



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES DE MATERIALES  
DEPARTAMENTO DE MATERIA CONDENSADA Y CRIOGENIA

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA  
ESTRUCTURA DE MULTIGRAFENO BAJO EL EFECTO DE  
TRATAMIENTOS TÉRMICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Físico

PRESENTA:

ABRAHAM FEDERICO CAMPOS CONTRERAS

DIRECTOR DE TESIS:

DR. DOROTEO MÉNDOZA LÓPEZ



MÉXICO, DISTRITO FEDERAL

AGOSTO, 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Síntesis, caracterización y estudio de la estructura de  
multigrafeno bajo el efecto de tratamientos térmicos**

por

Abraham Federico Campos Contreras

Tesis presentada para obtener el grado de

Físico

en el

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES DE MATERIALES

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

México, Distrito Federal. Agosto, 2015

## Hoja de datos del jurado

1. Datos del alumno

Campos  
Contreras  
Abraham Federico  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Física  
411067267

2. Datos del tutor

Dr.  
Doroteo  
Mendoza  
López

3. Datos del sinodal 1

Dr.  
Juan Carlos  
Alonso  
Huitrón

4. Datos del sinodal 2

Dra.  
Elsi Violeta  
Mejía  
Uriarte

5. Datos del sinodal 3

Dr.  
Roberto Ysacc  
Sato  
Berrú

6. Datos del sinodal 4

Dr.  
Dwight Roberto  
Acosta  
Najarro

7. Datos de la tesis

Síntesis, caracterización y estudio de la estructura de multigrafeno  
bajo el efecto de tratamientos térmicos.  
90 p.  
2015

# Agradecimientos

Al Dr. Doroteo Mendoza López por darme la oportunidad de integrarme a su grupo de trabajo, por asesorarme académicamente, por sus valorables consejos y por su grandiosa disposición.

A José Luis Benítez por sus atinadas observaciones y por sus recomendaciones experimentales que me permitieron aprender nuevas técnicas y desarrollar un mejor trabajo.

A Claudia Bautista Flores por su apreciable disposición, por enseñarme a usar el micro-Raman, por sus observaciones en el sistema de síntesis y por sus consejos.

A Gerardo Flores por el apoyo experimental en la síntesis de material.

Al Dr. Stephen Muhl Saunders por la facilitación de la pulidora mecánica.

A Carlos Flores Morales (TEM), Miguel Ángel Canseco Martínez (UV-Vis) y Omar Novelo Peralta (SEM) por sus conocimientos y por el apoyo técnico aportado en sus respectivas áreas de trabajo.

A los integrantes del jurado: Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, Dra. Elsi Violeta Mejía Uriarte, Dr. Roberto Ysacc Sato Berrú y Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro por la revisión del manuscrito.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM) por darme la oportunidad de trabajar mi proyecto en sus instalaciones y hacer uso de ellas.

A mis padres por todo el apoyo a lo largo de estos años.

# Índice general

<b>I</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1.</b>	<b>El carbono y sus formas alotrópicas</b>	<b>2</b>
1.1.	Sistemas carbonáceos . . . . .	2
1.2.	El grafeno . . . . .	4
1.2.1.	Propiedades importantes y aplicaciones . . . . .	8
1.2.2.	Técnicas de síntesis de grafeno y multigrafeno . . . . .	10
1.3.	El grafito . . . . .	15
1.4.	Los fullerenos y el C <sub>60</sub> . . . . .	16
<b>2.</b>	<b>Técnicas de caracterización</b>	<b>17</b>
2.1.	Espectrofotometría UV-Vis . . . . .	17
2.1.1.	Principio físico . . . . .	17
2.1.2.	Absorción óptica . . . . .	19
2.1.3.	UV-Vis del grafeno . . . . .	20
2.2.	Espectroscopia Raman . . . . .	22
2.2.1.	Principios de la dispersión Raman . . . . .	23
2.2.2.	Espectroscopia Raman de grafeno . . . . .	24
2.3.	Microscopia electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	29
2.3.1.	Principios de interacción . . . . .	31
2.3.2.	Difracción de electrones . . . . .	32

