



Universidad Nacional de Córdoba

Facultad de Matemática, Astronomía y Física

Trabajo Especial

**Magnetismo de defectos generados por
irradiación electrónica en HOPG**

Autor: Milagros Ávila

Director: Noelia Bajales Luna

Mayo de 2014, Córdoba, Argentina

Resumen

La exploración del magnetismo inducido por defectos en materiales basados en el carbono está motivada por el desafío de encontrar métodos para la fabricación de magnetos a temperatura ambiente, de interés en sistemas de almacenamiento de información adaptables y flexibles. En las últimas décadas numerosos reportes mostraron no sólo magnetización espontánea en grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), sino también un incremento de la misma en los ciclos de histéresis inducido por bombardeo protónico. Este comportamiento ha sido atribuido a la presencia de defectos estructurales. Actualmente no hay un consenso sobre la ingeniería de defectos que favorezca la aparición de orden magnético, así como tampoco bibliografía que aborde los efectos de la irradiación electrónica en el comportamiento magnético del carbono.

En este trabajo final de grado se persigue como objetivo general contribuir al entendimiento de los efectos de la irradiación electrónica en las propiedades estructurales y magnéticas de HOPG. Para ello, se estudió el bombardeo de HOPG con electrones a 25 keV en función de la dosis de irradiación, tiempos de almacenamiento y corrientes de electrones incidentes. Previo al bombardeo, se verificó la ausencia de impurezas magnéticas por medio Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE) y el alto grado de orden estructural inicial mediante difracción de rayos X (DRX). Estos resultados fueron complementados por microscopía de barrido electrónico (SEM). Por su parte, la aplicación de la técnica de Dispersión de Rayos X a Bajos Ángulos (SAXS) aportó información sobre la dimensionalidad de los defectos generados por el bombardeo electrónico. La caracterización estructural mediante espectroscopía Raman en HOPG irradiado permitió identificar el modo D asociado al grado de desorden inducido por bombardeo y su evolución se interpretó mediante un modelo de tres etapas. Se analizó la relación existente entre el daño provocado y la observación de magnetización espontánea medida en un SQUID, a distintas temperaturas (4K, 100K y 300K). Se evidenció un claro comportamiento ferromagnético en las muestras irradiadas, ausente en HOPG virgen. Estos resultados sugieren que los defectos generados por bombardeo electrónico serían capaces de inducir ferromagnetismo en HOPG.

Palabras claves:

HOPG, nanomagnetismo, defectos puntuales

Clasificación:

(75.75.Cd) Fabrication of magnetic nanostructures, (78.30.Na) Fullerenes and related materials, (81.07.Bc) Nanocrystalline materials

Índice

Resumen.....	1
1. Introducción: Magnetismo inducido por defectos (DIM) en sistemas de carbono. Estado del arte	3
1.1 Primeros indicios de ferromagnetismo en alótropos del carbono.....	3
1.2 El rol de las impurezas.....	4
1.3 El rol de los defectos estructurales.....	4
1.4 Ingeniería de defectos generados por irradiación.....	5
2. Objetivos.....	7
3. Fundamentos teóricos y técnicas experimentales.....	8
3.1 Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado (HOPG).....	8
3.2 Fundamentos básicos y técnicas experimentales.....	9
3.2.1 EPMA y PIXE.....	9
3.2.2 DRX.....	9
3.2.3 SAXS.....	10
3.2.4 Espectroscopía Raman y modelo de tres etapas.....	11
3.2.5 Magnetometría.....	14
3.3 Preparación de muestras.....	16
4. Resultados y Discusiones.....	18
4.1 Caracterización estructural.....	18
4.1.1 Irradiación iónica vs. Irradiación electrónica.....	18
4.1.2 Caracterización estructural en función del envejecimiento de la muestra.....	21
4.1.3 Caracterización estructural en función de la dosis de irradiación.....	22
4.1.4 Caracterización estructural de muestras con misma dosis y distintos tiempos y corrientes de irradiación.....	24
4.2 Caracterización magnética.....	25
Proyecciones.....	28
Conclusiones generales.....	29
Presentaciones a congresos.....	30
Bibliografía.....	31

1. Introducción

Magnetismo inducido por defectos (DIM) en sistemas de carbono. Estado del arte.

1.1. Primeros indicios de ferromagnetismo en alótopos del carbono

El carbono es el único elemento de la Tabla Periódica capaz de reunir las propiedades necesarias para la *aparición de la vida* sobre la Tierra. Su capacidad de hibridación de orbitales atómicos le confiere una situación única para la construcción de una amplia variedad de formas alotrópicas. A pesar de la importancia de este elemento, hasta hace tan sólo 25 años se conocían sólo dos de los alótopos del carbono: el diamante y el grafito. Este escenario cambió drásticamente con el descubrimiento de los *fulerenos*¹ – jaulas cerradas constituidas por átomos de carbono con elevada simetría – seguido por los *nanotubos*² de carbono – estructuras constituidas por átomos de carbono con forma cilíndrica – y, más recientemente, por los *grafenos*³ – láminas bidimensionales de átomos de carbono que exhiben novedosas propiedades de interés en tecnologías de alto impacto. Estas nuevas nano-estructuras han provocado grandes expectativas en la comunidad científica, renovando el interés en el estudio de las propiedades físicas y químicas del carbono en sus distintas formas.

Dentro de las distintas líneas de investigación que tienen como fin profundizar el conocimiento en torno a las propiedades de materiales constituidos por átomos de carbono, se encuentra aquella enfocada en sus *propiedades magnéticas*. Desde el descubrimiento del grafito, en el siglo XVII, hasta mediados del siglo XX, se creía que los materiales carbonados eran *materiales no magnéticos*⁴. Sin embargo, desde comienzos de la década de 1990 se han publicado numerosos trabajos cuyos novedosos resultados entran en contradicción con esta premisa. Allemand et al.⁵ reportaron observaciones de pequeñas señales ferromagnéticas en sistemas basados en moléculas de fulerenos C₆₀, con temperatura de Curie por debajo de los 20 K. Estudios llevados a cabo en carbono pirolítico también revelan comportamiento ferromagnético: Mizogami et al.⁶ señalan que los ciclos ferromagnéticos persisten por arriba de los 400 K, mientras que Murata et al.⁷ encontraron que el carbono se comportaba como un magneto estable con saturación magnética comparable con la de la magnetita. Estos trabajos condujeron a la aparición de una nueva línea de investigación, cuyo impacto en la comunidad científica fue de gran escala, pues estas primeras observaciones llevaron a modificar drásticamente el paradigma de lo que se creía respecto al magnetismo en materiales basados en elementos livianos (C, H, O, N, entre otros).

A fines de los años 90, Kopelevich et al.⁸, motivados por los trabajos previamente citados, estudiaron con mayor detenimiento propiedades magnéticas de materiales grafiticos y reportaron magnetización espontánea, a campo magnético nulo, en muestras de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), para temperaturas menores a los 50 K. Trabajando en un amplio rango de temperatura (2 a 800 K) pudieron observar que el HOPG mostraba comportamiento *ferromagnético*, identificado en ciclos de histéresis. En este trabajo se estudió con detenimiento cómo dependían los ciclos de histéresis respecto de la temperatura de la muestra; se pudo ver que la saturación en la magnetización aumentaba, con respecto a una muestra a 300 K, si ésta se templaba hasta los 350 K, luego de calentarla a 800 K durante 2 horas. También vieron que el momento magnético inducido dependía proporcionalmente del tamaño de la muestra. Por lo tanto, una de las primeras conclusiones a la que se arribó fue que los detalles de los ciclos de histéresis dependían de su temperatura y de los tratamientos de templado (*annealing*) que se le hubieran inducido.

Otro trabajo⁹ que reveló nuevas propiedades magnéticas en materiales carbonados, estuvo basado en el estudio de los fulerenos. En éste, se pudo observar fuertes señales magnéticas en moléculas de fulerenos C₆₀ en fase romboédrica, polimerizadas mediante la implementación de altas presiones y altas temperaturas. Estas muestras exhibieron rasgos típicos de ferromagnetos a temperatura ambiente. La

dependencia de la saturación y remanencia con la temperatura indicaron una temperatura de Curie cercana a los 500 K.

Los resultados reportados en los trabajos mencionados fueron contundentes: se observaba ferromagnetismo en algunos materiales grafiticos. Esto despertó la curiosidad de una gran parte de la comunidad científica que intentó desarrollar investigaciones avocadas a buscar el origen de estas “anomalías” observadas.

1.2. El rol de las impurezas

Una de las primeras explicaciones que surgió fue que la magnetización inducida medida podría haber sido influenciada por la presencia de impurezas magnéticas presentes en las muestras¹⁰, como por ejemplo hierro (Fe), níquel (Ni), manganeso (Mn), cobre (Cu), entre otros elementos. Esta conjetura fue muy controvertida, por lo que, aquellos investigadores que sostenían que el magnetismo observado era de *carácter intrínseco* de los sistemas basados en el carbono, debieron realizar estudios minuciosos sobre la contribución de las impurezas en el ferromagnetismo observado en las muestras. Esquinazi et al.^{11,15} estudiaron la magnetización de varios tipos de muestras de grafito y si existía alguna correlación en los valores de los ciclos de histéresis con la concentración de Fe medida. Para ello, se midió la dependencia de la remanencia (M_R), la magnetización a 2 kOe y el campo coercitivo (H_C) como función del contenido de hierro. A partir de los resultados obtenidos, se pudo verificar que dicha correlación no existe, dentro del error experimental.

1.3 El rol de los defectos estructurales

Todas las publicaciones mencionadas exponen algunas ideas e hipótesis que intentan explicar el origen del ferromagnetismo observado. Estas hipótesis se desprenden de un análisis de la estructura cristalina de las muestras que toman en cuenta posibles configuraciones de los estados electrónicos de las redes atómicas. Sostienen que la *presencia de defectos estructurales* (como vacancias o intersticiales) podrían conducir a la aparición de “enlaces colgantes” en la estructura de redes, espines desapareados, estados de borde, entre otros; que producirían una nueva densidad de estados que lleve a la aparición de un electrón en la banda de conducción, responsable del fenómeno magnético observado. *Los defectos puntuales favorecen la existencia de espines desapareados que llevan a la aparición de dominios magnéticos, los que dan lugar al fenómeno del ferromagnetismo en el HOPG.* Por ejemplo, se pudo observar¹² que la magnetización del HOPG puede ser disminuida mediante el *annealing* de la muestra, pues al calentar la muestra se modifica su estructura de modo tal que se reduce la presencia de defectos en ésta. La reducción de defectos y vacancias por templado, sugiere que el ferromagnetismo está correlacionado con la estructura microscópica del HOPG. Otra forma de estudiar el rol que tienen los defectos de las muestras en la aparición de magnetización espontánea en éstas, es generar defectos a los materiales grafiticos e investigar acerca de la relación existente entre el daño provocado y la magnetización espontánea medida. Mediante el uso de esta técnica, Esquinazi et al.¹³ pudieron corroborar que el bombardeo protónico en muestras de HOPG, incrementaba los valores de magnetización en los ciclos de histéresis de las estructuras. Barzola-Quiquia et al.¹⁴ no sólo reprodujeron y corroboraron lo anteriormente observado sino que también plantearon métodos de irradiación para poder incrementar la temperatura de Curie de los materiales, y manejo de las muestras para reducir la contaminación de impurezas magnéticas. También se plantea la discusión acerca de las dificultades extrínsecas e intrínsecas que surgen en el momento de querer desencadenar la aparición de magnetización espontánea en muestras de grafito, mediante la irradiación protónica¹⁵. Estos resultados desencadenaron toda una nueva tendencia en este tipo de estudios, que busca entender con mayor detalle la influencia que tiene la irradiación e implantación de protones en el grafito sobre el incremento del magnetismo, así como desarrollar métodos de fabricación de materiales que se comporten como

*magnetos a temperatura ambiente basados en materiales livianos y de bajo costo. Esto, podría llegar a abrir nuevos métodos para diseñar sistemas de almacenamiento de información adaptables y flexibles*¹⁶.

