico, de $V_{pp} = 150\text{mV}$ y con una frecuencia $\nu = 50\text{Hz}$, mientras que la muestra de la Figura 39 (**Derecha**), ha presentado una respuesta de tensión pico a pico, $V_{pp} = 120\text{mV}$ y una frecuencia $\nu = 50\text{Hz}$.

La muestra de la Figura 39 (**Izquierda**) tiene una tensión en la resistencia de 5.32V , antes de inyectarle el gas. La muestra de la Figura 39 (**Derecha**) tiene una tensión en la resistencia de 8V , antes de echarle el gas.

4 Discusión

4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Siguiendo un poco la estructura del trabajo, se ha empezado por discutir los resultados obtenidos en el análisis de DRX. Sí se observa la Figura 17, puede verse que aparece una banda a 11.53° , correspondiente a la banda (001) del GO y que aplicando la Ley de Bragg, se traduce en una distancia interplanar de 7.675\AA . Una vez se ha realizado el tratamiento térmico y se observa la Figura 18, se puede apreciar la desaparición de esta banda (001), y en su lugar, se ve el surgimiento de una banda a 24.26° , correspondiente a la banda (002) del rGO, lo cual se traduce en una distancia interplanar de 3.669\AA . Estos resultados son consistentes con la bibliografía, [21]. El surgimiento de la banda (001) en la muestra de GO antes de ser tratada térmicamente, se debe esencialmente a la presencia de diversos grupos funcionales entre las láminas de grafeno, lo cual amplía como es lógico, la distancia entre estas y por tanto, la distancia interplanar. Al aplicarse el tratamiento térmico, muchos de estos grupos funcionales son eliminados de la muestra, y en consecuencia, debido a la disminución en la distancia existente entre las láminas de GO, la banda asociada al plano (001) desaparece y en su lugar, surge la banda asociada al plano (002) del rGO. Pese a todo, la distancia entre láminas de grafeno en el rGO sigue siendo superior a la del grafito (3.36\AA), [18], debido a que aún permanecen grupos funcionales residuales. Ahora bien, si se vuelve a observar la Figura 17 y la Figura 18, y se comparan ambos difractogramas con el del grafito y óxido de grafeno de las referencias, [22], puede comprobarse que en las muestras empleadas en este trabajo, no hay trazas de grafito y por tanto, estas muestras no presentan picos del tipo (hkl), al menos en el rango de ángulos (2θ) comparados, dado que en torno a los 115° , se observa otra pequeña banda y también se ven otros elementos que se han discutido más adelante. La ausencia de este tipo de bandas puede explicarse a partir del carácter *turbostático* de las muestras. Es decir, el sistema que conforma las muestras, se podría entender como una baraja de cartas desordenadas, en el sentido de que pueden estar trasladadas paralelamente y rotadas con respecto a las demás, y teniendo en cuenta que cada carta (monocapa de GO), es paralela a las demás y mantiene la misma distancia espacial. Conociendo este carácter, puede justificarse el hecho de que en vez de que las bandas sean estrechas, aparezcan con un cierto ensanchamiento. Este ensanchamiento, precisamente, se produce por la falta de orden en el apilamiento de las láminas de GO. Como se ha dicho previamente, aparecen otra serie de elementos que no salen en el espectro del GO de la última referencia. Así, por ejemplo entre los 20° y los 30° , aparece una banda que se debe a estructuras de carbono que se encuentran en un estado desordenado, y por tanto, fuera del estado cristalino. Este desorden puede ser el resultado, por un lado, del carácter turbostático discutido anteriormente y por otro, de que el sistema al ser multicapa, presenta otra serie de defectos estructurales. Como resultado del tratamiento térmico, puede apreciarse la disminución y prácticamente la desaparición de esta banda, debido a la desaparición de los grupos funcionales entre capas y el propio aumento de la temperatura, favorece el ordenamiento en la muestra. Por último, aparecen una serie de picos a lo largo del espectro, tanto para la muestra tratada térmicamente, como para aquella a la que no se le ha aplicado el tratamiento térmico, y que han sido recogidos en la Tabla 11:

M. STT	2θ (°)	14.5	21.26	23.07	29.53	115.21
M. CTT	2θ (°)	14.5	24.27	27.88	33.14	115.21

Tabla 11: Posición de los picos de difracción en las muestras, asignados tanto sin tratar térmicamente (STT), como en la muestra de GO tratada térmicamente (CTT). Esta última, también conocida como rGO.

Atendiendo a la posición de los picos, no se ha podido dar una explicación determinante del origen de los mismos. Sin embargo, se sabe que la solución de GO dada por el fabricante, fue sintetizada a partir del *Método Hummers Modificado*. Este método, que sirve para sintetizar muestras de óxido de grafeno a partir de tratar químicamente al grafito, aporta una cantidad superior de defectos si se lo compara con el *Método Staudenmaier* o el *Hofmann*, [23]. Así, el pico observado a 21.26° en la muestra sin tratamiento térmico podría tener su origen en trazas de *grafito-hidrógenosulfato* (GHS) que no hayan sido totalmente eliminadas, [24]. Por otro lado, es común que entre las capas de óxido de grafeno se retenga agua. Esta agua, al encontrarse en un volumen reducido, experimenta una gran presión y puede llegar a cambiar de fase. Así, el agua (nanoconfinada) puede pasar a la fase de *Hielo VI* o *Hielo VII*. Si se observan los picos de la muestra *CTT*, puede comprobarse que aquellos a 14.5°, 24.27° y 33.14°, encajan con los picos (110), (220) y (211), respectivamente, del Hielo VII, [25]. En cuanto al pico a 27.88° de la muestra *CTT* y a los picos 23.07° y 29.53°, de la muestra *STT*, podrían coincidir con los picos (111), (101) y (020), respectivamente, del Hielo VI, [26]. Finalmente, para el pico a $2\theta = 115.21^\circ$, no se ha encontrado nada con qué asociarlo, salvo que tanto antes como después del tratamiento térmico se observa, por lo que podría resultar ser producto de algún compuesto derivado de la fabricación de las muestras de GO (azufre o nitrógeno).

Por otro lado, existen técnicas con las cuales determinar el número de láminas de GO, con lo que podría obtenerse la altura del dominio, [27]. No obstante, en este trabajo se ha procedido a emplear el modelo de *Scherrer*, para determinar el tamaño de los dominios cristalinos en la muestra. Este modelo viene dado por la siguiente expresión:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\Gamma_n \cos \theta} \quad (9)$$

Donde $K \sim 0.9$, es el factor de forma, λ , es la longitud de onda aplicada, Γ_n , es la anchura natural de la banda y θ , es el ángulo de difracción. La anchura natural se ha sacado a partir de la anchura a media altura medida y la anchura instrumental. Esta última, ha sido obtenida a partir de aplicar la ecuación de Caglioti, [28], $\Gamma_i = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}$. Donde $U = 0.0056$, $V = -0.002248$ y $W = 0.00239$, son unos parámetros que dependen del instrumento empleado. Finalmente, se ha obtenido un tamaño del dominio cristalino $\tau_{001} \sim 22.38\text{\AA}$ (2-3 monocapas de GO por dominio), para la muestra de GO, antes de ser tratada térmicamente y un tamaño $\tau_{002} \sim 15.19\text{\AA}$ (4-5 monocapas por dominio), para la muestra rGO. En cuanto al tamaño del dominio, tiene sentido que disminuya al aplicarse el tratamiento térmico. Por otro lado, precisamente por el hecho de que la distancia entre las láminas disminuya en más de la mitad al aplicarse el tratamiento térmico, es posible pensar que quepan más monocapas el dominio cristalino de la muestra tratada térmicamente que en la muestra sin tratamiento, dado que los tamaños del dominio no son muy diferentes.

