



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**TESIS
SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CERIO/GRAFENO**

**Presentada por:
JAIME ANDRES GOMEZ DURAN**

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad

de Ingeniería Química como requisito parcial

para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

EN

INGENIERÍA QUÍMICA

Asesor: Dr. RICARDO RANGEL SEGURA

Morelia, Mich.

Febrero de 2017

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABLAS.....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS.....	x
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii
INTRODUCCIÓN	1
JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
HIPÓTESIS	4
OBJETIVOS	5
OBJETIVO GENERAL	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
1. MARCO TEÓRICO	6
1.1 DECORADOS, DEPÓSITOS SUPERFICIALES	6
1.2 CERIO (Ce).....	6
1.3 OXIDO DE CERIO (CeO ₂)	7
1.4 NANOMATERIALES DE CARBONO	8
1.5 GRAFENO	8
1.6 MÉTODOS DE SÍNTESIS.....	10
1.6.1 Rompimiento micromecánico o químico de grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG por sus siglas en inglés).....	10

1.6.2	Escisión química de grafito, Reducción de óxido de grafito (RGO por sus siglas en inglés)	10
1.6.3	Crecimiento epitaxial	11
1.6.4	Depósito químico en fase vapor (CVD)	11
1.6.5	Depósito químico en fase vapor a baja presión (LPCVD).....	12
1.6.6	Depósito físico en fase vapor (PVD).....	12
1.6.7	Erosión iónica (RF Sputtering).....	13
2.	METODOLOGÍA	15
2.1	TIPO DE INVESTIGACIÓN.....	15
2.2	EXPERIMENTACIÓN.....	15
2.2.1	Materiales	16
2.2.2	Preparación de la superficie de Cobre.....	17
2.2.3	Pruebas preliminares de oxidación de cobre	18
2.2.4	Depósito de película de grafeno mediante CVD a presión atmosférica y baja presión	18
2.2.5	Depósito de óxido de cerio (ceria) sobre la película de grafeno	20
2.3	CARACTERIZACIÓN	21
2.3.1	Espectroscopia Raman.....	21
2.3.2	Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS)	25
2.3.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	29

3. RESULTADOS	31
3.1 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE GRAFENO.....	31
3.1.1. Grafeno obtenido por medio de la técnica LPCVD	31
3.1.2. Grafeno obtenido mediante la técnica de CVD	42
3.2 PELÍCULAS DE GRAFENO DECORADAS CON CERIA.	47
3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	47
3.2.2 Espectroscopia de energía dispersa (EDS)	50
3.2.3 Espectroscopia Raman.....	52
3.2.4 Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X.....	55
3.3 DISCUSIÓN GENERAL	57
4. CONCLUSIONES	63
5. RECOMENDACIONES.....	65
6. BIBLIOGRAFÍA.....	66
7. ANEXOS.....	70
ANEXO 1.	70
ANEXO 2.	71
ANEXO 3.	74
ANEXO 4.	75
ANEXO 5.	76
ANEXO 6.	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 La estructura cristalina de CeO_2 , (a) celda unitaria como un arreglo de CCP de átomos de cerio las capas CCP son paralelas al plano [111] de la celda unitaria FCC (b) y (c) es la misma estructura redibujada como un arreglo de oxígenos en cubo primitivo.	7
Figura 2 Esquema de CVD.....	11
Figura 3. Esquema de la técnica de PVD.....	13
Figura 4 Esquema de la técnica de R.F. Sputtering	14
Figura 5 Estructura general de Experimentación	15
Figura 6 Diagrama del sistema de reacción (superior), Fotografía del equipo en funcionamiento (inferior).....	17
Figura 7 (Izq.) Foto del equipo de Sputtering en funcionamiento (Der.) Electrodo con magnetrón	17
Figura 8 Espectro Raman de grafeno sin defectos o nativo (superior) y con defectos (fondo. Las bandas principales son indicadas.....	22
Figura 9. Banda 2D como función del número de capas.....	23
Figura 10 Espectro Raman de ceria con longitud de onda 514 nm excitación. Con un recuadro de ampliación de una parte del espectro.....	24
Figura 11 Espectrómetro Raman Alpha 300RA	25
Figura 12 Espectro XPS de alta resolución de C1s del grafeno por CVD	27

Figura 13 Espectro XPS de ceria. a. sin tratamiento previo. b. después de una hora de exposición a rayos x. c. después de 30 minutos de sputtering con Argón.	28
Figura 14 Perkin-Elmer PHI 560/ESCA-SAM System	29
Figura 15 Microscopio Electrónico de Barrido SEM modelo JSM-5300 Noran	30
Figura 16 Micrografías del grafeno GV1	31
Figura 17 Micrografía del grafeno GV2	32
Figura 18 Micrografía del grafeno GV3	32
Figura 19 Micrografía del grafeno GV4	33
Figura 20. a. fotomicrografía de grafeno obtenido mediante CVD b. fotomicrografía de cobre después de tratamiento reductor a altas temperaturas con hidrógeno...	33
Figura 21 Porcentaje másico (superior) atómico (inferior) de las muestras de grafeno mediante LPCVD.....	34
Figura 22 Espectros Raman de grafeno obtenido mediante LPCVD	35
Figura 23 Deconvolución de la banda 2D de GV3 (izq.) y GV4 (Der.)	36
Figura 24 Fotomicrografía de la película GV3 obtenida en el espectrómetro ALPHA 300RA	37
Figura 25. Espectro raman en el centro del dominio (izq.) y en la frontera del dominio (Der.)	37
Figura 26 Esquema de análisis de espectros de XPS para GV1	39
Figura 27 Composición elemental atómica superficial	40
Figura 28 Composición del carbono según sus estados químicos.....	40

Figura 29 Composición del oxígeno según sus estados químicos	41
Figura 30 Porcentaje másico (superior) atómico (inferior) de las muestras de grafeno mediante CVD	42
Figura 31 Espectros Raman de grafeno obtenido mediante CVD.....	43
Figura 32. Deconvolución de la banda 2D de GA1 (izq.) y GA2 (Der.)	44
Figura 33 Deconvoluciones de las especies de carbono y oxígeno en una película de grafeno obtenida a través de la técnica de CVD	45
Figura 34 Composición atómica superficial de grafeno obtenido mediante CVD..	45
Figura 35 Composición del carbono según sus estados químicos.....	46
Figura 36 Composición del oxígeno según sus estados químicos	46
Figura 37 Micrografía de decorado superficial de grafeno mediante PVD	48
Figura 38 Micrografía de decorado superficial de grafeno obtenido mediante El por 30 min (GCeS1)	49
Figura 39 Micrografía de decorado superficial de grafeno obtenido mediante El por 60 min (GCeS2)	50
Figura 40 Porcentaje atómico de cerio en las muestras de grafeno decoradas con ceria	51
Figura 41 Porcentaje atómico de carbono en las muestras de grafeno decoradas con ceria	51
Figura 42 Porcentaje atómico de oxígeno en las muestras de grafeno decoradas con ceria.....	52

Figura 43 Espectro Raman de la película de grafeno decorada con ceria mediante PVD	52
Figura 44 Banda 2D de la muestra GCeP3	53
Figura 45. Espectro Raman de la película de grafeno decorada con ceria mediante Erosión iónica.....	54
Figura 46. deconvoluciones de la banda 2D de GCeS1 y GCeS2	55
Figura 47. Deconvoluciones de los espectros de XPS para cada especie.....	56
Figura 48 Esquema de proceso de depósitos de grafeno mediante CVD y LPCVD y ceria mediante PVD y erosión iónica.....	58
Figura 49 Esquema de los resultados del depósito de grafeno.....	61
Figura 50 Esquema de los resultados de ceria depositada sobre grafeno	61

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Condiciones preliminares para oxidación de cobre	18
Tabla 2 Condiciones usadas para la obtención de grafeno mediante LPCVD	18
Tabla 3 Condiciones usadas para la obtención de grafeno mediante CVD	19
Tabla 4 Condiciones de depósito de ceria por medio de la técnica PVD	20
Tabla 5 Condiciones de depósito por medio de R.F. Sputtering	20
Tabla 6 Relaciones de Intensidad y Densidad de defectos en el grafeno obtenido mediante LPCVD.....	35
Tabla 7. Relaciones de Intensidad y densidad de defectos en el centro y frontera de grano	37
Tabla 8 Relaciones de Intensidad y Densidad de defectos en el grafeno obtenido mediante LPCVD.....	43
Tabla 9. Relación de intensidades y densidad de defecto del grafeno con decorado de ceria (PVD).....	53
Tabla 10. Composición atómica de las especies químicas de carbono	56
Tabla 11. Composición atómica de las especies químicas de Cerio	56
Tabla 12. Composición atómica de las especies químicas de oxígeno.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS

CVD (Chemical vapor deposition): Depósito químico en fase vapor

FWHM (Full Width at Half Maximum): ancho o anchura a la altura media

HOPG (Highly ordered pyrolytic graphite): grafito pirolítico altamente ordenado

LPCVD (Low pressure chemical vapor deposition): Depósito químico en fase vapor a baja presión

PVD (Physical vapor deposition): Depósito físico en fase vapor

RGO (Reduced Graphene oxide): óxido de grafeno reducido.

SEM (Scattering Electronic Microscopy): Microscopía de barrido electrónico

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy): Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X

RESUMEN

SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CERIO/GRAFENO

Jaime Andrés Gómez Duran, Febrero de 2017

Dirigida por:
Dr. J Ricardo Rangel Segura

División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química

Los nuevos requerimientos industriales y tecnológicos han impulsado la mejora de los materiales usados convencionalmente, una de las propuestas son los depósitos superficiales o decorados buscando una mejor dispersión y aprovechamiento de las propiedades de ambos materiales. A través de la consecución del presente proyecto se sintetizaron películas de grafeno a partir de depósito químico en fase vapor a baja presión (LPCVD por sus siglas en inglés) y presión atmosférica (CVD por sus siglas en inglés) con depósitos de óxido de cerio superficiales mediante el proceso de depósito físico de vapor (PVD por sus siglas en inglés) y depósito por erosión iónica (R.F. Sputtering). Las películas resultantes fueron caracterizadas y analizadas mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopia raman, y espectroscopia de fotoelectrones por rayos x (XPS por sus siglas en inglés). Como resultado de este proyecto se establece que fue posible preparar películas de grafeno mediante un sistema experimental desarrollado para tal propósito. Se logró realizar el depósito de óxido de cerio sobre grafeno a través de las técnicas de PVD y R.F. Sputtering; siendo este último el método más efectivo para obtener mayores tasas de depósito y una mejor dispersión. Las películas así preparadas podrían ser empleadas en diversas aplicaciones tales como los sensores de gases o catalizadores.

Palabras claves: depósito, grafeno, ceria, películas delgadas, superficie

ABSTRACT

SYNTHESIS OF CERIA/GRAPHENE THIN FILMS

Jaime Andrés Gómez Duran. February 2017

Supervised by: Dr. J Ricardo Rangel Segura

Department: Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química

The new industrial and technologic requirements have driven the enhancement of conventional materials, one new proposal is the decoration of surface with the aim to achieve a better dispersion and using the physical properties of both material. Throughout achievement the present project graphene films were synthesized by means of chemical vapor deposition (CVD) and low pressure chemical deposition (LPCVD) which were decorated with ceria through physical vapor deposition (PVD) and R.F. Sputtering. The produced films were characterized and analyzed by SEM/EDS, Raman Spectroscopy and XPS. Results allow establish that was possible to synthesize thin films graphene to achieve ceria deposition on graphene surface; by means of PVD and R.F. Sputtering. The latter being the more effective method reaching higher deposition rates and dispersion. The synthesized films could be used in multiple industrial applications as gas sensors or catalyst surfaces.

Keywords: deposition, Graphene, ceria, thin films, surface

INTRODUCCIÓN

Las tendencias actuales demandan mejores propiedades físicas y químicas en los materiales usados en diferentes campos además de un uso mínimo de material, enfocando así la investigación a una nueva vertiente, que son los nanomateriales depositados en soportes específicos con propiedades interesantes, por tal razón se estudian la morfología, interacción y cambios estructurales superficiales de dichos sistemas [1-4].

Los métodos de obtención de películas de grafeno son sencillos y económicos con respecto a las propiedades que éste ofrece, uno de ellos, es la depositación química en fase vapor, que consiste en hacer fluir dentro de una cámara de vacío o atmosférica una fuente de carbono gaseoso sobre una superficie metálica de cobre o níquel, que actúa como catalizador para la formación de grafeno de alta calidad conocido como grafeno nativo [5].

Investigaciones recientes buscan mejoras en las propiedades ópticas mecánicas y electrónicas del grafeno y óxido promoviendo la depositación de algunos metales y sus óxidos sobre grafeno [6, 7], los cuales se han llevado a cabo a través de métodos modificados de Hummers, el cual da un grafeno conocido como óxido de grafeno reducido (RGO, por sus siglas en inglés) donde se mejoraron las capacidad para donar electrones en celdas solares, propiedades catalíticas oxidativas y sensoras [6, 8, 9], sin embargo no se aprovechan las virtudes completas del grafeno [9, 10].

Por otra parte, no se han explorado con profundidad otras opciones como la depositación de óxidos metálicos sobre el grafeno nativo, mediante métodos que

permiten un control más fino de los tamaños de películas depositados como recubrimientos en aplicaciones electrónicas de alto impacto.

En el presente trabajo se estudió el uso de las técnicas de depósito físico en fase vapor y R.F. sputtering con el fin de evaluar la depositación de óxido de cerio sobre películas de grafeno nativo obtenidas mediante depósito químico en fase vapor.

JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

La actual tendencia en síntesis de películas delgadas con mejores propiedades ópticas y electrónicas para su aplicación en circuitos, procesadores, sensores, y demás aplicaciones tecnológicas ha impulsado la investigación de depósitos superficiales de óxidos metálicos o especies activas sobre soportes de interés y su estudio [1, 11] .

La obtención de depósitos superficiales de óxido de cerio y grafeno se ha hecho a partir de métodos químicos basados en modificaciones al propuesto por Hummers, el cual permite obtener óxido de grafeno reducido (RGO) con una alta cantidad de defectos y poco control del número de capas [12, 13]. Además, las modificaciones químicas en el Método de Hummers, para la adición de compuestos disminuyen considerablemente las propiedades electrónicas como la movilidad electrónica grafeno, reflejado en un aumento de la densidad de defectos del grafeno [14-16] sin explorarse la deposición sobre grafeno nativo y otras técnicas de deposición superficial que logren una buena dispersión del material.

Por lo tanto, se propuso depositar el óxido de cerio sobre una película delgada de grafeno a través de las técnicas de PVD y de erosión iónica para evaluar el tipo de depósito y sus características estructurales y morfológicas.

HIPÓTESIS

Será posible producir películas delgadas de grafeno y decorar las mismas, con óxido de cerio mediante las técnicas de depósito físico en fase vapor (PVD) ó depósito por erosión iónica (R.F. sputtering) logrando una buena dispersión sin afectar la calidad del grafeno expresada en la densidad de defectos y concentración de óxido de grafeno.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- ❖ Diseñar y fabricar películas delgadas de grafeno mediante depósito química en fase vapor (LPCVD y CVD) con posterior decorado superficial de óxido de cerio; a través del depósito físico en fase vapor (PVD) o el depósito por erosión iónica (RF Sputtering) para evaluar cambios fisicoquímicos estructurales superficiales.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Diseñar un sistema para producir películas de grafeno a través del método de depósito químico en fase vapor a baja presión (LPCVD) y presión atmosférica (CVD).
- ❖ Determinar las características estructurales y fisicoquímicas superficiales de las películas producidas y relacionar estas, con las variables independientes elegidas para el estudio.
- ❖ Establecer cuál de las técnicas elegidas para el depósito de óxido de cerio permite lograr una adecuada dispersión sobre el grafeno y valorar el cambio de la calidad del grafeno comparando las técnicas de depósito físico en fase vapor (PVD) y depósito por erosión iónica.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 DECORADOS, DEPÓSITOS SUPERFICIALES

Los compositos son estructuras resultantes de la mezcla heterogénea de 2 o más compuestos bases, con propiedades mejores que son usadas para diversas aplicaciones. Las más conocidas como el concreto, plásticos reforzados con fibras y materiales cerámicos heterogéneo [17].

Las tendencias actuales requieren materiales con mejores propiedades que conlleve el uso mínimo de material y su aprovechamiento máximo, por lo que se ha originado el estudio de depósitos superficiales, conocidos como decorados, los cuales cumplen con requerimientos impuestos en ciertos procesos y presentan mejoras en ciertas propiedades físicas en comparación con los materiales originales [8, 9, 18].

1.2 CERIO (Ce)

Este elemento de tierras raras hace parte del grupo de los lantánidos ligeros en la tabla periódica, su fuente más común en la naturaleza son los minerales de Bastnasita, Monazita y Loparita. Es un metal con un punto de fusión de 1071 K y un punto de ebullición de 3699 K, con una entalpia de fusión de 5.46 KJ/mol y de ebullición de 414 KJ/mol, se caracteriza químicamente por tener dos estados de valencia estables Ce (IV) y Ce (III), la cual es usada en su proceso de recuperación como oxalato, carbonato o hidróxido y luego calcinado para obtener óxido de cerio [19].

Debido a sus propiedades es usado como material base en catálisis, vidrios, cerámicos y metalúrgica, pero el mayor auge se ha dado en el control y remoción de contaminantes en las emisiones de vehículos que usan combustibles fósiles, especialmente de los derivados sulfurados [19].

1.3 OXIDO DE CERIO (CeO_2)

El dióxido de cerio conocido comúnmente como ceria, cristaliza en la estructura tipo fluorita, es decir una celda unitaria centrada en la cara (FCC) con grupo de espacio $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, ($a=0.541134$ (12) nm), JCPDS 34-394), en dicha estructura, el cerio (catión) está rodeado de 8 átomos de oxígeno (anión) y cada oxígeno está rodeado de cuatro átomos de cerio como muestra la Figura 1 tomada y editada de (Trovarrelli) [20].

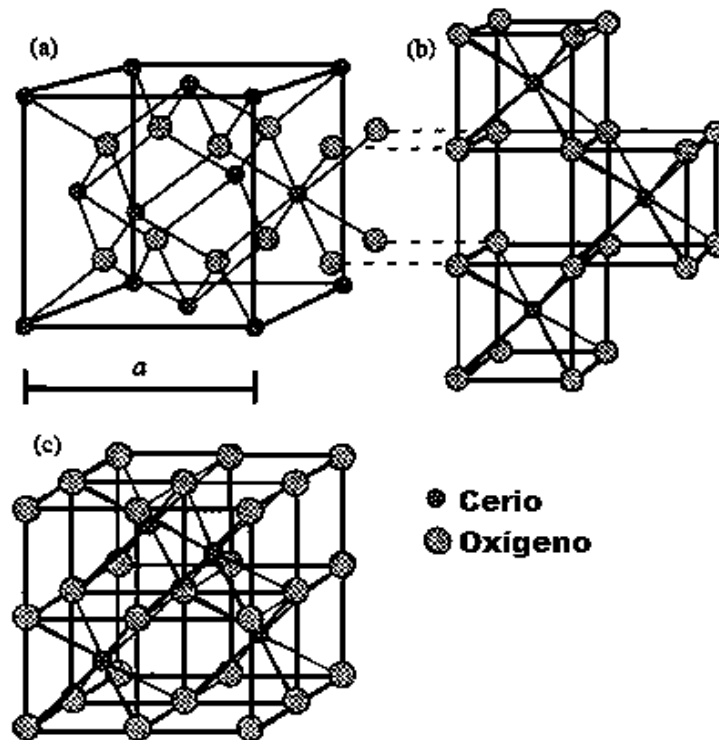


Figura 1 La estructura cristalina de CeO_2 , (a) celda unitaria como un arreglo de CCP de átomos de cerio las capas CCP son paralelas al plano [111] de la celda unitaria FCC (b) y (c) es la misma estructura redibujada como un arreglo de oxígenos en cubo primitivo.

El óxido de cerio es usado como un aislante, aunque actualmente se emplea como catalizador para la oxidación de gases residuales, material fluorescente y sensor de gases [19, 21-23] esto debido a su capacidad para oxidación a bajas temperaturas. Una de las razones a la cual se atribuye su funcionamiento en estos campos, es que al ser un metal de tierras raras, le permite cambiar de estado de oxidación con relativa facilidad [24, 25]

La ceria es reconocida como un material clave en los catalizadores de tres vías empleados en los automóviles, debido a que este puede tomar o liberar oxígeno de acuerdo al esquema general:



La cantidad liberada (izquierda a derecha) o almacenada (derecha a izquierda) es generalmente conocida como capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, por sus siglas en inglés) [25].

1.4 NANOMATERIALES DE CARBONO

Con la primera investigación reportada en 1985 por Kroto y col. [26] sobre la síntesis de fullerenos y la primera observación por medio de microscopía al hacer una cantidad relativamente grande (10 mL aproximadamente), haciendo el primer estudio de la microestructura helicoidal de nanotubos de carbono reportada por Iijima y col. [27] las investigaciones sobre los nanomateriales de carbono han ido en aumento considerable, dado las propiedades de estos materiales que ofrecen un gran área superficial específica, mecánicamente resistentes y prácticamente inertes químicamente a condiciones de temperaturas donde no se oxiden [28].

1.5 GRAFENO

En 2004 Novoselov describió una película monocristalina gráfitica obtenida en laboratorio, que tenía un espesor de unos pocos átomos pero estable; con cualidades inusuales, como una pequeña diferencia entre la banda de valencia y la banda de conducción (brecha energética), que mostraba una alta concentración de pares hueco electrón de aproximadamente 10^{13} por cm^2 y una alta movilidad ($\sim 10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [29].

El carbono tiene hibridación sp^2 , y conforma una red estructural en forma de panal (hexagonal). Se basa en el enlace sigma fuerte como columna y el enlace pi como

enlace para las interacciones en la superficie, lo cual permite una fácil conducción de los electrones π a través del plano basal, dado su estructura plana, atribuyendo a esto que su brecha energética (band gap) sea muy pequeña [10].

Pero su comportamiento eléctrico, magnético y térmico es anisotrópico, es mucho más pequeño (casi tres órdenes de magnitud) con respecto al eje que atraviesa a la película que el eje paralelo a la película, las propiedades electrónicas varían dependiendo del número de capas y la posición de apilamiento, las cuales pueden ser AA (átomo sobre átomo) o AB átomo sobre espacio vacío (centro del hexágono). Otras propiedades como la conductividad térmica y expansibilidad sufren igual [18, 30].

Considerando sus propiedades mecánicas, tiene un área superficial específica de aproximadamente $2630 \text{ m}^2/\text{g}$, para una capa aislada una rigidez elástica de tercer orden de 340 Nm^{-1} and -690 N m^{-1} , esfuerzo de deformación de 42 Nm^{-1} para un módulo de Young de 1.0 TPa , Y esfuerzo intrínseco de 130 GPa siendo uno de los materiales más fuertes conocidos [31]. Además de ser translúcida por ser una película ultradelgada, puede usarse para fotocatalisis, luminiscencia y aplicaciones tecnológicas como las pantallas táctiles [32, 33].

Las investigaciones, han ido también encaminadas en la impurificación del grafeno con metales. Para ello existen tres posibles sitios de interés donde un metal puede adsorberse sobre la superficie del grafeno, y es el hueco (centro del hexágono), en el puente (centro del enlace C-C) y encima del átomo de carbono[34]. Hu [35] simuló el comportamiento de 15 metales de transición para identificar los sitios que eran más estables para los metales con la capa d casi llena y la capa s llena. El mejor sitio fue el hueco, para metales de transición con la capa d llena, eran preferentemente los puentes o átomo de carbono, mientras que los metales con la capa d semillena eran fisisorbidos; sin importar, donde estuvieran colocados, mostrando las fuerzas de atracción más débiles de los casos analizados.