1.4 Ingeniería de defectos generados por irradiación

El eje de las investigaciones actuales, tanto teóricas como experimentales^{17,18}, gira en torno al estudio de defectos en la aparición de magnetización espontánea y los métodos apropiados para generarlos. Los defectos se pueden crear mediante irradiación protónica capaz de adherir átomos a la estructura cristalina y modificar sus propiedades electromagnéticas, dando lugar a posibles comportamientos ferromagnéticos en el HOPG¹⁹. Ramos et al.²⁰ muestran que para inducir ferromagnetismo en HOPG bombardeado con distintos iones y energías se requiere de un rango acotado de parámetros de irradiación, ya que energías muy intensas terminan destruyendo el orden cristalográfico de las muestras, dando lugar a configuraciones amorfas que no contribuyen a la aparición de orden magnético.

A pesar de que se ha estudiado bastante sobre cómo afecta la irradiación en las propiedades magnéticas del HOPG, todavía hay numerosos interrogantes y particularmente escasa bibliografía sobre los efectos en las propiedades magnéticas del grafito, cuando se lo bombardea con electrones energéticos.

La irradiación electrónica sobre muestras de HOPG, en principio, no tendría los mismos efectos que la irradiación con iones. Kotakoski et al.²¹, reportaron estudios de cómo afecta la irradiación electrónica en láminas bidimensionales de grafeno. Para ello se utilizó un microscopio HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy), mediante el cual no sólo se estudió la estructura cristalina del grafeno con las imágenes del microscopio, sino que también se aprovechó para irradiar las muestras con haces de electrones. Para ver las imágenes, el equipo se operó a 80 keV y 100 keV, justo por debajo del valor que puede provocar daños en la estructura cristalina. Los valores utilizados para irradiar las muestras rondaron los 300 keV, depositando en la muestra dosis del orden de los 10^{10} e⁻/nm². Las imágenes obtenidas posteriores a las irradiaciones sugirieron que la estructura dañada no consistía mayoritariamente en “huecos” o estructuras tridimensionales, como se podría esperar, sino que predominaba la presencia de parches de polígonos aleatorios dentro de la estructura bidimensional característica del grafeno. Las transformaciones llevadas a cabo se basan básicamente en dos mecanismos: expulsión de átomos y rotación de enlaces. El efecto que tiene en la muestra la prolongada irradiación de energía de 80-100 keV (implementada para la obtención de imágenes) tiene como efecto el traslado de vacancias y di-vacancias mediante un mecanismo de reenlazamiento, dentro de la estructura cristalina bidimensional. Por su parte, Krasheninnikov et al.²² detallaron algunos procesos físicos involucrados cuando se irradia electrónicamente una muestra grafitica. Los electrones incidentes interactúan con los núcleos y electrones de la muestra, transfiriéndoles energía vía *dispersión electrón-núcleo* y *electrón-electrón*, respectivamente. Durante la *dispersión electrón-núcleo*, debido a la conservación de momento, sólo una pequeña fracción de energía es transferida. Por ejemplo, para poder remover un átomo de carbono de una estructura cristalina de carbono, se requiere de una energía de aproximadamente 20 eV. Para que un electrón incidente pueda transferir esta cantidad a un núcleo, debe poseer una energía de unos 100 keV. Por otro lado, la *dispersión electrón-electrón* es posible con energías más bajas, pues este fenómeno puede provocar ionización o rompimiento de enlaces. Normalmente, este tipo de transferencia de energía no conduce a desplazamiento de átomos, sin embargo, puede provocar daños en la muestra debido a reacciones químicas locales estimuladas por el haz incidente.

El intrigante comportamiento de nanoestructuras de carbono bajo los efectos de la irradiación, proviene de la particular habilidad que tienen sus redes atómicas de reorganizarse como ningún otro material. Los defectos provocados tienen la capacidad de migrar y recombinarse para dar lugar a otros

defectos, más grandes y complejos o a la aparición de átomos adheridos a las superficies. Estas nuevas estructuras tienen la capacidad de conservar muchas propiedades originales del material.

A diferencia de la irradiación iónica, el efecto de la irradiación electrónica en las propiedades del HOPG es un fenómeno que aún no ha sido profundamente estudiado. Este interrogante ha motivado la realización del presente trabajo, que pretende aportar evidencia sobre cómo afecta la irradiación electrónica a la estructura y magnetismo del HOPG en comparación con la irradiación iónica. Asimismo, se busca estudiar los efectos de la irradiación electrónica en función del tiempo de envejecimiento de la muestra, la corriente incidente y la dosis de irradiación.

2. Objetivos

La exploración del magnetismo inducido por defectos en materiales basados en el carbono está motivada por el desafío de encontrar métodos para la fabricación de imanes a temperatura ambiente, de interés en sistemas de almacenamiento de información adaptables y flexibles. En las últimas décadas numerosos reportes mostraron no sólo magnetización espontánea en grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), sino también un incremento de la misma en los ciclos de histéresis inducido por bombardeo protónico. Este comportamiento ha sido atribuido a la presencia de defectos estructurales. Actualmente no hay un consenso sobre la ingeniería de defectos que favorezca la aparición de orden magnético, como así tampoco bibliografía que aborde los efectos de la irradiación electrónica en el comportamiento magnético del carbono.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar el rol de defectos generados por irradiación electrónica en las propiedades estructurales y magnéticas del HOPG. Los objetivos particulares para alcanzar abordar el problema son:

- a) explorar y optimizar las condiciones experimentales para generar defectos por irradiación electrónica, previo chequeo de contaminación empleando técnicas apropiadas;
- b) caracterizar las propiedades estructurales y magnéticas de las muestras (virgen e irradiadas), en función de la dosis, corriente incidente y el tiempo de envejecimiento de las muestras;
- c) analizar la relación existente entre los defectos generados y la respuesta magnética;
- d) comparar los resultados de irradiación electrónica con los correspondientes a la irradiación iónica.

3. Fundamentos teóricos y técnicas experimentales

3.1 - Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado (HOPG, del inglés *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*)

El carbono es un elemento químico de número atómico seis y posee una configuración electrónica $[\text{He}] 2s^2 2p^2$. Los átomos de carbono pueden adoptar tres tipos de hibridación de orbitales: sp^3 , sp^2 y $sp^{2.3}$. Cuando varios átomos de carbono adoptan una hibridación tipo sp^2 , entonces se da lugar a la formación del grafito, uno de los alótropos del carbono más estable.

En la naturaleza, el grafito se encuentra como un mineral altamente desordenado. Existen numerosas técnicas que se implementan para preparar muestras altamente ordenadas, entre ellas, la pirólisis es la más común y efectiva. La pirólisis, a grandes rasgos, consiste en la descomposición química de materiales, causada por el calentamiento a altas temperaturas durante tiempos largos. La implementación de esta técnica sobre el grafito da lugar al HOPG: Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado, cuya estructura se asemeja a la del "grafito ideal".

En la estructura del "grafito ideal", cada átomo de carbono adopta una hibridación sp^2 y se enlaza con otros tres átomos formando láminas bidimensionales de anillos hexagonales (grafenos). Estas láminas se apilan entre sí formando la estructura tridimensional del grafito. La distancia entre los vecinos próximos es de 2.46 Å y el espaciamiento entre las láminas, de 6.71 Å. Las láminas se apilan entre sí en un patrón tipo ABAB (Fig. 1) y se enlazan mediante fuerzas débiles de van der Waals²⁴. Esta configuración le otorga al HOPG la propiedad laminar que hace fácil la exfoliación del material, pudiendo trabajar con superficies planas y uniformes.

El arreglo cristalino descrito forma pequeños cristalitos o granos. Éstos tienen asociado un plano cristalográfico con determinada orientación y sus tamaños varían desde los micrones hasta unos cuantos milímetros. El HOPG es un agregado de estos granos (Fig. 2), y tiene la particularidad que la orientación cristalográfica de los planos asociados a los cristalitos no varía considerablemente.

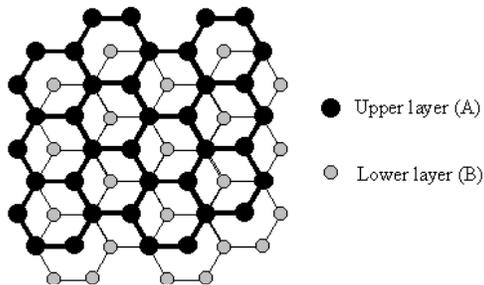


Fig. 1: Láminas de grafeno apiladas en un patrón ABAB

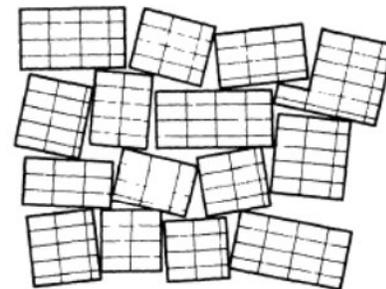


Fig. 2: Conjunto de pequeños cristalitos o granos

Para el desarrollo del presente trabajo se utilizaron tres muestras de HOPG, cada una de un grado de calidad tipo (ZYB), marca SPI, tipo 2. Las muestras con este grado de calidad tienen una variación máxima en la orientación de los planos de los cristalitos de $0.8^\circ \pm 0.2^\circ$. El tamaño de los granos que componen la muestra puede ser de hasta de 0.5 mm, aunque no se podría descartar la posibilidad que el tamaño alcance valores del orden de 1 mm. Los niveles de impurezas que reporta el fabricante son del orden de los 10 ppm o menores. Con el fin de corroborar la calidad de las muestras de HOPG, éstas se estudiaron mediante las técnicas EPMA, PIXE y DRX. La información que se puede obtener a partir de éstas, se detalla a continuación.

3.2 – Técnicas experimentales

3.2.1 EPMA y PIXE²⁵

Tanto EPMA (*Electron Probe Micro-Analysis*) como PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*) son técnicas que se implementan para realizar *análisis químicos de materiales*. Estos métodos analíticos se basan en la emisión de Rayos-X (RX) característicos de los átomos, luego de que éstos fueran ionizados por partículas (electrones o iones) de altas energías. Este fenómeno ocurre cuando un electrón de una capa externa del átomo, ocupa la vacancia creada por el electrón expulsado, y así se emite un RX. La emisión de RX de cada elemento resulta en un espectro característico. De esta forma, se puede identificar y cuantificar la composición química de los materiales.

La *Microsonda* es el instrumento analítico que se usa para hacer EPMA. Para acelerar los electrones hacia la muestra, la microsonda consta de un cañón de electrones, en el cual un filamento de tungsteno o hexaboruro de lantano, es calentado a una temperatura de unos 2700 K. El filamento se mantiene a un potencial negativo (entre 10 y 30 kV), el cual acelera los electrones a través de una abertura en el ánodo conectado a tierra y permite seleccionar con precisión la energía del haz. Se requiere un alto vacío (presión menor o igual a 10^{-4} Torr) para evitar la oxidación del filamento y la dispersión de los electrones del haz. Se utilizan lentes magnéticas para enfocar el haz en una pequeña imagen del filamento que incide en la superficie de la muestra; para microanálisis es típico un diámetro entre 1 μm y 1 nm con una corriente entre 1 y 100 nA.

Para llevar a cabo una medición de PIXE, se aceleran iones (usualmente de hidrógeno) de carga negativa hacia una terminal de alto voltaje de potencial positivo. Luego, los electrones son removidos al pasar a través de un gas intercambiador (conocido como *stripper*) y los iones positivos resultantes son acelerados en una segunda etapa.

Para verificar la ausencia de contaminantes magnéticos en las muestras de HOPG en el presente trabajo se utilizó la Microsonda JEOL JXA 8230 de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física de la UNC, y el acelerador de iones Tándem NEC Pelletron 5SDH de 1.7 MV del Centro Atómico Bariloche. Para localizar la región de interés en la microsonda se usó un microscopio óptico coaxial inserto en las lentes objetivo de la columna de electrones, con cámara de video de alta resolución. La sensibilidad del equipo es del orden de las decenas de ppm. Por otra parte, para las mediciones en el acelerador se utilizó un haz de protones de 2mm de diámetro. La posición del haz sobre la muestra se determinó mediante la cámara de video instalada en el equipo. La sensibilidad de la técnica para las muestras estudiadas y para las condiciones de medición utilizadas es de algunas ppm.