4.2 Espectroscopía Raman

El análisis llevado a cabo con la técnica de espectroscopía Raman, se ha realizado con el fin de hacer un estudio de la cantidad de defectos que puedan presentar las muestras, además de servir, como ya se ha comentado, de estudio complementario a la técnica de espectroscopía infrarroja. En primer lugar, el análisis de de las muestras en condiciones de temperatura y presión ambiente aporta, en el caso del láser de 785nm, la aparición de dos bandas entorno a los 1312cm^{-1} (*banda D*) y los $1585\text{-}1595\text{cm}^{-1}$ (*banda G*). A la hora de analizar el espectro Raman, al emplear el láser de 514nm, se observa un desplazamiento de unos 40cm^{-1} en la banda D, la cual se ubica alrededor de los 1352cm^{-1} . Por otro lado, la banda G, se mantiene aproximadamente en la misma posición que con el láser de 785nm. Además, aparecen una serie de bandas extras en algunos de los casos estudiados con el láser de 514nm,

que han sido explicadas más adelante. El origen de estas dos bandas (D y G), se puede entender a partir del esquema que aporta la Figura 40:

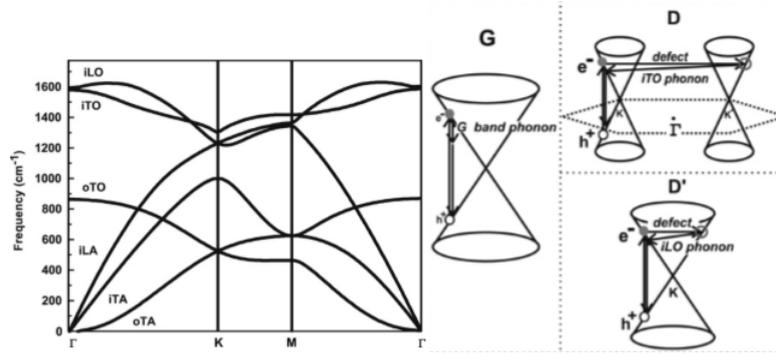


Figura 40: **Izquierda:** Relación de dispersión de los fonones del grafeno, mostrando sus 6 ramas, 3 acústicas (A) y 3 ópticas (O); y que pueden ser longitudinales (L), o transversales (T). El prefijo *i*-, representa modos de vibración en el plano y el prefijo *o*-, fuera del plano, [33]. **Derecha:** Esquema de los procesos de formación de las bandas G, D y D', [33].

Esta banda G, estaría relacionada con la doble degeneración de los fonones *iTO* y *iLO* con simetría E_{2g} , cerca del punto Γ , en la primera zona de Brillouin, Figura 40 (**Izquierda**). Es decir, esta banda toma su origen únicamente de las vibraciones de los átomos de carbono, dentro del plano que conforman las capas de grafeno. El proceso que se lleva a cabo, que es de primer orden (pues solo involucra a un fonón), consiste en la absorción de un fotón por parte de uno de los electrones de la banda de valencia que promociona a la banda de conducción, formando un par electrón-hueco. Una vez excitado, el electrón es dispersado inelásticamente por un fonón de centro de zona, que presenta un vector de onda muy pequeño. Una vez dispersado, el electrón volvería a recombinarse con el hueco, Figura 40 (**Derecha**). Respecto al origen de la banda D, se debería a un proceso de segundo orden (debido a que involucra a un fonón *iTO*, cercano al punto K de la primera zona de Brillouin y a un defecto, que además producen una doble resonancia Raman, [33]), en el cual un electrón con vector de onda cercano al punto K de la primera zona de Brillouin, absorbe un fotón del láser, de manera que forma un par electrón-hueco. Una vez ocurre esto, el electrón es dispersado elásticamente por el defecto (primera resonancia), el cual toma su origen de formas muy variadas, [34], y acaba en un punto cercano al K' , en la primera zona de Brillouin. Después, este electrón experimenta una dispersión inelástica de vuelta, producto de la interacción con un fonón *iTO* cercano al punto K (segunda resonancia). Por último, el electrón acaba recombinándose de nuevo con el hueco, emitiendo un fotón, tal y como puede verse en la Figura 40 (**Derecha**). La existencia de esta doble resonancia, es la causante del carácter dispersivo de la banda D, al incidir sobre las muestras con láseres de diferentes energías. [35]. Cuanto mayor es la energía del láser, mayor valor toma la posición de la banda D, en número de onda. Si ahora atendemos a las bandas extra que aparecen en algunos de los espectros analizados, pueden encontrarse 3 bandas. Estas tres bandas se aprecian bien en la Figura 22 (**Izquierda**), apareciendo en las posiciones de 1135cm^{-1} , 1535.2cm^{-1} y 1611.7cm^{-1} . La banda a 1611.7cm^{-1} , sería la *Banda D'*, [33]. El origen de esta banda, sigue el mismo proceso que el de la banda D, salvo por el hecho de que se trata de un proceso intra-valle, dado que a diferencia de la banda D, que involucra dos puntos de la primera zona de Brillouin (K y K'), esta banda solamente involucra dos puntos alrededor del punto K (o del punto K'), al ser el vector de onda del fonón, mucho menor que el de la banda D. Estos procesos de la banda D y D', revelan que sin defectos, no serían bandas activas en Raman. Con respecto a las bandas a 1135cm^{-1} y 1535.2cm^{-1} , la primera puede tomar su origen del grupo funcional epóxido y la segunda al grupo funcional carbonilo (1,3-benzoquinona), [20]. Una vez se conoce el origen de las bandas del espectro, se ha analizado el número de defectos antes y después del tratamiento térmico, a partir del cociente de áreas de la banda D y G. Para el láser de 785nm se observa un valor del cociente $A_D/A_G \sim 3.3$ para la muestra sin tratamiento térmico (STT), que comparando con el resto de muestras, puede verse que el cociente aumenta para todas las muestras excepto para la muestra sin sustrato y sin impurificar, con tratamiento térmico (CTT), cuyo cociente da un valor $A_D/A_G \sim 1.8$.

Si se analiza el cociente de áreas para el láser de 514nm, puede verse que para la muestra STT, se obtiene un valor $A_D/A_G \sim 3.4$, y en el resto de muestras, se observa que el cociente disminuye respecto a la muestra STT. Con esto, se puede concluir que el tratamiento térmico a las muestras, disminuye el número de defectos de forma general y que el hecho de que con el láser de 785nm aumentara el cociente en alguna de las muestras, solo demuestra una vez más, el carácter local de esta técnica. Esta disminución en los defectos se debe, entre otras cosas, a la disminución en la oxidación del GO y por tanto a la disminución de enlaces de tipo sp^3 . Los resultados han sido comparados con el resto de técnicas en la sección 5.