1.6 MÉTODOS DE SÍNTESIS

1.6.1 Rompimiento micromecánico o químico de grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG por sus siglas en inglés)

El primer paso consiste en obtener grafito sintético de gran área a partir de la descomposición térmica de hidrocarburos bajo presión, que es el HOPG, este es más fácil de exfoliar y las películas de grafeno obtenidas tienen un espesor de 1 μ m; el cual es mucho menor, que el obtenido por el grafito natural, u obtener películas de grafito Kish que es obtenido a partir de la cristalización del carbono contenido en el acero Molten el cual tiene propiedades intermedias entre grafito natural y HOPG, luego de obtener un grafito de calidad, se procede a la escisión micromecánica que solo consiste en tomar una cinta adhesiva (scotch tape), se adhiere y luego se quita produciendo laminas cada vez más delgadas hasta obtener el espesor de película deseado, las escamas ya arrancadas se pueden adherir con presión a láminas de sílice o silicio para producir dispositivos electrónicos, aunque este método ha sido mejorado con la adición de solventes, para solubilizar las nanopartículas de carbono es un método no escalable debido a que las capas individuales obtenidas son una pequeña porción de todas las capas delgadas [36, 37]

1.6.2 Escisión química de grafito, Reducción de óxido de grafito (RGO por sus siglas en inglés)

Este método se encuentra muy desarrollado por la capacidad de producción, que consiste en la oxidación del grafito, seguido de su exfoliación en hojas de óxido de grafeno conocido por sus siglas en inglés como GO y luego su reducción, aunque la estructura del óxido de grafeno aún está en estudio, la estructura propuesta más aceptada es la de Lerf y Klinowsky [38], en donde los carbonos muy oxigenados contiene grupos hidroxilo y epoxi en el plano basal, carbonilo y carboxilo en las fronteras además de grupos epoxi. El problema de esta técnica es que muchas de las propiedades únicas del grafeno nativo (sin defectos) se pierden por la

irreversibilidad del proceso de la oxidación que luego no se pueden restaurar completamente por la reducción térmica o electroquímica [36, 39]

1.6.3 Crecimiento epitaxial

Esta técnica consiste en hacer crecer una película de grafeno sobre cristal de carburo de silicio (SiC), en condiciones de ultravacío, evaporando silicio, dejando una fina capa de carbono (grafeno), formado por el exceso de carbono en la superficie, con esta técnica se consiguen películas de grafeno de alta calidad pero el crecimiento está determinado por el tamaño de la terraza del SiC, el cual es pequeño, limitando así el dominio del cristal [36]

1.6.4 Depósito químico en fase vapor (CVD)

Este método es aplicable para obtener nanopelículas de muchos materiales de metales, óxidos [40], el cual consiste en hacer pasar uno o varios precursores gaseosos, que queremos depositar, a una temperatura relativamente alta sobre una superficie donde reaccionan estos gases dando lugar al depósito de la película. Todo esto ocurre en una cámara (reactor tubular), usualmente sometida a vacío, tal como se muestra en la Figura 2 tomada y modificada de [41].



En el caso de grafeno la fuente de carbono es un hidrocarburo como el metano que se hace pasar dentro de una cámara a alta temperatura (900-1100 °C) sobre una superficie metálica de cobre o níquel el cual actúa como catalizador [5]

Aunque también puede ser usado níquel como catalizador, el cual presenta temperaturas ligeramente menores de operación; sin embargo se ha encontrado que la mejor superficie es la de cobre en una superficie cristalográfica orientada (111) [42].

La superficie metálica antes es calentada a una temperatura aproximada a la de operación en una atmosfera de Ar/H₂ para limpiar y activar la superficie por reducción en el proceso conocido como recocido [5, 36].

La gran ventaja de este método no grafitico es que ha permitido obtener los mayores cristalinidades, con 1 cm ancho de agregado cristalino y películas de hasta 75 cm de largo [42]

Es importante tener en cuenta que el tamaño del agregado cristalino es muy importante, por lo que se buscan cristales de mayor tamaño para aprovechar las propiedades teóricas del grafeno, además de evitar el sobrecapaje, pues más de 10 capas de grafeno darán al material obtenido las propiedades del grafito, perdiendo las propiedades del grafeno desperdiciándose el proceso [37]

1.6.5 Depósito químico en fase vapor a baja presión (LPCVD)

Esta técnica es una variante de la CVD, en la cual se hace un vacío en el reactor o cámara de depositación para conseguir atmosferas más limpias o evitar el uso excesivo de gases inertes como el argón o nitrógeno

1.6.6 Depósito físico en fase vapor (PVD)

El depósito físico en fase vapor, a diferencia de la química, consiste en hacer pasar en forma gaseosa la especie química deseada para depositarse, usualmente se usa una zona de precalentamiento (horno) en la que la sustancia de interés o un precursor se evapora y es arrastrado por un gas hasta la cámara de depósito donde se encuentra el sustrato de interés como muestra la Figura 3 tomada y modificada de [43]



Figura 3. Esquema de la técnica de PVD

1.6.7 Erosión Iónica (RF Sputtering)

El R.F. Sputtering de diodo fue presentado en 1962 por Anderson y col, como una alternativa al D.C. Sputtering, para poder hacer depósitos de óxidos metálicos que son aislantes eléctricos. Se basa en la aplicación de un potencial eléctrico alterno de altos voltajes (centenas y miles de volts) a un electrodo con una configuración como la mostrada en la Figura 4, en la que la pastilla fuente denominada “target” es colocada en el electrodo fuente, por la fuerza de gravedad debe estar situada abajo y el sustrato en el electrodo “tierra”, la diferencia de potencial al ser tan grande puede fluir a través de la pastilla fuente y convertir en plasma al gas presente en la cámara al ionizarlo, el cual ataca a la pastilla fuente, erosionándola y cargando negativamente las partículas erosionadas, éstas por el campo eléctrico son dirigidas hacia el sustrato.

Las variables de mayor importancia son el tiempo de depósito que debe ser lo suficientemente grande para que exista un depósito, la distancia de los electrodos debe ser mínima, sin embargo, debe existir una distancia tal que el plasma no desgaste por erosión al sustrato eliminando la capa depositada y finalmente la presión, la cual debe estar en el orden de 10^{-5} Torr para tener un plasma más homogéneo y evitar la termalización o redepositación al chocar las partículas de la pastilla (target) con las del gas.

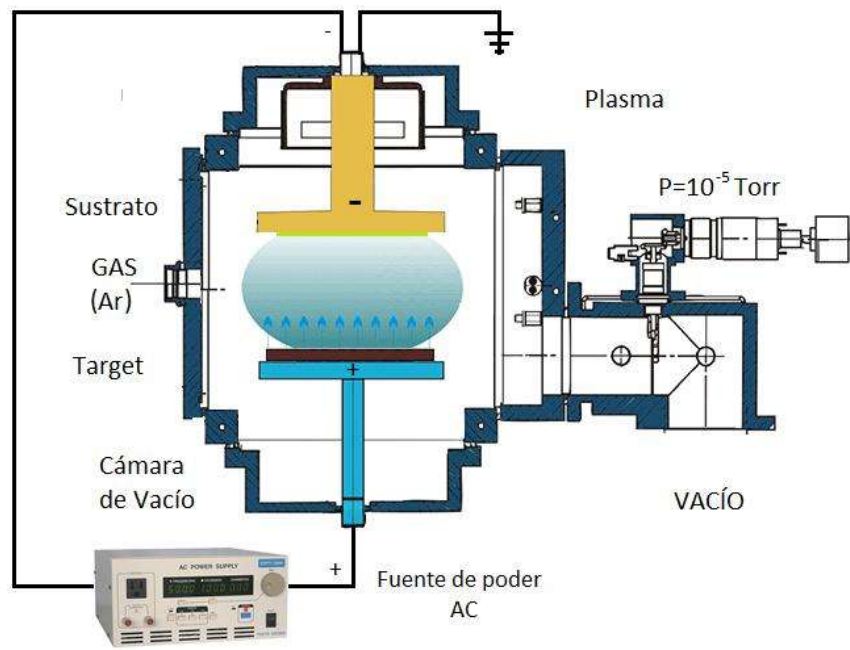


Figura 4 Esquema de la técnica de R.F. Sputtering

2. METODOLOGÍA

2.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN

El presente estudio del diseño de películas de óxido de cerio/grafeno se realizó mediante una investigación cuantitativa de tipo experimental.

2.2 EXPERIMENTACIÓN

La estructura general de la investigación, consistió en la síntesis de películas de grafeno a través de las técnicas de CVD y LPCVD, la posterior deposición de ceria por medio de las técnicas de PVD y erosión iónica (R.F. sputtering). Se procedió posteriormente a caracterizar las películas resultantes mediante las diferentes técnicas de análisis tal como lo esquematiza la Figura 5

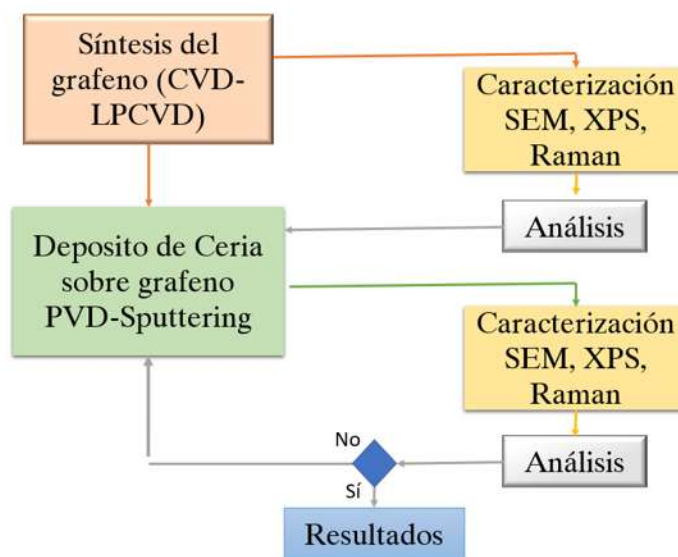


Figura 5 Estructura general de Experimentación

Se realizó la caracterización de los materiales obtenidos para poder comparar y evaluar como son afectadas las propiedades morfológicas y estructurales del grafeno por la depositación con ceria.

2.2.1 Materiales

Se usaron como sustratos lámina de cobre comercial de 99.9% de pureza. Los gases fueron metano como gas fuente de carbono de 99.99% de pureza grado analítico suministrado por Praxair®, hidrógeno de pureza 99.99%, argón de 99.9% de pureza grado industrial como gas inerte y arrastre, suministrados por INFRA®. Como precursor, se utilizó nitrato de cerio hexahidratado de 99.9% pureza suministrado por Sigma-Aldrich.

El proceso de limpieza fue llevado a cabo con agua destilada, cloruro férrico (III) suministrado por Sigma-Aldrich, ácido clorhídrico 37%, acetona 99.6%, 2-propanol 99.8% provisto por J.L. Baker

Para los depósitos en fase vapor se usó un reactor tubular de alúmina de alta densidad de 1 pulgada de diámetro y 60 cm de longitud calentado con un horno Lindberg-blue conectado a diversas líneas de gases y a un sistema de vacío como muestra la Figura 6 disponible en el laboratorio de ambiental de posgrado de FIQ de la UMSNH. Para el depósito mediante erosión iónica asistida por magnetrón (R.F. Sputtering) se realizó en el equipo de Sputtering conectado a una línea de argón disponible en el laboratorio de películas delgadas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, como lo muestra la Figura 7

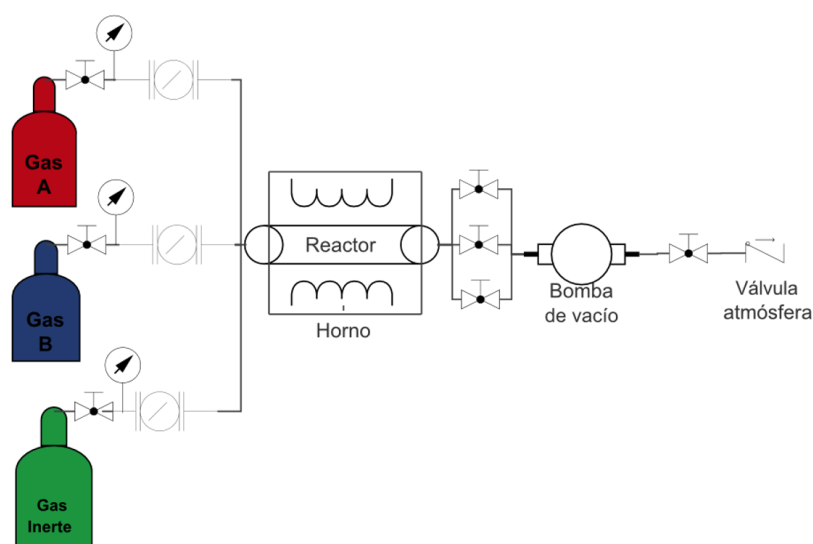




Figura 6 Diagrama del sistema de reacción (superior), Fotografía del equipo en funcionamiento (inferior)

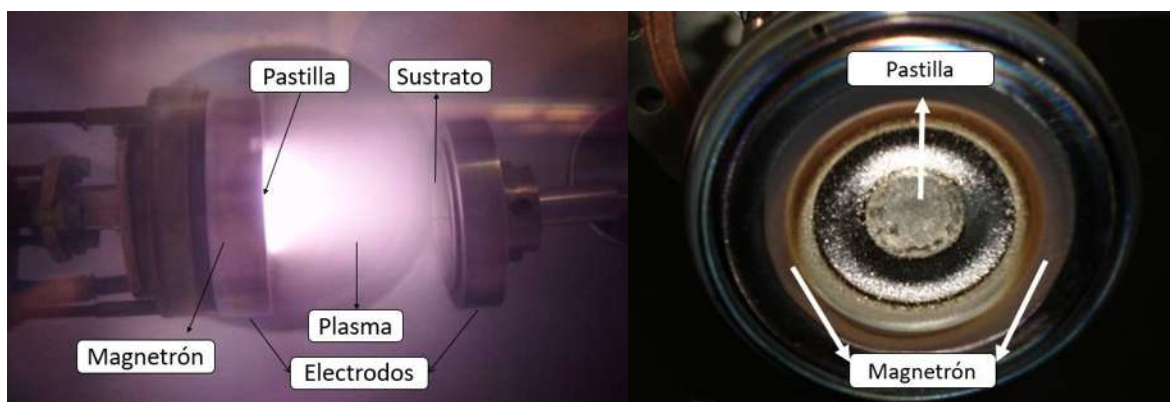


Figura 7 (Izq.) Foto del equipo de Sputtering en funcionamiento (Der.) Electrodo con magnetron

2.2.2 Preparación de la superficie de Cobre

Se cortaron láminas de cobre de 4x3.5cm, los cuales fueron lavados según el método propuesto por Vlassiouk y col. [5] que consiste en baños sucesivos de la lámina de cobre en acetona, alcohol isopropílico y una solución de cloruro férrico/HCl, esto con el fin de eliminar la mayor cantidad de óxidos, grasas y demás contaminantes en la superficie, además de que permite generar defectos superficiales para la adsorción y nucleación del grafeno sobre la superficie del cobre.

2.2.3 Pruebas preliminares de oxidación de cobre

Se exploraron las condiciones de operación de la Tabla 1, para evaluar la oxidación del cobre en el reactor en el cual se llevaron a cabo los depósitos para así evitar la inactivación de la superficie catalítica por oxidación.

Tabla 1 Condiciones preliminares para oxidación de cobre

<i>Variable</i>	<i>F. Argón</i>	<i>T</i>
<i>Valor</i>		
-	250	1000°C
+	500	1030°C

2.2.4 Depósito de película de grafeno mediante CVD a presión atmosférica y baja presión

2.2.4.1 Depósito de grafeno mediante LPCVD sobre cobre

Se utilizó la lámina de cobre ya tratada como sustrato catalítico, la cual se introdujo a la cámara (reactor) de CVD a una presión de 7.5 inHg y se calentó hasta una temperatura de 1030°C con rampa de calentamiento de 40°C/min bajo una atmosfera de hidrógeno y Argón igual a la de CVD, los valores de las condiciones usadas se presentan en la Tabla 2

Tabla 2 Condiciones usadas para la obtención de grafeno mediante LPCVD

	F. Hidrógeno (sccm)	F Metano (sccm)
GV1	60	12.5
GV2	40	20
GV3	40	12.5
GV4	80	20
GV5	12.5	12.5
GV6	10	20
GV7	10	40

La cual se recoció por 1 hora con un flujo de hidrógeno de 40 sccm para reducir y activar la superficie del cobre, luego se abrió la válvula de metano y fue depositado en las condiciones presentadas en la Tabla 2 a baja presión, para evaluar cuales fueron las mejores condiciones de crecimiento en esos intervalos. Finalmente para

la condición de enfriamiento se dejó enfriar lentamente con una tasa de enfriamiento de aproximadamente 11°C/min sin cambio en el flujo de metano e hidrógeno hasta llegar a 500°C cuando se cortó el flujo de CH₄ y se mantendrá el flujo de hidrógeno/argón hasta una temperatura de 150°C [44].

Adicional a esto se repitieron los depósitos con mayores tiempos de depósito para evaluar su incidencia en la calidad del grafeno.

2.2.4.2 Depósito de grafeno mediante CVD sobre cobre

Se utilizó la lámina de cobre ya tratada como sustrato catalítico, la cual se introdujo a la cámara (reactor) de CVD a presión atmosférica y se calentó hasta una temperatura de 1030°C con rampa de calentamiento de 40°C/min bajo una atmosfera de hidrógeno y Argón, para encontrar las condiciones de crecimiento de grafeno con mejor calidad expresada en la espectroscopia raman y SEM.

Las condiciones usadas se presentan en la Tabla 3

Tabla 3 Condiciones usadas para la obtención de grafeno mediante CVD

	F. Hidrógeno	F Metano	Temperatura depósito	Tiempo depósito
GA1	40 sccm	10 sccm	1030°C	10 min
GA2	40 sccm	20 sccm		30 min

La atmosfera de hidrógeno y argón fue de 4:25, bajo la cual se recoció la placa de cobre por 1 hora con un flujo de hidrógeno de 40 sccm, para reducir y activar la superficie del cobre, luego se hizo fluir una mezcla de metano e hidrógeno en atmosfera de argón (flujo constante de 500 sccm) con los tiempos de depósito de presentados para evaluar cuales fueron las mejores condiciones de crecimiento en estos intervalos. Finalmente para la condición de enfriamiento, se dejó enfriar lentamente con una tasa de enfriamiento de aproximadamente 11°C/min sin cambio en el flujo de hidrógeno/argón hasta una temperatura de 150°C [44].

2.2.5 Depósito de óxido de cerio (ceria) sobre la película de grafeno

2.3.4.1 Depósito por medio de depositación física en fase vapor (PVD)

Se depositó ceria sobre la película de grafeno obtenida, para ello, se utilizó la técnica de depositación física en fase vapor, se colocaron 0.5 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en el horno a una distancia de 2 cm de las películas de grafeno de 1cm^2 previamente obtenidas, usándose las condiciones presentadas en la Tabla 4. El nitrato de cerio, por su temperatura de descomposición menor a 200 se convierte en óxido de cerio [45].

Tabla 4 Condiciones de depósito de ceria por medio de la técnica PVD

	<i>Flujo de argón (sccm)</i>	<i>Tiempo de depósito (h)</i>
GCeP1	100	4
GCeP2	200	4
GCeP3	100	5
GCeP4	200	5

2.3.4.2 Depósito a través de RF Sputtering

Se depositó el óxido de cerio sobre una película de grafeno comercial suministrada por graphenea mediante la técnica de erosión iónica, usando una fuente de R.F. (radio frecuencia) 50 Watts acoplado a un sistema de magnetrón. Las condiciones usadas se resumen en la Tabla 5

Tabla 5 Condiciones de depósito por medio de R.F. Sputtering

Variables		Condiciones			
		T Sustrato	400°C	400°C	
		T depósito	30min	60min	
Variable	Potencia (Watts)	Distancia (cm)	Presión de vacío (Torr)	Presión de trabajo (Torr)	F Argón sccm
Condición	50	7.5	3.5×10^{-5}	3.5×10^{-3}	20

2.3 CARACTERIZACIÓN

2.3.1 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica analítica usada comúnmente para determinar composición y estructura química sin tratamiento previo de la muestra. Se basa en el principio de la dispersión de un haz de luz infrarroja (fotones) incidente que han interactuado con los electrones de las moléculas en la superficie de la muestra a analizar. Existen dos tipos de dispersión, la elástica conocida como Rayleigh, que son los fotones reflejados con cambios de energía nulo o despreciables y con el mismo ángulo de incidencia, y la dispersión inelástica denominada Raman, debida a que una proporción del haz al momento de chocar con la superficie, interactúan con los electrones de las moléculas incididas por el haz, las cuales, al no tener la energía suficiente para excitar la molécula, provocan un cambio vibracional de la molécula y un cambio energético en el fotón, siendo negativo (efecto Raman Stokes) cuando el haz dispersado pierde energía y positivo (efecto Raman anti-Stokes) cuando la gana debido a que la molécula probablemente ya estaba excitada. Debido a que la dispersión Raman Stokes es más intensa que la Raman anti-Stokes a temperatura ambiente [46].

Para el grafeno, existen 3 principales bandas (regiones) que nos permitirán analizar las características del grafeno, las bandas son:

La banda G o G-Band en aproximadamente 1582 cm^{-1} representa la configuración (estado) sp^2 , pero al ser resonante se puede obtener una banda más intensa de lo que se espera, la posición de esta banda no depende de la fuente de radiación, pero si del método de síntesis y del número de capas. En 1350 cm^{-1} con una longitud de onda de excitación de 514.3 nm (luz verde) aparece la banda D, la cual muestra los defectos ocasionados en la configuración sp^2 , el resultado de esta banda son la suma de todos los defectos, en el caso del grafeno, entre más intensa sea la banda quiere decir que hay más defectos. Por último, la banda 2D (D' o GD o G') en 2665 cm^{-1} con una longitud de onda excitación igual, es el resultado de dos fotones

resultantes del proceso vibracional de la red, dependiente del número de capas, la relación de alturas de las bandas G/2D debe ser mayor a 1 y que la banda D nos permite conocer la calidad del grafeno según estudios previos, como muestra la Figura 8 tomada y editada de [47]

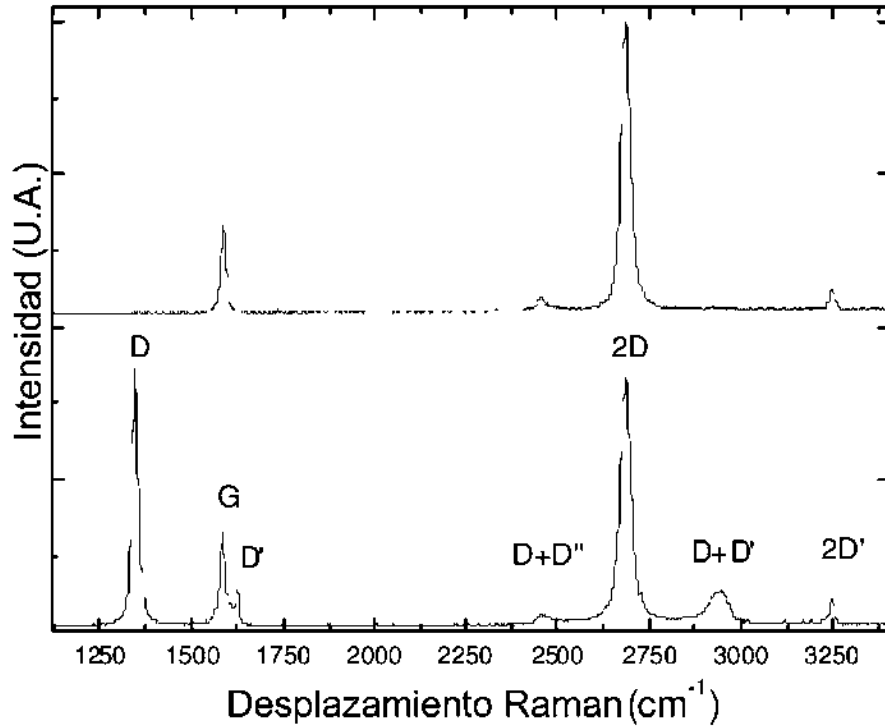


Figura 8 Espectro Raman de grafeno sin defectos o nativo (superior) y con defectos (fondo. Las bandas principales son indicadas

Los defectos son estudiados a partir de dos regímenes principales, el primero es el que considera la estructura gráfrica cristalina (menor densidad de defectos) y el segundo es la región de carbón amorfo con baja hibridación sp^3 (mayor densidad de defectos). El régimen es establecido por el valor L_D según la Ec. 1, cuando es mayor a 10 pertenece al primer régimen mientras que si es menor pertenece al segundo, por lo cual propusieron dos relaciones para calcular la densidad de número de defectos, que son la Ec. 3 para el primer régimen y Ec. 4 para el segundo.[47]

$$L_D^2 = \frac{4.3 \times 10^3}{E_L^4 (eV^4)} \left(\frac{I(G)}{I(D)} \right) \quad \text{Ec. 2}$$

$$n_D^2(cm^2) = (7.3) * 10^9 E_L^4(eV^4) \frac{I(D)}{I(G)} \quad \text{Ec. 3}$$

$$n_D^2(cm^2) = (5.9) * 10^4 E_L^{-4}(eV^4) \frac{I(G)}{I(D)} \quad \text{Ec. 4}$$

El valor de E_L para una longitud de onda de 514.3 nm (verde) es de 2.41eV y para 633 nm (rojo) es de 1.96. y los valores $I(G)$ e $I(D)$ son las intensidades respectivas de las bandas G y D.