3.2.2 Difracción de RX (DRX)^{26,27}

La *Difracción de RX (DRX)* es una técnica ampliamente usada para la caracterización de estructuras cristalinas. A partir de la interacción de RX con un cristal se obtiene un *patrón de difracción o difractograma*, el cual se rige por la *Ley de Bragg*:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\vartheta$$

donde λ es la longitud de onda del haz incidente; ϑ es el ángulo de Bragg; d es la distancia entre los planos cristalográficos de la muestra a estudiar y n es un número entero. Estos parámetros se esquematizan en la Fig. 3.

La disposición experimental básica de un difractómetro de RX se muestra en la Fig. 4. Los RX salen del tubo T e inciden en el cristal C, el cual puede orientarse para formar el ángulo deseado respecto al haz incidente. Esto último se lleva a cabo mediante la rotación de la muestra alrededor de un eje O (centro del círculo del difractómetro). D es un contador que detecta los haces que interfieren constructivamente,

midiendo su intensidad. Así, se obtiene un *difractograma* característico de cada material, el cual se esquematiza como un conjunto de picos en un grafico *intensidad vs. 2θ*.

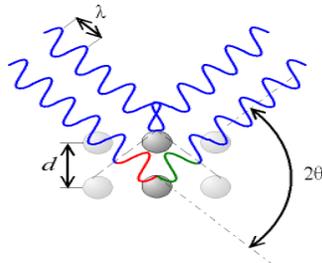


Fig. 3: Esquema donde figuran los parámetros de la Ley de Bragg

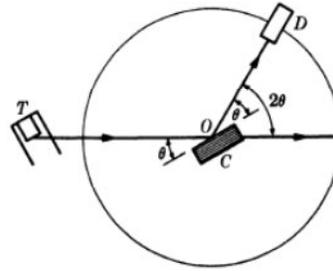


Fig. 4: Esquema de un difractómetro

Como ya se ha mencionado con anterioridad, el HOPG está constituido por un conjunto de cristallitos ligeramente desorientados unos respecto de otros.

En el presente trabajo se utilizó DRX para caracterizar las muestras de HOPG y corroborar que las tres presentan un alto grado de orientación. Esto es importante, pues es necesario que las muestras de HOPG partan de las mismas condiciones estructurales iniciales para que se puedan realizar análisis comparativos.

Los difractogramas se midieron en un difractómetro Philips PW 3830, ubicado en el laboratorio de ciencia de materiales FaMAF. Se utilizó radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) de una fuente de RX trabajando a 36KV y 36mA. Para colimar el haz se utilizó una ranura de divergencia de 1° y una ranura de recepción de 0,1; no se usaron colimadores Soller. Se contó con un monocromador curvado de Silicio y un detector proporcional. Las mediciones se realizaron en modo continuo, a 0.01° por segundo en el rango 5° - 100° (medido en 2θ) en la configuración Bragg Brentano.

3.2.3 Dispersión de RX a ángulos pequeños (SAXS, del inglés *Small Angle X-Ray Scattering*)

La *dispersión de RX a ángulos pequeños* (SAXS) provee información sobre formas, tamaños y distribuciones de objetos en distintos materiales que se manifiestan como *variaciones de la densidad electrónica* de un material en la escala nanométrica. Estas variaciones pueden ser debidas a la presencia de poros, *clusters* u otro tipo de objetos de la muestra; de ahora en adelante se las denominará *partículas*. Para esta técnica, se estudian los comportamientos asintóticos de curvas de intensidad para q (número de onda) pequeños y grandes, que se rigen por dos leyes (*Ley de Guinier* y *Ley de Porod*, respectivamente).

La Ley de Guinier establece que, aun cuando la forma de las partículas sea desconocida o irregular, la función de intensidad de radiación dispersada por partícula (I) sigue la forma universal en el límite de vectores de onda (q) pequeños:

$$I(q) = \rho_0^2 v^2 \cdot \exp(-q^2 R_g^2 / 3) \quad \text{Ec. (1)}$$

En esta expresión, ρ_0 es un parámetro relacionado con la composición química de la muestra; v el volumen de la partícula; y R_g es el *radio de giro*, un parámetro útil para caracterizar el *tamaño de una partícula*, independientemente de su geometría. Notar que si se grafica $\ln(I)$ vs. q^2 entonces se obtendría una recta con pendiente $-R_g^2/3$. De esta forma, la Ley de Guinier permite determinar el parámetro R_g a partir de la medición de la intensidad dispersada.

Por otro lado, la Ley de Porod establece que el comportamiento asintótico de las curvas de intensidad para valores grandes de q puede representarse por la siguiente expresión:

$$I(q) \approx q^{-\alpha} \quad \text{Ec. (2)}$$

En esta expresión, el parámetro α da información acerca de la dimensionalidad de la partícula. Para esferas (3 dimensiones) se tiene que $\alpha=3$; 2 para discos (dos dimensiones) y 1 para varillas (una dimensión).

En el presente trabajo, se utilizó la técnica SAXS en las muestras de HOPG (vírgenes e irradiadas) para obtener curvas de intensidad para valores pequeños y grandes de q , para así analizar su comportamiento según las Ec. (1) y (2). Estas mediciones se realizaron en la línea SAXS1 del sincrotrón de Campinas. Esta línea trabaja con una energía fija de 8 keV. La resolución ($\Delta E/E$) es de 0.1 y las dimensiones del haz, de 1.5 mm(h)x0.5 mm(v). El detector es estado sólido marca PILATUS, modelo 300K (módulos de tres detectores de área con 17 pixeles de gap entre ellos). Para incrementar la estadística, el umbral de detección se fijó en 4 keV. Para las mediciones, se seleccionó 4 keV, en el rango de $0.11 \text{ nm}^{-1} < q < 4 \text{ nm}^{-1}$ y 7 keV para el rango de $0.03 \text{ nm}^{-1} < q < 1.5 \text{ nm}^{-1}$. Los rangos de transferencia de momento estuvieron limitados por la distancia mínima y máxima a la cual se puede situar el detector respecto a la posición de la muestra.

3.2.4 Espectroscopía Raman y modelo de tres etapas

La *espectroscopía Raman (ER)* es una técnica muy utilizada para la caracterización estructural de sistemas gráficos²⁸, pues es altamente sensible a sus propiedades físicas y químicas. Se basa en el fenómeno de la *dispersión inelástica* que sufre la luz al interactuar con la materia. Cuando la luz incide en un sólido, parte de esta energía atraviesa la muestra, mientras que la restante interactúa con el sistema. Una de las posibles interacciones que puede ocurrir es que los fotones incidentes agiten los electrones de la muestra causando vibraciones en los átomos a su frecuencia vibracional, y así, se *activen fonones*. Cuando estos electrones dispersan la energía a otro fotón, éste último habrá perdido energía en la vibración atómica. Este proceso de dispersión inelástica que crea fonones se denomina *dispersión de Raman* y puede ser resumida en las siguientes expresiones:

$$E_d = E_i + E_q$$

$$k_d = k_i + q$$

donde $E_i (=E_{laser})$ y $k_i (=k_{laser})$ son la energía y momento del fotón que incide en la muestra resultando en un fotón dispersado de energía E_d y momento k_d . Asimismo, E_q y q están asociados a los fonones creados por el evento dispersión inelástica de Raman. El número de eventos dispersivos que están involucrados en el proceso se denomina *orden* del proceso Raman. El caso más usual es el de primer orden, donde la energía del fotón crea un solo fonón en el cristal con un valor muy bajo de momento ($q \sim 0$). Si dos, tres o más eventos dispersivos ocurren durante el proceso de Raman, se denominan de segundo, tercer o de mayor orden, respectivamente.

De la aplicación de esta técnica se obtiene un *espectro Raman*, que consiste en un gráfico de la intensidad dispersada I_s en función de $(E_i - E_d)$. En éste, se exhiben picos para valores energéticos de la excitación asociada al efecto Raman, E_q . El perfil de estos picos estará dado por una *curva Lorentziana*. Un espectro Raman característico del HOPG (Fig. 5) está marcado por la presencia de dos picos centrados alrededor de los valores 1580 cm^{-1} y 2700 cm^{-1} , denominados bandas G y G' (también llamado 2D), respectivamente.

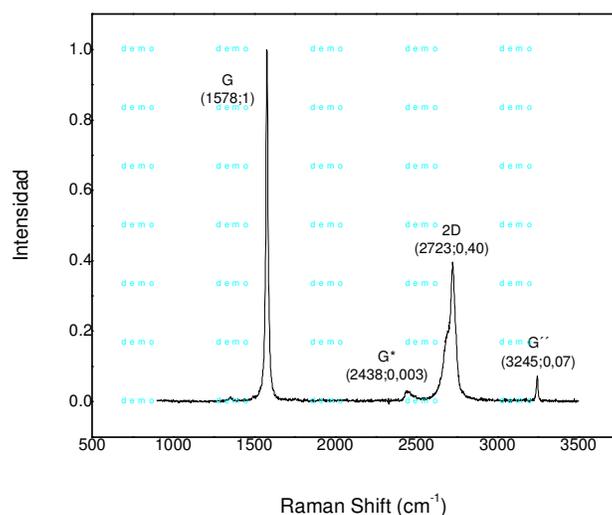


Fig. 5: Espectro Raman característico del HOPG. Se muestran las bandas características G y G' (ó 2D)

La gran versatilidad de los materiales basados en el carbono se basa en la fuerte dependencia de sus propiedades físicas respecto de la proporción de los enlaces sp^2 (tipo gráfica) y sp^3 (tipo diamante). Hay numerosas formas de carbones con enlaces sp^2 y varios grados de ordenamiento gráfico, que van desde grafito microcristalino hasta carbono vítreo. En general, un carbono amorfo puede tener cualquier mezcla de sp^2 y sp^3 , e incluso sitios sp , con la presencia de hasta un 60% de átomos de hidrógeno. Las composiciones pueden mostrarse en el diagrama de fase ternario (Fig. 6). A partir de lo mencionado se define:

- DLC (carbono tipo diamante): carbono amorfo con una importante fracción sp^3 ;
- a-C:H (carbono amorfo hidrogenado): carbono con contenido pequeño de enlaces sp^3 ;
- ta-C (carbono amorfo tetrahédrico): DLC con mayor contenido de enlaces sp^3 ;
- ta- C:H (carbono amorfo tetrahédrico hidrogenado): a-C:H con mayor contenido de enlaces sp^3 .

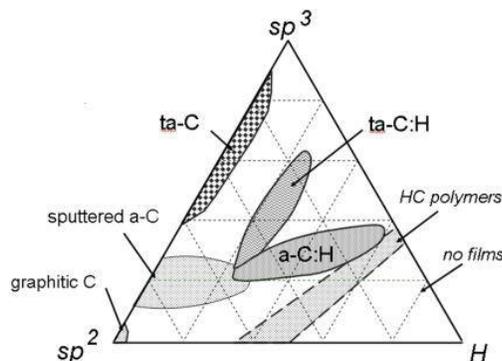


Fig. 6: Diagrama de fase ternaria de materiales basados en el carbono con distintas proporciones de enlaces sp^2 y sp^3 e hidrógeno. Figura extraída de la publicación de Ferraris, et al ²⁹.

En un espectro Raman de HOPG, alrededor de 1355 cm^{-1} , se activa un modo de simetría prohibida en el grafito perfectamente ordenado, es decir, sólo se puede observar cuando el HOPG posee defectos. Este rasgo asociado al desorden se denomina *banda D*: es un modo dispersivo (varía con la energía de excitación) y está estrictamente conectado a la presencia de anillos aromáticos en la muestra. Tuinstra et

*al.*³⁰ notaron que la proporción de su intensidad con respecto al pico G, $I(D)/I(G)$, varía inversamente con el diámetro del *cluster* (L_A). A una determinada longitud de onda, $I(D)/I(G)$ se incrementa a medida que aumenta el desorden. Si el desorden continúa aumentando, el número de clusters decrece, al igual que su tamaño. Dado que el pico G está relacionado al movimiento relativo de los átomos de carbono sp^2 , $I(D)$ decrece con respecto a $I(G)$. Para pequeños L_A , el modo D es proporcional al área del *cluster*; así, en carbono amorfo el desarrollo de un pico D indica orden, contrario al caso de grafito.