Bajo altas presiones, a parte de observar las bandas D y G, se observan otras dos bandas, entorno a los 1539cm^{-1} y los 1614cm^{-1} , que pertenecen a dos de las bandas de segundo orden del yunque de SiC, tal y como se puede ver en la Tabla 7. La ventaja de haber utilizado un yunque de SiC frente a uno de diamante, es que el de diamante enmascara la banda D del GO, tal y como puede comprobarse en la referencia, [36]. por otro lado, se puede observar un desplazamiento a mayores frecuencias, tanto de la banda D y de la banda G, y de donde se han obtenido unos coeficientes de presión $\beta_D \sim 10.4\text{cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$ y $\beta_G \sim 7.2\text{cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$. El valor del coeficiente de presión de la banda G, ha sido comparado con el trabajo de *J. Nicolle et al*, [37], de donde obtuvieron un valor para el coeficiente de presión, empleando una muestra de grafeno sobre un sustrato de SiO_2 , de unos $6.6\text{cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$, con errores de entorno $1\text{cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$. El resultado obtenido en este trabajo, por tanto, se halla en concordancia con esta referencia. Para la banda D no se han encontrado referencias con las que comparar el resultado, debido a que en estudios previos, se han utilizado yunques de diamante que enmascaran la banda D, como se ha explicado antes. El motivo por el cual se puede producir este corrimiento a frecuencias mayores, de las banda D y G, puede intentar explicarse a partir de la frecuencia del oscilador, [39], dada por la Ec. (10):

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{Q}{\mu}} \quad (10)$$

Donde μ , sería la masa reducida y Q , sería la constante elástica del sistema. De esta manera, cuando la frecuencia de oscilación (número de onda) aumenta, al aumentar la presión, esto se puede ver como un endurecimiento en los enlaces sp^2 y sp^3 de la muestra. Es fácil imaginar el mismo caso para un muelle al ser comprimido. Con la presión, el volumen disminuye, disminuyendo las distancias C – C en la lámina de grafeno, aumentando la constante Q del resorte, y por tanto, aumentando la frecuencia. Cabe destacar, que para el mismo intervalo de presiones, la banda D aumenta más rápidamente los valores en la frecuencia que la banda G.

4.3 Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

Ahora bien, si nos centramos en los resultados obtenidos en el análisis FTIR, y se observan los espectros de absorción, puede verse una gran variedad de grupos funcionales. Sin embargo, antes que nada, cabe destacar que entorno a los 750cm^{-1} y 2400cm^{-1} de los espectros medidos, aparece un ruido procedente del CO_2 atmosférico. De igual modo, a partir de los 3000cm^{-1} , surge una débil señal procedente del agua atmosférico, [40]. Volviendo a la discusión de los resultados obtenidos del análisis, al aplicarse el tratamiento térmico, se produce una disminución en la cantidad de radiación absorbida por los grupos funcionales con respecto a la muestra sin tratamiento térmico, como puede apreciarse en la Figura 30 y la Figura 33, y que como se ha comentado con la técnica de difracción de rayos X, esto se debe a la disminución en la cantidad de grupos funcionales entre capas, por efecto de la temperatura. La naturaleza de estos grupos funcionales puede variar enormemente de una muestra a otra, dependiendo del camino que se haya seguido a la hora de sintetizar la muestra. Esto es así, porque muchos de estos grupos funcionales se hallan unidos con los átomos de carbono, a partir de enlaces covalentes que bien se dan dentro del plano basal hexagonal o bien se producen en los bordes de las capas. De esta manera, dependiendo de la concentración de grupos funcionales y de como se ordenen, puede darse el caso de que el óxido de grafeno presente unas propiedades u otras. Algunos de los grupos medidos en este trabajo de las muestras con y sin tratamiento térmico, han sido indexados a partir de resultados publicados, y obtenidos de manera puramente experimental (elongación de los enlaces de grupos carboxilos, epóxidos

y alquenos). El resto de grupos de las muestras con y sin tratamiento térmico, han sido indexados a partir de la misma referencia pero utilizando cálculos que emplean la *Teoría de densidad funcional (DFT)*, [20]. Pese a todo, como reportan los investigadores de la referencia anterior, es complicado determinar a que grupos funcionales se pueden asociar algunas de las bandas, por ejemplo, aquellas comprendidas entre 1650cm^{-1} y 1850cm^{-1} , debido al gran solapamiento de observables que hay en esta región. Así, generalmente es preferible asignar a las cetonas y a los carboxilos, simplemente como grupos carbonilos.

Por otro lado, se han determinado los frentes de absorción que han sido medidos tanto para la muestra de GO impurificada con Na_2CO_3 , sobre sustrato de papel de celulosa y con tratamiento térmico, como para la muestra STT y la muestra CTT, utilizando la expresión (5) para materiales de gap directo. Todo ello con el fin de calcular la energía de gap de las muestras. En este trabajo se han obtenido unos resultados de entre 30meV y los 240meV , estando el valor de 240meV asociado a la muestra STT y la menor energía de 30meV , a la muestra sobre sustrato de papel. La muestra CTT ha presentado una energía de gap de 160meV . Cabe destacar, que se trata de valores de gap directo, como ya se ha dicho. De todas formas, al no conocerse la estructura de bandas del óxido de grafeno con detalle, no existe un resultado preciso de las energías de gap entre la banda de valencia y la de conducción. Es más, ya se ha dicho repetidas veces en este trabajo que las muestras de óxido de grafeno presentan propiedades muy diversas en función de como hayan sido preparadas y sintetizadas, por lo que no es descabellado pensar que puedan presentar energías de gap diferente, dependiendo de su origen. De esta manera, existen trabajos en los que se han obtenido resultados del orden de magnitud de las muestras aquí empleadas, [42]. En el trabajo mencionado anteriormente, aquel en el que se han obtenido energías de gap similares a las aquí obtenidas, se dice que partiendo de una muestra aislante, se ha obtenido una muestra semiconductor, al reducir la muestra de GO a unas condiciones dadas de temperatura. También dice que si se somete a la muestra a un nivel alto de reducción, el gap tiende a 0. Nuestros resultados coinciden, para las diferentes muestras, con esta publicación. Es bueno destacar que la muestra de GO sobre sustrato de papel ha sido dopada con carbonato sódico, disminuyendo el valor de la resistividad como se discutirá en subapartado siguiente.

4.4 Medidas de resistividad

En cuanto a las medidas de resistividad, por un lado, se ha obtenido el valor de la resistividad de las tres muestras estudiadas en este apartado (muestra sobre papel de celulosa, STT y CTT), a temperatura y presión ambiente, y se ha obtenido un valor mayor para la muestra STT ($274\Omega \cdot \text{cm}$) y menor para la muestra sobre papel de celulosa ($48.16\Omega \cdot \text{cm}$) y la muestra CTT ($37.63\Omega \cdot \text{cm}$). Esto se refleja a la hora de ver las zonas en las que se cumple la Ley de Ohm. Mientras que el carácter lineal de las muestras tratadas térmicamente (Figura 35 y Figura 37), abarca varias unidades de intensidad, para la muestra sin tratamiento térmico (Figura 36), apenas son unas décimas de unidad, por lo que la pendiente de esta última muestra ha de ser mayor, dado que posee unos valores de la tensión mayor comparada a las otras dos muestras, para el mismo rango de corrientes. A un nivel más técnico, como se ha ido diciendo durante toda la discusión, cuanto más oxidada se halle la muestra, más “defectos” habrá en ella, y por tanto, peor conductividad tendrá, llegando al punto de poder obtener un material aislante. De esta forma, aplicando el tratamiento térmico, los grupos funcionales comienzan a ser eliminados y en definitiva, el número de “defectos” disminuye, con lo que la resistividad también disminuye.