Para la determinación del número de capas de grafeno debemos usar la relación de alturas o intensidades de las bandas $I(G)/I(2D)$ que debe ser mayor al menos a 0.5, además de la forma del banda 2D como muestra la Figura 9 tomada de Ferrari y Basko [47]

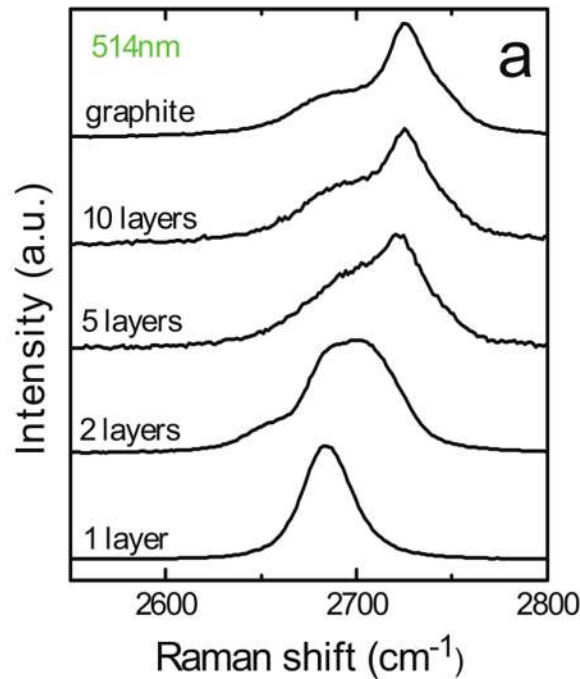


Figura 9. Banda 2D como función del número de capas

Para la ceria tenemos una banda dominante en 464 cm^{-1} debido a la vibración de la red cubica tipo fluorita, otras bandas de mucho menor intensidad aparecen en 592

1179 debido a las vibraciones O/H por el agua adsorbida del ambiente, pero cuando el óxido de cerio. Aparecen bandas en 2884 cm^{-1} y 3694 cm^{-1} definidos cuando la muestra se somete a un tratamiento térmico en atmosfera inerte y cuando es oxidativo aparecen otras bandas en 832 cm^{-1} y 3664 cm^{-1} [48]; Un espectro de ceria sin tratamiento es como se muestra en la Figura 10 tomada y editada de [48]

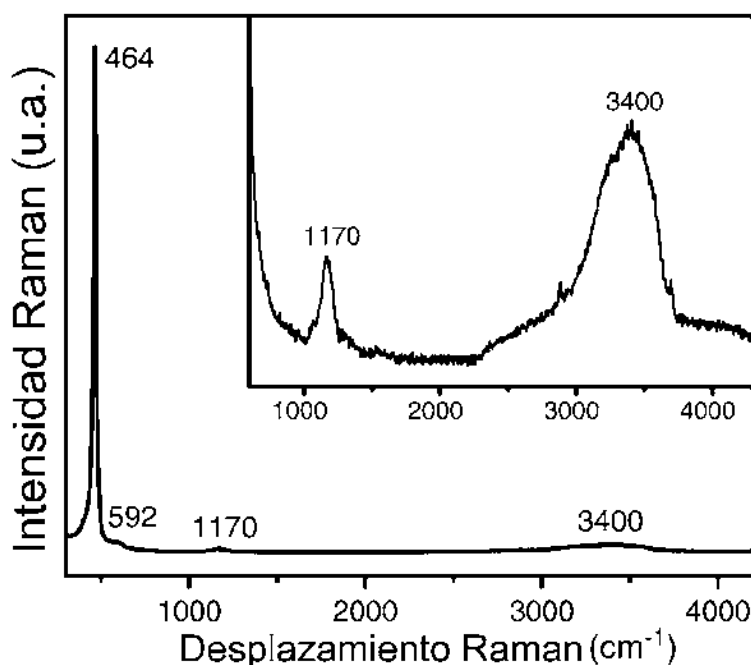


Figura 10 Espectro Raman de ceria con longitud de onda 514 nm excitación. Con un recuadro de ampliación de una parte del espectro.

Se utilizó un sistema combinado de Raman Confocal acoplado a un Microscopio de Fuerza Atómica WITEC (ALPHA 300RA) con una resolución espectral del sistema Raman de $1,4\text{ cm}^{-1}$ con $\lambda=532\text{ nm}$ con una rejilla de 1800 ln/mm disponible en el CINVESTAV en Mérida mostrado en la Figura 11



Figura 11 Espectrómetro Raman Alpha 300RA

2.3.2 Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS)

Esta técnica nos permite cuantificar la composición elemental y los respectivos estados de oxidación de los elementos. Se basa en el efecto fotoeléctrico, originado al exponer una muestra sólida a un haz fotónico de alta energía en ultravacío, estos fotones tienen la energía necesaria para excitar un electrón cercano al núcleo y expulsarlo de la superficie, este electrón expulsado es conocido como fotoelectrón, y su energía es característica del elemento, regido por una sencilla formula

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi \quad \text{Ec. 5}$$

Que nos dice, que la energía del fotoelectrón es igual a la energía de la fuente de radiación $h\nu$ menos la energía de enlace E_B referente a la energía que necesita el electrón para llegar al nivel de Fermi y la función trabajo ϕ en donde se condensa

la energía necesaria para atravesar el vacío y llegar al sensor (esta función es instrumental).

Por otra parte, existe la posibilidad de que se produzcan electrones excitados conocido como electrones Auger y sus respuestas son superpuestas en un background suave en el espectro o picos pequeños conocidos como satélites.

Las fuentes de fotones más usadas son las de Al y $K\alpha$ de Mg. A pesar de ser una técnica muy robusta, sólo da información superficial, pues la profundidad a la que llega el haz es de 2 a 10 nm, siendo generalmente 5 nm

Para el carbono en estado sp^2 (grafeno) es $\sim 284.5\text{eV}$ y para sp^3 es 284.8 eV lo que nos permite evaluar por medio de la naturaleza de la energía del enlace si es grafeno u otra estructura de carbono. La forma de los picos nos ayudará a ver las funcionalizaciones y concentración de especies de carbono en nuestra muestra [49]. Como muestra la Figura 12, tomada y editada de Liu y col. [50], vemos los diferentes sub-picos por deconvolución del carbono en estado de hibridación sp^2 y los resultantes por la funcionalización (enlace) con oxígeno y nitrógeno. Aunque no es posible dar la concentración exacta o relación de enlaces sp^3 y sp^2 nos puede ayudar a distinguir estos estados de una manera semi-cuantitativa, la cual se debe complementar con los análisis de espectroscopia Raman.

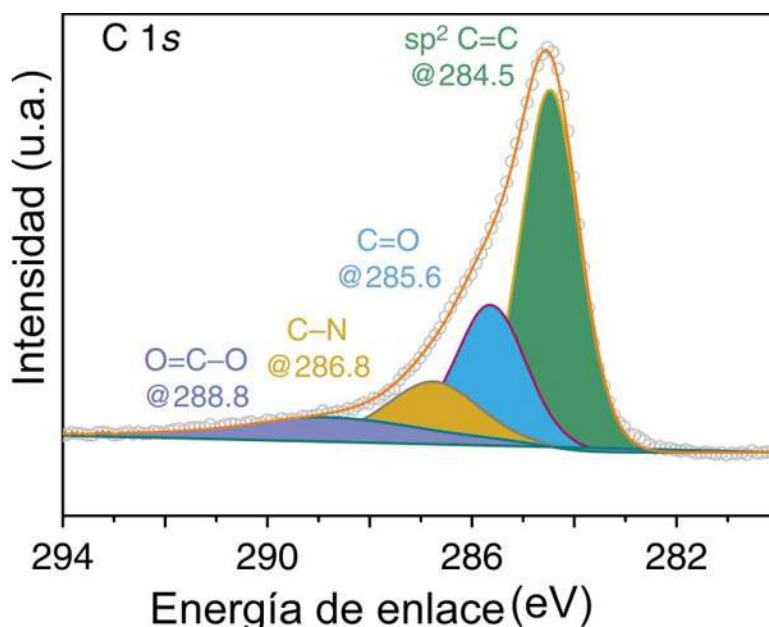


Figura 12 Espectro XPS de alta resolución de C1s del grafeno por CVD

En el caso de cerio, la excitación del nivel 3d, el cual da un espectro multipicos complejos, y nos permite evaluar en qué fase (estado de oxidación) se encuentra el cerio [20], la Figura 13, tomada y editada de José Conesa y col. [51] nos muestra un ejemplo de un análisis hecho a partir de la técnica de XPS para ceria sin tratamiento, expuesto a rayos x por una hora y con media hora de sputtering con argón, aparecen dos series u y v , resultantes del desdoblamiento spin-orbital $d_{3/2}$ y $d_{5/2}$ conocidos, la serie v son tres picos atribuidos a $Ce3d^{9/4}f^2O2p^4$ (v), $Ce3d^{9/4}f^1O2p^5$ (v'') y $Ce3d^{9/4}f^0O2p^6$ (v''') en un estado Ce^{+4} , además de los picos u , u'' y u''' respectivos del desdoblamiento. El pico u''' es relacionado sólo con el Ce^{+4} Finalmente aparecen 4 picos relacionados a la reducción de Ce^{+4} al estado de oxidación Ce^{+3} $Ce3d^{9/4}f^1O2p^6$ (v' , u') en 885.3 eV y 903.7 eV, además de $Ce3d^{9/4}f^2O2p^5$ (v_0 , u_0) en 880.5 eV and 899.5 eV respectivamente. Para este análisis se usará a una presión base de 2×10^{-9} Pa usando rayos x de $AlK\alpha$ (1486.6 eV) como fuente de excitación.

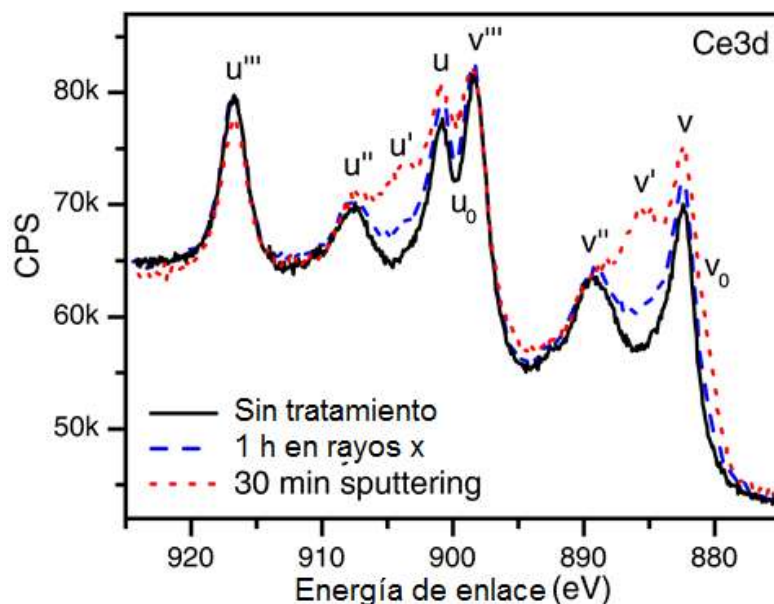


Figura 13 Espectro XPS de ceria. a. sin tratamiento previo. b. después de una hora de exposición a rayos x. c. después de 30 minutos de sputtering con Argón.

Las mediciones de la composición superficial y los estados químicos a través de la técnica XPS fueron realizadas en un Perkin-Elmer PHI 560/ESCA-SAM system, equipado con un analizador cilíndrico especular de doble paso con una presión base de 1×10^{-9} Torr. Para los análisis XPS, se excitó con una fuente de excitación de rayos x de Al K α con una energía de 1486.6 eV. El espectrómetro fue calibrado usando como referencia las líneas Cu 2p $_{3/2}$ (932.4 eV) and Cu 3p $_{3/2}$ (74.9 eV). La calibración de energía de enlace se basó en C 1s q 284.6 eV.



Figura 14 Perkin-Elmer PHI 560/ESCA-SAM System

2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite producir imágenes de la morfología superficial (3 dimensiones) del sistema analizado, mediante la reflexión de un haz de electrones, en vez de un haz de luz, basándose en el trabajo de Manfred Von Ardenne

Por otra parte, esta técnica viene acoplada con un sistema de espectroscopia de energía dispersa de rayos x (EDS por sus siglas en ingles), que nos permite realizar un análisis elemental de la muestra a partir de la dispersión de rayos x característica de cada elemento nos permite comparar y cuantificar la concentración elemental presente en la muestra, en una proporción mayor al 1%, pues es su límite de sensibilidad en el área estudiada.

Las imágenes microscópicas serán obtenidas en un SEM JSM-6400 JEOL Noran Instrument, a 20 kV y 10^{-6} Torr como el de la para evaluar la morfología superficial

de la película de grafeno sola, con el depósito de ceria además de realizar un análisis elemental (EDS)



Figura 15 Microscopio Electrónico de Barrido SEM modelo JSM-5300 Noran

3. RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE GRAFENO

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos mediante las técnicas usadas para caracterizar las películas sintetizadas. En una primera parte, se muestran los resultados correspondientes a la preparación de películas de grafeno obtenidas mediante las técnicas de depósito LPCVD y CVD. En una segunda etapa se muestran los resultados de las películas decoradas de ceria mediante las técnicas de PVD y erosión iónica. Las películas así sintetizadas fueron comparadas, para evaluar la mejor técnica de depósito.

3.1.1. Grafeno obtenido por medio de la técnica LPCVD

3.1.1.1 Microscopía electrónica de barrido

A continuación, se presentan las fotomicrografías del grafeno obtenido mediante la técnica de LPCVD a diferentes condiciones, con el propósito de realizar y la comparación entre ellos.

Figura 16, 17, 18 y 19, izq. y der. corresponden a las micrografías del grafeno obtenido por LVPCVD con aumentos de 5000x y 10000x respectivamente.

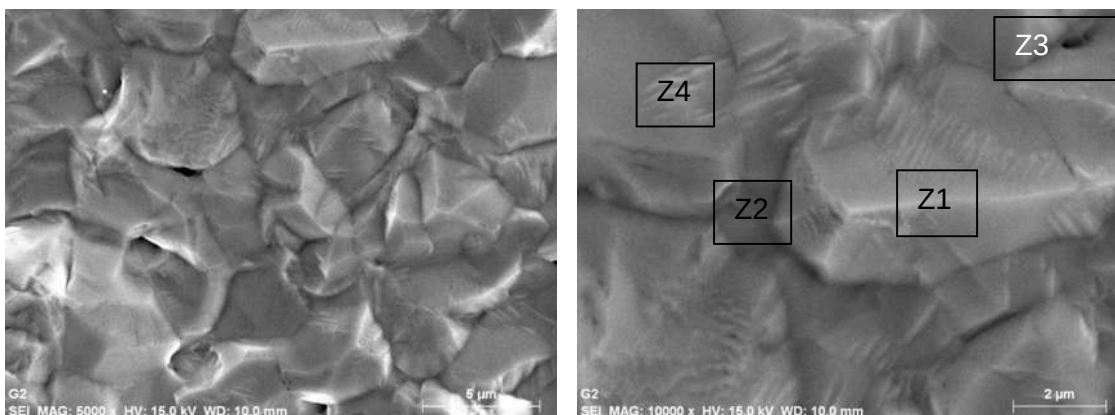


Figura 16 Micrografías del grafeno GV1

En la Figura 16, bajo las condiciones de la muestra GV1 se puede observar la morfología superficial de la película obtenida que presenta una morfología con picos

y depresiones, donde la Z1 (brillante) es la “colina” debida posiblemente a fronteras de grano del cobre o defectos superficiales, las zonas grises oscuras (Z2) son los valles en la zona plana del cobre [52], la Z3 y la Z4 son atribuidas a las líneas generadas por el tratamiento de limpieza [42].

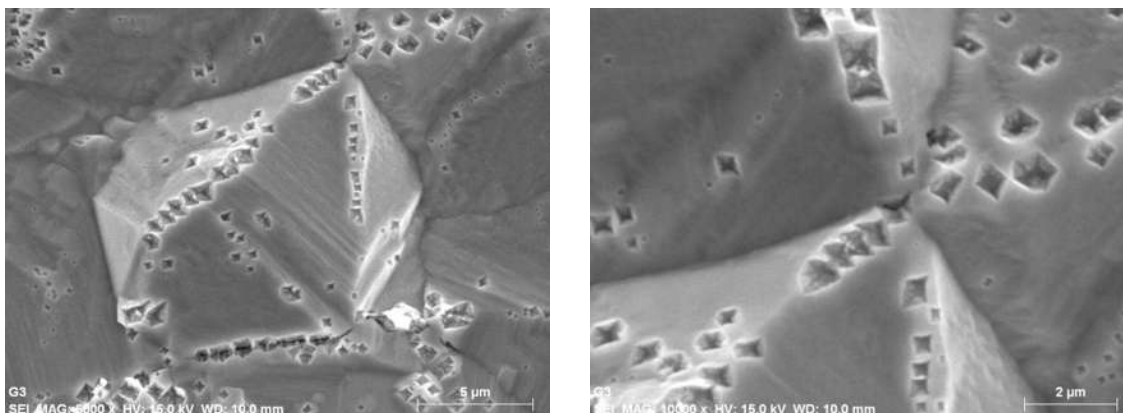


Figura 17 Micrografía del grafeno GV2

En la Figura 17 se pueden apreciar agregados cristalinos entre 10-15 μm , sobre los cuales existe pequeños cristales superpuestos entre 0.5 a 1 μm distribuidos en forma lineal sobre fronteras o cimas, lo que podría atribuirse a que una menor proporción de hidrógeno promoviendo la grafitización [53] en zonas de alta energía (cimas) [42].

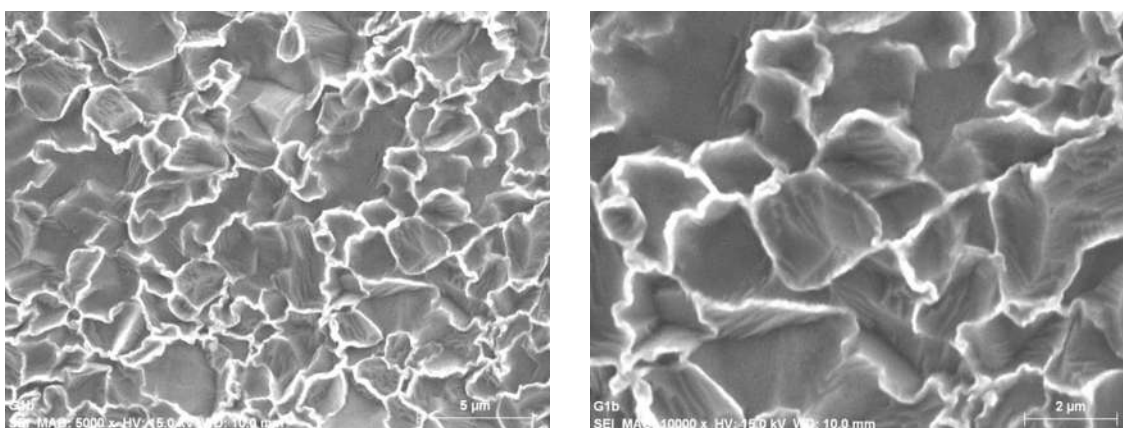


Figura 18 Micrografía del grafeno GV3

En la Figura 18 observamos capas onduladas con bordes (colinas), que pudiera corresponder a las fronteras u otros defectos en la superficie del cobre. que delimitan zonas de 2 a 6 μm .

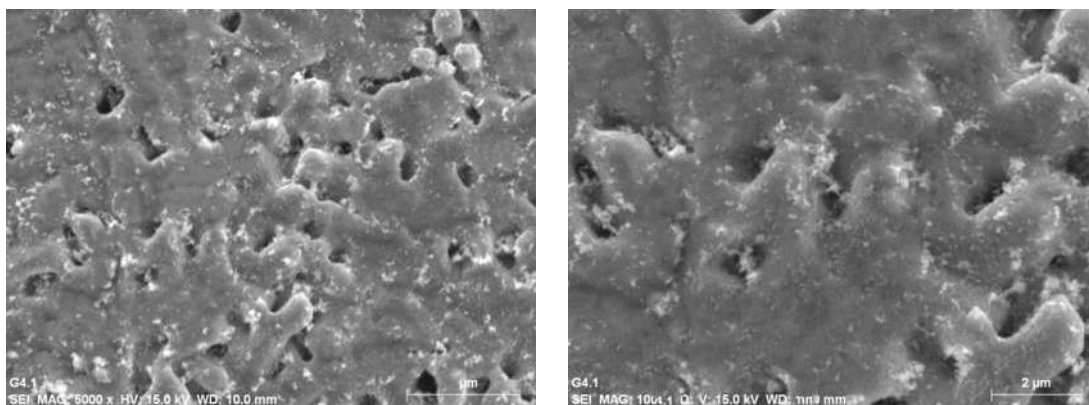


Figura 19 Micrografía del grafeno GV4

En la figura 19, podemos observar ondulaciones mucho más suaves con zonas pequeñas huecas, asemejadas a una estructura lobular de grafeno parecidas a las encontradas por Li y col. [54] Como muestra la Figura 20 (a) y la forma adquirida por el cobre reducido (b) reportado por Yamukyan [55] característica de una alta proporción de hidrógeno y poca oxidación

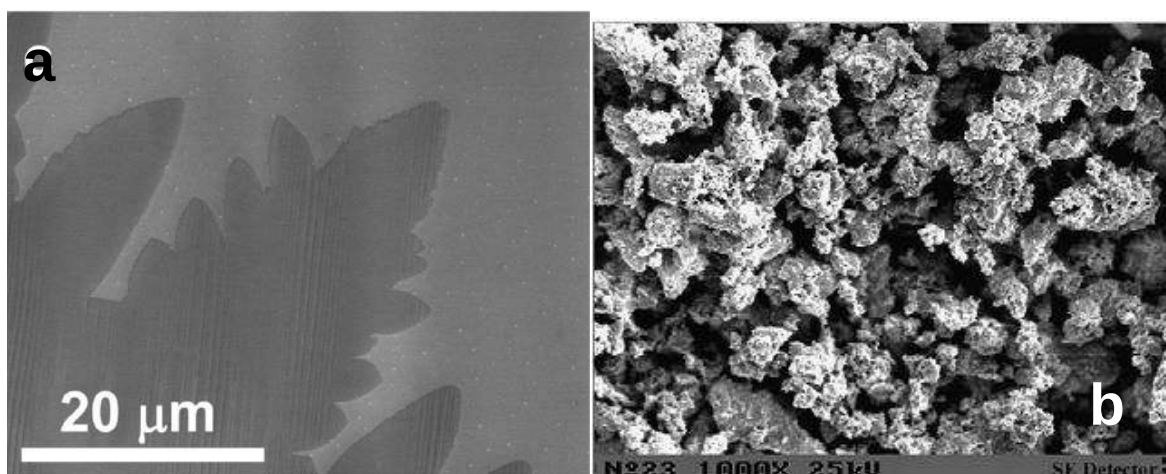


Figura 20. a. fotomicrografía de grafeno obtenido mediante CVD b. fotomicrografía de cobre después de tratamiento reductor a altas temperaturas con hidrógeno

Podemos relacionar ondulaciones y terminaciones suaves a una mayor proporción de hidrógeno que metano. Al disminuir esta relación llegamos a un sobrecapaje por grafitización de la muestra, parecidas a las que otros autores han reportado antes [44, 53]. Por otra parte, los tamaños de los agregados cristalinos aumentan al aumentar la proporción de hidrógeno hasta pasar a convertirse en una especie de capa más homogénea y lobular debida a una menor oxidación del cobre [56].

3.1.1.2 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

En esta sección se presenta resumida en una tabla la composición atómica expresada en el porcentaje atómico y másico de carbono y oxígeno de las películas de grafeno obtenidas mediante la técnica de depósito LPCVD (el porcentaje restante se atribuye a la presencia de cobre y sus posibles óxidos).

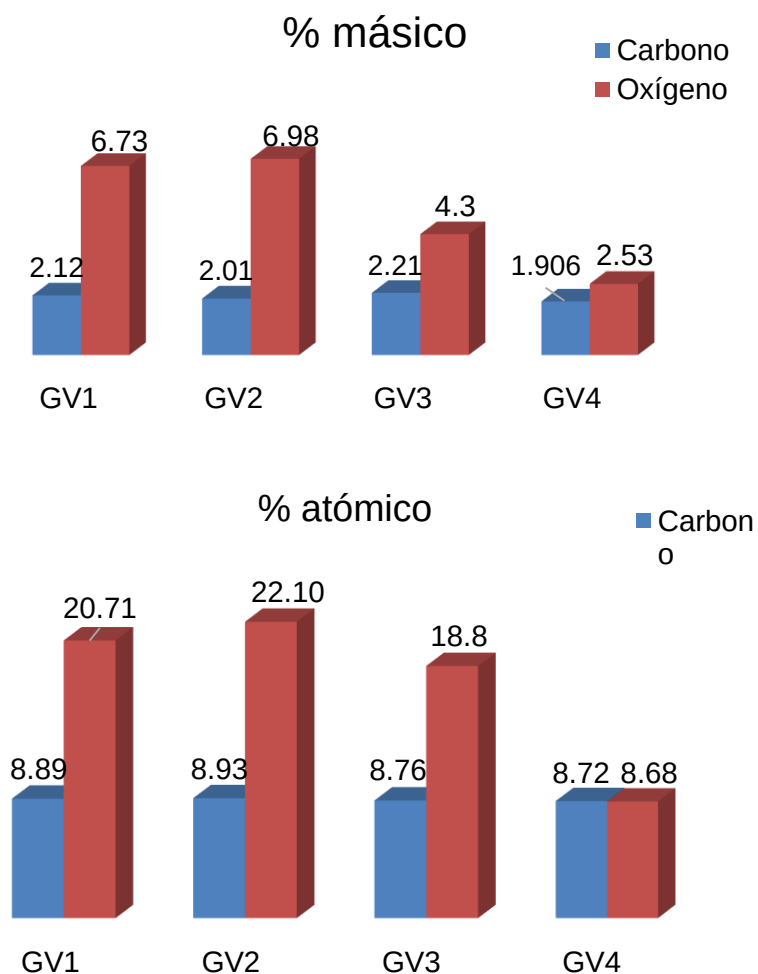


Figura 21 Porcentaje másico (superior) atómico (inferior) de las muestras de grafeno mediante LPCVD

Los análisis mediante la técnica de EDS nos muestran que la composición general de carbono decrece muy levemente al variar la proporción de hidrógeno, pero el oxígeno baja drásticamente al aumentar la proporción de hidrógeno, esto es debido al efecto reductor a altas temperaturas del hidrógeno que evita la oxidación del sistema mientras tiene lugar el depósito.