<b>II</b>	<b>Sección Experimental</b>	<b>34</b>
<b>3.</b>	<b>Síntesis y caracterización de multigráfico</b>	<b>35</b>
3.1.	Síntesis de MG por CVD . . . . .	35
3.1.1.	Pulido de sustratos metálicos . . . . .	36
3.1.2.	Descomposición térmica de vapores . . . . .	37
3.1.3.	Disolución del sustrato y limpieza del MG . . . . .	41
3.1.4.	Cálculo del número de capas del MG . . . . .	42
3.2.	Proceso de evaporación para películas delgadas de C <sub>60</sub> . . . . .	48
3.2.1.	Sustratos para evaporación de C <sub>60</sub> . . . . .	48
3.2.2.	Evaporación de C <sub>60</sub> para la formación de películas delgadas . . . . .	49
3.2.3.	Sistema compuesto C <sub>60</sub> /MG . . . . .	49
<b>4.</b>	<b>Tratamientos térmicos a MG y sistemas compuestos</b>	<b>51</b>
4.1.	Tratamientos térmicos a MG . . . . .	52
4.2.	Tratamientos térmicos a C <sub>60</sub> /MG . . . . .	53
<b>III</b>	<b>Resultados y conclusiones</b>	<b>55</b>
4.3.	Amorfización de MG y efecto del cobre . . . . .	56
4.3.1.	Micro-espectroscopia Raman . . . . .	56
4.3.2.	Microscopia electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	63
4.4.	Experimentos con C <sub>60</sub> . . . . .	66
4.5.	Cobre como transporte de carbono . . . . .	69
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>72</b>
<b>A.</b>		<b>74</b>
A.1.	Calibración de Horno GSL-1100X . . . . .	74
A.2.	Calibración de flujos de P-1 y H <sub>2</sub> . . . . .	75
A.3.	Búsqueda de las condiciones óptimas de síntesis de multigráfico por CVD . . . . .	78
A.3.1.	Primeras pruebas con depósito . . . . .	78
A.3.2.	Pruebas sin depósito . . . . .	81

A.3.3. Otras pruebas con depósito . . . . .	82
---	----

# Prólogo

A su manera, el carbono es un elemento de la Naturaleza que nos ha sorprendido a lo largo de los años. En bulto, lo conocemos gracias a sus diferentes formas alotrópicas, que a su vez, han formado parte del acervo tecnológico del ser humano. Desde una punta de grafito a una punta de diamante, nos hemos asombrado por la versatilidad del carbono como materia prima para la elaboración de materiales con numerosas aplicaciones. Lo que no es sorpresa es que el carbono siga estando en primera línea y en los encabezados de los artículos de investigación científica, pues hace no más de once años se nos presentó de una manera insólita y teóricamente inconcebible: el grafeno.

Desde que se sintetizó por primera vez en 2004 por Geim y Novoselov, el grafeno ha despertado el interés científico y tecnológico ya que presenta propiedades físicas sobresalientes: alta movilidad electrónica, alta estabilidad química y térmica, gran flexibilidad mecánica, entre otras. Sus propiedades ópticas y mecánicas son ideales para micro y nano-sistemas [1-7], por ejemplo, como aplicación en ánodos de baterías de iones de litio.

Investigaciones recientes demuestran que el rompimiento de la estructura bidimensional del grafeno trae como consecuencia el surgimiento de propiedades físicas interesantes como la creación de pseudo-campos magnéticos muy fuertes [4]. Asimismo, se ha mejorado la resistencia mecánica a la tensión del grafeno por medio de la integración de nanotubos de carbono a dicha estructura [5]. Actualmente se investigan técnicas alternativas de filtrado de agua donde la materia prima es el grafeno [8]. A pesar de todo el avance que se ha logrado en la investigación de las propiedades y aplicaciones del grafeno y del multigrafeno, aún quedan muchas cosas por explorar en la fenomenología de los sistemas bidimensionales carbonáceos.

El desarrollo de este trabajo surgió como consecuencia de la implementación de un sistema particular de síntesis por descomposición térmica de vapores, en donde se logró sintetizar material formado por multicapas de grafeno sobre sustratos de cobre. Mejorar la estructura cristalina del material obtenido fue la principal idea: se ha visto que en ciertos materiales cristalinos como el cobre, la energía térmica favorece la recristalización disminuyendo los defectos y mejorando la calidad estructural. Se pensó que, aún cuando el grafeno o el multigrafeno no siguen las mismas direcciones de crecimiento de grano que el cobre, era posible reordenar parcialmente, post-síntesis, la estructura del material a partir de tratamientos térmicos.