En cuanto a las medidas de resistividad a temperatura variable, si se observa la Figura 38, puede apreciarse la variación del logaritmo neperiano de la resistividad en función del inverso de la temperatura, para dos rangos de temperatura diferente. Con este análisis se ha comprobado el carácter metálico o semiconductor de las muestras, descartándose el primer caso, dado que en los materiales metálicos, la resistividad aumenta al aumentar la temperatura, además de ser varios órdenes de magnitud menor que los valores que se han obtenido en las medidas, [44]. En su defecto, se ha observado que la resistividad disminuye al aumentar la temperatura, mostrando un carácter semiconductor. Hay que resaltar que al variar la temperatura, se sigue manteniendo el hecho de que la muestra más oxidada (muestra STT), conserve los mayores valores de resistividad en comparación a las otras dos muestras (GO sobre celulosa y CTT), que se han tratado térmicamente y que mantienen valores similares de

resistividad. Todo esto justifica lo que ya se ha dicho en las medidas $I - V$. Por otro lado, se ha llevado a cabo un ajuste de tipo *Arrhenius* ($\rho \propto \exp[E_g/kT]$) donde k , es la constante de Boltzmann y E_g , la energía de gap o activación, en los dos rangos de temperatura trabajados. A temperaturas menores de cero grados centígrados, solo se ha medido la muestra de GO sobre papel de celulosa, y se puede ver que los valores medidos experimentalmente se ajustan bien a este modelo, de manera que se ha obtenido un valor $E_g \sim 69\text{meV}$. Para las medidas llevadas a cabo a temperaturas mayores de cero grados centígrados, puede verse que este modelo se ajusta bastante bien a la muestra STT ($E_g \sim 166\text{meV}$) y a la muestra CTT ($E_g \sim 64\text{meV}$). No obstante, para la muestra de GO sobre papel de celulosa, se observa una ligera desviación que concluye en un valor de la energía igual a $\sim 190\text{meV}$. Hay que tener en cuenta que la muestra de papel, está impurificada con carbonato sódico, lo cual hace que la muestra no sea intrínseca. Luego, el modelo de Arrhenius, que está más pensado para este tipo de semiconductores, puede que no se ajuste del todo a esta muestra. Con esto en cuenta, puede decirse que la variación en la resistividad produce esta energía de activación que toma su origen de este mecanismo de transporte activado térmicamente, [45]. Además, salvando el caso de la muestra de GO sobre papel de celulosa a temperatura por encima del 0, los resultados son consistentes con lo aquí discutido y con las referencias mostradas.

4.5 Óxido de grafeno como sensor resistivo de gas

Por último, queda discutir las observaciones llevadas a cabo en la comprobación de emplear óxido de grafeno como sensor resistivo de gas. A priori, si se mide la señal en el osciloscopio de la muestra, tal y como se ha conectado atendiendo a la Figura 14 (**Izquierda**), y antes de inyectarse el gas, se observa una señal constante. Una vez se inyecta el gas, se ha comprobado que la muestra reacciona tal y como se puede ver en la Figura 39. Estas variaciones, de unos pocos mV, se originan debido a las variaciones en la resistencia de la muestra al interaccionar esta con el gas. Esta interacción se basa en un mecanismo de transferencia de carga que se produce entre el gas y los grupos funcionales de la muestra, que actúan como agentes aceptores o donores, [3]. Esta variación de la resistencia dura hasta que la muestra deja de recibir las moléculas de gas. Una vez se finaliza la inyección de gas, el sensor recobra su voltaje inicial, tal y como se puede ver por el carácter ondulatorio. Además, cabe destacar que la respuesta es prácticamente instantánea, ya que se observa que la frecuencia de la señal medida, coincide con la aplicada por la fuente de frecuencias. Esta prueba de concepto de la utilización del GO como sensor resistivo de gas, es una prueba preliminar que debe ser verificada con gases realmente peligrosos (NH_2 , CO , CH_4 , ...) para lo cual se tendrá que diseñar un sistema de mezcla de gases que se ajuste a las normas de seguridad vigentes.

5 Conclusiones

En primer lugar, es clara la relación que existe entre la disminución de la distancia interplanar, la disminución en la resistividad, la disminución de la energía de gap (que es prácticamente consecuencia de la disminución en la resistividad), la disminución de la banda D (defectos) y la disminución de la radiación infrarroja absorbida por las muestras, después de que sufran el tratamiento térmico. Esta relación se basa, como ya se ha dicho repetidas veces, en la pérdida de grupos funcionales por los efectos térmicos debido a la ruptura de los enlaces de oxígeno en los grupos funcionales. Esto es equivalente, a decir que la proporción de enlaces sp^2/sp^3 aumenta o a que la distancia entre la banda de conducción y la de valencia disminuye. En cuanto a las energías de gap (o de activación), pese a que por la técnica FTIR, y las medidas de resistividad se obtengan resultados numéricamente diferentes, el orden de magnitud es el correcto, y son coherentes entre sí y con la bibliografía. En definitiva, los resultados obtenidos, son consistentes con los datos recopilados en la bibliografía y entre las distintas técnicas llevadas a cabo también son coherentes.

En cuanto al empleo de este material como sensor resistivo de gas, como primera toma de contacto, las muestras sobre sustrato de papel de celulosa, tratadas térmicamente e impurificadas con carbonato sódico, han resultado funcionar bastante bien a las pruebas llevadas a cabo con el gas argón, dado que son sensibles al producirse variaciones en la resistencia. Además, el empleo de este tipo de sustratos,

hace de estos sensores una opción muy económica, dado que este material no es muy caro y además, no requieren de un gran equipo para elaborarlos. De esta manera, se le puede dar a las muestras la geometría más conveniente, según las necesidades del usuario. Sin embargo, hará falta llevar a cabo proyectos más especializados, con el fin de elaborar sensores capaces de funcionar bajo la influencia de un gran abanico de gases.