3.1.1.3 Espectrometría Raman

Los espectros raman obtenidos a partir de las muestras GV1, GV2, GV3, y GV4 son mostrados en la Figura 22. A partir de los cuales se pueden determinar los parámetros de calidad y el número de capas.

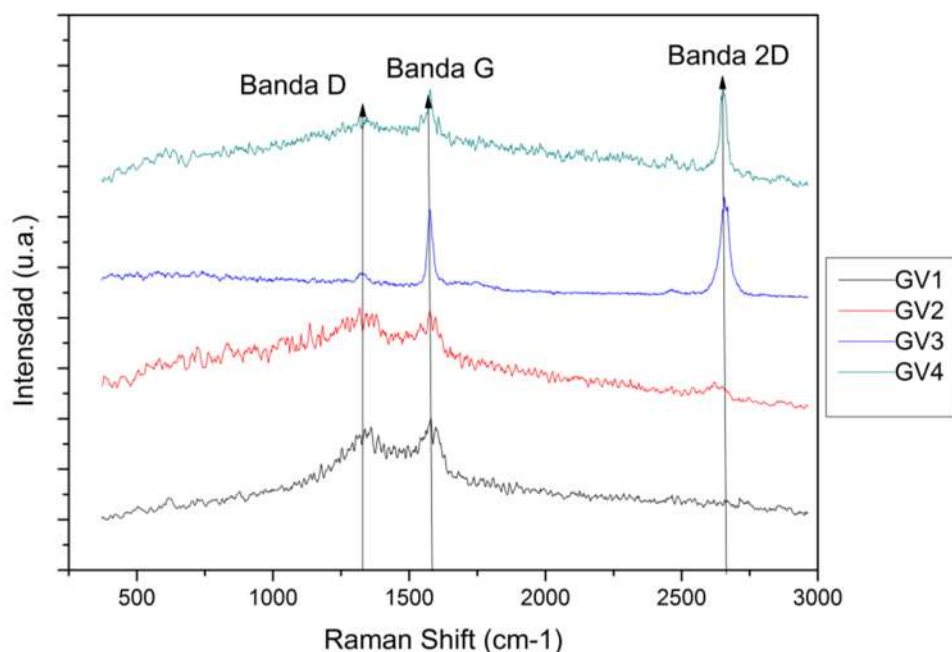


Figura 22 Espectros Raman de grafeno obtenido mediante LPCVD

A partir de un análisis inicial, podemos notar que la banda 2D se encuentra mejor definida en una mayor proporción de hidrógeno. En el caso de la relación de alturas o intensidad de las bandas G y D, podemos notar que la relación G/D disminuye considerablemente al disminuir la proporción de hidrógeno usada en el depósito; lo cual resulta coherente con lo reportado por Vlassiuk y col. [53].

Considerando las relaciones de intensidad entre las bandas G y D, y la relación entre bandas 2D y G; además del uso de las Ec. 3 y Ec. 4 obtenemos los resultados presentados en la Tabla 6.

Tabla 6 Relaciones de Intensidad y Densidad de defectos en el grafeno obtenido mediante LPCVD

	GV1	GV2	GV3	GV4
$I(G)/I(D)$	1.53	1.66	7.59	3.30
$I(2D)/I(G)$	0.22	0.14	1.29	2.05
$L_D(nm)$	31.12	14.57	13.98	11.27

$$n_D(cm^{-2}) \mid 1.61 \times 10^{11} \mid 1.48 \times 10^{11} \mid 3.24 \times 10^{10} \mid 7.47 \times 10^{10}$$

Obteniéndose el grafeno de mejor calidad, según la densidad de defectos, las condiciones de GV3 el cual se iguala al grafeno prístino de alta calidad con movilidad electrónica superior a 10000 cm²/Vs [57]

Para determinar el número de capas de grafeno debemos evaluar la razón $I(2D)/I(G)$, la cual debe ser mayor a 0.5, de donde se observa en la Tabla 6 que el grafeno obtenido mediante las condiciones GV3 y GV4 cumple con dicha condición. Por lo tanto, hacemos el análisis de deconvoluciones de lorentzianas a partir de la banda 2D presentadas en la Figura 23

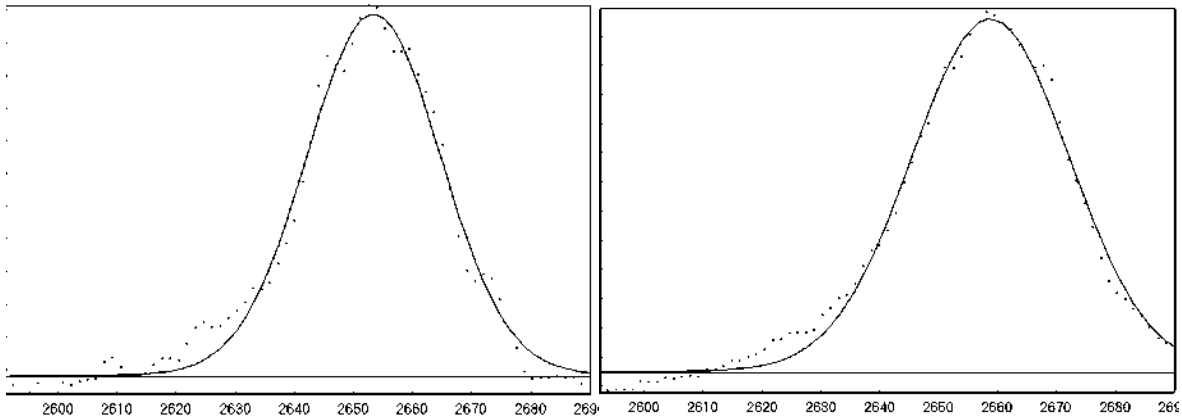


Figura 23 Deconvolución de la banda 2D de GV3 (izq.) y GV4 (Der.)

De ello se observa que el ancho medido a la altura máxima de la banda(FHWH) es de 36.61 y 36.5, respectivamente, dentro de los límites que reporta Ferrari y col [47], observándose un buen ajuste, por lo tanto se considera una película de grafeno monoatómica.

Adicionalmente, se realizó un análisis del espectro Raman en una de las fronteras de grano marcada en las micrografías obtenidas mediante la espectrometría raman (Figura 24) tomando como referencia un espectro en el centro del grano delimitado.

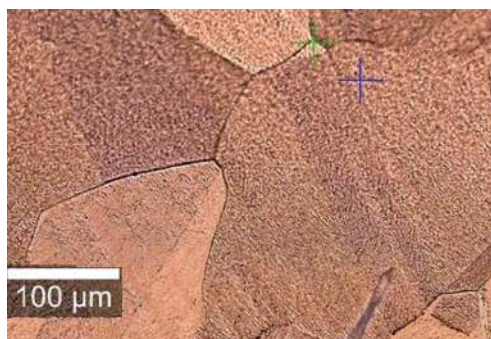


Figura 24 Fotomicrografía de la película GV3 obtenida en el espectrómetro ALPHA 300RA

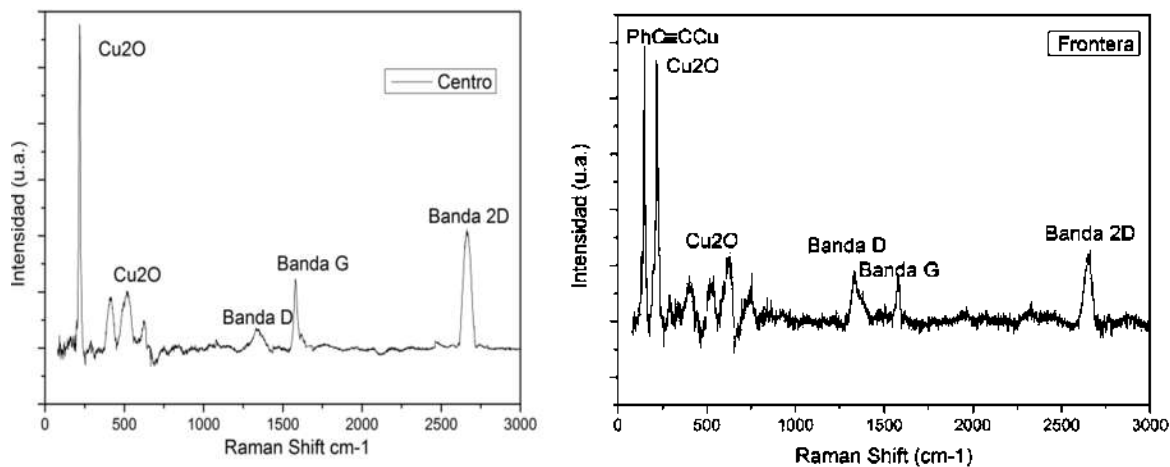


Figura 25. Espectro raman en el centro del dominio (izq.) y en la frontera del dominio (Der.)
En este análisis encontramos que cercano a las fronteras se registra una monocapa, sin embargo, también se detecta la presencia de feniletinil de cobre en la banda de 150cm^{-1} [58-60] y una disminución en la calidad del grafeno como se reporta con el valor n_D en la

Tabla 7

Tabla 7. Relaciones de Intensidad y densidad de defectos en el centro y frontera de grano

	Centro	Frontera
G/D	2.92042755	0.75225677
2D/G	1.67698251	1.668
$L_D(\text{nm})$	19.29	9.79
$n_D(\text{cm}^{-2})$	4.38E+9	5.97E+12

Esto podría explicarse como una reacción en paralelo que aprovecha los sitios de alta energía (fronteras u otros defectos), que al competir limita el crecimiento del grafeno y aumenta abruptamente la cantidad de defectos.

3.1.1.4 Espectrometría de fotoelectrones por rayos X (XPS)

En este apartado se presentan los resultados de los espectros obtenidos mediante la técnica de XPS en donde se analizan la composición atómica superficial y los estados químicos de las especies de interés en la superficie, para mayor comodidad los espectros obtenidos son mostrados en el Anexo 2.

La Figura 26 nos muestra el esquema del análisis que se hacen de los patrones obtenidos mediante XPS, donde se tiene un escaneo general para verificar los elementos superficiales, ya detectados, se hacen ventanas de alta energía en las zonas donde aparecen los elementos (intervalos energéticos), usando un programa de análisis, llamado Analyzer[®] usado en el presente trabajo, se realizan deconvoluciones manteniendo parámetros de FWHM y Energía de enlace reportada en trabajos previos [61] y luego, dependiendo de la complejidad de la muestra, se relacionan las áreas de los picos deconvolucionados con el área total al que se le atribuye el porcentaje atómico total que la caracterización por medio de XPS reporta.

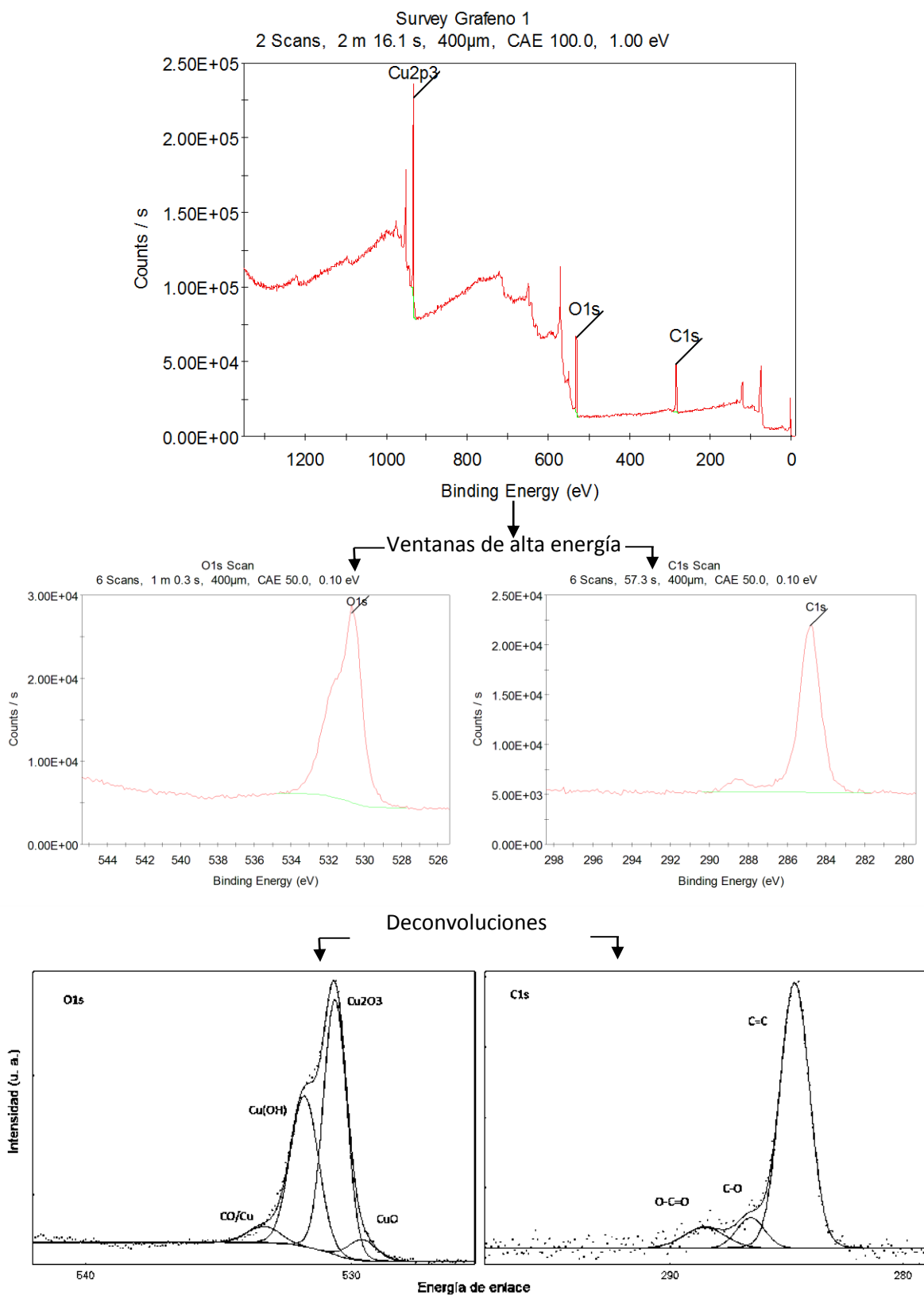


Figura 26 Esquema de análisis de espectros de XPS para GV1

En la Figura 27 podemos observar que al igual que se mostró en el análisis EDS, el carbono está en una proporción constante. El oxígeno en este caso se mantiene igual, lo cual nos permite inferir, en primera instancia, que el oxígeno ataca preferencialmente al cobre, lo que traduce que, la mayor proporción de hidrógeno reduce la superficie catalítica manteniéndola activa.

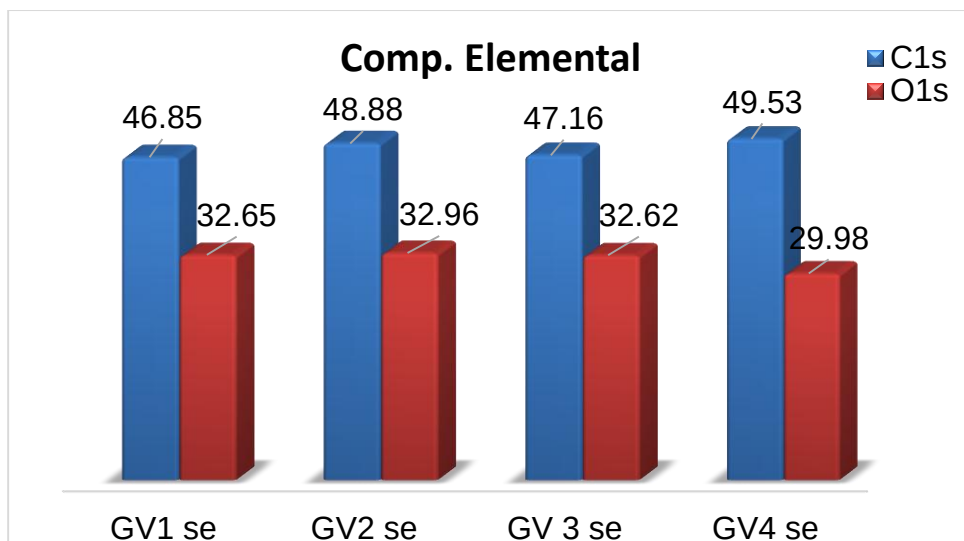


Figura 27 Composición elemental atómica superficial

Al realizar el análisis por deconvolución, obtenemos las composiciones normalizadas de carbono y oxígeno presentadas en las Figura 28 y Figura 29

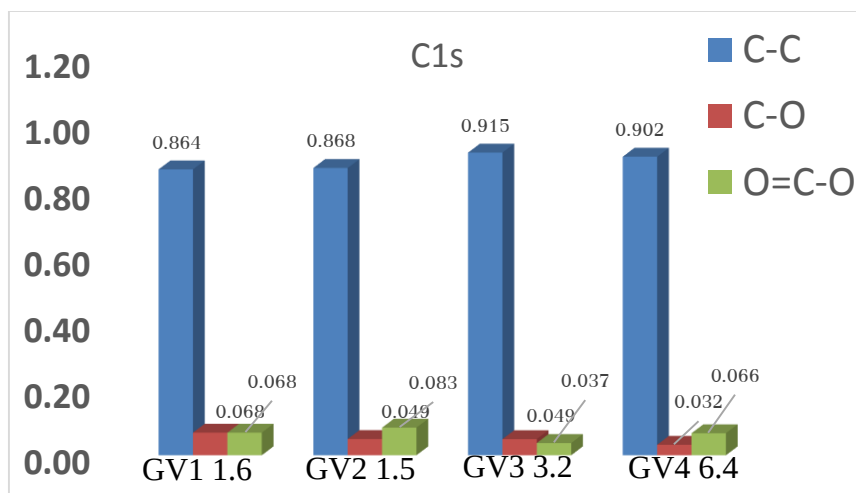


Figura 28 Composición del carbono según sus estados químicos

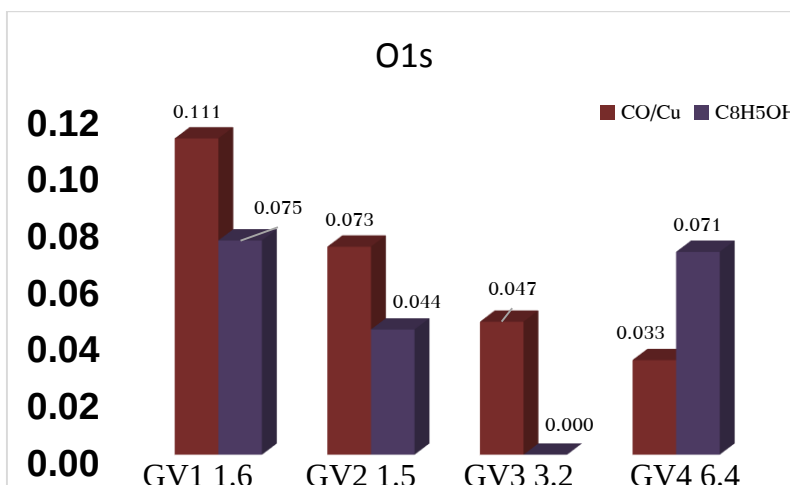


Figura 29 Composición del oxígeno según sus estados químicos

Podemos observar que el carbono está en su forma de hibridación sp^2 , corroborada con los pocos defectos encontrados en el espectro raman [62] además de que la evaluación de oxígeno nos permitió encontrarlo asociado como óxido de carbono sobre cobre; el cual está en una proporción menor al 10% y nos permitió encontrar el feniletinil de cobre en una forma oxidada con una energía de activación de 539.1 eV [63, 64] coherente con lo hallado mediante la espectroscopia raman, promoviéndose también a una mayor proporción de hidrógeno. Al mismo tiempo se deduce que el aumento de hidrógeno es perjudicial para el proceso de LPCVD, pues este complejo organometálico aumenta la densidad de defectos, disminuyendo así la movilidad electrónica y limitando el dominio del grafeno de alta calidad.

Se deduce entonces que la muestra GV3 fueron las mejores condiciones de crecimiento de grafeno de mejor calidad por su menor densidad de defectos y.

Las muestras GV5, donde se evaluó una proporción igual del flujo de hidrógeno y metano, GV6 y GV7 donde la proporción de metano era mayor a la de hidrogeno no son mostradas pues dichas películas presentaron una gruesa capa gris (óxido de cobre y grafito) los cuales los cuales no se consideraron importantes para el proceso de producción de grafeno buscado en este trabajo. Además de las pruebas preliminares de flujo de argón. Las fotografías de las muestras GV5, GV6 y GV7

cobre y posterior al tratamiento con sólo argón e hidrógeno son mostradas en el Anexo 1

3.1.2. Grafeno obtenido mediante la técnica de CVD

3.1.2.1 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

En esta sección se presentan los resultados del análisis EDS hecho a las muestras GA1 Y GA2 presentados en la Figura 30, comparando los porcentajes atómicos de estas muestras

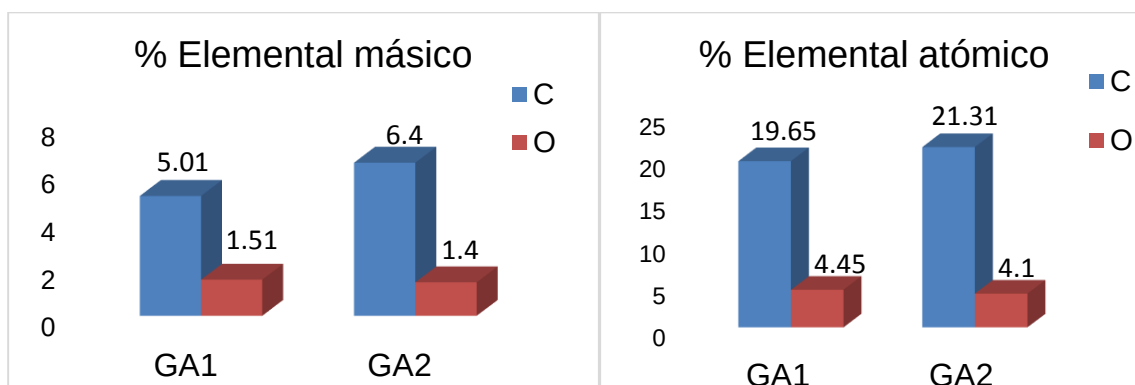


Figura 30 Porcentaje másico (superior) atómico (inferior) de las muestras de grafeno mediante CVD

Los análisis por la técnica de EDS, nos muestran un aumento en la proporción de carbono al aumentar la proporción de metano, en este caso nos permite inferir que hay una capa de carbono más gruesa depositada sobre la lámina de cobre, esto sea posiblemente debido a que al trabajar a una mayor presión (presión atmosférica) la interacción se hace más fuerte, en el caso del oxígeno existe una disminución en la proporción global, esto a diferencia del vacío, nos permite inferir en primera instancia que hay grafitización, pues al acomodarse las capas de grafeno para formar grafito (más de 10 capas de grafeno), el oxígeno es desplazado por el carbono en presencia de hidrógeno [38, 65]

3.1.2.1 Espectrometría Raman

Los espectros raman obtenidos a partir de las muestras GA1 y GA2 son mostrados en la Figura 31. A partir de estos son calculados los parámetros de calidad y el

número de capas, de acuerdo a las Ec. 3 y Ec. 4 y los criterios de relación de intensidades.