Ferrari *et al.* propusieron un *modelo de tres etapas* que relaciona los parámetros de Raman visible con la nanoestructura sp^2 y el contenido de carbonos desordenados. Este modelo es suficientemente general para incluir la evolución desde grafito a todos los carbonos amorfos, tanto hidrogenados como libres de hidrógeno. El modelo analiza una lámina de grafito infinita y perfecta, y considera la introducción de una serie de defectos, a saber: hibridización, desorden del ángulo de enlace y desorden de la longitud de enlace. Luego, el espectro Raman depende de:

- Agrupamiento de la fase sp^2
- Desorden de enlace
- Presencia de anillos de sp^2 o cadenas, y
- Proporción sp^2/sp^3

Estos factores son competitivos entre sí e influyen en la forma del espectro Raman (Fig. 7). Se define una trayectoria de amorfización, comenzando desde grafito hasta diamante, compuesta de tres etapas (Fig. 8):

- Etapa 1: de grafito a grafito nanocristalino.
- Etapa 2: de grafito nanocristalino a carbono amorfo.
- Etapa 3: de carbono amorfo a carbono amorfo tetrahédrico.

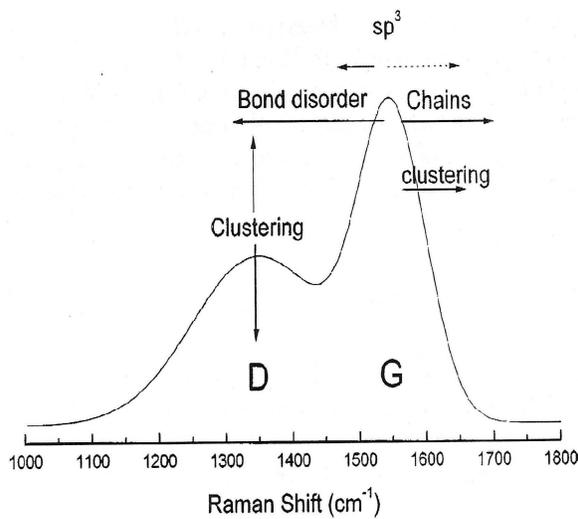


Fig. 7: Bandas D y G de HOPG. Dependencia de estas bandas con distintos tipos de defectos. Imagen extraído de Ferrari *et al.*²⁹

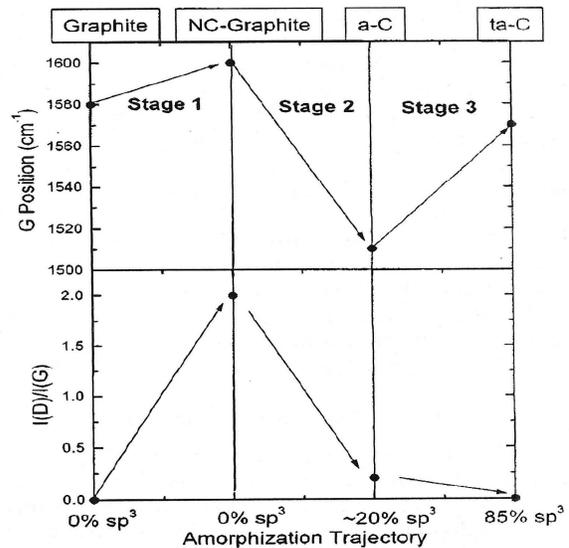


Fig. 8: Modelo de tres etapas. Análisis del cociente $I(D)/I(G)$ y la posición de la banda G en función de la amorfización de la muestra. Imagen extraída de Ferrari *et al.*²⁹

A continuación se detalla el análisis de las tres etapas del modelo.

- Etapa 1: de grafito a grafito nanocristalino

Los principales efectos en la evolución del espectro Raman en esta etapa son:

- (a) El pico G se desplaza desde 1581 a 1600 cm^{-1} aproximadamente
- (b) El pico D aparece y la razón $I(D)/I(G)$ se incrementa
- (c) No hay dispersión del modo G

El cambio del pico G se debe en realidad a la aparición de un segundo pico, D', en 1620 cm^{-1} aproximadamente, el cual se solapa al pico G para granos pequeños. Este pico G+D' se traduce en un incremento neto de la posición de G. El principal cambio estructural es pasar de monocristal a un material policristalino; no hay sitios sp^3 .

- Etapa 2: De grafito nanocristalino a carbono amorfo

Los defectos se introducen progresivamente en las capas de grafito, tal que el pico G se vuelve más suave. El final de la etapa 2 se corresponde con un carbono amorfo, completamente desordenado, con enlaces sp^2 , consistente en anillos distorsionados de seis átomos, con un máximo de 20% de sp^3 . Los principales efectos en la evolución del espectro Raman son:

- (a) El pico G decrece de 1600 a 1510 cm^{-1}
- (b) $I(D)/I(G)$ es proporcional al número de anillos ordenados y L_A^2 .
- (c) $I(D)/I(G)$ decrece con el grado de amorfización creciente. El pico G retiene su intensidad.
- (d) Dispersión creciente del pico G
- (e) Ausencia de picos de segundo orden y pequeñas estructuras entre 2400 cm^{-1} y 3100 cm^{-1}

- Etapa 3: De carbono amorfo a carbono amorfo tetrahédrico

El contenido de sp^3 oscila entre el 20% al 85%, mientras que el contenido de sp^2 cambia gradualmente de anillos a cadenas. El cambio mayor es la ausencia del pico D. Los principales efectos en la evolución del espectro Raman son:

- (a) El incremento de la posición del pico G desde 1510 hasta 1570 cm^{-1} aproximadamente.
- (b) $I(D)/I(G)$ muy pequeño o nulo.
- (c) Dispersión del pico G.

En el presente trabajo se usó ER para hacer una caracterización estructural de las muestras de HOPG y analizar el estado de defectos que presentan en las mismas. Para ello, se usó el equipo Confocal Horiba Jobin-Yvon LabRam HR, perteneciente al Laboratorio de Nanoscopía y Nanofotónica de la UNC. Se irradiaron las muestras con un láser de longitud de onda $\lambda=514$ nm, con un diámetro del haz de aproximadamente 1 μm y 2.8 ± 0.2 mW de potencia usando un filtro al 10% para evitar daños en la superficie de la muestra. Los espectros fueron obtenidos en el rango 900-3500 cm^{-1} , con 10 segundos y 10 promedios por paso.

3.2.5 Magnetometría³¹

Los distintos materiales pueden ser clasificados según sus *propiedades magnéticas*. Éstas están determinadas por el momento magnético neto μ de los átomos que componen al material, el comportamiento de μ en presencia de un campo magnético externo H y de la susceptibilidad magnética χ en función de la temperatura T de la muestra. En función de esto, un material puede ser: *dia-*, *para-*, *ferro-*, *antiferro-* y *ferrimagnético*. A continuación, se detallarán las características de los tres primeros, de interés en este trabajo.

Un material *diamagnético* está compuesto por átomos que no presentan momento magnético neto; en presencia de un H , exhiben un M que se opone a H y se observa que χ es independiente de T .

Un material *paramagnético* está compuesto por átomos cuyo momento magnético es no nulo, sin embargo, dado que éstos se ordenan aleatoriamente dentro del material, en ausencia de H , presentan magnetización total nula. Cuando se aplica un campo H , los momentos magnéticos atómicos tienden a alinearse en la dirección de H adquiriendo así una magnetización M .

La agitación térmica atómica en los materiales paramagnéticos tiene como efecto hacer que los momentos magnéticos se mantengan ordenados aleatoriamente en el material. Este comportamiento es descrito por la *Ley de Curie*:

$$\chi = C/(T - \vartheta)$$

donde C es la constante de Curie y ϑ es la temperatura de Curie.

Finalmente, un material *ferromagnético*, está dividido en numerosas regiones pequeñas denominadas *dominios magnéticos*, cada uno espontáneamente magnetizado a un valor de saturación. En ausencia de H , la dirección de magnetización de cada uno de los dominios es tal que la muestra en su conjunto no presenta momento magnético neto. En presencia de H ocurre que los momentos magnéticos de los dominios se alinean con H , dejando la muestra magnetizada con valor M . A medida que H aumenta, M crece, hasta alcanzar un valor de magnetización de saturación M_S . Una vez alcanzado este valor, si H se reduce hasta hacerse cero, M no vuelve al valor inicial nulo, sino a un valor de magnetización M_R , denominado *remanencia*: el material quedará magnetizado en ausencia de H . Otro parámetro de un ferromagnético es el *campo coercitivo* H_C , es decir, el campo que debe aplicarse a la muestra para anular el magnetismo remanente. El comportamiento físico de los ferromagnéticos descrito puede visualizarse en una curva M vs. H (Figura 9) y la misma se denomina *ciclo de histéresis*. En ésta se pueden identificar los parámetros recién mencionados.

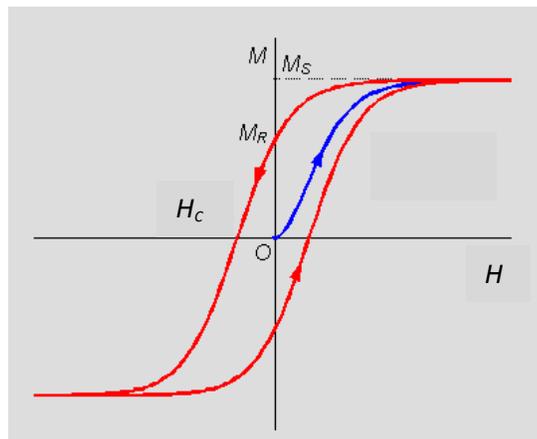


Fig. 9: Ciclo de histéresis

La curva superior del ciclo de histéresis puede ser descrita por la siguiente función:

$$M(H) = \frac{2}{\pi} M_S \arctg \left\{ \frac{H+H_C}{H_C} \operatorname{tg} \left(\frac{\pi M_R}{2 M_S} \right) \right\} \quad \text{Ec.(3)}$$

El comportamiento recién descrito ocurre siempre que el ferromagneto se encuentre a una temperatura menor que una temperatura crítica denominada *temperatura de Curie* T_C . Esta temperatura es característica de cada material. A temperaturas mayores que T_C el material pasa a ser paramagnético.

Para poder estudiar el comportamiento de los materiales magnéticos se implementan entre otros equipos, *magnetómetros*. Éstos sirven para medir la magnetización inducida en las muestras en función

de algún campo externo aplicado. El *SQUID* (*Superconducting Quantum Interference Device*) es un magnetómetro de alta sensibilidad. Los órdenes de sensibilidad son de de 10^{-6} emu. En el presente trabajo, con el objetivo de hacer una caracterización magnética de las muestras de HOPG vírgenes e irradiadas, se realizaron medidas en un magnetómetro SQUID modelo MPMS XL7 de la marca Quantum Design, ubicado en el laboratorio de Bajas Temperaturas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA). Se obtuvieron ciclos de magnetización $M(H)$ con campo H aplicado paralelo al eje principal de los grafenos de los HOPG, en un rango de valores entre -15 y 15 kOe, para 4 K, 100 K Y 300 K.

3.3 - Preparación de muestras

Se utilizaron cuatro muestras vírgenes de HOPG- SPI tipo 2, con las características que se detallaron anteriormente. Las mismas se identificaron con los nombres 1, 2, 3 y 4. Las dimensiones de las muestras fueron limitadas por el portamuestras del SQUID a los valores 4 mm x 8 mm x 1 mm.

Se utilizó el método de *exfoliación mecánica* para que las superficies de los HOPG queden libres de impurezas y lo más planas y uniformes posibles. El método consiste en fijar cinta adhesiva en las superficies de las muestras y luego retirarla. Se denominaron *HOPG vírgenes* a las muestras en estas condiciones. Luego, se introdujeron en la cámara de vacío de la Microsonda y se utilizó el cañón de electrones del equipo para irradiar las muestras 2, 3 y 4. La *irradiación con electrones* se hizo con una energía de 25 keV; en un área A , con corrientes I , y durante un tiempo t . En función de estos parámetros se calculó la *dosis* D de electrones por unidad de área de cada muestra utilizando la siguiente expresión:

$$D = I.t/A$$

Los parámetros utilizados para cada muestra y el cálculo de sus respectivas dosis se detallan en la siguiente tabla:

Muestra	Área	Corriente	Tiempo	DOSIS	
				[electrones/ μm^2]	[$\mu\text{C}/\mu\text{m}^2$]
2	$(291 \times 138) \mu\text{m}^2 = 40158 \mu\text{m}^2$	1 μA	8 hs	4.47512×10^{12}	-0,71692
3	$(312 \times 166) \mu\text{m}^2 = 51792 \mu\text{m}^2$	500 nA	8 hs	1.73494×10^{12}	-0,27794
4	$(303 \times 162) \mu\text{m}^2 = 49086 \mu\text{m}^2$	1 μA	4 hs	1.83058×10^{12}	-0,29326

Tabla 1: valores de irradiación electrónica de las muestras 2, 3 y 4.