6 Referencias

- [1] <http://www.redalyc.org/pdf/416/41622592003.pdf>. Accedido 18-06-2019.
- [2] A Jorio, MS Dresselhaus, R Saito, and G Dresselhaus. *Raman spectroscopy in graphene related systems, swiley*. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co.KGaA, 2011. Alemania. pp. 3. ISBN 978-3-527-40811-5.
- [3] Shengxue Yang, Chengbao Jiang, and Su-huai Wei. Gas sensing in 2d materials. *Applied Physics Reviews*, 4(2):021304, 2017.
- [4] C Suryanarayana and M Grant Norton. *X-Ray Diffraction*. Springer, 1998. USA. pp. v-vii, 14-15, 50-52, 63-97, 212. ISBN 978-1-4899-0150-7.
- [5] P Atkins and J De Paula. *Physical Chemistry*. WH Freeman and Company, 2006. Nueva York. pp. 431. ISBN 0-7167-8759-8.
- [6] <https://es.slideshare.net/FERRNORR/ley-de-lambert-y-beer-54343520>. Accedido 18-06-2019.
- [7] Mark Fox. *Optical Properties of Solids*. AAPT, 2002. USA. pp. 76-92, 204-227. ISBN 0-19-850613-9.
- [8] L. J. Van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Rep*, 13(1):1-9, 1958.
- [9] <https://www.ultrasonic-world.co.uk/em-20-hc.html> . Accedido 12-05-2019.
- [10] <https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/d8-advance/technical-details.html> . Accedido 12-05-2019.
- [11] Francisco Aguirre Yagüe. *Síntesis y caracterización de capas conductoras de Oxido de grafeno (GO): propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura*. Universidad de Cantabria y Universidad del País Vasco, 2015. España. pp. 11.
- [12] <https://grupos.unican.es/apye/raman.html> . Accedido 13-05-2019.
- [13] <https://es.coherent.com/lasers/laser/ion-lasers/innova-70> . Accedido 13-05-2019.
- [14] <https://web.unican.es/unidades/scti/servicio-de-caracterizacion-de-materiales-sercamat/instalaciones-y-equipamiento> . Accedido 16-05-2019.
- [15] Leo J van der Pauw. A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips technical review*, 20:220-224, 1958.
- [16] <https://www.dieltron.com/10612-electro-dh-conector-base-punto-y-rama-hembra-10-612-777.html> . Accedido 17-05-2019.
- [17] Haibo Zhao, Ja Hun Kwak, Z Conrad Zhang, Heather M Brown, Bruce W Arey, and Johnathan E Holladay. Studying cellulose fiber structure by sem, xrd, nmr and acid hydrolysis. *Carbohydrate polymers*, 68(2):235-241, 2007.
- [18] Fatima Tuz Johra, Jee-Wook Lee, and Woo-Gwang Jung. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5):2883-2887, 2014.

- [19] L Stobinski, B Lesiak, A Malolepszy, M Mazurkiewicz, B Mierzwa, J Zemek, P Jiricek, and I Bielowapka. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the xrd, tem and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195:145–154, 2014.
- [20] Muge Acik, Geunsik Lee, Cecilia Mattevi, Adam Pirkle, Robert M Wallace, Manish Chhowalla, Kyeongjae Cho, and Yves Chabal. The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(40):19761–19781, 2011.
- [21] Abdul Jabbar, Ghulam Yasin, Waheed Qamar Khan, M Yousaf Anwar, Rashid Mustafa Korai, Muhammad Naeem Nizam, and Ghulam Muhyodin. Electrochemical deposition of nickel graphene composite coatings: effect of deposition temperature on its surface morphology and corrosion resistance. *RSC Advances*, 7(49):31100–31109, 2017.
- [22] Mu Shi-Jia, Su Yu-Chang, Xiao Li-Hua, Liu Si-Dong, Hu Te, and Tang Hong-Bo. X-ray diffraction pattern of graphite oxide. *Chinese Physics Letters*, 30(9):096101, 2013.
- [23] Giovani Pavoski, Thuany Maraschin, Fabiana de Carvalho Fim, Naira Maria Balzaretta, Griselda Barrera Galland, Cássio Stein Moura, and Nara Regina de Souza Basso. Few layer reduced graphene oxide: evaluation of the best experimental conditions for easy production. *Materials Research*, 20(1):53–61, 2017.
- [24] Mie Møller Storm, Rune E Johnsen, and Poul Norby. In situ x-ray powder diffraction studies of the synthesis of graphene oxide and formation of reduced graphene oxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 240:49–54, 2016.
- [25] Barclay Kamb and Briant L Davis. Ice vii, the densest form of ice. *Proceedings of the national Academy of Sciences of the United States of America*, 52(6):1433, 1964.
- [26] Alexandr V Talyzin, Vladimir L Solozhenko, Oleksandr O Kurakevych, Tamás Szabó, Imre Dékány, Alexandr Kurnosov, and Vladimir Dmitriev. Colossal pressure-induced lattice expansion of graphite oxide in the presence of water. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(43):8268–8271, 2008.
- [27] Beti Andonovic, Abdulakim Ademi, Anita Grozdanov, Perica Paunović, and Aleksandar T Dimitrov. Enhanced model for determining the number of graphene layers and their distribution from x-ray diffraction data. *Beilstein journal of nanotechnology*, 6(1):2113–2122, 2015.
- [28] Vicente José Esteve Cano. *El método de Rietveld*, volume 9. Publicacions de la Universitat Jaume I, 2006. Castellón de la Plana. pp. 136. ISBN 978-8480219938.
- [29] In Kyu Moon, Junghyun Lee, Rodney S Ruoff, and Hyoyoung Lee. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nature communications*, 1:73, 2010.
- [30] D Yang and RF Frindt. Powder x-ray diffraction of turbostratically stacked layer systems. *Journal of materials research*, 11(7):1733–1738, 1996.
- [31] Hae-Kyung Jeong, Yun Pyo Lee, Rob JWE Lahaye, Min-Ho Park, Kay Hyeok An, Ick Jun Kim, Cheol-Woong Yang, Chong Yun Park, Rodney S Ruoff, and Young Hee Lee. Evidence of graphitic ab stacking order of graphite oxides. *Journal of the American Chemical Society*, 130(4):1362–1366, 2008.
- [32] Peng Cui, Junghyun Lee, Eunhee Hwang, and Hyoyoung Lee. One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures. *Chemical Communications*, 47(45):12370–12372, 2011.
- [33] LM Malard, MAA Pimenta, G Dresselhaus, and MS Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6):51–87, 2009.