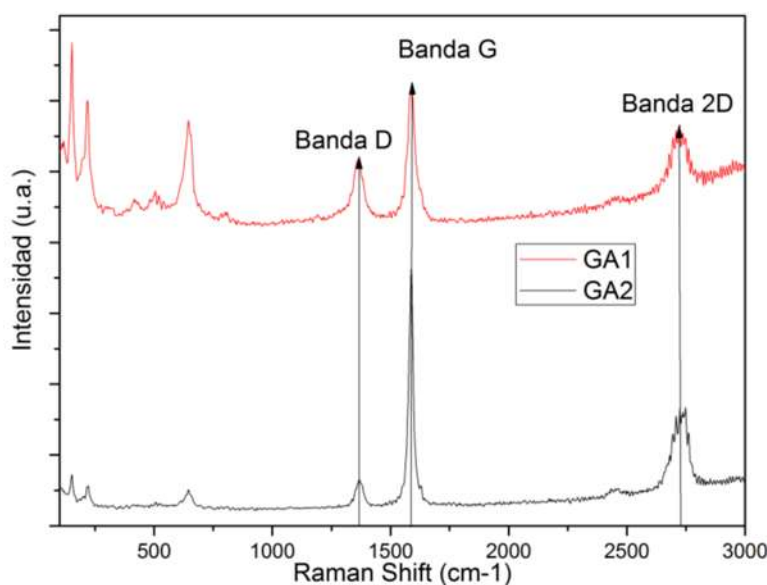


Figura 31 Espectros Raman de grafeno obtenido mediante CVD

Podemos notar que la banda G es mucho más intensa en las condiciones de GA2 que en GA1 y la banda 2D en cada caso resulta de menor intensidad que la banda G, característica de películas de grafeno multicapas. A partir de las relaciones de intensidad entre las bandas G y D, y las bandas 2D y G además del uso de las Ec. 3 y Ec. 4 obtenemos los resultados presentados en la Tabla 6.

Tabla 8 Relaciones de Intensidad y Densidad de defectos en el grafeno obtenido mediante LPCVD

	GA1	GA2
$I(G)/I(D)$	2.35	6.10
$I(2D)/I(G)$	0.38	0.14
$L_D(nm)$	17.31	27.88
$n_D(cm^{-2})$	$1.05E+11$	$4.04E+10$

Obteniéndose el grafeno de menor cantidad de defectos bajo las condiciones de la muestra GA2

Para obtener un número de capas de grafeno debemos evaluar la razón $I(2D)/I(G)$, la cual debe ser mayor a 0.5, pero al ser menor que uno, indica que es un grafeno multicapas, utilizando las deconvoluciones presentadas por Malard [66].

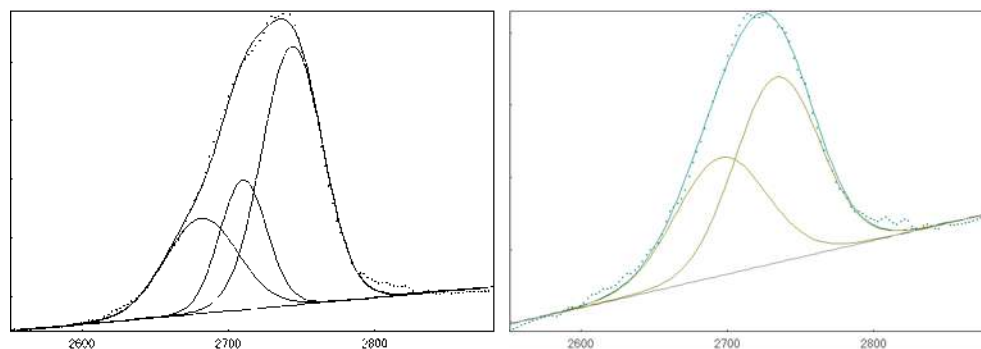


Figura 32. Deconvolución de la banda 2D de GA1 (izq.) y GA2 (Der.)

Las cuales son características de películas de 4-5 para GA1 y de 8-9 capas para GA2, dando un muy buen ajuste [66].

Este último análisis nos permite decir que GA2 por su número de capas es un material más parecido al grafito, mientras que bajo las condiciones a las que se obtuvo la muestra GA1, las mismas que GV3 a presión atmosférica, se consigue un grafeno multicapa con propiedades intermedias entre el grafeno y grafito con una movilidad electrónica de $4000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [57, 67]

3.1.2.2 Espectrometría de fotoelectrones emitidas por rayos x

Los resultados de los análisis mediante XPS se encuentran graficados en las Figura 34 y Figura 35 comparando las muestras GA1 Y GA2 cuyos espectros XPS se encuentran en el anexo 3.

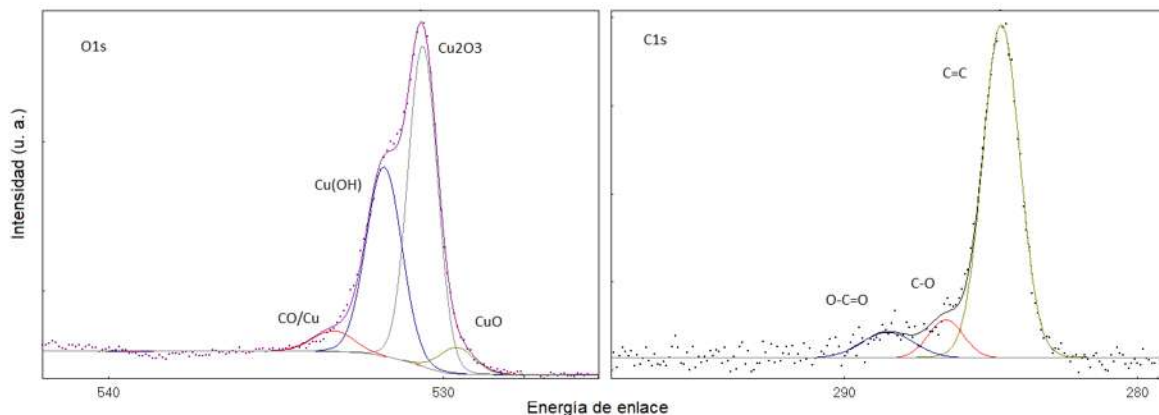


Figura 33 Deconvoluciones de las especies de carbono y oxígeno en una película de grafeno obtenida a través de la técnica de CVD

Luego de realizado el procedimiento indicado en el esquema de la Figura 26, obtenemos las deconvoluciones como la que aparece en la Figura 33 obtenemos:

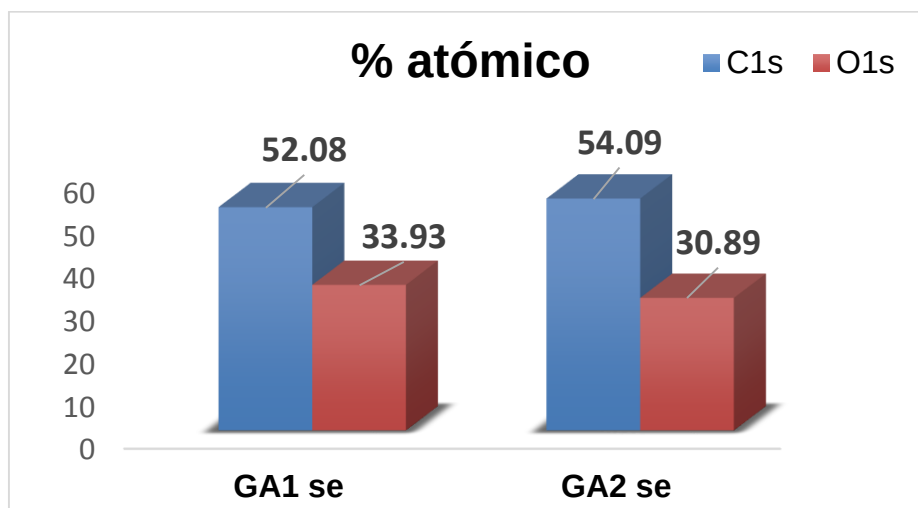


Figura 34 Composición atómica superficial de grafeno obtenido mediante CVD

Podemos observar, que la composición global con respecto a carbono y oxígeno crece en aproximadamente 10% con respecto al grafeno obtenido en vacío, coherente con las capas de grafeno superpuestas y la densidad de defectos con respecto al carbono obtenido mediante LPCVD, lo cual se debe al aumento de la presión parcial de metano y oxígeno presentes atendiendo a la cinética de la reacción [5, 68].

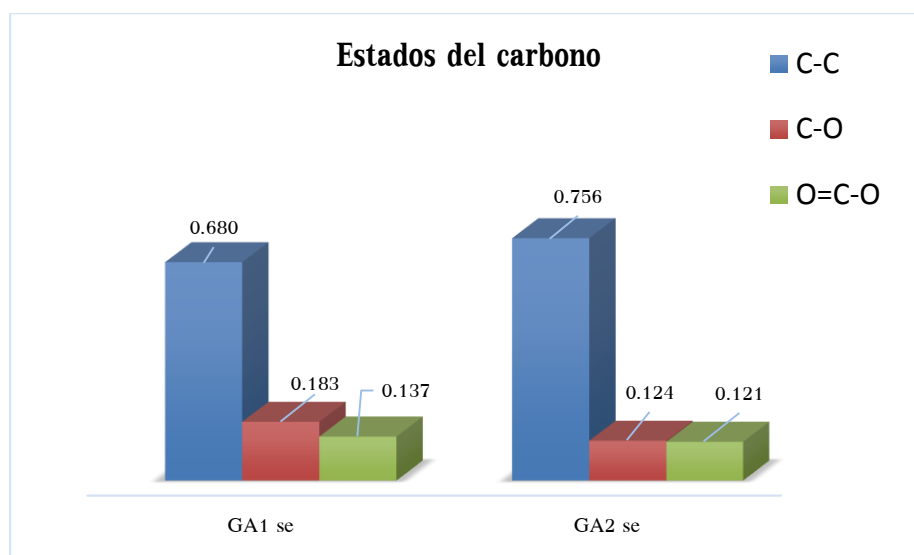


Figura 35 Composición del carbono según sus estados químicos

Podemos ver en el caso del carbono, que la proporción de carbono mientras que el carbono oxidado aumento, lo cual es coherente con una menor calidad con respecto aquel obtenido en condiciones de vacío.

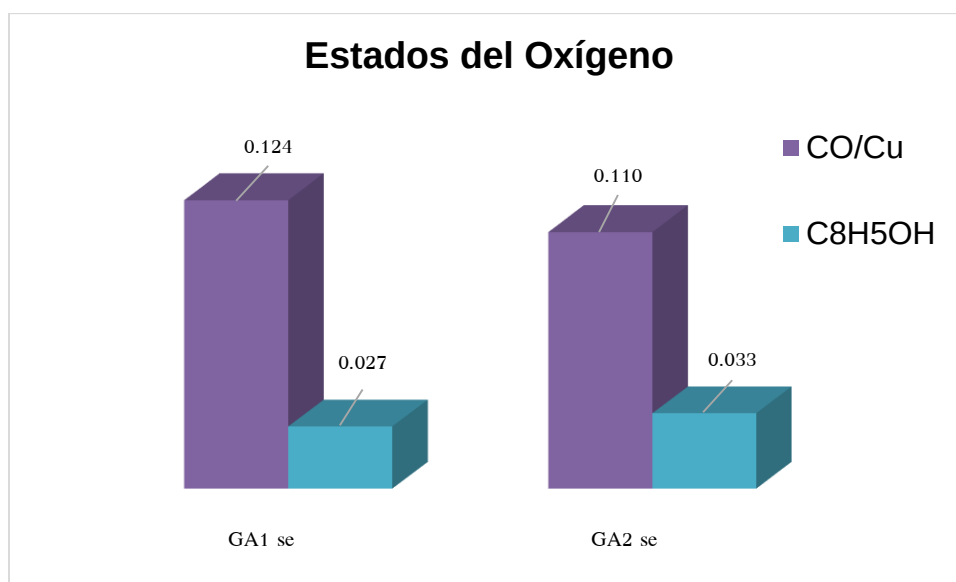


Figura 36 Composición del oxígeno según sus estados químicos

Por su parte el complejo organometálico apareció en ambas muestras por la ausencia de vacío.

Nótese que, aunque la especie de feniletinil apareció está en una proporción sumamente pequeña (aproximadamente 0.3%) relativa a las pequeñas

concentraciones que se dan a lo largo de las fronteras de grano que pudiera haber y que sólo puede ser detectada y cuantificada por esta técnica superficial

3.2 PELÍCULAS DE GRAFENO DECORADAS CON CERIA.

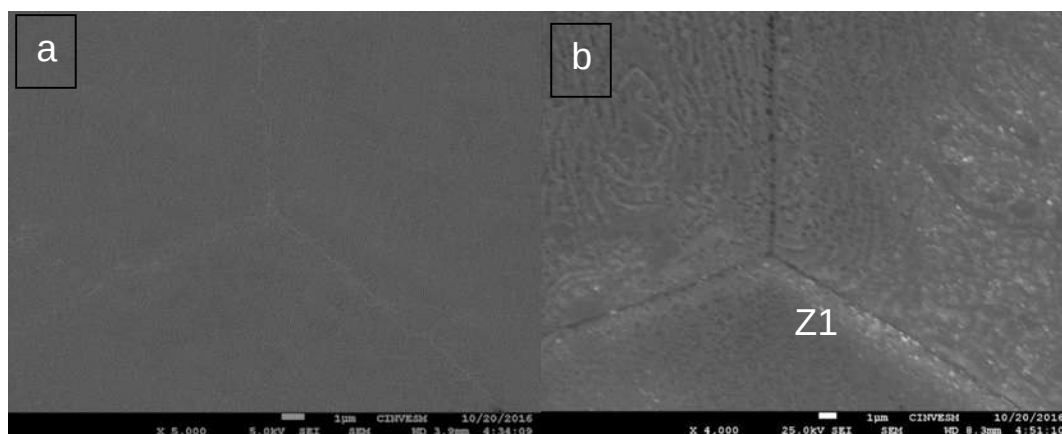
En esta sección se mostrarán los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones realizadas a las películas de grafeno decoradas con ceria mediante las técnicas de PVD y Erosión iónica

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A continuación, se presentan las fotomicrografías del grafeno decorado con ceria mediante PVD y Erosión iónica a diferentes condiciones, con el propósito de realizar y la comparación entre ellos.

3.2.1.1 Grafeno decorado mediante PVD

Las imágenes mostradas corresponden al grafeno sin depósito (a) con una amplificación de 4000X, del grafeno decorado a partir de las condiciones GCP3 con una magnificación de 4000X (b) y una magnificación de 50000X (c)



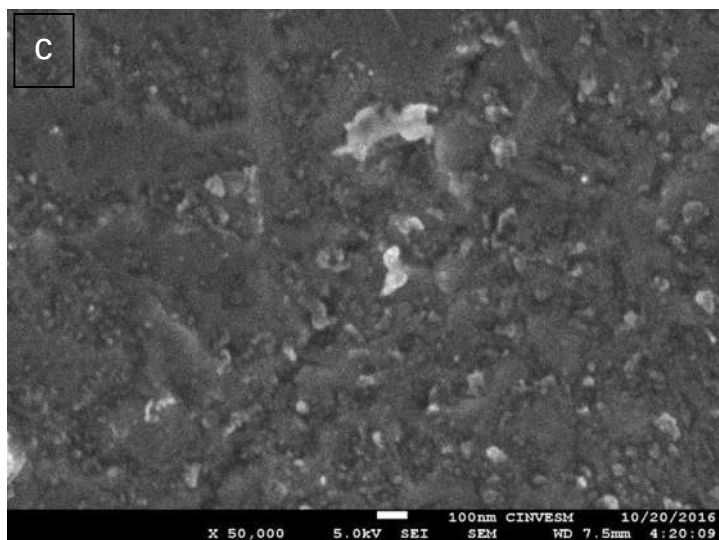


Figura 37 Micrografía de decorado superficial de grafeno mediante PVD

En la micrografía podemos encontrar zonas de crecimiento de ceria, con forma de pequeñas “esferas” alargadas y superpuestas que van desde 50 hasta 300 nm, preferencialmente cerca de las fronteras de dominio de cobre, en este caso son monocristales poliédricos que conforman la estructura del cobre policristalino que obtenemos después del tratamiento térmico reductor) (Z1).

De manera adicional se aprecia una ondulación marcada en el centro de las películas, provocada posiblemente por una temperatura elevada en una atmosfera oxidante [42].

Las otras condiciones no dieron un depósito de ceria detectable por las técnicas aquí usadas (XPS, Raman, y EDS) sin embargo, los resultados de las caracterizaciones de estos experimentos se muestran en el Anexo 2.

3.2.1.2 Grafeno decorado mediante erosión iónica

En el caso de la erosión iónica, las imágenes mostradas corresponden al grafeno sin depósito (a) con una ampliación de 10000x, del grafeno decorado con una magnificación de 20000X (b) y una magnificación de 100000X (c)

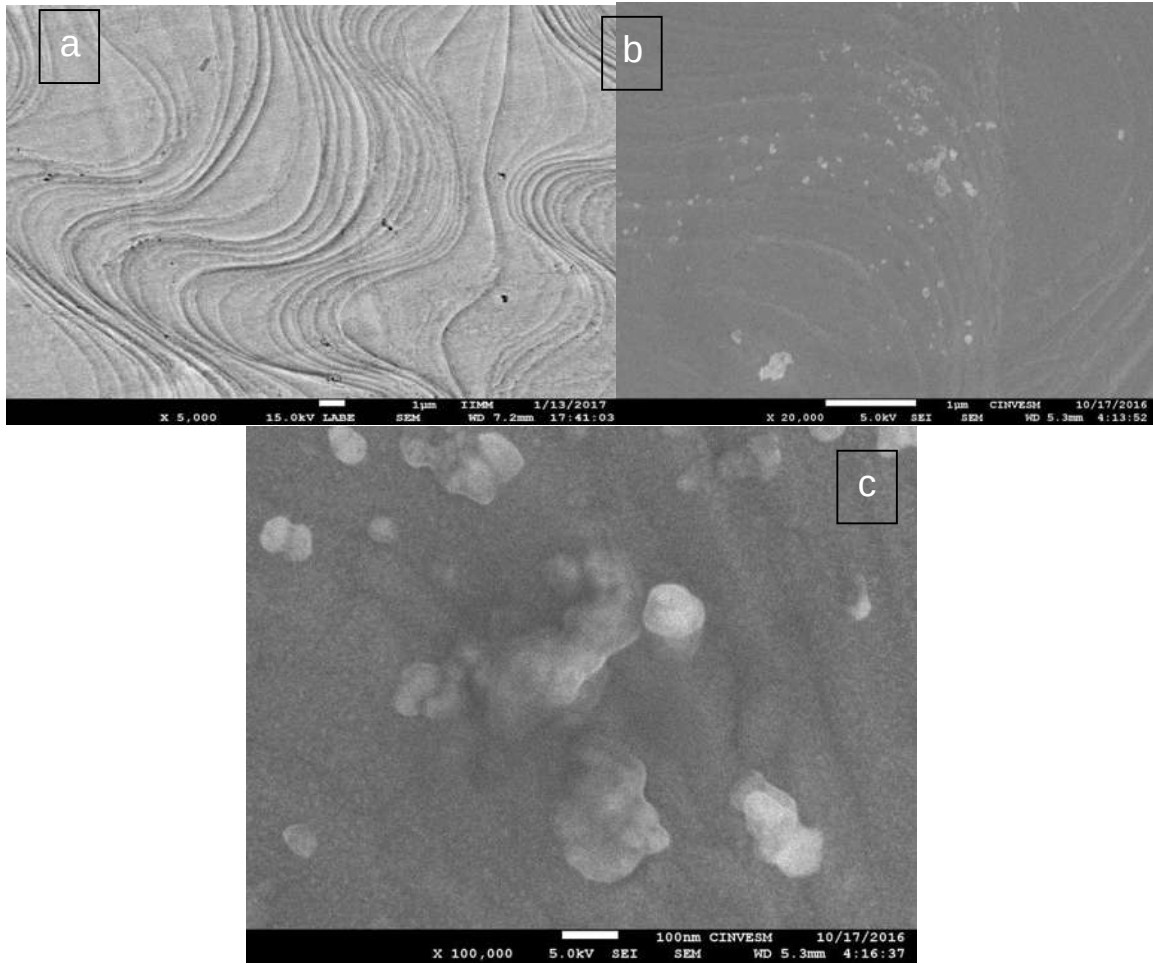


Figura 38 Micrografía de decorado superficial de grafeno obtenido mediante EI por 30 min (GCEs1)

En el caso del decorado mediante erosión iónica por media hora (GCEs1) observamos el crecimiento preferencial en las ondulación o colina (zona de alta energía) con una mejor dispersión y esferas que van desde los 20 hasta 150 nm, no notamos un cambio en la morfología superficial. No notamos un cambio en la morfología superficial.

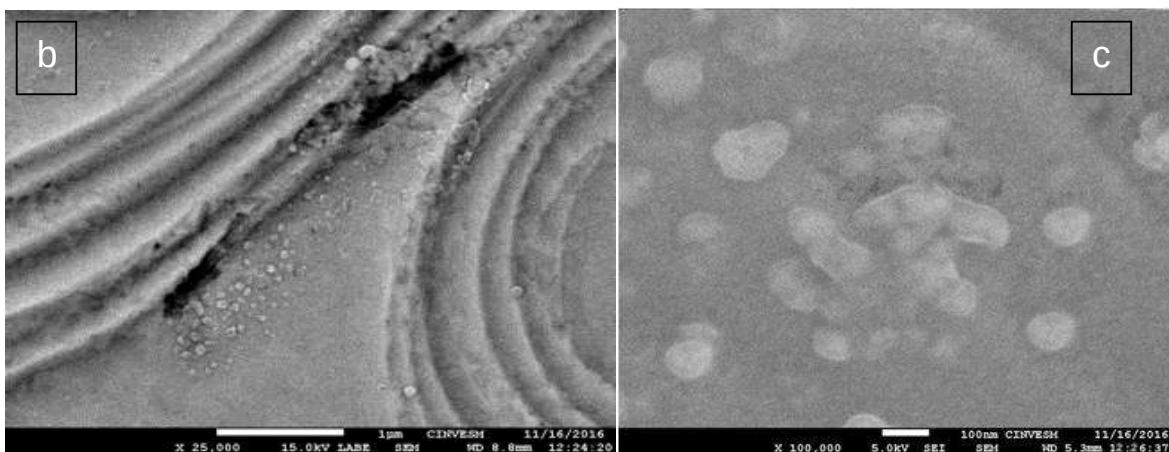


Figura 39 Micrografía de decorado superficial de grafeno obtenido mediante EI por 60 min (GCeS2)

En el caso del decorado efectuado mediante erosión iónica por una hora (GCeS2) observamos el mismo patrón preferencial en las ondulación o colina (zona de alta energía) con una mejor dispersión y esferas que van desde los 50 hasta 200 nm, no se notó un cambio en la morfología superficial.

Por otra parte, aunque se nota un leve crecimiento del grano de ceria, se observa que hay más centros de nucleación dispersos alrededor de las posibles terrazas o colinas marcadas por las ondulaciones lo que nos permite inferir que hay una mejor dispersión.

3.2.2 Espectroscopia de energía dispersa (EDS)

En esta sección graficamos los porcentajes atómicos de las especies de interés (Ce, O y C) en las muestras con decorado superficial de ceria sobre grafeno llevado a cabo mediante las técnicas de PVD y erosión iónica

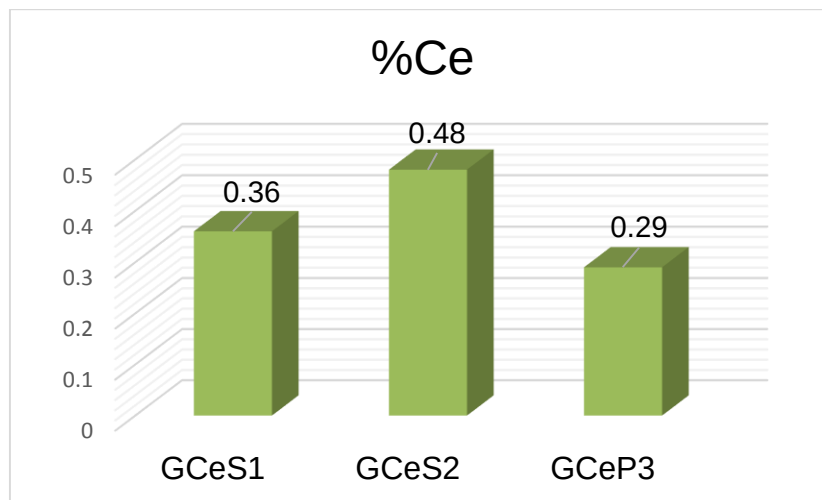


Figura 40 Porcentaje atómico de cerio en las muestras de grafeno decoradas con ceria

Podemos ver que el depósito por medio de PVD a pesar de ser por 5 horas es menor a la erosión aun por media hora,

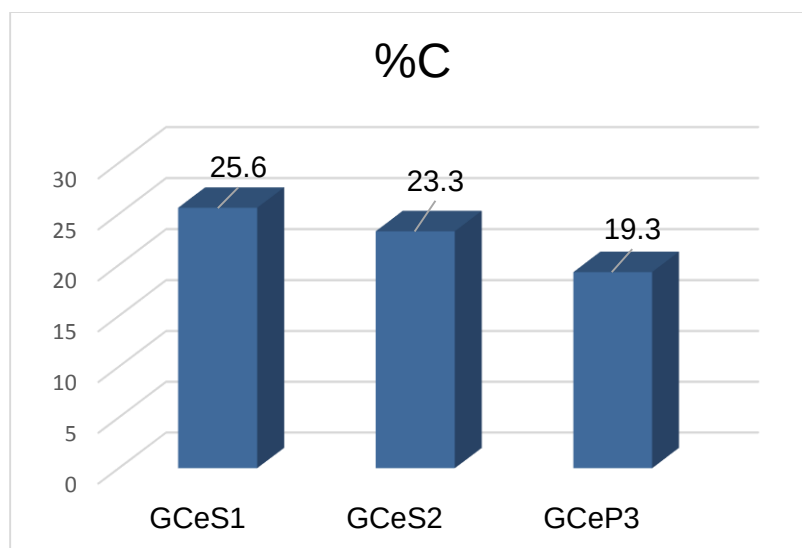


Figura 41 Porcentaje atómico de carbono en las muestras de grafeno decoradas con ceria

Al analizar el carbono, notamos que al aumentar el tiempo de depósito por erosión, por su parte, el depósito mediante la técnica de PVD tiene una disminución más marcada del porcentaje de carbono en función del grafeno original, esto se atribuye a una oxidación del grafeno por la temperatura de depósito (400°C) [69].