A. F. Campos  
Agosto 2015

# Síntesis, caracterización y estudio de la estructura de multigrafeno bajo el efecto de tratamientos térmicos

por

Abraham Federico Campos Contreras

## Resumen

El presente trabajo consta de dos partes medulares. En la primera parte se obtiene material carbonáceo tipo grafeno por la técnica de descomposición térmica de vapores a condiciones normales de presión, en donde se emplea metano como precursor al depósito de carbono y laminillas de cobre como catalizador. El sistema de síntesis fue diseñado y ensamblado en el laboratorio. Se determina el número de capas del material por dos técnicas complementarias; espectroscopia Raman y espectrofotometría UV-Vis. Se obtiene que, en promedio, el número de capas oscila entre tres y cuatro; sin embargo, el desorden estructural intrínseco revelado por la primera técnica permite distinguir zonas relativamente pequeñas con menor número de capas. El objetivo de la primera parte fue sintetizar multigrafeno de forma reproducible y caracterizarlo como preámbulo de los experimentos realizados en la segunda parte; en dichos experimentos el objetivo consistió en mejorar la calidad estructural del material por medio de tratamientos térmicos post-síntesis. Sin embargo, se demuestra que es posible modificar la estructura cristalina del material, sintetizado sobre laminillas de cobre, a partir de tratamientos térmicos entre 800°C y 900°C en alto vacío, en donde se obtiene que el grado de desorden estructural del material aumenta a medida que se incrementa la temperatura, teniendo como límite la temperatura de evaporación del cobre. Se repitieron los experimentos empleando sustratos de cuarzo en cuyo caso no se obtuvo modificación sustancial de la estructura cristalina. Se concluye que la modificación estructural y el aumento de desorden de la muestra se debe mayoritariamente a la evaporación parcial del sustrato metálico. Como resultado complementario de gran interés se encontró que el cobre, al evaporarse, funciona como *transporte* de la muestra carbonácea sin llegar a destruir por completo su estructura cristalina; se obtuvo multigrafeno depositado en zonas bien definidas, sin embargo, en los depósitos de carbono siempre hay rastros de cobre. En principio, lo anterior podría conducir a un método alternativo de transferencia de grafeno o multigrafeno, sintetizado por descomposición térmica de vapores, a sustratos de conveniencia experimental de manera más eficiente. Finalmente, se describen experimentos realizados con moléculas de C<sub>60</sub> con el objeto de integrarlas al multigrafeno y/o emplearlas como fuente sólida de carbono.

# Síntesis, caracterización y estudio de la estructura de multigráfico bajo el efecto de tratamientos térmicos

by

Abraham Federico Campos Contreras

## Abstract

The present work consists of two fundamental parts. In the first one, graphene-like material is obtained by means of chemical vapor deposition technique in atmospheric pressure conditions, where methane gas as source of carbon and copper foils as catalytic substrates are used. The growth system was assembled and designed in the laboratory. The number of layers of the material was determined by two complementary techniques; Raman spectroscopy and UV-Vis spectrophotometry. In average, the number of layers oscillate between three and four; however, intrinsic structural disorder shown by the first technique allows to distinguish relatively small zones with fewer layers. The goal of the first part was to synthesize few layer graphene in a reproducible way and characterize it as a preamble of the experiments in the second part; in those experiments the main goal was to achieve a better structural quality employing post-synthesis thermal annealings. However, we show that it's possible to modify the crystalline structure of the material, synthesized in copper foils, by means of high vacuum thermal annealings between 800°C and 900°C. The structural disorder of the material increase while increasing temperature, having as limit copper's evaporation temperature. The experiments were repeated using quartz substrates, in wich case any modification in the crystalline structure was obtained. We conclude that structural modification of the sample and increasing disorder it's mainly due to partial evaporation of the metallic substrate. As a complementary result of great interest we found that copper, when evaporating, works as a *transport* of the carbonic sample without destroying its crystalline structure at all. Few layer graphene was obtained and deposited in well established zones, however, in the carbon deposits there are always cooper traces. In principle, the previous result could lead to an alternative method on transferring graphene or few layer graphene, synthesized by chemical vapour deposition, over substrates of great experimental interest in a efficient way. Finally, some experiments with C<sub>60</sub> molecules are described, experiments were made in order to integrate the molecules into graphene layers and/or employ them as a solid carbon source.