- [34] MS Dresselhaus, A Jorio, AG Souza Filho, and R Saito. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using raman spectroscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1932):5355–5377, 2010.
- [35] MJ Matthews, MA Pimenta, G Dresselhaus, MS Dresselhaus, and M Endo. Origin of dispersive effects of the raman d band in carbon materials. *Physical Review B*, 59(10):R6585, 1999.
- [36] SA Solin and AK Ramdas. Raman spectrum of diamond. *Physical Review B*, 1(4):1687, 1970.
- [37] Jimmy Nicolle, Denis Machon, Philippe Poncharal, Olivier Pierre-Louis, and Alfonso San-Miguel. Pressure-mediated doping in graphene. *Nano letters*, 11(9):3564–3568, 2011.
- [38] John E Proctor, Eugene Gregoryanz, Konstantin S Novoselov, Mustafa Lotya, Jonathan N Coleman, and Matthew P Halsall. High-pressure raman spectroscopy of graphene. *Physical Review B*, 80(7):073408, 2009.
- [39] Paul Allen Tipler and Gene Mosca. *Física para la ciencia y la tecnología: Electricidad y magnetismo, luz, física moderna*, volume 1. Reverté SA, 2013. Barcelona. pp. 468. ISBN 978-84-291-4432-1.
- [40] <https://www.vacuum-ftir.com/>. Accedido 10-06-2019.
- [41] Wufeng Chen, Lifeng Yan, and Prakriti R Bangal. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon*, 48(4):1146–1152, 2010.
- [42] Goki Eda, Cecilia Mattevi, Hisato Yamaguchi, Hokwon Kim, and Manish Chhowalla. Insulator to semimetal transition in graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113:15768–16771, 2009.
- [43] HK Jeong, MH Jin, KP So, SC Lim, and YH Lee. Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(6):065418, 2009.
- [44] Neil W Ashcroft and N David Mermin. *Solid State Physics*. BOOKS/COLE CENGAGE Learning, 1976. USA. pp. 8, 561-589. ISBN 978-0-03-083993-1.
- [45] Baleeswaraiiah Muchharla, TN Narayanan, Kaushik Balakrishnan, Pulickel M Ajayan, and Saikat Talapatra. Temperature dependent electrical transport of disordered reduced graphene oxide. *2D Materials*, 1(1):011008, 2014.
- [46] Lijie Ci, Li Song, Chuanhong Jin, Deep Jariwala, Dangxin Wu, Yongjie Li, Anchal Srivastava, ZF Wang, Kevin Storr, Luis Balicas, et al. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. *Nature materials*, 9(5):430, 2010.
- [47] Inhwa Jung, Dmitriy A Dikin, Richard D Piner, and Rodney S Ruoff. Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at “low” temperatures. *Nano letters*, 8(12):4283–4287, 2008.
- [48] John Robert Taylor. *Introducción al análisis de Errores: el estudio de las incertidumbres en las mediciones físicas*. Reverté SA, 2014. Barcelona. pp. 63, 78. ISBN 978-84-291-5184-8.

7 Apéndice A

7.1 Análisis de errores

Los errores han sido tratados a partir de la propagación de errores, [48].

7.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

El error en la distancia interplanar, ha sido obtenido a partir de poner la Ec. (1) en términos de la distancia interplanar y derivándola en función del ángulo, de forma que queda la siguiente expresión:

$$\delta d = \frac{\lambda \cos \theta}{\text{sen}^2 \theta} \delta \theta \quad (11)$$

El error de la posición angular, se ha obtenido del ajuste hecho con el software *Origin 8* y ha de darse en radianes.

7.1.2 Espectroscopía Raman

De la espectroscopía Raman se ha calculado el cociente de áreas de la banda D y G, de forma que el error puede obtenerse propagando de la siguiente manera:

$$\delta \left(\frac{A_D}{A_G} \right) = \sqrt{\left(\frac{\delta A_D}{A_G} \right)^2 + \left(\frac{A_D \delta A_G}{A_G^2} \right)^2} \quad (12)$$

Los errores de las áreas han sido obtenidos del ajuste aportado por *Origin 8*. Los coeficientes de presión se han calculado directamente del ajuste.

7.1.3 Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

Con esta técnica se han podido obtener las energías de gap, de las tres muestras analizadas. Luego, el error correspondiente ha sido calculado a partir de la siguiente expresión:

$$\delta E_g = \sqrt{\left(\frac{\delta y_0}{pte} \right)^2 + \left(\frac{y_0 \delta pte}{pte^2} \right)^2} \quad (13)$$

Donde $y_0 = (\alpha^2)_0$, es la ordenada en el origen del ajuste del coeficiente de absorción al cuadrado hecho con *Origin 8*. Aquí, pte , es la pendiente del ajuste.

7.1.4 Medidas de resistividad

La resistividad a temperatura ambiente se ha calculado a partir de propagar la Ec. (8):

$$\delta \rho = \frac{f \pi d}{2 \ln 2} \sqrt{(\delta R_1)^2 + (\delta R_2)^2} \quad (14)$$

Donde las resistencias se obtienen de realizar el ajuste de las Tablas 13, 15, 17. y el factor f , ha sido obtenido al resolver la Ec. (7), a partir de las resistencias ya obtenidas.

El error en la energía de gap se ha obtenido derivando la energía de gap respecto de la temperatura:

$$\delta E = k \delta T \quad (15)$$

Donde k , es la constante de Boltzmann.

7.2 Análisis Raman de la juestra de GO con tratamiento térmico, sin impurificar, sobre un sustrato de cobre, a diferentes presiones

7.2.1 Presión ambiente

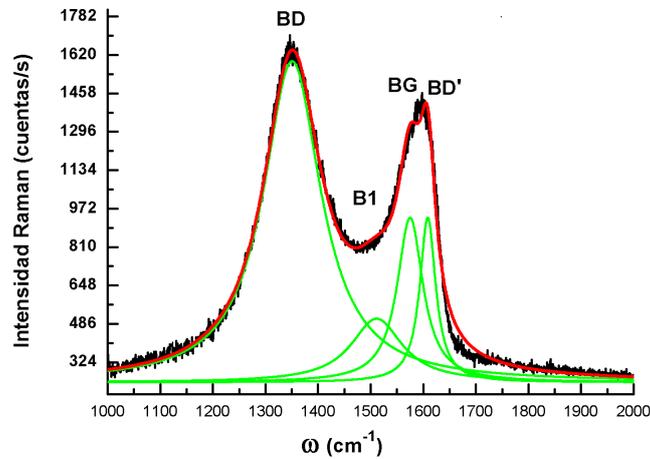


Figura 41: Variación de la intensidad medida, en función del número de onda. Espectro medido con el láser de 514nm, el objetivo de 50X, 20s de exposición y dos aperturas.

7.2.2 Presión 0.777GPa

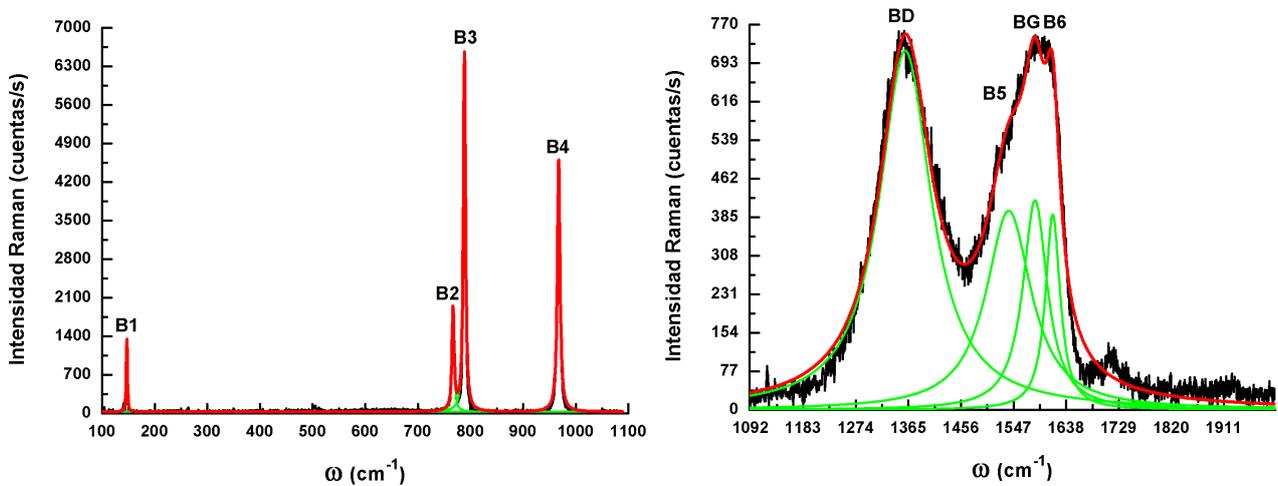


Figura 42: Variación de la intensidad medida, en función del número de onda. Espectro medido con el láser de 514nm, el objetivo de 50X, 20s de exposición y dos aperturas. **Izquierda:** Ajuste realizado entre 100cm⁻¹ y los 1100cm⁻¹. **Derecha:** Ajuste realizado entre los 1000cm⁻¹ y 2000cm⁻¹.