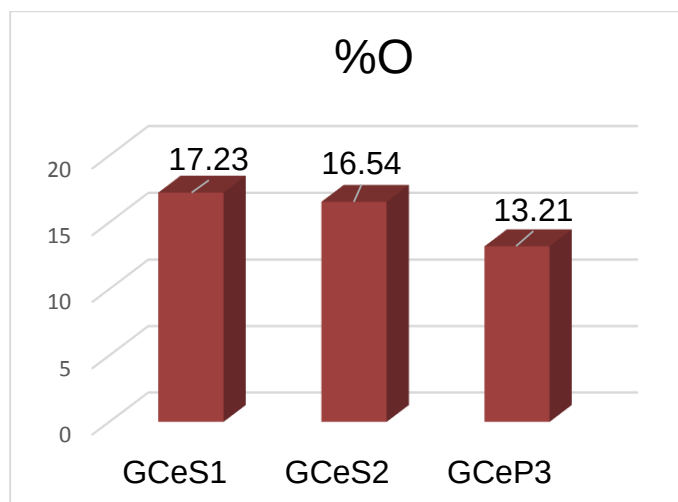


Figura 42 Porcentaje atómico de oxígeno en las muestras de grafeno decoradas con ceria

3.2.3 Espectroscopia Raman

En la siguiente sección se muestran los espectros raman de las películas de grafeno con decorado superficial donde de detecto depósito y su posterior análisis.

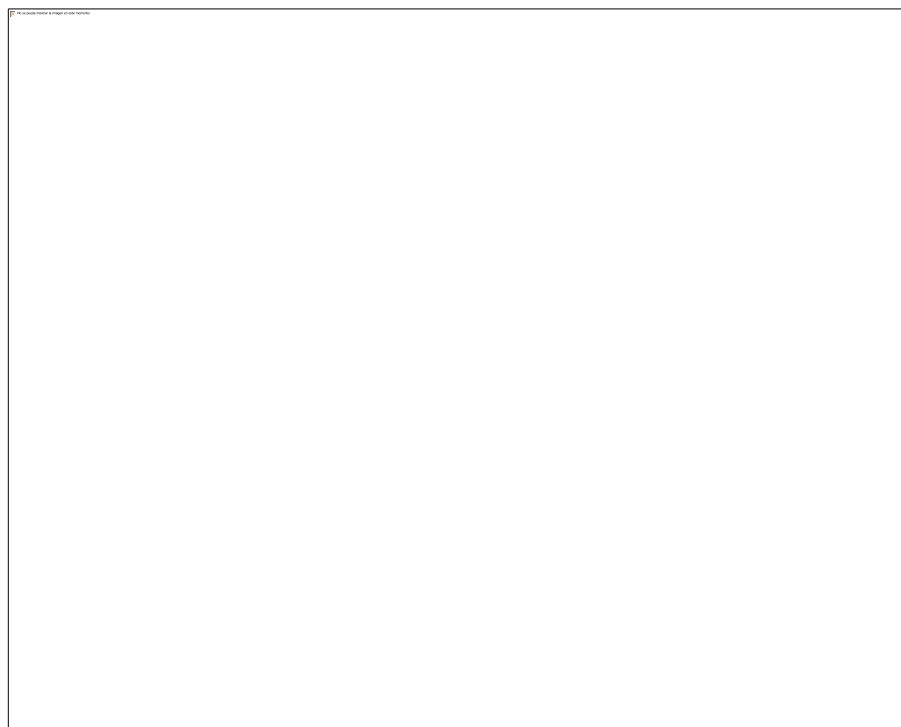


Figura 43 Espectro Raman de la película de grafeno decorada con ceria mediante PVD

Al revisar el espectro en la Figura 43, pudimos encontrar la banda característica de óxido de cerio en 466 cm^{-1} [48] y las respectivas bandas del grafeno (D G y 2D), con las cuales podemos calcular la densidad de defectos y el número de capas, obteniendo los resultados tabulados en la tabla 10.

Tabla 9. Relación de intensidades y densidad de defecto del grafeno con decorado de ceria (PVD)

GCeP3	
$I(G)/I(D)$	1.53
$I(2D)/I(G)$	1.22
$L_D(nm)$	13.98
$n_D(\text{cm}^{-2})$	1.61E+11
$\frac{n_D - n_{D0}}{n_{D0}}$	4.95

Vemos que hay un aumento relativo de 4.95, pasando de ser un grafeno con baja densidad de defectos a uno con mediana densidad de defectos [66, 70-72] que repercute directamente en la movilidad electrónica con valores entre 8000 y 6000 cm^2/Vs [31, 57].

Al obtener una relación de intensidades de las bandas 2D y G mayor a 1, verificamos si la forma de la banda se ajusta a una lorentziana con un FWHH de 36.1 cm^{-1} manteniéndose la monocapa de grafeno, mostrada en la Figura 44

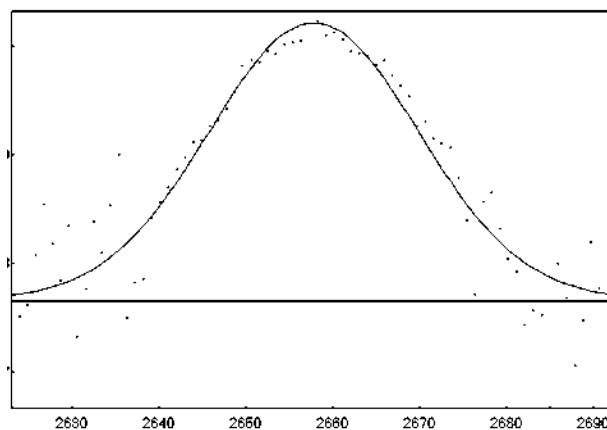


Figura 44 Banda 2D de la muestra GCeP3

Por otra parte, los depósitos con flujos de 250 sccm de argón no registraron depósito de cerio ni cambio en la morfología, más que un aumento relativo de la densidad de defecto en la superficie de 3.2 y 4.6 para un tiempo de 4 y 5 horas. En el caso de las condiciones GCeP1, no se detectó cerio tampoco.

En el caso del decorado mediante depósito por medio de erosión iónica, como lo muestra la Figura 45, se notan las bandas características de grafeno, y en el caso de la ceria en aproximadamente 466 cm^{-1} , observamos que al tener un mayor tiempo de depósito la banda queda mejor definido.

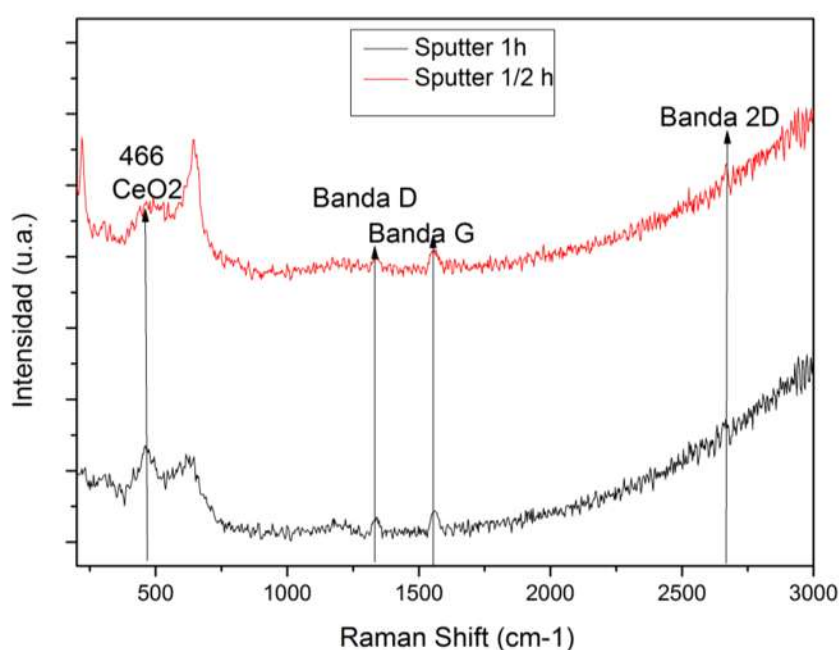


Figura 45. Espectro Raman de la película de grafeno decorada con ceria mediante Erosión iónica

Al realizar las relaciones de intensidad y alturas

	GCeS1	GCeS2
$I(G)/I(D)$	1.44	1.29
$I(2D)/I(G)$	1.13	0.89
$L_D(nm)$	13.55	12.80
$n_D(cm^{-2})$	3.10×10^{10}	3.92×10^{10}
$\frac{n_D - n_{D0}}{n_{D0}}$	0.76	1.16

Aunque hubo una disminución de la calidad por el aumento en la densidad de defectos, este se mantuvo como grafeno de alta calidad.

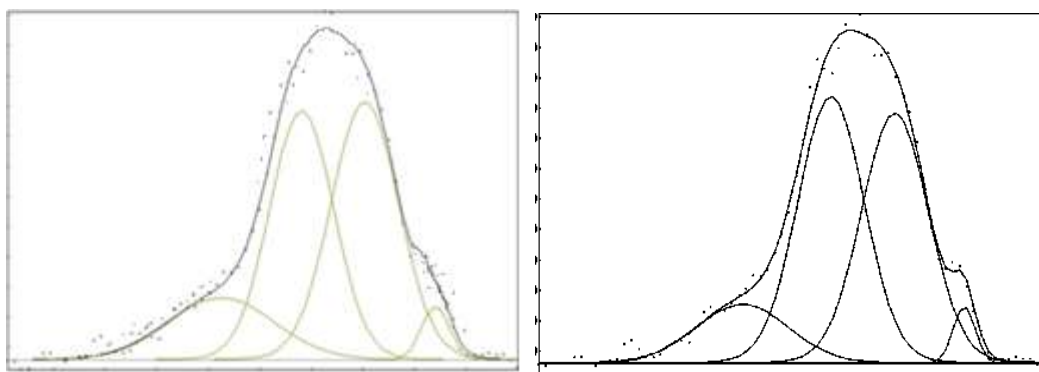
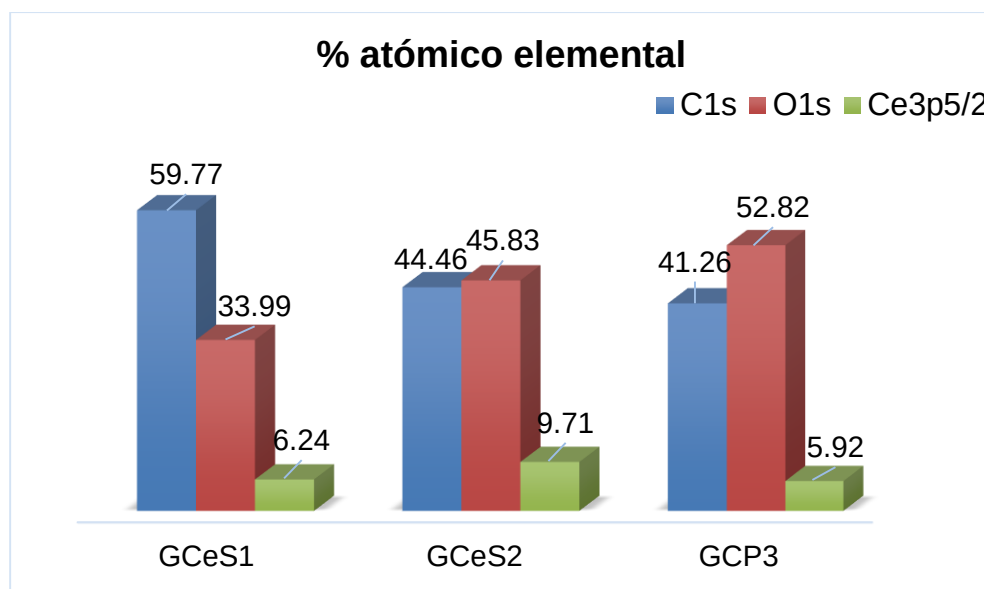


Figura 46. deconvoluciones de la banda 2D de GCeS1 y GCeS2

El número de capas permaneció invariable, siendo bicapa según el criterio de las deconvoluciones propuesta por Malard [66]

3.2.4 Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X

En esta sección se presenta los porcentajes atómicos elementales de las muestras GCeS1, GCeS2 y GCP3 donde se detectó la presencia de ceria cuyos espectros están en el anexo 4 y 5



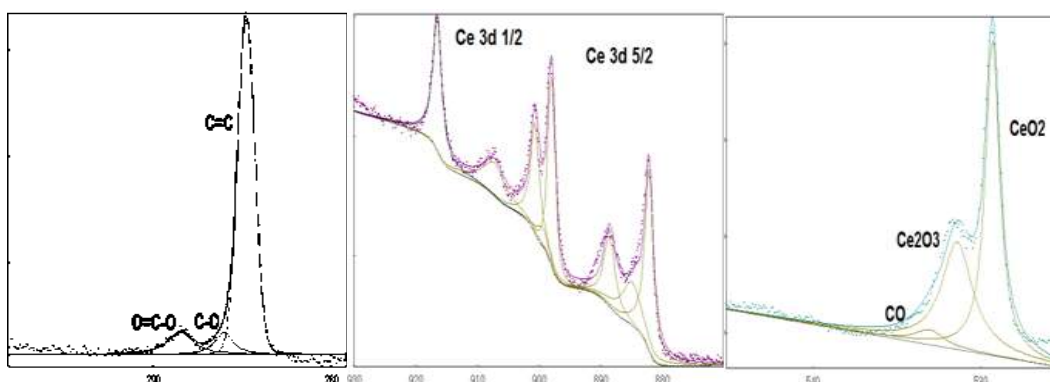


Figura 47. Deconvoluciones de los espectros de XPS para cada especie

En las tablas 11, 12 y 13 presentamos las composiciones atómicas

Tabla 10. Composición atómica de las especies químicas de carbono

C1s	GCEs1	GCEs2	GCEp3
C-C	0.82	0.79	0.77
C-O	0.07	0.09	0.11
O=C-O	0.11	0.12	0.09
Total	1.00	1.00	1.00

Podemos ver la correspondencia en la disminución del grafeno C-C en el aumento de los defectos junto al aumento del óxido de carbono debido posiblemente a las temperaturas y concentraciones de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en el gas manejadas

Tabla 11. Composición atómica de las especies químicas de Cerio

Ce 3d 5/2	GCEs1	GCEs2	GCEp3
CeO2	0.92	0.9	0.91
Ce2O3	0.08	0.1	0.06
Total	1.00	1.00	1.00

El cerio nos muestra un alto nivel de oxidación superficial debido en gran parte a que, en el depósito por erosión se usó una pastilla (target) de óxido de cerio (VI) y la técnica de PVD fue realizado en una atmosfera que contenía una presión relativamente alta de oxígeno.

Tabla 12. Composición atómica de las especies químicas de oxígeno

O1s	GCEs1	GCEs2	GCEp3
CeO2	0.87	0.85	0.88
Ce2O3	0.12	0.135	0.1
CO/Cu	0.01	0.015	0.02
Total	1.00	1.00	1.00

El oxígeno, por su parte, está concentrado en la estructura de ceria con una mayor proporción de óxido de grafeno en el decorado mediante PVD, esto debido a la presión parcial de oxígeno y las altas temperaturas en comparación con el depósito por medio de erosión iónica, sin exhibir la presencia del complejo feniletinil de cobre en los tres casos. Los espectros XPS de las muestras GCEp1, GCEp2 y GCEp4 donde no hubo depósito de ceria detectado sobre grafeno son mostrados en el anexo 6.

3.3 DISCUSIÓN GENERAL

Al realizar las pruebas de pretratamiento 1 en la Figura 48, propuestas por Vlassiuk [5] y la relación de flujo hidrógeno/argón fue efectiva, ya que pudimos mantener la superficie de cobre activa, evitando su oxidación para que se pudiera dar la reacción y depósito de grafeno.

En la etapa 2 como lo esquematiza la Figura 48, en la cual se realizaron los depósitos de grafeno, se corroboró en la técnica de LPCVD, que relaciones de flujo de hidrógeno/metano afectaron la calidad del grafeno. Se encontró que una mayor proporción de hidrogeno que metano es necesaria para obtener grafeno de alta calidad, pues además de que el hidrógeno actúa como agente activador del cobre por el proceso de reducción, éste actúa también como un co-catalizador en el proceso, como fue reportado previamente por Vlassiuk, Liu y Qi [53, 73, 74]. Sin embargo, al exceder ciertos valores, en nuestro caso 3.6 en relación H_2/CH_4 , resultó ser perjudicial para la calidad del grafeno, pues es probable la generación de complejos organometálicos como el feniletinil de cobre en las fronteras de dominio

de cobre, que afectan gravemente la calidad del grafeno expresada en la densidad de defectos y posiblemente compitan en dichos lugares, limitando así, el crecimiento del dominio del grafeno de alta calidad. Esto abre la oportunidad de establecer mecanismos de limpieza que eviten la formación superficial de defectos como es el electropulido [5] y procesos de reducción del cobre que minimicen estos defectos y evitar así la formación de dichos complejos [73] .

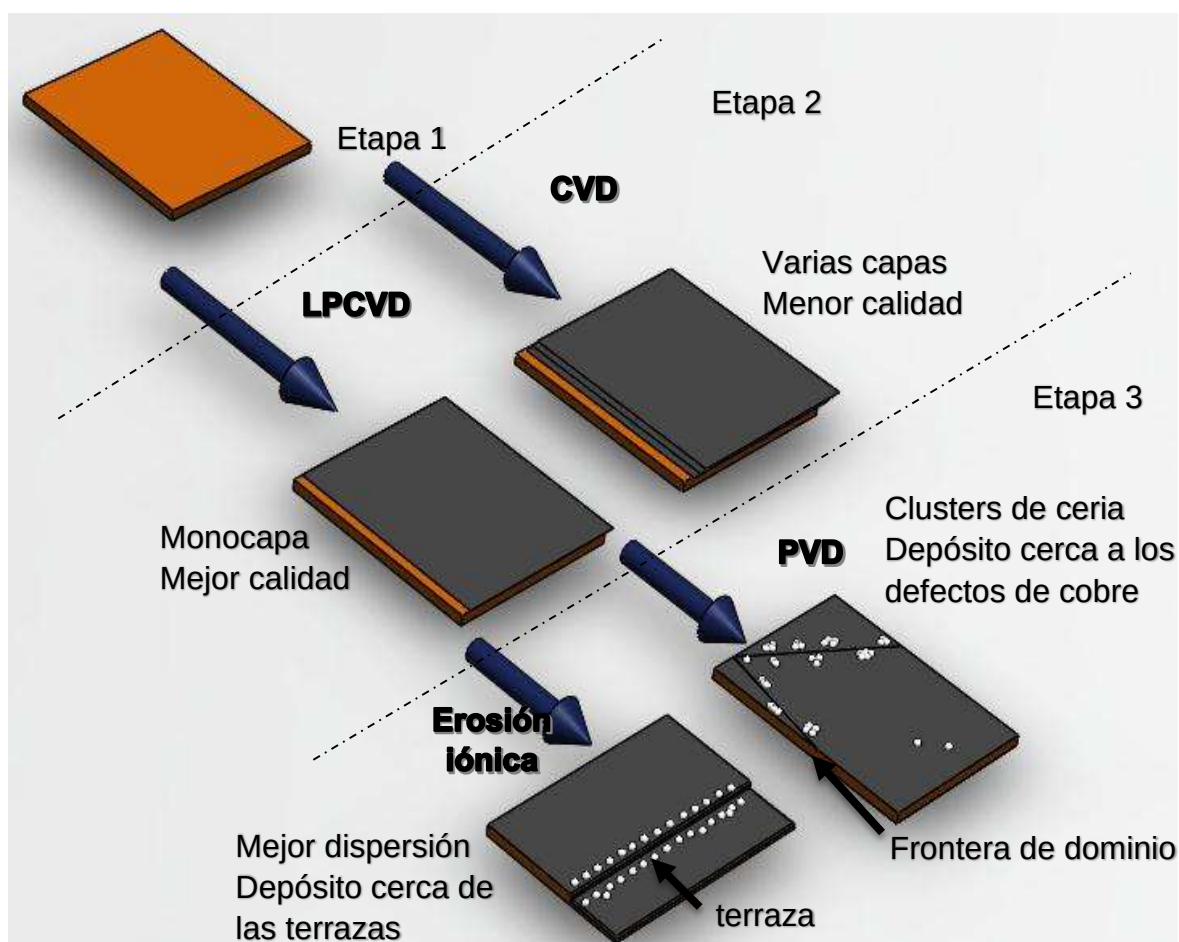


Figura 48 Esquema de proceso de depósitos de grafeno mediante CVD y LPCVD y ceria mediante PVD y erosión iónica

En el diseño experimental evaluado no fue posible obtener grafeno con mayores proporciones de metano o igual proporción de metano/hidrógeno mediante LPCVD, pues se dieron oxidaciones fuertes de la lámina de cobre (las fotos están en el anexo 1).

En el caso del grafeno obtenido a presión atmosférica (CVD), pudimos ver que los efectos de la presión juegan un papel muy importante en la cinética de la reacción como lo indican estudios previos [5, 42, 74], indicando que a una mayor presión parcial de metano e hidrógeno, aun manteniendo la relación de flujos usada en los depósitos en vacío, aumenta el número de capas; mientras que el oxígeno al tener una mayor presión por la ausencia de vacío, hace más difícil el control de la oxidación de la película de grafeno obtenida.

Siguiendo con los depósitos de ceria en la etapa 3 (Figura 48), el decorado de ceria se llevó a cabo mediante métodos físicos, la técnica de PVD toma tiempos relativamente largos con mayor formación de óxido de grafeno en la superficie y un aumento en la densidad de defectos del grafeno considerable que disminuye las propiedades electrónicas como es la movilidad electrónica [47]. El depósito se logró a bajos flujos, alrededor de 100 sccm de argón con temperaturas de depósito de 400°C en un tiempo de 5 horas mayor a los tiempos usados en sustratos inorgánicos como SiO₂ pero a temperaturas menores de depósito entre 650-800°C [40, 75], lo cual se hizo para evitar oxidación y daño mayor a la película de grafeno. La distribución de las islas de cerio fue observada en su mayoría en los límites de grano de cobre marcados por zonas oscuras que se consideran de alta energía con tamaños promedios entre 20 y 300 nm. Adicionalmente se notó un cambio en la topografía de la película, observándose una mayor rugosidad después del depósito, esto es posiblemente debido a la temperatura de 400°C cercana a la temperatura de oxidación de grafeno reportada de 500°C [69] con una presión parcial de oxígeno relativamente alta, confirmando el aumento en la densidad de defectos obtenidas a partir de la espectroscopia raman y la concentración de óxido de grafeno encontrada mediante el análisis por técnica de XPS.

El grafeno decorado mediante erosión iónica mantuvo la cualidad de grafeno de alta calidad, expresado en la densidad de defectos y poca proporción de óxido de grafeno registrado en el análisis de XPS, con tiempos de depósito relativamente cortos, llevados a cabo a temperatura ambiente con una mejor dispersión y tamaños de granos más uniformes que varían de los 20 a 150 nm; para tiempos de

depósito de media hora y de 50 a 200 nm para tiempos de depósito de una hora. A su vez, las fotomicrografías mediante la técnica de SEM nos permite ver que no hubo un cambio perceptible en la morfología superficial coherente con el aumento relativo de densidad de defectos pequeño, atribuidos en mayor parte al óxido depositado y la generación de óxido de grafeno, aunque éste fue en poca proporción.