# Parte I

## Introducción

# Capítulo 1

## El carbono y sus formas alotrópicas

En este capítulo se discuten las principales características y propiedades de algunos alótropos de carbono, a saber, grafeno, fullereno  $C_{60}$  y grafito. La identificación de las propiedades principales de cada uno coadyuva la caracterización de los resultados que aquí se presentan. Aunque se trate puramente de alótropos de carbono no implica que sus propiedades físicas deban ser las mismas, como se verá, éstas dependen de la estructura cristalina correspondiente.

### 1.1. Sistemas carbonáceos

El carbono es el elemento más ligero del grupo IV (cuatro electrones de valencia) de la tabla periódica. Es uno de los elementos más interesantes pues presenta diferentes formas y fases, las más conocidas son el grafito (fase más estable), el diamante, los fullerenos, los nanotubos de carbono, los carbinos y recientemente el grafeno. La hibridación electrónica ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) en su estado base conlleva diferentes tipos de enlace covalente entre carbonos vecinos y es la responsable de las diferentes fases sólidas (ver Fig. 1-1). En la molécula diatómica de carbono existen dos tipos de orbitales: los orbitales  $\sigma$  y los orbitales  $\pi$ ; el primero con simetría cilíndrica alrededor del eje de enlace, y el segundo con simetría perpendicular al eje de enlace. Con lo anterior, se puede clasificar a las diferentes formas de carbono cristalino a partir de dos parámetros: la dimensionalidad física de la estructura y el *número de coordinación*, que no es más que el número de átomos de carbono enlazados directamente a otro átomo de carbono.

Existen tres posibilidades para el número de coordinación de un átomo de carbono para

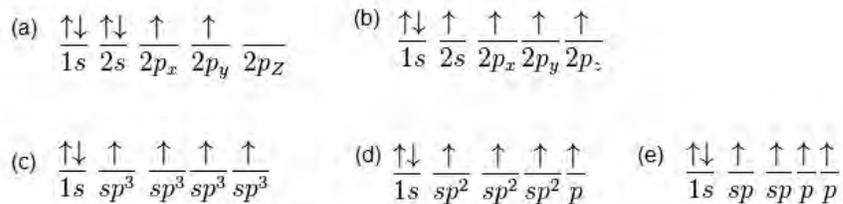


Figura 1-1: Configuración electrónica e hibridación del carbono. (a) Configuración electrónica de carbono en su estado base. (b) Redistribución electrónica: un electrón del orbital  $2s$  pasa al orbital  $2p_z$ . (c) Formación de cuatro orbitales híbridos  $sp^3$  al combinarse un orbital  $s$  con tres orbitales  $p$ . (d) Formación de tres orbitales híbridos  $sp^2$  al combinarse un orbital  $s$  con dos orbitales  $p$ . (e) Formación de dos orbitales híbridos  $sp$  al combinarse un orbital  $s$  con un orbital  $p$ .

formar carbono cristalino:

1. Un átomo de carbono está enlazado a cuatro primeros vecinos equidistantes en un arreglo tetrahédrico, separados por un ángulo de  $109.5^\circ$  (estructura del diamante). El enlace característico es simple y de tipo  $\sigma$ , asociado con la hibridación  $sp^3$ .
2. Un átomo de carbono está enlazado a tres primeros vecinos equidistantes sobre un plano, separados por un ángulo de  $120^\circ$  (estructura grafeno). Hay enlaces covalentes dobles con ambos tipos de hibridación ( $\sigma$  y  $\pi$ ), lo que provoca una disminución en la distancia entre primeros vecinos respecto al primer caso; se trata de una hibridación  $sp^2$ . En dicha hibridación, los cuatro orbitales de valencia de cada átomo de carbono:  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ , los orbitales  $2s$ ,  $2p_x$  y  $2p_y$  forman tres enlaces covalentes coplanares lo cual determina su estabilidad energética y sus propiedades elásticas, mientras que los orbitales  $2p_z$  forma un enlace más débil que es perpendicular al plano [9].
3. Un átomo de carbono está enlazado a dos primeros vecinos en una cadena lineal, donde se puede formar un enlace simple y uno triple; corresponde a la hibridación  $sp^1$ . El ángulo de enlace es de  $180^\circ$  y se encuentra en formas poliméricas de carbono: los carbinos.