7.2.3 Presión 0.931GPa

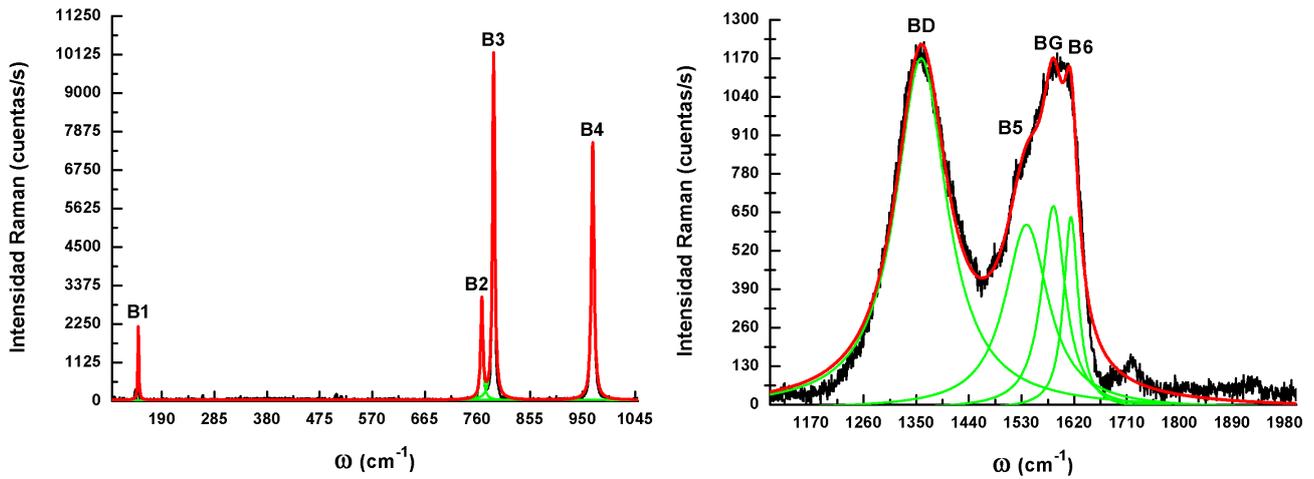


Figura 43: Variación de la intensidad medida, en función del número de onda. Espectro medido con el láser de 514nm, el objetivo de 50X, 20s de exposición y dos aperturas. **Izquierda:** Ajuste realizado entre 100cm⁻¹ y los 1100cm⁻¹. **Derecha:** Ajuste realizado entre los 1000cm⁻¹ y 2000cm⁻¹.

7.2.4 Presión 1.03GPa

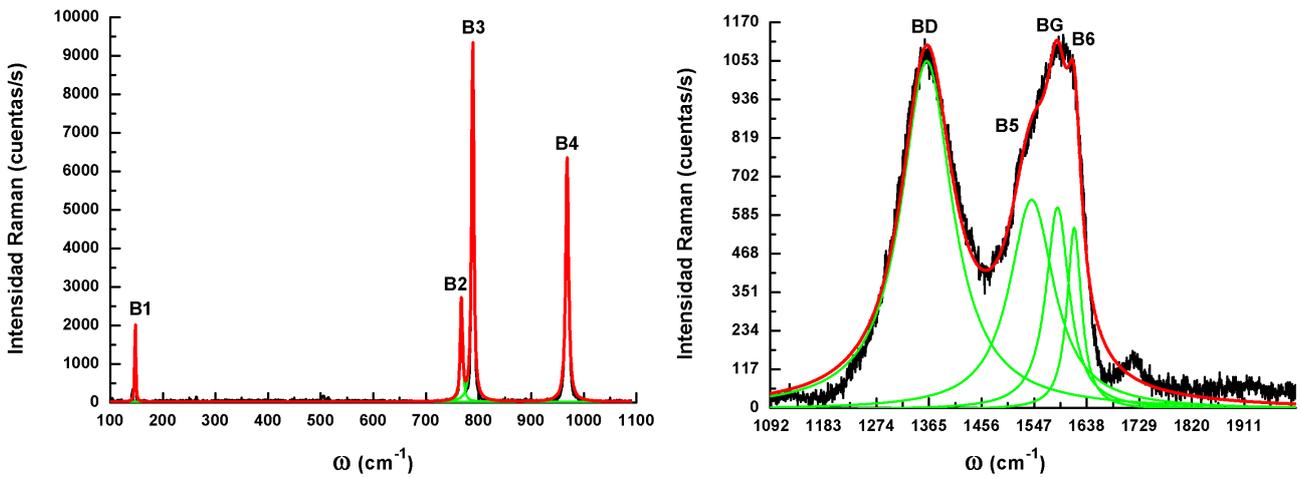


Figura 44: Variación de la intensidad medida, en función del número de onda. Espectro medido con el láser de 514nm, el objetivo de 50X, 20s de exposición y dos aperturas. **Izquierda:** Ajuste realizado entre 100cm⁻¹ y los 1100cm⁻¹. **Derecha:** Ajuste realizado entre los 1000cm⁻¹ y 2000cm⁻¹.

A partir de los ajuste se obtiene la Tabla 12:

Banda	A (cuentas/s-cm)	Γ (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	δA (cuentas/s-cm)	$\delta \Gamma$ (cm^{-1})	$\delta \omega_0$ (cm^{-1})
- Presión 10^{-4} GPa						
1	40000	111	1512.12	2000	1	0.06
D'	36000	40	1607	2000	1	1
- Presión 0.777 GPa						
1	4900	2.36	146.89	200	0.15	0.05
2	13900	4.77	766.99	300	0.15	0.05
3	49000	5.92	967.99	300	0.04	0.02
5	60000	96	1539	6000	4	2
6	19000	31	1614.8	3000	2	0.6
- Presión 0.931 GPa						
1	7500	2.33	147.53	300	0.13	0.05
2	21300	4.70	767.93	500	0.15	0.05
3	75800	4.71	789.39	500	0.04	0.02
5	82000	86	1538	7000	3	2
6	32000	30	1614	4000	2	1
- Presión 1.03 GPa						
1	7200	2.27	147.41	300	0.14	0.05
2	20100	4.92	767.56	500	0.16	0.06
3	72000	4.96	789.01	500	0.05	0.02
5	89000	91	1539	8000	4	2
6	31000	30	1614.5	4000	2	0.5

Tabla 12: Aquí A , es el área de las bandas, Γ , la anchura a media altura de las bandas, ω_0 , la posición central del pico, y los términos con δ , son los errores correspondientes. Los resultados a $P = 10^{-4}$ GPa, se han omitido dado que ya han sido analizados en la Tabla 7.

7.3 Medidas de resistividad

En este apartado se han especificado los valores medidos experimentalmente para cada una de las muestras estudiadas, al emplear este método.