Notar que las dosis de las muestras 3 y 4 son similares. En la muestra 3 se utilizó 500 nA durante 8 hs, mientras que en la 4, se aumentó la corriente de irradiación a 1 μA durante la mitad de tiempo, es decir, 4 hs. De esta forma se pueden estudiar los efectos de una larga exposición a la irradiación y posibles efectos de calentamiento de la muestra¹².

Posterior a la irradiación, se realizó un *chequeo de contaminación* utilizando EPMA, con el fin de conocer los niveles de impurezas en las superficies de los HOPG. Las muestras se conservaron en la cámara de vacío hasta las mediciones de espectroscopía Raman, y luego se almacenaron en condiciones ambientales. También se realizó un seguimiento de los cambios observados en las respuestas magnéticas y las propiedades estructurales en función del envejecimiento y exposición en condiciones ambientales (oxígeno, humedad, etc). Para un análisis comparativo, se irradió la muestra 1 con un haz de iones H^+ de energía 3000 keV, un haz de 2 mm de diámetro y una corriente de 7.7 nA. La carga acumulada fue de 30 μC y la dosis total de 6×10^{15} partículas/ cm^2 . La muestra fue pegada con cinta de carbono sobre un

sustrato de acero cubierta con cinta kapton, para su mejor manipulación. Estas estructuras se pegaron al portamuestras de Al con cinta de carbono. Finalmente, para las mediciones del SQUID, se aislaron las muestras con cinta kapton dentro del portamuestra, para evitar fluctuaciones durante las mediciones (Fig. 11).



Fig. 10: Configuración experimental para la irradiación iónica

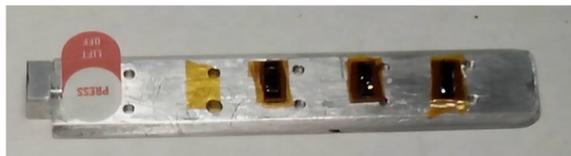


Fig. 11: Portamuestra

4. Resultados y Discusiones

4.1 – Caracterización estructural

4.1.1 – Irradiación iónica vs. Irradiación electrónica

En la Fig. 12(a) se muestra el espectro Raman medido para HOPG irradiado con electrones de 25 keV y 1 μ A de corriente, durante 4 hs. Este resultado se compara con el correspondiente obtenido para la irradiación de HOPG con H^+ a 300 MeV [Fig. 12(b)] y con el espectro característico de HOPG virgen [Fig. 12(c)], cuyo difractograma se muestra en la Fig. 12(d). En el mismo, se identifican las familias de planos (002), (004) y (006) que dan cuenta del alto grado de ordenamiento inicial del HOPG, previo a los experimentos de bombardeo. Los cambios en la microestructura producidos por el bombardeo tanto iónico como electrónico no fueron detectados por DRX. Por ello, la caracterización estructural de las muestras irradiadas se monitoreó sistemáticamente por espectroscopía Raman. Todos los espectros están normalizados a la intensidad del pico G (I_G).

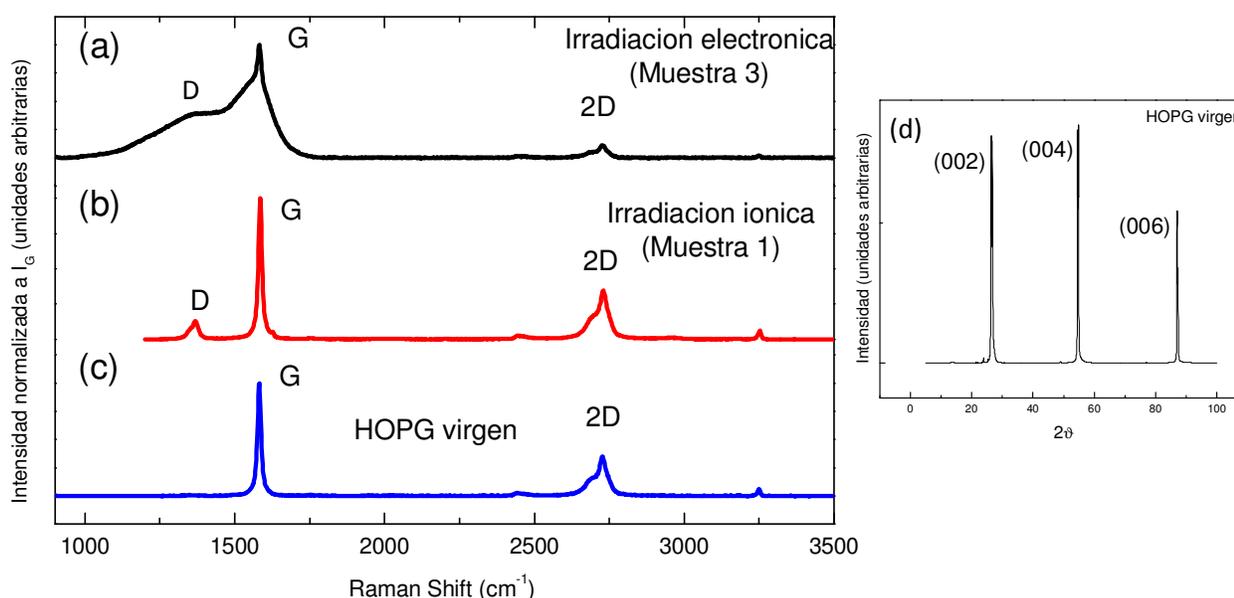


Fig. 12: Espectros Raman de (a) HOPG irradiado con electrones, (b) con iones y (c) virgen. (d) Difractograma de HOPG virgen.

En los tres espectros presentados se puede identificar la presencia de los picos G y 2D, cuyas intensidades relativas y formas varían notablemente. En efecto, se observa un pico G ensanchado respecto de los picos G de la muestra irradiada con H^+ y de la virgen. Por su parte, la banda D de la Fig. 12(b) se muestra como un pico angosto, bien diferenciado de la banda G; mientras que las bandas D y G de la Fig. 12(a) se encuentran solapadas. Debido a que los rasgos de las bandas D y G de las Fig. 12 (a) y (b) son notablemente distintos, se infiere que las irradiaciones con distintas partículas, producen diferentes defectos en el HOPG. También se puede observar que la intensidad del pico 2D de la Fig. 12(a) es significativamente menor a la de los otros dos espectros.

De acuerdo a lo descrito anteriormente, en la sección 3.2.4, Ferrari *et al.*²⁹ propusieron un modelo que permite clasificar en etapas los cambios producidos por irradiación, según los efectos observados en el espectro. Así, el desplazamiento del pico G desde 1581 a 1600 cm^{-1} aproximadamente y la aparición del pico D sugieren que los defectos generados por la irradiación electrónica se ubican en la Etapa I. El cambio del pico G se debe en realidad a la aparición de un segundo pico, D', en 1620 cm^{-1}

aproximadamente, el cual se solapa al pico G para granos pequeños. Este pico G+D' se traduce en un incremento neto de la posición de G. El principal cambio estructural es pasar de monocristal a un material policristalino; no hay sitios sp^3 .

En la Fig. 13(a) se muestran las bandas D y G, mientras que en la Fig. 13(b) se exhiben las bandas 2D de los espectros de las muestras irradiadas con iones (en rojo) y electrones (en azul). Todas las bandas fueron ajustadas con curvas lorentzianas, con el fin de hacer un análisis comparativo cuantitativo de los distintos espectros. La banda D del espectro Raman de la muestra 1 fue ajustada con 2 lorentzianas, las cuales se denominarán D1 y D2. Las bandas D y G de la muestra 3 fueron ajustadas con 3 lorentzianas: D1, D2 y G. Finalmente, las bandas 2D de los distintos espectros, fueron ajustadas con 2 curvas lorentzianas: 2D1, y 2D2. Los valores del centro y de las intensidades de estos picos, se muestran en la Tabla 2.

La intensidad de los picos D dan una noción de la cantidad de defectos: a mayor intensidad de las bandas D, mayor es la presencia de defectos en la muestra, hasta un determinado valor límite para la Etapa I. Como dijimos, a partir de los valores de la Tabla 2, se puede ver que la intensidad de la banda D para electrones es del orden de dos veces mayor que para la de iones. Por otra parte, al comparar los valores en donde están centradas estas curvas, uno podría sugerir que no se observan corrimientos de la banda D, pues éstas se encuentran alrededor de los 1360 cm^{-1} , para los dos tipos de irradiación.

Con lo que respecta al análisis de la Figura 13(b) y de los valores de la Tabla 2, se puede mencionar que la intensidad de la banda 2D del espectro correspondiente a la muestra irradiada con iones, es del orden de tres veces mayor que la de electrones. Esto también daría cuenta de un efecto de agrupamiento de la fase sp^2 , desorden de enlace o presencia de anillos de sp^2 o cadenas, generados por la irradiación electrónica.

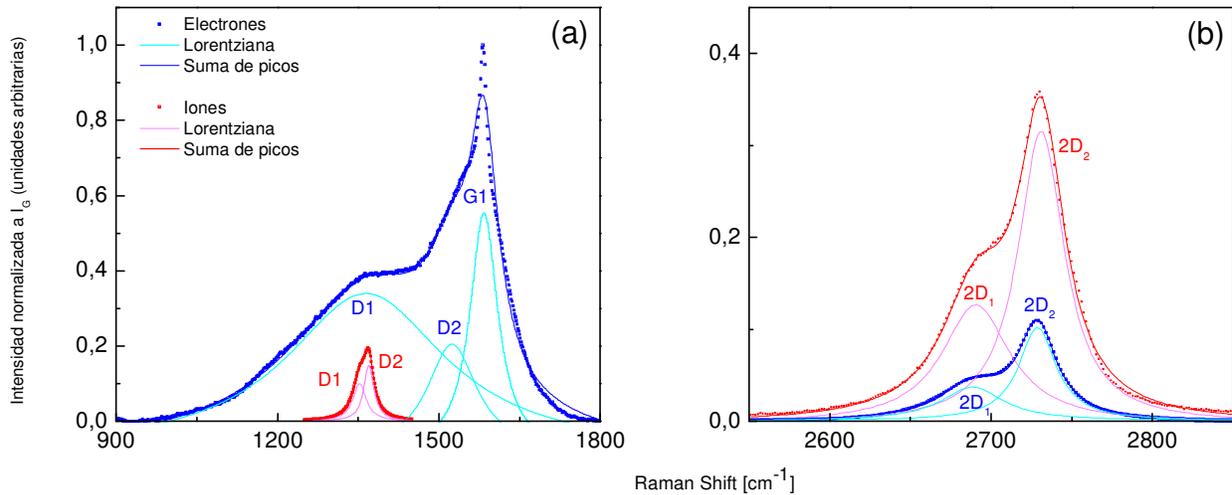


Fig. 13: (a) Ajustes de los picos D y G de la muestra 3 y ajuste del pico D de la muestra 3; (b): Ajuste de los picos 2D de las muestras 1 y 3

		Banda D y G			Banda 2D	
		D1	D2	G	2D ₁	2D ₂
Posición (cm^{-1})	Iones	1350	1370	---	2691	2730
	Electrones	1360	1525	1584	2688	2728
Intensidad (unidades relativas)	Iones	0.10	0.15	---	0.13	0.32
	Electrones	0.34	0.20	0.55	0.04	0.10

Tabla 2: valores de posición e intensidad de las curvas de ajuste de las distintas bandas.

En las Fig. 14 y 15, se muestran los resultados obtenidos a partir de la técnica SAXS para la muestra virgen, 1 y 3. La Fig. 14 muestra las curvas $\log [I(q)]$ vs. q^2 (nm^{-2}), para valores pequeños de q , en el rango ($0.013\text{-}0.025$) nm^{-1} . Como ya se mencionó en la Ec. (1), la pendiente de la recta que ajusta estos puntos es el *radio de giro*, parámetro que proporciona información sobre el tamaño medio en las *variaciones de densidad electrónica de la estructura* (que sirven de centros dispersores de irradiación). Estas variaciones, se interpretarán como defectos de las muestras. Los valores de R_g para cada muestra, se exhiben en la Fig. 14. Notar que los valores de R_g para las muestras irradiadas están dentro del mismo orden de magnitud. El valor de R_g asociado al HOPG virgen es 9% menor que los otros dos resultados.