En ambos casos de los depósitos de ceria sobre grafeno mediante las técnicas de PVD y erosión iónica, la ceria se ubicó preferencialmente en la zona de defectos del cobre, terrazas en el caso de la técnica de erosión iónica y en las fronteras de dominio de cobre y posibles terrazas por medio de la técnica de PVD, como se puede observar en las fotomicrografías obtenidas mediante la microscopia electrónica de barrido, y la densidad de defectos no aumentó al punto de dañar el grafeno y convertirlo en uno de mala calidad con una baja movilidad electrónica como lo causan los anclajes y depósitos químicos [4, 12, 13], abriendo la posibilidad de disminuir poco las extraordinarias propiedades electrónicas del grafeno y así aprovecharlas mejor.

En la Figura 49Figura 50 se sintetizan en un esquema los resultados de las técnicas LPCVD y CVD para el depósito de grafeno sobre cobre y los depósitos de ceria sobre grafeno respectivamente.

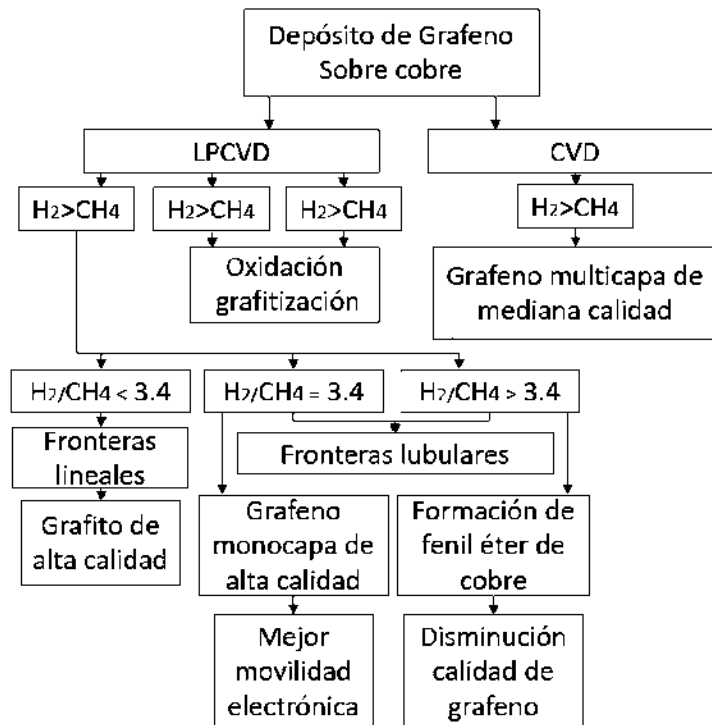


Figura 49 Esquema de los resultados del depósito de grafeno

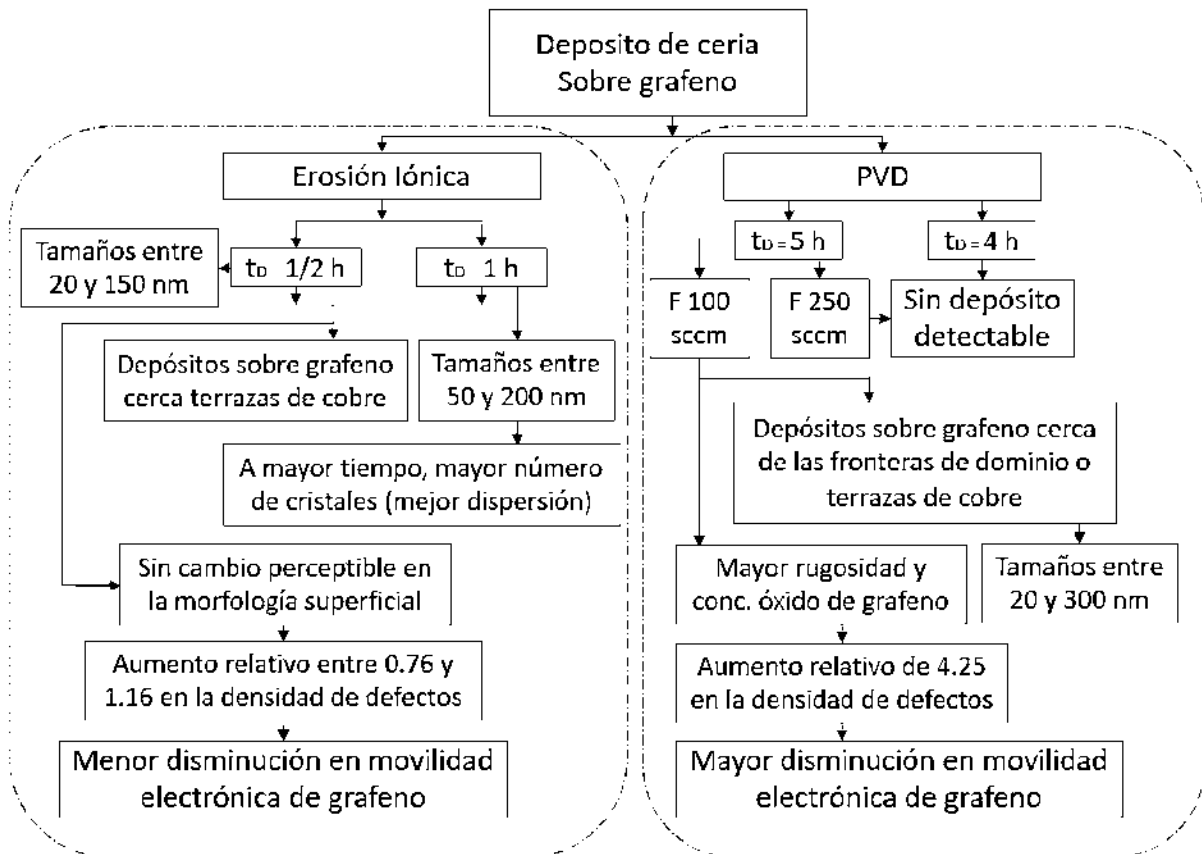


Figura 50 Esquema de los resultados de ceria depositada sobre grafeno

Los resultados hasta aquí mostrados abren la puerta a estudios sobre películas de grafeno decoradas con depósitos físicos superficiales de óxido de cerio mediante depósito físico en fase vapor y erosión iónica (R.F. sputtering) además de la posibilidad de otros óxidos metálicos para aplicaciones electrónicas, sensoras, catalizadoras y fotoluminiscentes.

4. CONCLUSIONES

- ✓ A partir de las técnicas de LPCVD y CVD se produjo un grafeno de alta y mediana calidad respectivamente expresado en la densidad de defectos y el número de capas. La relación de flujo H_2/CH_4 afectó proporcionalmente la calidad del grafeno obtenido expresado en la densidad de defectos, obteniéndose menores defectos con una mayor proporción de hidrógeno, aunque el exceso causa su deterioro por la formación de feniletinil de cobre.
- ✓ La mejor condición de crecimiento de grafeno entre las evaluadas, fue la relación de flujo H_2/CH_4 de 3.2/1 en vacío, que nos permitió obtener una película monoatómica de grafeno, con densidad de defectos y cantidad de óxido de grafeno menores que la del grafeno comercial.
- ✓ Mediante las técnicas de PVD y erosión iónica se logró el depósito superficial de óxido de cerio con una buena dispersión sin la alta disminución en la calidad del grafeno por la generación de defectos y funcionalización del grafeno en comparación con los generados por los tratamientos químicos, lo cual nos permite un mejor aprovechamiento de las propiedades del grafeno como la movilidad electrónica
- ✓ En comparación la técnica que tuvo la mejor dispersión de ceria fue el método de erosión iónica con tamaños más homogéneos entre 50 y 200 nm, con tiempos de depósito entre 30 y 60 minutos, mientras que, mediante la técnica de PVD se encontraron tamaños entre 50 y 300 nm con una menor dispersión en un tiempo de depósito de 5 h
- ✓ Las técnicas no perjudicaron gravemente la calidad del grafeno expresada en la densidad de defectos, siendo la técnica de PVD la que disminuyó más la calidad del grafeno convirtiéndolo en un grafeno de mediana calidad expresada en la densidad de defectos, la concentración de óxido de cerio y la morfología estudiada por diversas técnicas en este proyecto, mientras que en la técnica de erosión iónica el grafeno permaneció de alta calidad

- ✓ Los lugares de depósito preferenciales fueron los defectos superficiales del cobre como las terrazas o bordes de colinas

5. RECOMENDACIONES

- Estudiar otros precursores de ceria (como podría ser el acetato de cerio) en la técnica de PVD
- Llevar a cabo depósitos de ceria mediante la técnica de PVD a menores flujos de argón
- Evaluar el funcionamiento de las películas como sensores de gases tales como CO, NO y compuestos orgánicos
- Realizar un análisis de otras variables como temperatura en el depósito por erosión iónica

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Achanta, S., D. Drees, and J.P. Celis, 12 - *Nanocoatings for tribological applications*, in *Nanocoatings and Ultra-Thin Films* 2011, Woodhead Publishing. p. 355-396.
2. Ferreira, M.G.S., M.L. Zheludkevich, and J. Tedim, 9 - *Advanced protective coatings for aeronautical applications*, in *Nanocoatings and Ultra-Thin Films* 2011, Woodhead Publishing. p. 235-279.
3. Makhoulouf, A.S.H., 6 - *Conventional and advanced coatings for industrial applications: an overview*, in *Nanocoatings and Ultra-Thin Films* 2011, Woodhead Publishing. p. 159-181.
4. Bai, G., et al., *Preparation of a highly effective lubricating oil additive - ceria/graphene composite*. RSC Advances, 2014. **4**(87): p. 47096-47105.
5. Vlassiouk, I., et al., *Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene*. Carbon, 2013. **54**: p. 58-67.
6. Chatterjee, S.G., et al., *Graphene-metal oxide nanohybrids for toxic gas sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical.
7. Lei, J., et al., *Design and sensing applications of metal-organic framework composites*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014. **58**: p. 71-78.
8. Gu, F., et al., *In2O3-graphene nanocomposite based gas sensor for selective detection of NO2 at room temperature*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015. **219**: p. 94-99.
9. Jiang, L., et al., *Controlled Synthesis of CeO2/Graphene Nanocomposites with Highly Enhanced Optical and Catalytic Properties*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(21): p. 11741-11745.
10. Ling, Q., et al., *Simple synthesis of layered CeO2-graphene hybrid and their superior catalytic performance in dehydrogenation of ethylbenzene*. Applied Surface Science, 2013. **274**: p. 131-137.
11. Maeng, W., et al., *Atomic layer deposited p-type copper oxide thin films and the associated thin film transistor properties*. Ceramics International, 2016. **42**(4): p. 5517-5522.
12. Ahn, C.-H., et al., *Graphene/doped ceria nano-blend for catalytic oxygen reduction in non-aqueous lithium-oxygen batteries*. Electrochimica Acta, 2014. **117**: p. 18-25.
13. Joung, D., et al., *Anchoring Ceria Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide and Their Electronic Transport Properties*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(50): p. 24494-24500.
14. Balandin, A.A., et al., *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*. Nano Letters, 2008. **8**(3): p. 902-907.
15. Basu, S. and P. Bhattacharyya, *Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012. **173**: p. 1-21.
16. Huang, L., et al., *Graphene: learning from carbon nanotubes*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(4): p. 919-929.
17. Chawla, K.K., *Composite Materials*, Springer, Editor 2013.
18. Ji, Z., et al., *Facile synthesis of reduced graphene oxide/CeO2 nanocomposites and their application in supercapacitors*. Ceramics International, 2015. **41**(7): p. 8710-8716.
19. Scherz, K., *Mining, production, application and safety issues of cerium-based materials*, in *Catalyst by cerian and related Materials*, A. Trovarelli, Editor 2002, Imperial College Press. p. 1-14.
20. Trovarelli, A., *Structural properties and nonstoichiometric behavior of CeO2*, in *Catalyst by cerian and related Materials*, A. Trovarelli, Editor 2002, Imperial College Press. p. 15-50.

21. Inaba, H. and H. Tagawa, *Ceria-based solid electrolytes*. Solid State Ionics, 1996. **83**(1–2): p. 1-16.
22. Izu, N., et al., *Gas response, response time and selectivity of a resistive CO sensor based on two connected CeO₂ thick films with various particle sizes*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009. **136**(2): p. 364-370.
23. Rangel, R., et al., *Developing novel gas sensors for NO₂ detection based on Ce(1-x)MXO₂, {M = Ru, In} solid solutions*. Journal of Electroceramics, 2012. **28**(1): p. 34-44.
24. Bueno - López, A., et al., *Active oxygen from CeO₂ and its role in catalysed soot oxidation*. Catalysis Letters, 2005. **99**(3): p. 203-205.
25. R. Rangel, L., et al., *Study of structural and transport properties of nanostructured CeO₂, Ce_{1-x}Ru_xO₂ and Ce_{1-x}In_xO₂ thin films*. Physica status solidi B, 2012. **249** No 6(basic solid state physics): p. 1199–1205.
26. Kroto, H.W., et al., Nature, 1985. **318**: p. 162-163.
27. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
28. Pe'nicaud, A., *Solubilization of Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Graphene*, in *Making and exploiting fulleren, graphene and carbon nanotubes*, F.P. Massimo Marcaccio, Editor 2014, Springer. p. 1-36.
29. Novoselov, K.S., et al., *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
30. Kuila, T., et al., *Chemical functionalization of graphene and its applications*. Progress in Materials Science, 2012. **57**(7): p. 1061-1105.
31. Lee, C., et al., *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. Science, 2008. **321**(5887): p. 385-388.
32. Ahmad, M., et al., *A facile one-step approach to synthesizing ZnO/graphene composites for enhanced degradation of methylene blue under visible light*. Applied Surface Science, 2013. **274**: p. 273-281.
33. Sadasivuni, D.P.a.K.K., *Graphene/Polymer Nanocomposites: Role in Electronics*, in *Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics*, D.P. Kishor Kumar Sadasivuni, Jaehwan Kim and Sabu Thomas, Editor 2015. p. 1-24.
34. Dimakis, N., et al., *Electronic and vibrational properties of graphene monolayers with iron adatoms: A density functional theory study*. Applied Surface Science, 2015. **334**: p. 2-6.
35. Hu, L., et al., *Density functional calculation of transition metal adatom adsorption on graphene*. Physica B: Condensed Matter, 2010. **405**(16): p. 3337-3341.
36. Whitener Jr, K.E. and P.E. Sheehan, *Graphene synthesis*. Diamond and Related Materials, 2014. **46**: p. 25-34.
37. Machado, B.F. and P. Serp, *Graphene-based materials for catalysis*. Catalysis Science & Technology, 2012. **2**(1): p. 54-75.
38. He, H., et al., *A new structural model for graphite oxide*. Chemical Physics Letters, 1998. **287**(1–2): p. 53-56.
39. Toh, S.Y., et al., *Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation*. Chemical Engineering Journal, 2014. **251**: p. 422-434.
40. Masui, G.-y.A.a.T., *Synthesis and Modification of Ceria-based Materials*, in *Catalyst by cerian and related Materials*, A. Trovarelli, Editor 2002, Imperial College Press. p. 51-83.
41. Peng, Y., G. Jing, and T. Cui, *A hybrid physical-chemical deposition process at ultra-low temperatures for high-performance perovskite solar cells*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(23): p. 12436-12442.

42. Hao, Y., et al., *The Role of Surface Oxygen in the Growth of Large Single-Crystal Graphene on Copper*. Science, 2013. **342**(6159): p. 720-723.
43. Matthew R. Leyden, M.V.L., Sonia R. Raga and Yabing Qi, *Large formamidinium lead trihalide perovskite solar cells using chemical vapor deposition with high reproducibility and tunable chlorine concentrations*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**: p. 16097-16103
44. Levendorf, M.P., et al., *Transfer-Free Batch Fabrication of Single Layer Graphene Transistors*. Nano Letters, 2009. **9**(12): p. 4479-4483.
45. Elidrissi, B., et al., *Structural and optical properties of CeO₂ thin films prepared by spray pyrolysis*. Thin Solid Films, 2000. **379**(1-2): p. 23-27.
46. Hans-Ulrich Gremlich, N.A., Basel, *Infrared and Raman Spectroscopy*, in *Handbook of Analytical Techniques*, H.G.a.A. Williams, Editor 2001, WILEY-VCH: Switzerland. p. 466-504.
47. Ferrari, A.C. and D.M. Basko, *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nat Nano, 2013. **8**(4): p. 235-246.
48. Nottbohm, C.T. and C. Hess, *Investigation of ceria by combined Raman, UV-vis and X-ray photoelectron spectroscopy*. Catalysis Communications, 2012. **22**: p. 39-42.
49. Ferrah, D., et al., *X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and diffraction (XPD) study of a few layers of graphene on 6H-SiC(0001)*. Surface Science, 2013. **615**: p. 47-56.
50. Liu, Y., et al., *Giant enhancement in vertical conductivity of stacked CVD graphene sheets by self-assembled molecular layers*. Nature Communications, 2014. **5**: p. 5461.
51. José C Conesa, M.F.-G.a.A.M.-A., *Studies of Cerie-containing Catalysts Using Magnetic Resonance and X-ray Based Spectroscopy*, in *Catalyst by cerian and related Materials*, A. Trovarelli, Editor 2002, Imperial College Press. p. 169-216.
52. Adaskaveg, M.D.D.J.E., *Introduction to the Scanning Electron Microscope*, F.F.A. INSTRUMENTATION, Editor 1997. p. 1-50.
53. Vlassiouk, I., et al., *Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene*. ACS Nano, 2011. **5**(7): p. 6069-6076.
54. Li, X., et al., *Large-Area Graphene Single Crystals Grown by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Methane on Copper*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(9): p. 2816-2819.
55. Yamukyan, M.H., K.V. Manukyan, and S.L. Kharatyan, *Copper oxide reduction by hydrogen under the self-propagation reaction mode*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **473**(1-2): p. 546-549.
56. !!! INVALID CITATION !!!
57. Chen, J.-H., et al., *Defect Scattering in Graphene*. Physical Review Letters, 2009. **102**(23): p. 236805.
58. Aleksanyan, V.T., et al., *Vibrational spectra of copper and silver organoacetylides*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1975. **31**(5): p. 517-524.
59. Garbusova, I.A., et al., *Vibrational spectra of phenylethynylcopper(I)*. Journal of Organometallic Chemistry, 1973. **54**: p. 341-344.
60. Garbuzova, I.A., I.R. Gol'ding, and A.N. Schegolikhin, *Peculiar intensity distribution in the Raman spectra of copper organoacetylides*. Journal of Raman Spectroscopy, 1995. **26**(6): p. 391-395.
61. Bastidas, D.M., M. Criado, and J.M. Bastidas, *5 - Methods for analysing nanocoatings and ultra-thin films*, in *Nanocoatings and Ultra-Thin Films* 2011, Woodhead Publishing. p. 131-156.

62. Ganesan, K., et al., *A comparative study on defect estimation using XPS and Raman spectroscopy in few layer nanographitic structures*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016.
63. Srivastava, S., S. Badrinarayanan, and A.J. Mukhedkar, *X-ray photoelectron spectra of metal complexes of substituted 2,4-pentanediones*. Polyhedron, 1985. **4**(3): p. 409-414.
64. Kasuga, K., T. Nagahara, and Y. Yamamoto, *Binuclear schiff-base complexes of copper(II) linked by phthaloyl as a bridging group*. Polyhedron, 1985. **4**(3): p. 415-417.
65. Burchell, T.D., 2.10 - *Graphite: Properties and Characteristics*, in *Comprehensive Nuclear Materials*, R.J.M. Konings, Editor 2012, Elsevier: Oxford. p. 285-305.
66. Malard, L.M., et al., *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, 2009. **473**(5–6): p. 51-87.
67. Shishkovsky, I.V. and P.N. Lebedev, 3 - *Chemical and physical vapor deposition methods for nanocoatings*, in *Nanocoatings and Ultra-Thin Films* 2011, Woodhead Publishing. p. 57-77.
68. Vlassioug, I., et al., *Graphene Nucleation Density on Copper: Fundamental Role of Background Pressure*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(37): p. 18919-18926.
69. Jia, K., et al., *Effects of defects and thermal treatment on the properties of graphene*. Vacuum, 2015. **116**: p. 90-95.
70. Soldano, C., A. Mahmood, and E. Dujardin, *Production, properties and potential of graphene*. Carbon, 2010. **48**(8): p. 2127-2150.
71. Tu, Z., et al., *Controllable growth of 1–7 layers of graphene by chemical vapour deposition*. Carbon, 2014. **73**: p. 252-258.
72. Weatherup, R.S., et al., *In Situ Characterization of Alloy Catalysts for Low-Temperature Graphene Growth*. Nano Letters, 2011. **11**(10): p. 4154-4160.
73. Liu, J., et al., *Effects of H₂ annealing on polycrystalline copper substrates for graphene growth during low pressure chemical vapor deposition*. Materials Letters, 2015. **153**: p. 132-135.
74. Qi, M., et al., *Hydrogen Kinetics on Scalable Graphene Growth by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition with Acetylene*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(27): p. 14348-14353.
75. Lin, K.-S. and S. Chowdhury, *Synthesis, Characterization, and Application of 1-D Cerium Oxide Nanomaterials: A Review*. International Journal of Molecular Sciences, 2010. **11**(9): p. 3226.

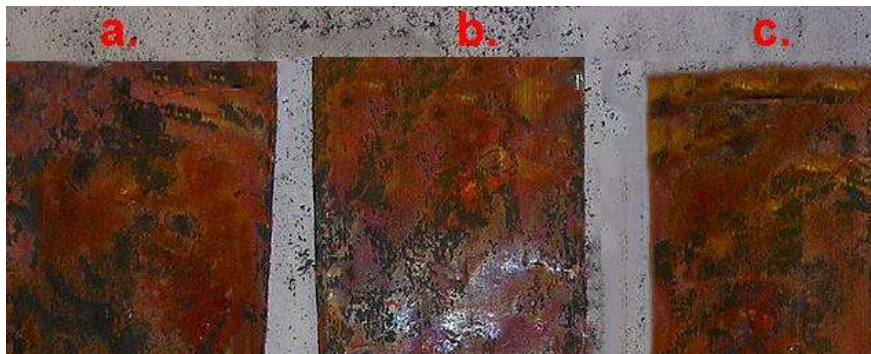
7. ANEXOS.

ANEXO 1.

FOTOGRAFÍAS LÁMINA DE COBRE CON DEPÓSITO Y SIN DEPÓSITO DE GRAFENO



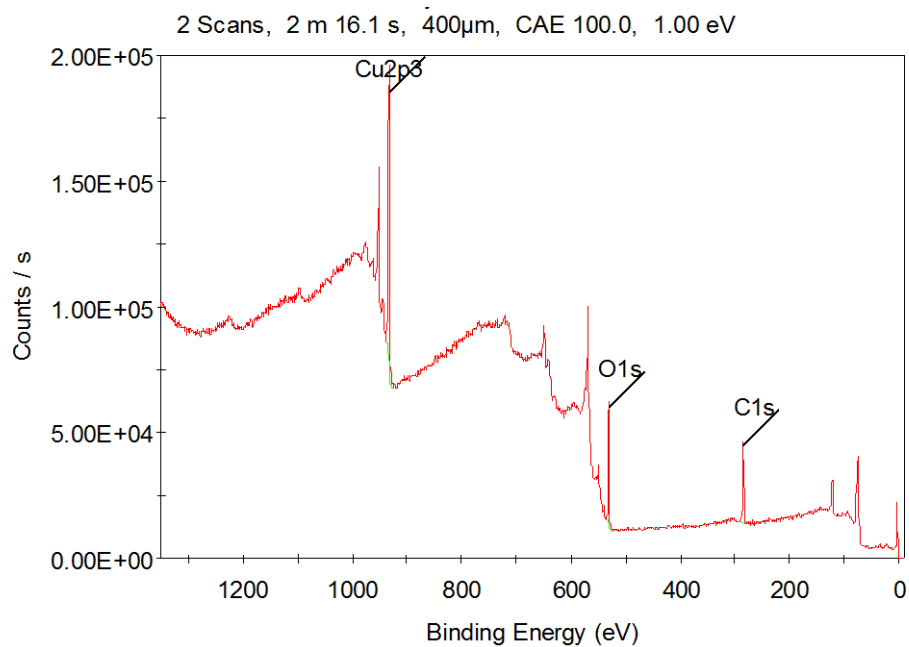
Fotografía comparativa entre lámina de cobre con depósito de grafeno y sin depósito
Lado izquierdo: lámina de cobre con capa superficial de óxido con flujo de 250 sccm de Ar
Lado derecho: lámina de cobre con grafeno obtenido con flujo de 500 sccm de Ar



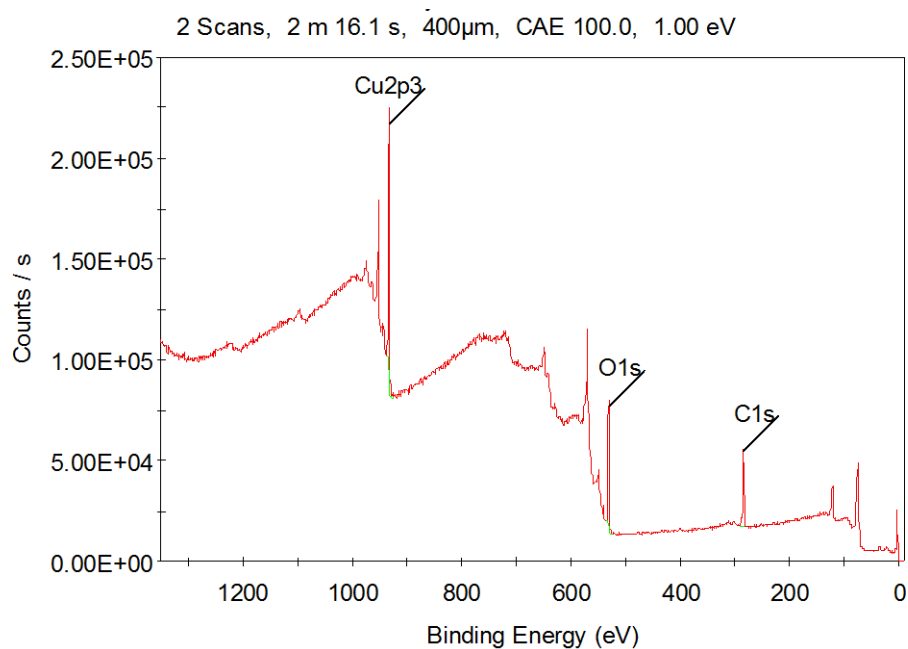
Láminas de cobres oxidadas y raspadas después de intento de depósito de grafeno en las condiciones a. GV5 b. GV6 c. GV7

ANEXO 2.