7.3.1 Muestra de óxido de grafeno sobre sustrato de papel de celulosa, impurificada al 1 % de la masa de la disolución de GO inicial, con Na_2CO_3 y tratada térmicamente

V_{PO}^+ (mV)	V_{PO}^- (mV)	$ I $ (μA)	V_{PM}^+ (mV)	V_{PM}^- (mV)
54.4	-54.39	1	52.1	-52.15
108.8	-108.5	2	104.22	-104.08
163.05	-162.8	3	156.3	-156.2
217.3	-217.1	4	208.3	-208.2
271.5	-271.3	5	260.3	-260.2
325.7	-325.4	6	312.5	-312.4
379.9	-379.7	7	363.3	-364.4
433.8	-434.1	8	416.1	-416.2
488.9	-487.9	9	468.9	-467.9
541.7	-541.6	10	519.6	-519.5

Tabla 13: Medidas de la tensión observada en la muestra, en función de la corriente aplicada, para las dos configuraciones del *Método de Van der Pauw*. El valor absoluto es para ahorrar espacio, pero se entiende que la polaridad positiva (+) implica valores positivos de la tensión y un signo negativo (-), lo contrario.

V_{PO}^+ (mV)	V_{PO}^- (mV)	T (°C)	V_{PM}^+	V_{PM}^-
26.4	-26.8	60	24.5	-24.9
27.1	-27.6	55	25.4	-25.8
28.4	-28.7	50	26.7	-27.1
30.2	-30.5	45	28.1	-28.8
32.4	-32.8	40	29.4	-30.4
35.5	-36.4	35	33.41	-34.6
40.0	-42.2	30	37.1	-39.0
47.6	-54.6	25	43.5	-48.0
54.25	-70	22	49.3	-58.2
57.9	-66.7	21	52.6	-65.2
223	-209	-30	72.2	-72.5
235.5	-257	-35	90.5	-90.1
270	-290	-40	100.5	-100.4
285	-300	-45	108	-107
300	-310	-50	113.5	-113.3
309	-340	-55	123.2	-123
357	-420	-60	134	-133.8
398	-460	-65	146.1	-145.8
462	-500	-70	159.6	-159.4
478	-543	-75	176.2	-175.9
540	-550	-80	195.4	-195.1
594	-632	-85	212.6	-212.5
676	-694	-90	227.9	-228
770	-785	-95	227	-227.8

Tabla 14: Medidas de la tensión en función de la temperatura, al aplicar una corriente de $I = 1\mu A$, para las dos configuraciones del método. El superíndice se corresponde con la polaridad, positiva o negativa de la intensidad aplicada.

7.3.2 Muestra de óxido de grafeno, sin sustrato, sin impurificar y sin tratamiento térmico

V_{PO}^+ (mV)	V_{PO}^- (mV)	$ I (\mu A)$	V_{PM}^+ (mV)	V_{PM}^- (mV)
33	-32.7	0.1	31.6	-31.1
64.5	-64.7	0.2	63.2	-62
87.6	-88.8	0.3	92.7	-91.4
101.1	-103.4	0.4	120.7	-118.5
105.8	-108.6	0.5	148.3	-144.8
108.5	-111.6	0.6	174.1	-168.4
110.3	-113	0.7	197.2	-190.9
112	-114.7	0.8	215.2	-210.7
113	-115.4	0.9	226.2	-225.4
113.6	-116.3	1	233.1	-234.5

Tabla 15: Medidas de la tensión observada en la muestra, en función de la corriente aplicada, para las dos configuraciones del *Método de Van der Pauw*. El valor absoluto es para ahorrar espacio, pero se entiende que la polaridad positiva (+) implica valores positivos de la tensión y un signo negativo (-), lo contrario.

V_{PO}^+ (mV)	V_{PO}^- (mV)	T (°C)	V_{PM}^+	V_{PM}^-
26.4	-26.5	60	27.3	-26.9
28	-28	55	29.5	-29.4
30.5	-30.6	50	31.7	-31.8
33.7	-33.8	45	34.4	-34.3
36.9	-37.0	40	37.1	-37.1
41	-40.9	35	41.2	-40.8
45.4	-45.5	30	45.3	-45.2
50.9	-50.7	25	50.4	-50
54.8	-54.7	22	54.2	-53.7
56.3	-56.2	21	55.8	-55.4
64.5	-64.7	18.3	63.2	-62

Tabla 16: Medidas de la tensión en función de la temperatura, al aplicar una corriente de $I = 0.2\mu A$, para las dos configuraciones del método. El superíndice se corresponde con la polaridad, positiva o negativa de la intensidad aplicada.

7.3.3 Muestra de óxido de grafeno, sin sustrato, sin impurificar y con tratamiento térmico

V_{PO}^+ (mV)	V_{PO}^- (mV)	I (μA)	V_{PM}^+ (mV)	V_{PM}^- (mV)
7.96	-6.72	0.1	0.42	-3.68
15.65	-14.05	0.2	1.39	-6.95
23.18	-21.37	0.3	3.40	-8.79
30.71	-28.74	0.4	5.76	-10.485
38.20	-36.16	0.5	8.05	-12.37
45.64	-43.60	0.6	10.16	-14.40
53.1	-51.05	0.7	12.23	-16.40
60.56	-58.31	0.8	14.32	-18.39
68.16	-65.79	0.9	16.45	-20.34
75.50	-73.24	1	18.55	-22.35
149.75	-147.40	2	38.99	-42.74
224.07	-221.65	3	59.51	-63.04
298.40	-295.92	4	80.01	-83.52
372.70	-370.17	5	100.51	-103.90
447.14	-444.67	6	120.99	-124.32
521.44	-518.81	7	141.48	-144.82
595.78	-592.95	8	162.0	165.29
670.09	-667.25	9	182.5	185.7
744.43	-741.46	10	202.84	-206.22

Tabla 17: Medidas de la tensión observada en la muestra, en función de la corriente aplicada, para las dos configuraciones del *Método de Van der Pauw*. El valor absoluto es para ahorrar espacio, pero se entiende que la polaridad positiva (+) implica valores positivos de la tensión y un signo negativo (-), lo contrario.

V_{PO}^+ (mV)	V_{PO}^- (mV)	T (°C)	V_{PM}^+	V_{PM}^-
41.4	-55.7	70	8.1	-19.3
47.4	-52.6	65	9.7	-18.5
52.5	-49.6	60	10.97	-17.0
55.5	-49.68	55	12.3	-16.76
58.13	-50.05	50	12.94	-16.66
60.94	-51.32	45	13.57	-17.0
62.29	-53.56	40	13.77	-17.45
64.3	-55.76	35	14.84	-17.80
65.19	-59.80	30	15.71	-18.86
66.42	-65.03	25	16.86	-19.57
67.09	-66.24	24	17.28	-19.62
67.91	-67.48	23	17.54	-20.01
68.95	-69.36	22	17.85	-20.34
70.15	-71.69	21	18.18	20.53

Tabla 18: Medidas de la tensión en función de la temperatura, al aplicar una corriente de $I = 1\mu\text{A}$, para las dos configuraciones del método. El superíndice se corresponde con la polaridad, positiva o negativa de la intensidad aplicada.