Por otro lado, en a Fig. 15 se observan las curvas $\log [I(q)]$ vs. $\log [q$ (nm^{-1})], cuya pendiente del ajuste por una recta de estas curvas, dan el parámetro de dimensionalidad α , según la Ley de Porod [Ec. (2)]. Los parámetros de ajuste se exhiben en la Figura. Es importante destacar que para la irradiación electrónica el ajuste se llevó a cabo con tres rectas. El segundo, tiene como parámetro de ajuste α un valor mayor a 3; lo que corresponde a una variación en la densidad electrónica de tipo tridimensional, como se explicó con anterioridad. Este resultado sugiere que la irradiación electrónica produce clusterización de la fase sp^2 en el HOPG.

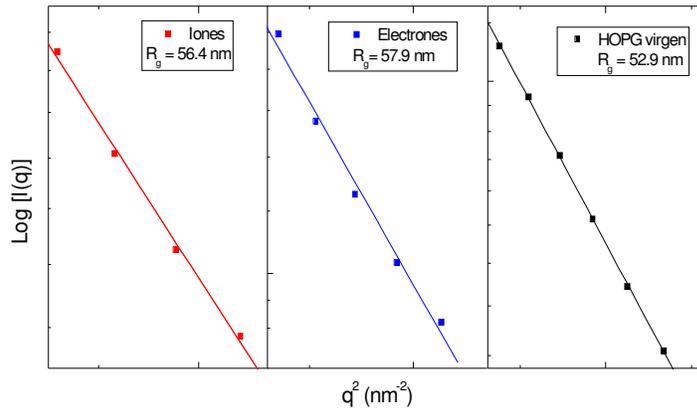


Fig. 14: Curvas $\log[I(q)]$ vs. q^2 de la muestra virgen, 1 y 3; ajustadas según la Ec. (1)

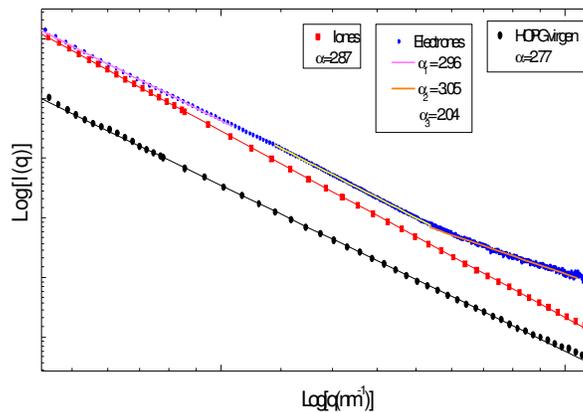


Fig. 15: curvas $\log[I(q)]$ vs. $\log(q)$ de la muestra virgen, 1 y 3; ajustadas según la Ec. (2)

4.1.2 – Caracterización estructural en función del envejecimiento de la muestra

En la Fig. 16, se presentan dos espectros Raman realizados a 2 y 4 meses después de la irradiación electrónica de la muestra 2. En ambas se reconoce la presencia de la banda D, G y 2D. De la misma forma que se hizo para la Fig. 15 y el armado de la Tabla 2, se ajustaron las bandas D, G y 2D de los dos espectros para realizar análisis comparativos cuantitativos. El detalle de la Fig. 16 se observa en la Fig. 17 y Tabla 3. Se puede afirmar que la caracterización estructural con espectroscopía Raman en una misma muestra en el paso del tiempo, no presenta diferencias considerables.

En las Fig.16 (c) y (d) se muestran imágenes de la zona irradiada con electrones de la muestra 2, tomadas con el microscopio confocal Raman a 1 y 2 meses (respectivamente) de su irradiación. Aquí se puede observar claramente cómo se ve afectada la superficie del HOPG con el avance del tiempo. A pesar de que no se observan cambios relevantes en los espectros Raman de la muestra con el paso del tiempo, es importante tener en cuenta los efectos que puede producir almacenar las muestras en condiciones ambientales. Los efectos que esto trae consigo es producir defectos de tipo borde, como bien se puede observar en la Fig. 16(d).

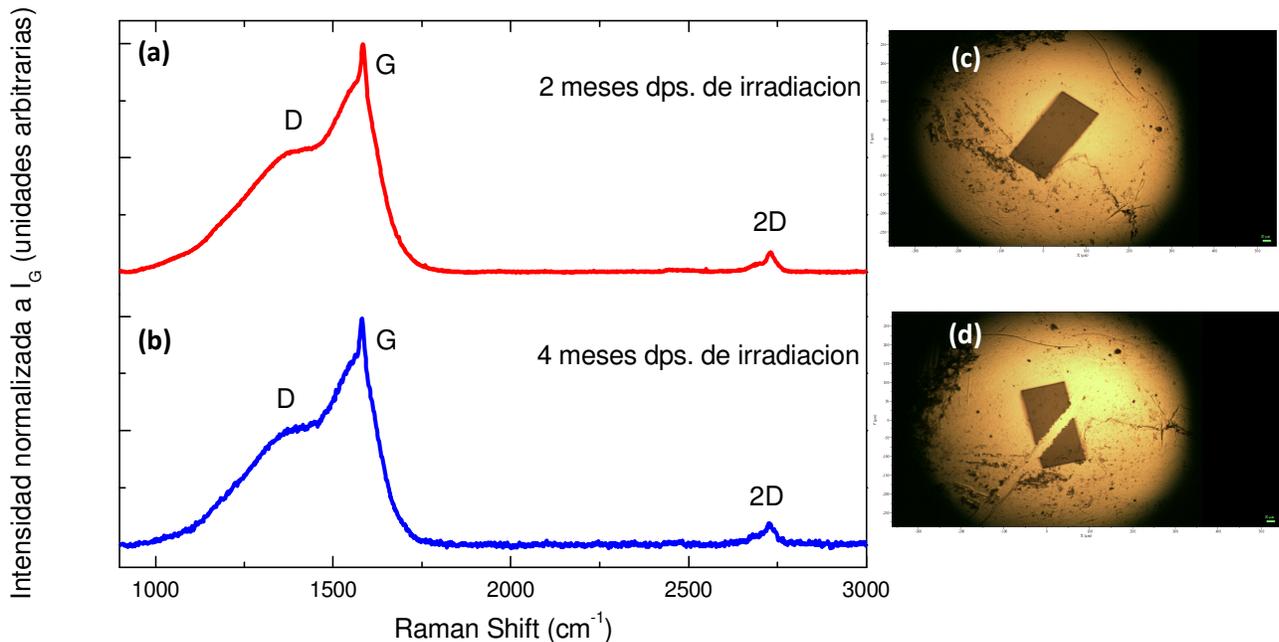


Fig. 16: Espectros Raman de la muestra 2 a (a) 2 y (b) 4 meses después de la irradiación electrónica. Imagen de las zonas irradiadas tomadas con el microscopio óptico a (c) 2 y (d) 4 meses después de la irradiación electrónica.

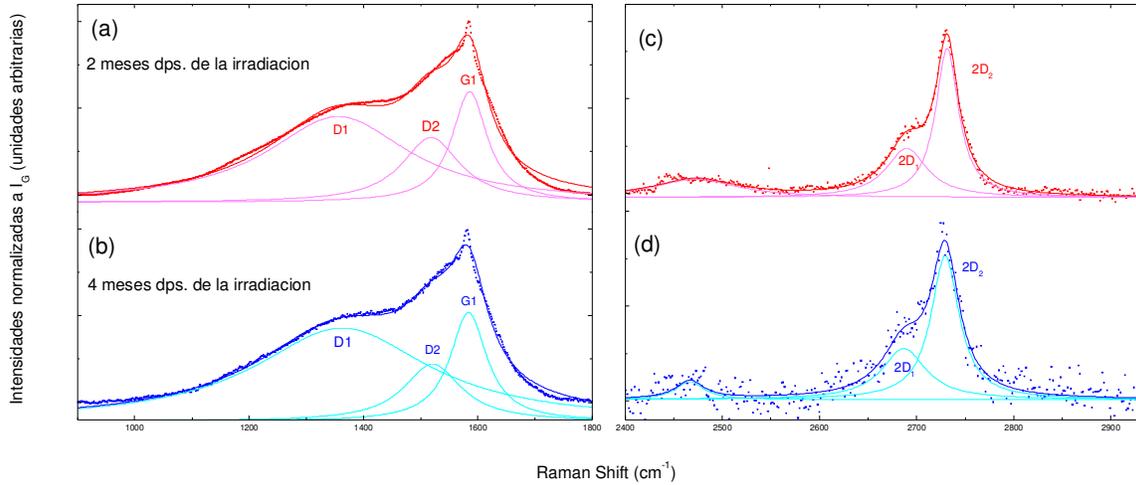


Fig 17: Ajustes de los picos D y G de la muestra 2 a (a) 2 y (b) 4 meses de irradiación. Ajuste de los picos 2D de las muestra 2 a (c) 2 y (d) 4 meses después de su irradiación.

		Banda D y G			Banda 2D	
		D1	D2	G	2D ₁	2D ₂
Posición (cm ⁻¹)	2 meses	1354	1516	1584	2689	2731
	4 meses	1357	1522	1582	2686	2730
Intensidad (unidades relativas)	2 meses	0.45	0.33	0.60	0.02	0.07
	4 meses	0.43	0.22	0.52	0.03	0.08

Tabla 3: valores de posición e intensidad de las curvas de ajuste de las distintas bandas.

4.1.3 - Caracterización estructural en función de la dosis de irradiación

Con el fin de profundizar el estudio de los efectos de la irradiación en el HOPG, se plantea la comparación de muestras con distintas dosis de irradiación electrónica. En la Fig. 18(c) se presenta el espectro Raman correspondiente al HOPG virgen, en la Fig. 18(b) el espectro Raman correspondiente a la muestra 4 (irradiada durante 4 hs) y en la Fig. 18(a) se muestra el espectro Raman correspondiente a la muestra 2 (irradiada durante 8 hs). En el panel de la derecha se muestran las imágenes de la superficie cada muestra, adquiridas con el microscopio de barrido electrónico (SEM). En las imágenes correspondientes a las muestras irradiadas, se puede notar con claridad la zona irradiada electrónicamente en su superficie. En las imágenes se encuadran estas zonas en verde, para una mejor visualización.

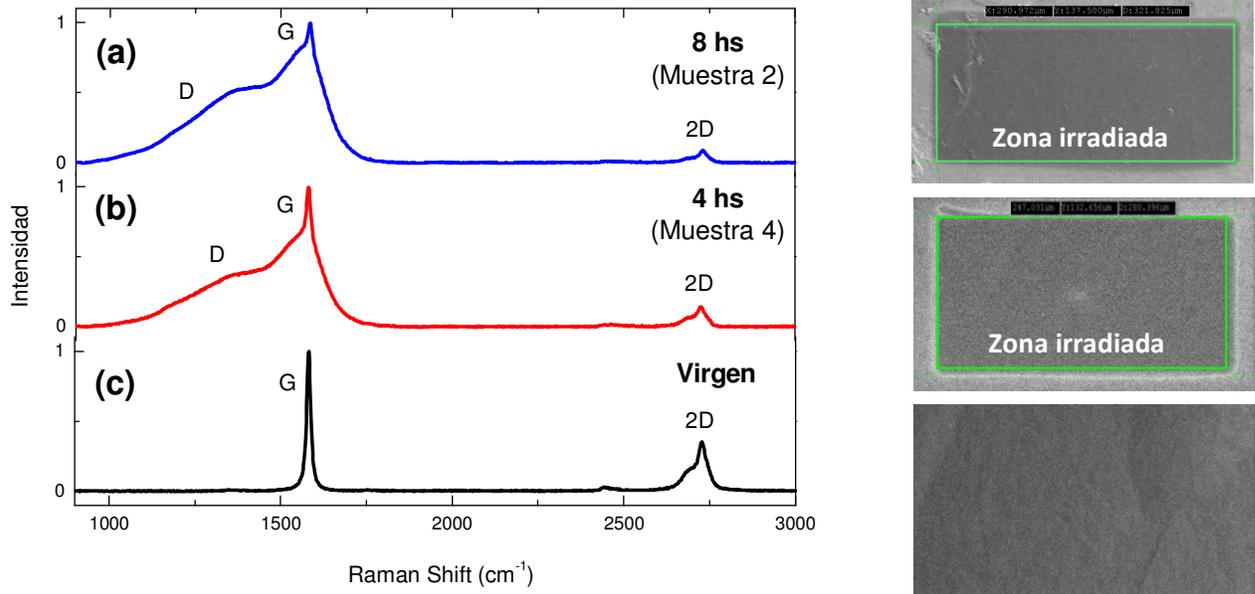


Fig. 18: Espectros Raman de las muestras (c) virgen, (b) 4 y (a) 2. En los paneles de la derecha, se pueden ver las fotografías de las zonas irradiadas de cada muestra, tomadas con el microscopio SEM.