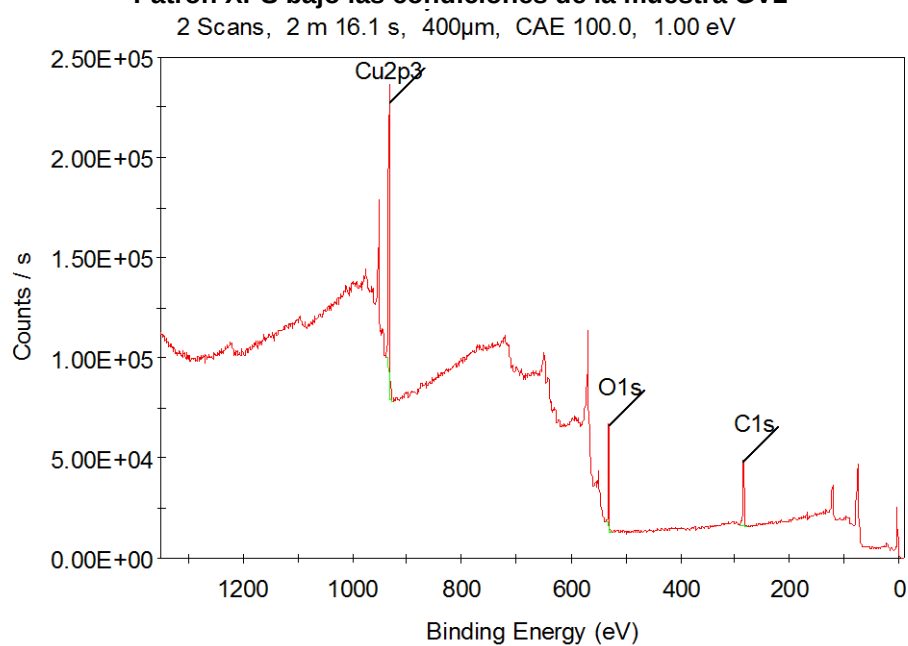
PATRONES XPS DE LAS MUESTRAS CON DEPÓSITO DE GRAFENO EN VACÍO (LPCVD)



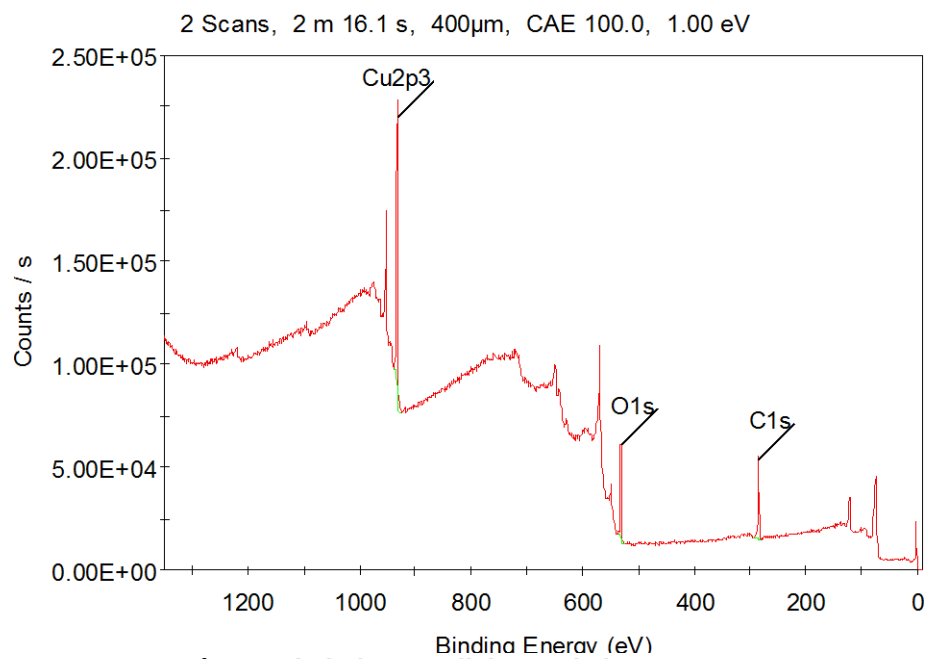
Patrón XPS bajo las condiciones de la muestra GV1



Patrón XPS bajo las condiciones de la muestra GV2



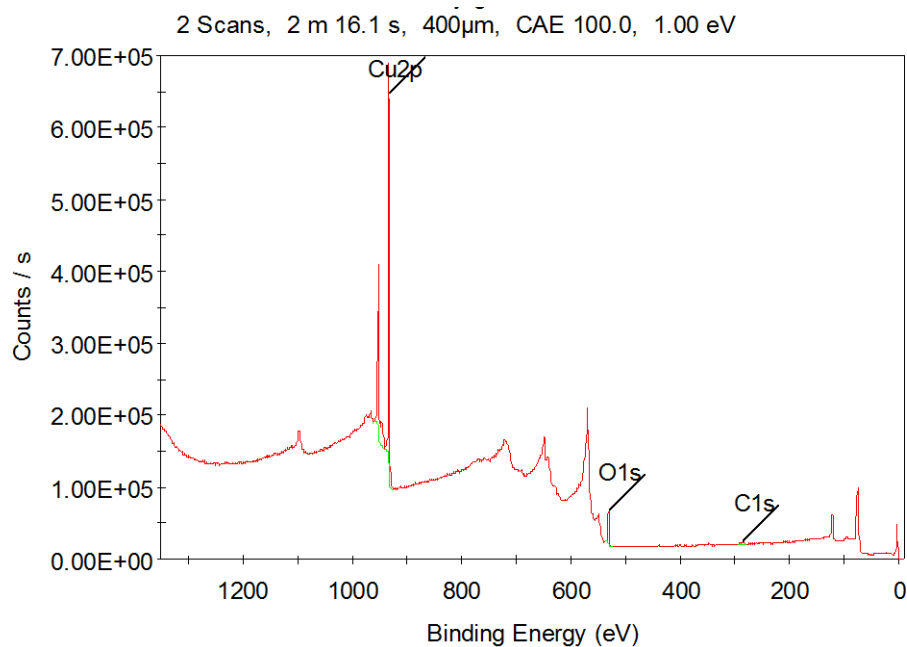
Patrón XPS bajo las condiciones de la muestra GV3



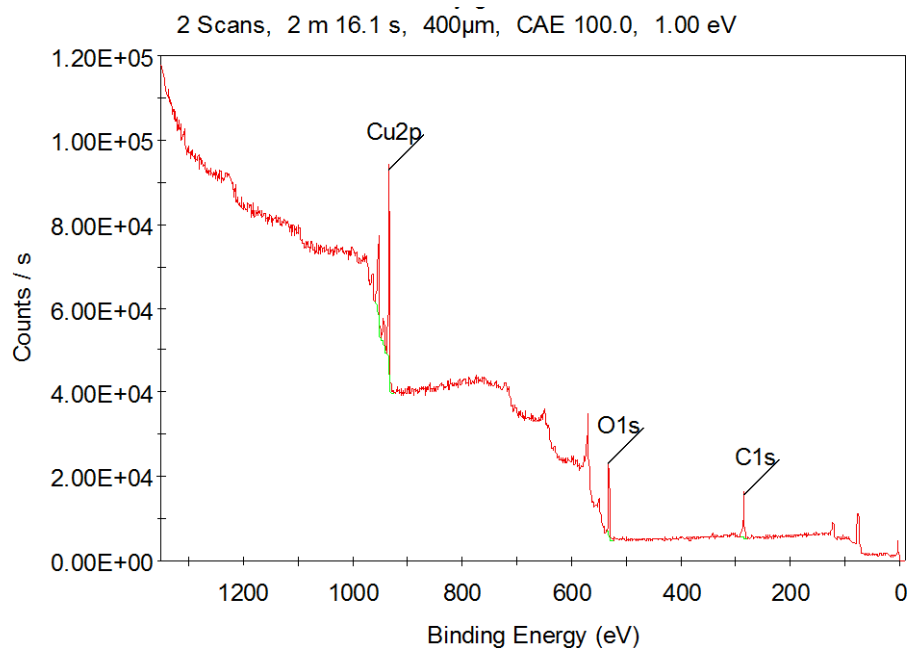
Patrón XPS bajo las condiciones de la muestra GV4

ANEXO 3.

PATRONES XPS DE LAS MUESTRAS CON DEPÓSITO DE GRAFENO ATMOSFÉRICO (CVD)



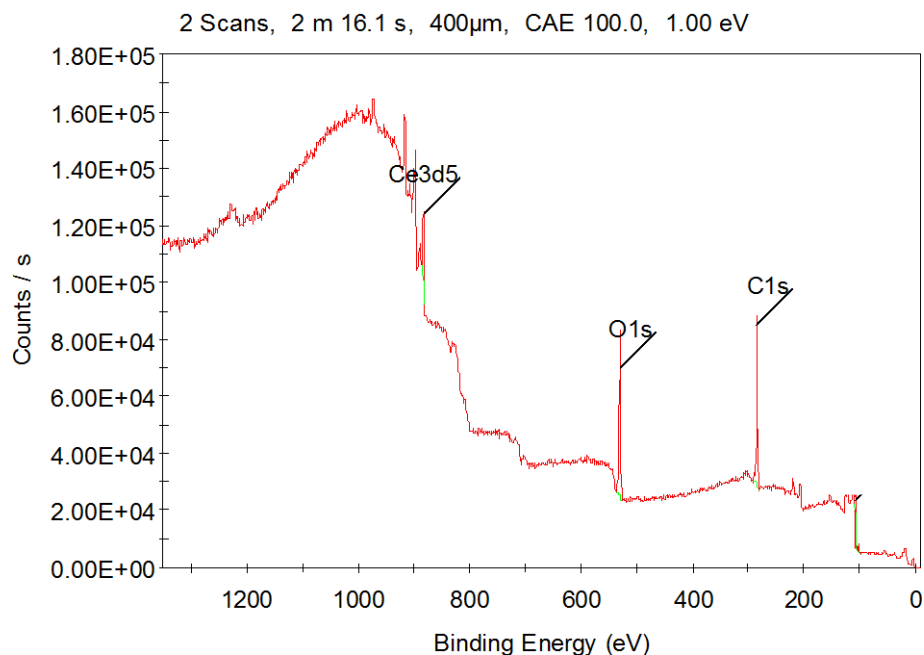
Patrón XPS bajo las condiciones de la muestra GA1



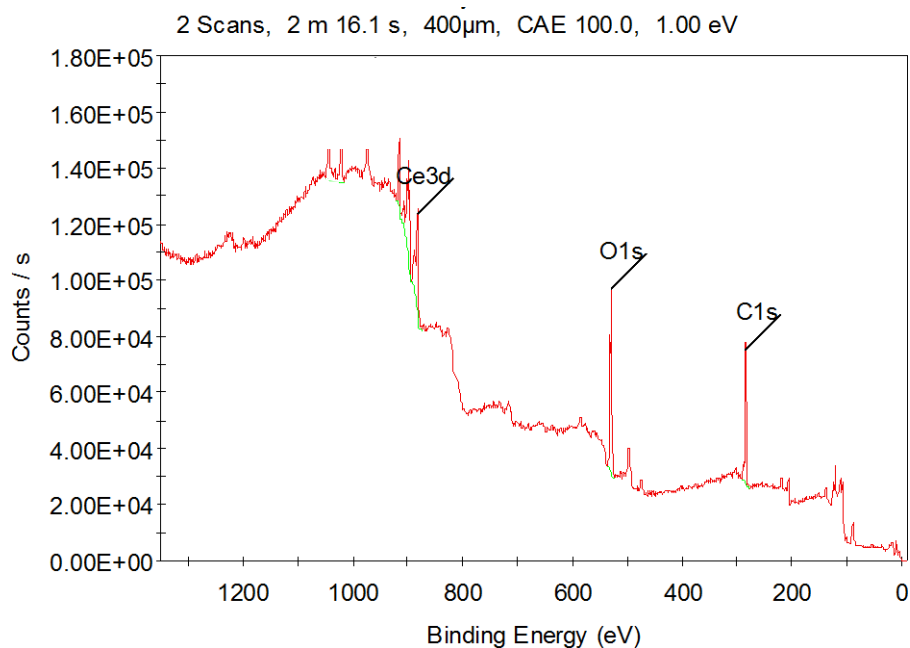
Patrón XPS bajo las condiciones de la muestra GA2

ANEXO 4.

PATRONES XPS DE LAS MUESTRAS CON DEPÓSITO DE CERIA SOBRE GRAFENO MEDIANTE EROSIÓN IÓNICA (R.F. SPUTTERING)



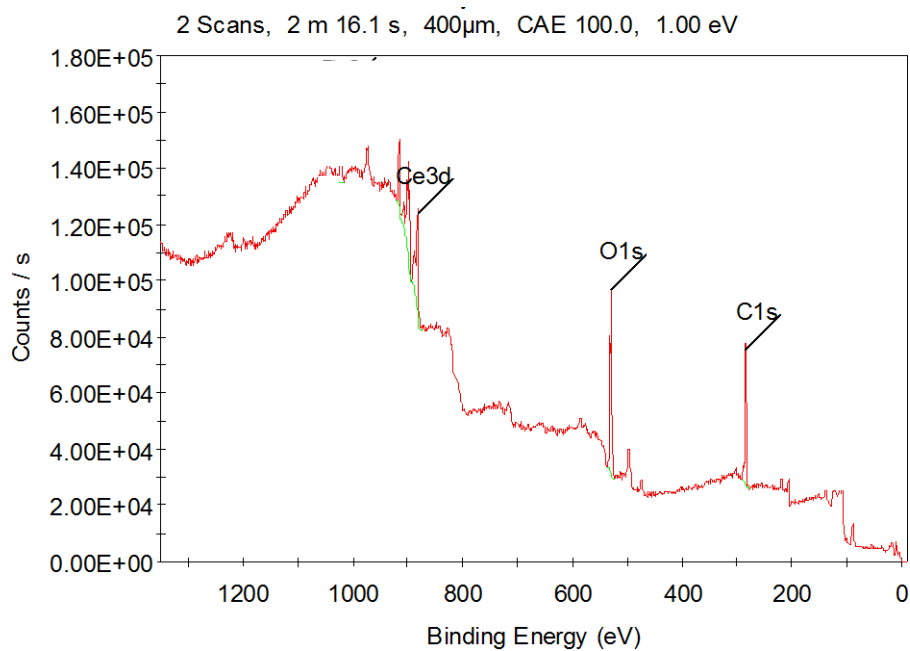
Patrón XPS bajo las condiciones de la muestra GCeS1



Patrón XPS bajo las condiciones de la muestra GCeS2

ANEXO 5.

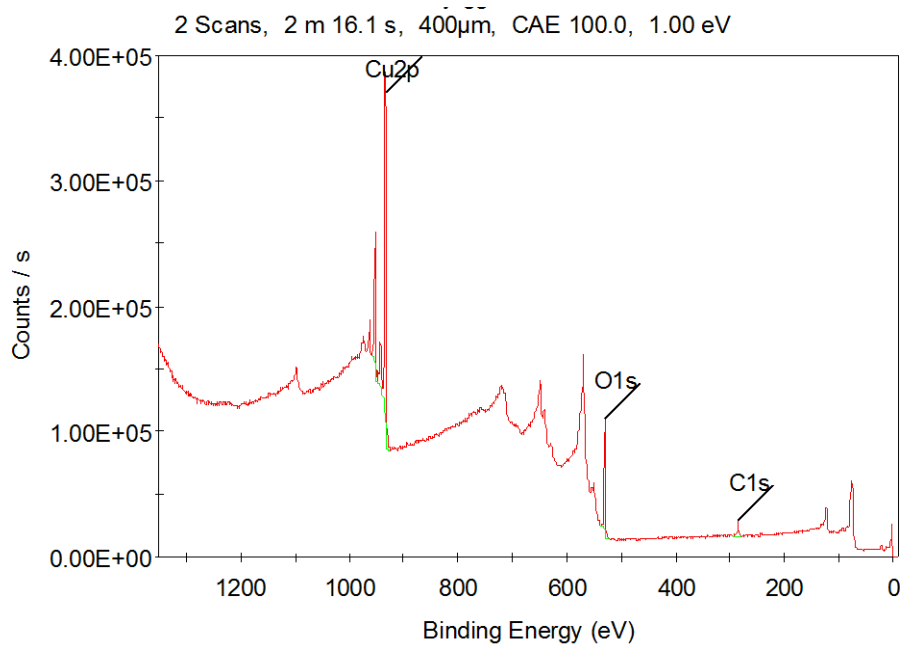
PATRONES XPS DE LAS MUESTRAS CON DEPÓSITO DE CERIA SOBRE GRAFENO MEDIANTE EROSIÓN IÓNICA (R.F. SPUTTERING)



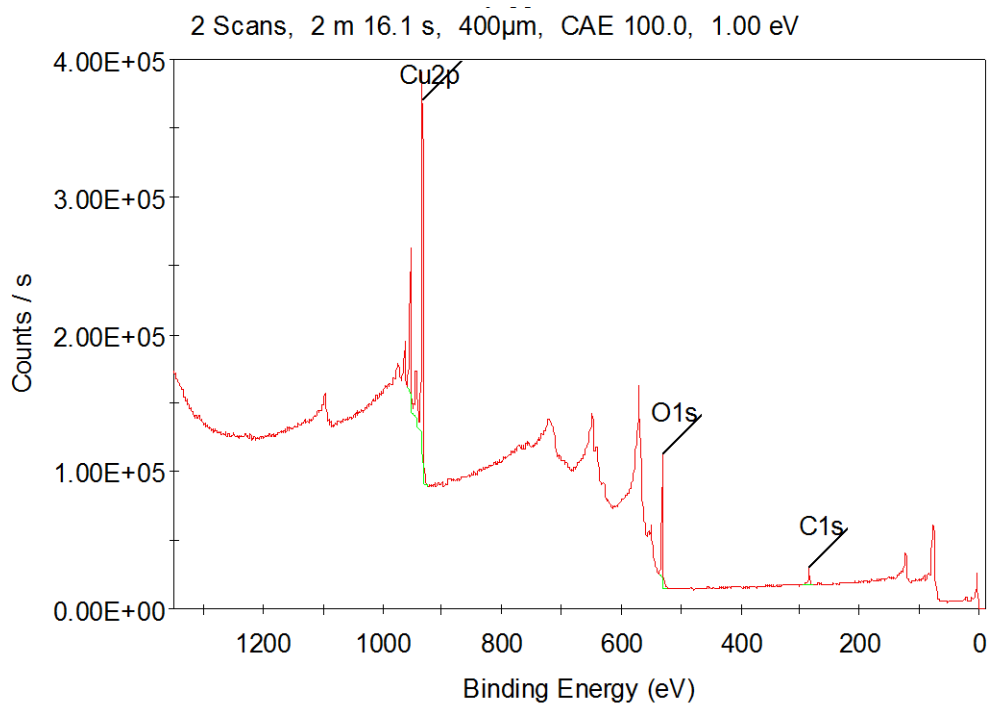
Patrón XPS bajo las condiciones de la muestra GCEP3

ANEXO 6.

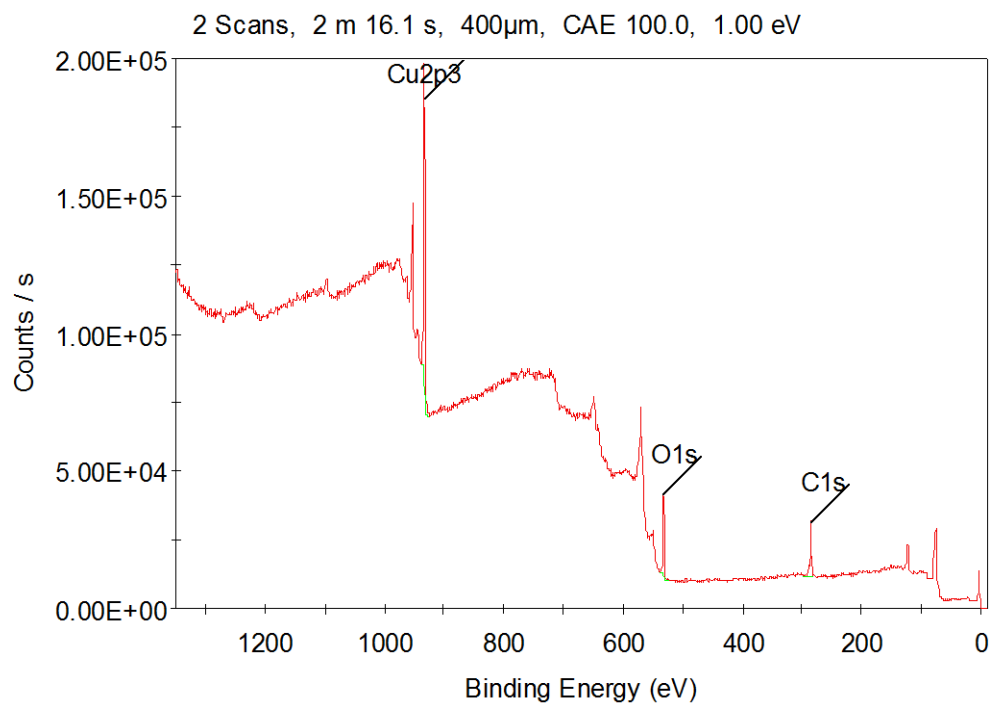
PATRONES DE XPS DE MUESTRAS SIN DEPÓSITO DE CERIA



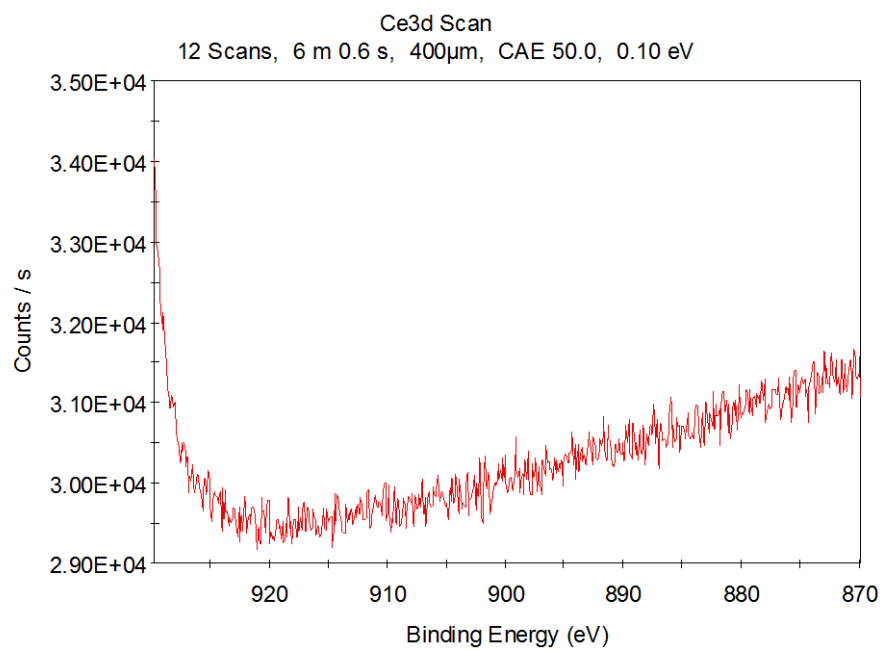
Patrón XPS bajo las condiciones de la muestra GCeP1



Patrón XPS bajo las condiciones de la muestra GCeP2



Patrón XPS bajo las condiciones de la muestra GCeP4



Ventana de energía en el intervalo de ceria. Sin detección de ceria