Se procedió de la misma forma que con los otros espectros Raman para hacer los análisis cuantitativos. Éstos se muestran en la Fig. 19 y Tabla 4. La intensidad de la banda D de la muestra con mayor dosis es mayor que la de menor dosis. Además, la intensidad de la banda 2D de la muestra 4 es menor a la de la muestra 2. Estos resultados indican que a mayor dosis de irradiación electrónica, mayor daño y grado de desorden se produce en la muestra de HOPG, mateniéndose estos cambios dentro de la Etapa I.

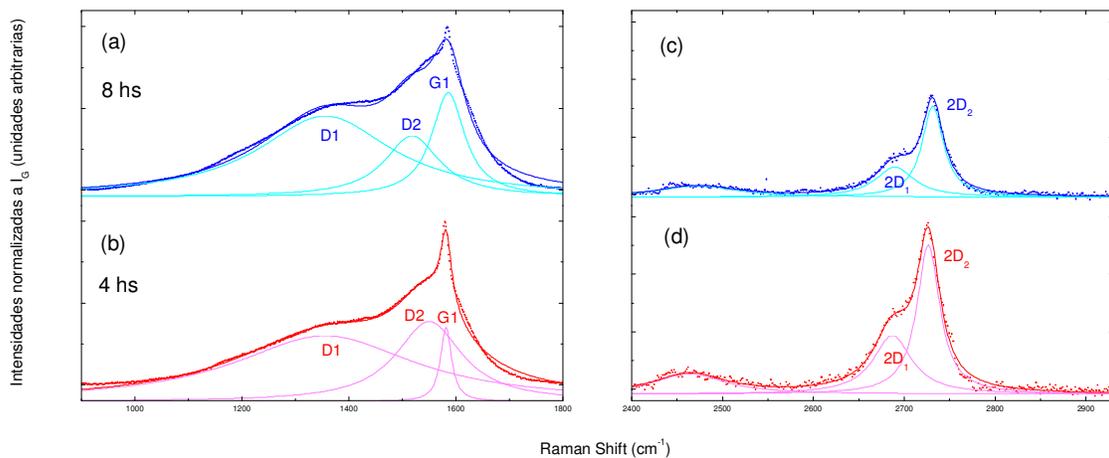


Fig 19: Ajustes de los picos D y G de la muestra (a) 2 y (b) 4. Ajuste de los picos 2D de las muestra (c) 2 y(d) 4

		Banda D y G			Banda 2D	
		D1	D2	G	2D ₁	2D ₂
Posición (cm ⁻¹)	4 hs	1355	1550	1581	2686	2726
	8 hs	1355	1517	1586	2689	2731
Intensidad (unidades relativas)	4 hs	0.30	0.39	0.35	0.05	0.13
	8 hs	0.45	0.33	0.60	0.02	0.07

Tabla 4: valores de posición e intensidad de las curvas de ajuste de las distintas bandas.

4.1.4 – Caracterización estructural de muestras con misma dosis y distintos tiempos y corrientes de irradiación

Hasta aquí se observó que la irradiación electrónica produce defectos en el HOPG, dentro de la Etapa I, es decir, sin fase sp^3 . Además se probó que a mayor dosis, mayor es el daño producido en las superficies de las muestras. En esta sección, se estudiarán los espectros Raman de las muestras 3 y 4; tienen la misma dosis, pero distintos tiempos y corrientes de irradiación. Los espectros obtenidos se exhiben en la Fig. 20. Los ajustes de estos espectros con sus respectivos parámetros se muestran en la Fig. 21 y Tabla 5.

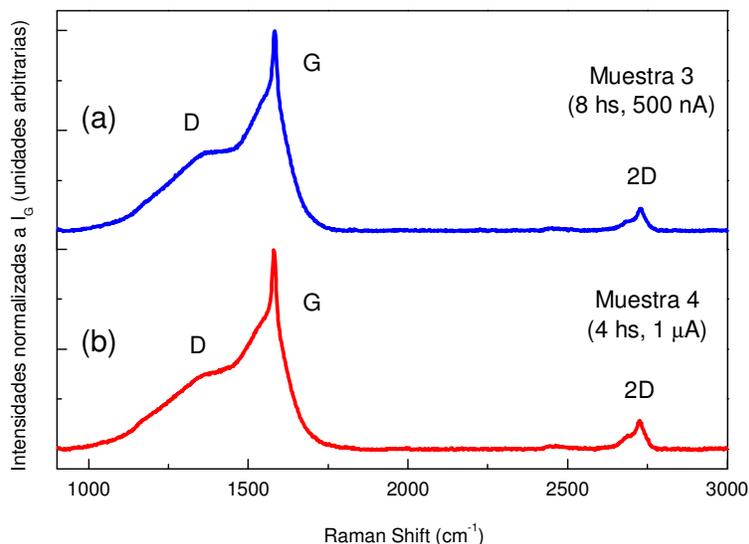


Fig. 20: Espectros Raman de las muestras (a) 3 y (b) 4

Los resultados de los ajustes indican que la intensidad en la banda D de la muestra con menor tiempo de exposición a la irradiación, pero mayor corriente supera a la otra en aproximadamente un 30%. Además, la intensidad de la banda de segundo orden 2D de la muestra 4 es 2% menor a la de la muestra 3. Estos resultados sugieren que la muestra irradiada a mayor corriente, pero menor tiempo de exposición sufrió mayores efectos de daño y amorfización.

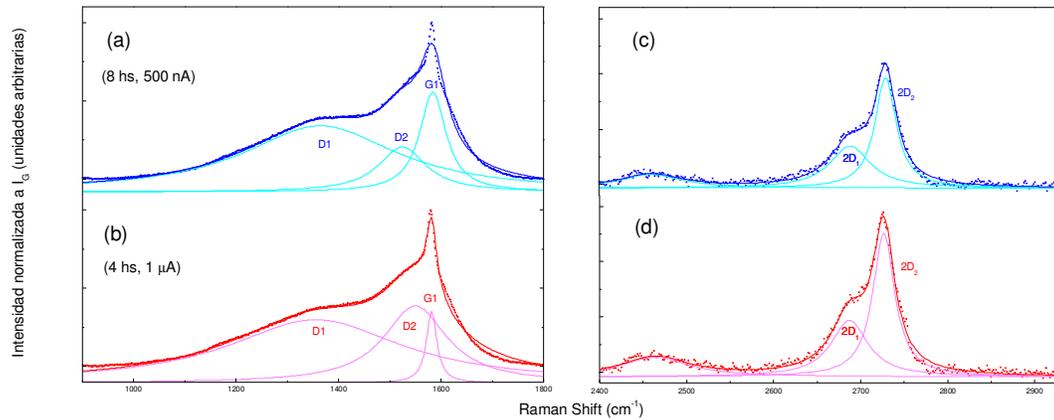


Fig. 21: Ajustes de los picos D y G de las muestras (a) 3 y (b) 4. Ajuste de los picos 2D de las muestra (c) 3 y (d) 4

		Banda D y G			Banda 2D	
		D1	D2	G	2D ₁	2D ₂
Posición (cm ⁻¹)	8 hs, 500 nA	1365	1525	1582	2688	2728
	4 hs, 1 μA	1355	1517	1586	2689	2731
Intensidad (unidades relativas)	8 hs, 500 nA	0.34	0.20	0.55	0.03	0.09
	4 hs, 1 μA	0.45	0.33	0.60	0.02	0.07

Tabla 5: valores de posición e intensidad de las curvas de ajuste de las distintas bandas.

4.2 – Caracterización magnética

Se realizó un primer chequeo de contaminación con EPMA y luego con PIXE, para verificar la ausencia de contaminantes magnéticos en las muestras irradiadas.

En las Fig. 22, 23 y 24 se muestran los ciclos de histéresis de la muestra virgen, 3 y 4, respectivamente, para las temperaturas 4 K, 100 K y 300K. Los ciclos fueron obtenidos después de sustraer el fondo diamagnético de las mediciones realizadas con el SQUID. Las curvas fueron normalizadas al valor de saturación M_s . Posteriormente, fueron ajustadas usando la Ec. (3). Los parámetros magnéticos obtenidos a partir de estos ajustes se exhiben en la Tabla 6.

Como primera observación, los parámetros magnéticos decrecen a medida que la temperatura aumenta. Esto es de esperarse, pues como se mencionó en la sección 3, la temperatura altera el orden magnético, según la Ley de Curie.

Las Fig. 23 y 24 evidencian un claro comportamiento ferromagnético para las muestras 3 y 4 bombardeadas con electrones. De los valores de las curvas de magnetización en función de H se observa que, si bien el HOPG virgen evidencia una mínima remanencia y coercitividad inicial, en concordancia con lo reportado por varios autores⁸, el bombardeo electrónico incrementa la señal ferromagnética. La señal ferromagnética mayor es de la muestra 3. Su valor de coercitividad es claramente mayor a los otros, inclusive a los valores asociados a la muestra 4, cuya dosis de irradiación es la misma que la 3. Este fenómeno podría estar asociado a procesos físicos que ocurren durante la irradiación, como por ejemplo el annealing producido por una larga exposición a la irradiación a corrientes bajas.

El bombardeo electrónico, en las condiciones experimentales descritas, genera defectos estructurales capaces de inducir ferromagnetismo en HOPG, para las dosis estudiadas.

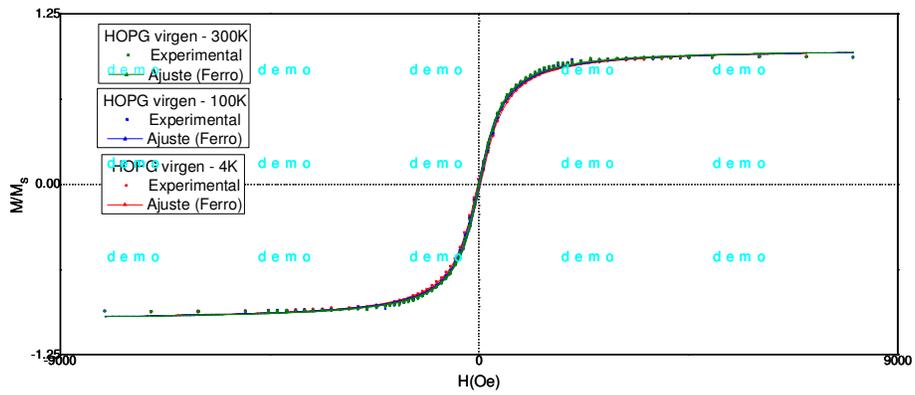


Fig. 22: Ciclo de histéresis de HOPG virgen para temperaturas de 4 K, 100 K y 300 K.

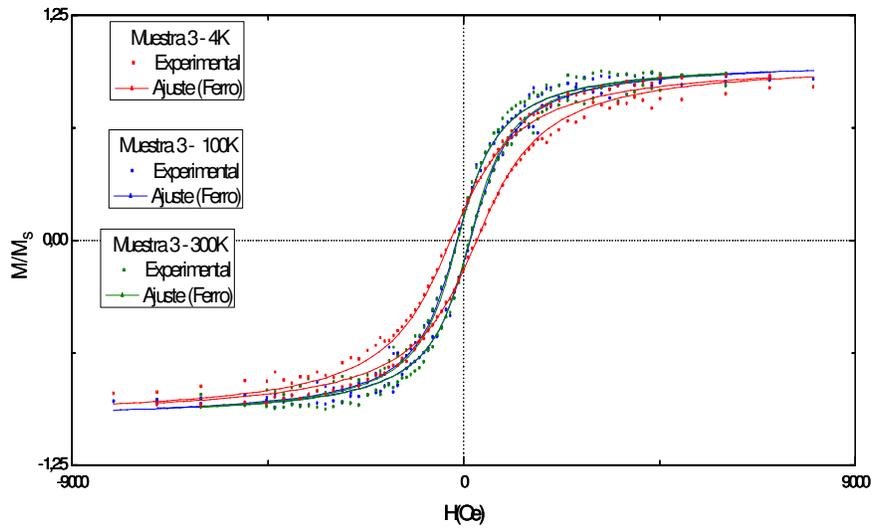


Fig. 23: Ciclo de histéresis de la muestra 3 para temperaturas de 4 K, 100 K y 300 K

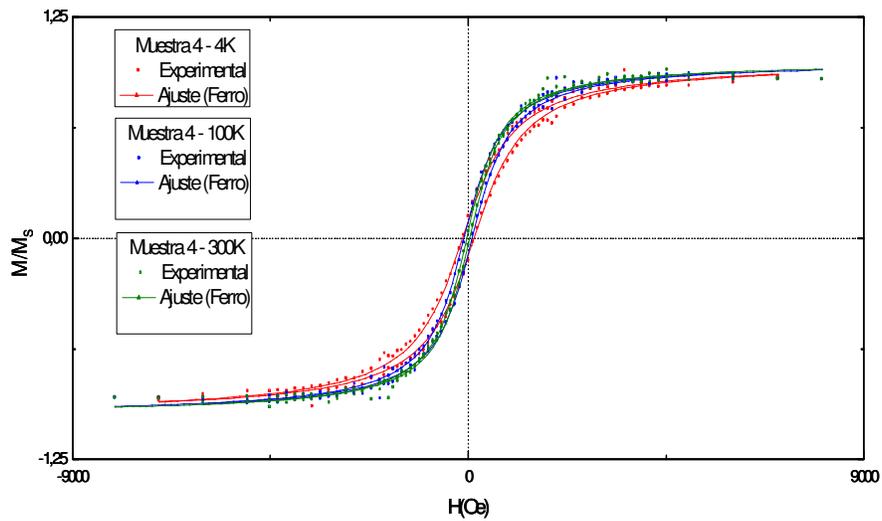


Fig. 24: Ciclo de histéresis de la muestra 4 para temperaturas de 4 K, 100 K y 300 K.

	Coercitividad (Hc) [Oe]			Remanencia (Mr/Ms) [10 ⁻⁶ emu]		
	4 K	100 K	300 K	4 K	100 K	300 K
HOPG virgen	27	18	11	0.042	0.030	0.019
Muestra 2 (8 hs, 1 uA)	111	56	37	0.111	0.017	0.053
Muestra 3 (8 hs, 500 nA)	298	152	133	0.167	0.135	0.119
Muestra 4 (4 hs, 1 uA)	128	93	35	0.095	0.091	0.040

Tabla 6: Valores de los parámetros magnéticos de la muestra virgen y las irradiadas con electrones para temperaturas de 4 K, 100 K y 300 K.

Proyecciones

El presente trabajo ha buscado explorar nuevas condiciones para el estudio de DIM en HOPG, a través del bombardeo electrónico, para una determinada energía de electrones incidentes. Se ha logrado encontrar los parámetros de irradiación que generan defectos estructurales, de diferente naturaleza a los reportados para bombardeo iónico, capaces de inducir ferromagnetismo.

Los resultados obtenidos han generado nuevos interrogantes que pueden ser abordados en futuros trabajos finales, a saber:

1) Optimizar la manipulación y almacenamiento de muestras, para el seguro transporte de las mismas. Como un primer paso, se fabricó una celda de vacío pequeña para el traslado de muestras, minimizando así los riesgos de contaminación.



2) Extender el estudio de la caracterización estructural, empleando rayos X a bajos ángulos y microscopía de fuerza atómica para determinar el volumen y concentración de defectos generados por el bombardeo.

3) Extender el estudio de DIM para diferentes energías de bombardeo con el objeto de explorar un umbral en los cambios estructurales capaces de inducir ferromagnetismo.

4) Plantear una ingeniería de defectos en función de la dosis y energías incidentes para anclar moléculas de distinta naturaleza, basada en el cambio de reactividad química activada por los defectos.

Conclusiones

Se han realizado experimentos de bombardeo electrónico, en función de la dosis de irradiación, el tiempo de envejecimiento de la muestra y la corriente incidente de electrones, y se comparó con resultados de bombardeo iónico. El monitoreo de los cambios estructurales se realizó mediante espectroscopía Raman. Se identificaron las estructuras características del HOPG, bandas G y 2D, así como la aparición del pico D indicando la presencia de defectos generados por el bombardeo. Usando el modelo de tres etapas se ha clasificado los defectos producidos por el bombardeo electrónico, los cuales estarían encuadrados dentro de la primera etapa. Los principales efectos en la evolución del espectro Raman en esta etapa son el desplazamiento del pico G desde 1581 a 1600 cm^{-1} aproximadamente y el incremento de $I(D)/I(G)$, respecto del HOPG virgen y el HOPG irradiado por iones.

Se realizaron mediciones de magnetización para 4 K, 100 K y 300 K mediante un SQUID, previo chequeo de contaminación con PIXE. Las curvas de magnetización evidencian un comportamiento ferromagnético de magnitud creciente con el bombardeo electrónico, el cual estaría originado en los defectos estructurales. De la comparación con el sistema testigo, HOPG bombardeado por protones a 300 MeV, se muestra que si bien la naturaleza de los defectos es diferente, la irradiación electrónica sería capaz de inducir ferromagnetismo en grafito, resultado que no ha sido reportado hasta el momento.

Presentaciones a congresos

- Trabajo aceptado: Effect of irradiation dose and incident energy on the structural and magnetic properties in hydrogen-bombarded HOPG. Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales. Octubre 2014. Santa Fe.
- Trabajo aceptado: Magnetismo inducido por irradiación electrónica en grafito. Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales. Octubre 2014. Santa Fe.
- Póster: Magnetismo inducido por defecto en HOPG , Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, Bariloche. Mayo, 2014.
- Póster: Caracterización estructural de sistemas basado en carbono irradiados por bombardeo electrónico .I Reunión Latinoamericana de Cristalografía. Octubre, 2013.
- Póster: Caracterización estructural y magnética de sistemas basados en carbono. Reunión de la Asociación de Física Argentina. Septiembre, 2013.

Bibliografía

-
- ¹S.C. O'brien, J. R. Heath, H.W. Kroto, R. F. Curl, R.E. Smalley, "A reply to "magic numbers in C_n^+ and C_n^- abundance distribution" based on experimental observations", *Chemical Physics Letters*, 132, (1986), 99-102
- ²I. Sumio, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354, (1991), 56-58
- ³K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, 306, (2004), 666-669
- ⁴A. Zunger, S. Lany, H. Raebiger, "The quest for dilute ferromagnetism in semiconductors: Guides and misguides by theory," *Physics*, 3, (2010), 53
- ⁵P. M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, J. D. Thompson, "Organic Molecular Soft Ferromagnetism in a Fullerene C_{60} ", *Science*, 301, (1991), 301-302
- ⁶S. Mizogami, M. Mizutani, M. Fukuda, K. Kawabata, "Abnormal ferromagnetic behavior for pyrolytic carbon under low temperature growth by CVD method", *Synthetic Metals*, 43, (1991), 3271-3274
- ⁷K. Murata, H. Ushijima, H. Ueda, K. Kawaguchi, "A stable carbon-based organic magnet", *Journal of the Chemical Society -Chemical Community*, 7, (1992), 567-569
- ⁸Y. Kopelevich, P. Esquinazi, J. H. S. Torres, S. Moehlecke, "Ferromagnetic- and superconducting like behavior of graphite", *Journal of Low Temperature Physics*, 119, (2000), 691-702
- ⁹T. L. Makarova, B. Sundqvist, R. Höhne, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, P. Scharff, V. A. Dadydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmanina, "Magnetic carbon", *Nature*, 413, (2001), 716-718
- ¹⁰A. Talyzin, A. Dzwilewski, "Ferromagnetism in C_{60} Polymers: Pure Carbon or Contamination with Metallic Impurities?", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7, (2007), 1151-1161
- ¹¹P. Esquinazi, A. Setzer, R. Höhne, C. Semmelhack, Y. Kopelevich, D. Spemann, T. Butz, B. Kohlstrunk, M. Lösche, "Ferromagnetism in oriented graphite samples", *Physical Review B*, 66, (2002), 429-453
- ¹²M. Xiaochang, T. Sefaattin, A. F. Hebard, "Extinction of ferromagnetism in highly ordered pyrolytic graphite by annealing", *Carbon*, 50, (2012), 1614-1618
- ¹³P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K. H. Han, T. Butz, "Induced magnetic ordering by proton irradiation in graphite", *Physical Review Letter*, 91, (2003), 227201
- ¹⁴J. Barzola-Quiquia, P. Esquinazi, M. Rothermel, D. Spemann, T. Butz, N. García, "Experimental evidence for two-dimensional magnetic order in proton bombarded graphite", *Physical Review B*, 76, (2007), 161403
- ¹⁵P. Esquinazi, J. Barzola-Quiquia, D. Spemann, M. Rothermel, H. Ohldag, N. García, A. Setzer, T. Butz, "Magnetic order in graphite: Experimental evidence, intrinsic and extrinsic difficulties", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, (2010), 1156-1161
- ¹⁶X. Yang, H. Xia, X. Qin, W. Li, Y. Dai, X. Liu, M. Zhao, M. Zhao, Y. Xia, S. Yana, B. Wang, "Correlation between the vacancy defects and ferromagnetism in graphite", *Carbon*, 47, (2009), 1399-1406
- ¹⁷O. V. Yazyev, "Magnetism in disordered graphene and irradiated graphite," *Physical Review Letter*, 101, (2008), 037203
- ¹⁸P. Esquinazi, W. Hergert, D. Spemann, A. Setzer, A. Ernst, "Defect-Induced Magnetism in Solids", *IEEE Transactions on Magnetics*, 49, (2013), 4668 - 4674
- ¹⁹H. Ohldag, P. Esquinazi, E. Arenholz, D. Spemann, M. Rothermel, A. Setzer, T. Butz, "The role of hydrogen in room-temperature ferromagnetism at graphite surfaces", *New Journal of Physics*, 12, (2010), 123012
- ²⁰M. A. Ramos, J. Barzola-Quiquia, P. Esquinazi, A. Muñoz-Martín, A. Climent-Font, and M. García-Hernández, "Magnetic properties of graphite irradiated with MeV ions," *Physical Review B*, 81, (2010), 214404

-
- ²¹ J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, U. Kaiser, J. C. Meyer, "From points defects in graphene to two-dimensional amorphous carbon", *Physical Review Letter*, 106, (2011), 105505
- ²² A. V. Krasheninnikov, K. Nordlund, "Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials", *Journal of Applied Physics*, 107, (2010), 071301
- ²³ J. M. Díez-Tascón, "Materiales de carbono: estructuras y formas", *Óptica Pura y Aplicada*, 40, (2007), 149-159
- ²⁴ D. Gray, A. McCaughan, B. Mookerji, "Crystal Structure of Graphite, Graphene and Silicon", *Lectura*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, (2009)
- ²⁵ S. Johansson, J. Campbell y K. Malmqvist, "Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)", Canada, John Wiley and Sons, 1995
- ²⁶ B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", U.S.A., Addison-Wesley Publishing Company, 1956
- ²⁷ W. D. Callister, "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales", España, Reverte, 2007
- "La estructura de los sólidos cristalinos
- ²⁸ M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, "Studying disorder in graphite based systems by Raman spectroscopy", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, (2007), 1276-1290
- ²⁹ A.C. Ferrari, J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Physical Review B*, 61, (2000), 14096
- ³⁰ F. Tunistra, J. L. Koenig, "Raman Spectrum of Graphite", *The Journal of Chemical Physics*, 53, 1970, 1126-1130
- ³¹ B. D. Cullity, C. D. Graham, "Introduction to Magnetic Materials", Canada, John Wiley and Sons, 2009