En la Tabla 1-1 se presenta la clasificación hecha por P. Delhaés de diferentes formas del carbono, en la que también se incluye la energía de enlace.

En resumen, lo anterior permite observar que el tipo de enlace químico es un modo conveniente de clasificar las propiedades físicas: un enlace simple tipo  $\sigma$  es suficiente para caracterizar

Dimensión y no. coordinación ( $z$ )	Hibridación	Enlace químico típico		Fase sólida
		Longitud ( $\text{\AA}$ )	Energía ( $\text{eV}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	
3D (estructura tetraédrica, $z = 4$ )	$sp^3$ - $sp^3$	1.54	15	Diamantes
2D (estructura laminar, $z = 3$ )	aro-aro	1.40	25	Grafito
	$sp^2$ - $sp^2$	1.33	26.5	Fullerenos
1D (cadenas o anillos, $z = 2$ )	$sp^1$ - $sp^1$	1.21	35	Carbinos

Tabla 1-1: Clasificación esquemática de diferentes formas de carbono. Adaptado de [10].

las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica mientras que la presencia de orbitales  $\pi$  es crucial para las propiedades electrónicas y magnéticas. Al considerar la formación de moléculas (y grafeno) por carbono, los cuatro electrones hibridan en combinaciones lineales de estados  $2s$  y  $2p$ . Las combinaciones lineales se facilitan por el hecho de que los estados  $n = 2$  tienen en aproximación la misma energía (el estado  $s$  tiene cerca de 4 eV menos que el estado  $p$ ), así que al ir de un estado  $2s^22p^2$  a un estado  $2s2p^3$  ocurrirá si el potencial externo favorece tal modificación [10].

## 1.2. El grafeno

El grafeno es un material cuya estructura bidimensional (2D) está compuesta por átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  en arreglos hexagonales que forman una estructura similar a la de los anillos bencénicos; sin embargo, los hidrógenos que se ligan a cada átomo de carbono en el benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) no están presentes en el grafeno, pictóricamente se le asocia una estructura *honeycomb* o de panal de abejas (Figura 1-2a). Es una de las posibles formas de materiales cuya estructura consta únicamente de átomos de carbono y, curiosamente, los planos de grafeno constituyen el pilar para la formación de algunos alótropos interesantes: pueden envolverse en esferas para formar fullerenos (0D), enrollarse para formar nanotubos unidimensionales (1D) y apilarse unos sobre otros (en diferentes configuraciones), por interacciones Van der Waals, para formar grafito tridimensional (3D).

Anteriormente no se sospechaba que una estructura 2D pudiera existir fuera de las consideraciones teóricas. La condición de estabilidad termodinámica que establece la imposibilidad de tener cristales perfectos 2-dimensionales en la Naturaleza fue propuesta por Landau y Peirls [11] de forma independiente y establece que las fluctuaciones térmicas imposibilitan el orden a largo

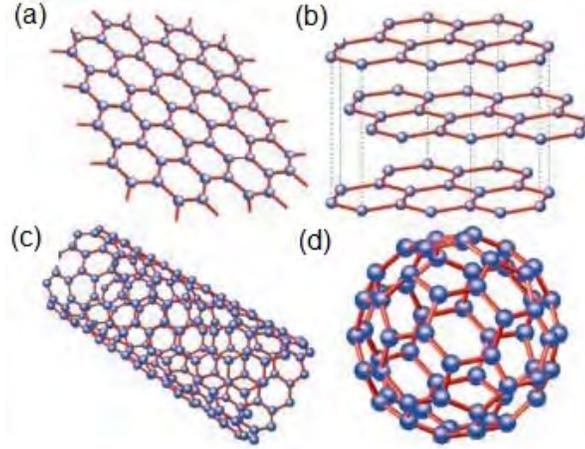


Figura 1-2: Imagen adaptada de [12]. Algunos alótropos de carbono. Las esferas azules representan átomos de carbono y las líneas rojas los enlaces covalentes. (a) Grafeno, 2D. Estructura básica para la formación de algunos alótropos de carbono con propiedades interesantes. (b) Grafito en configuración ABAB, 3D. Consta de apilamientos de capas de grafeno por interacciones de Van der Waals. (c) Nanotubo de carbono, 1D. Se forma al enrollar una lámina de grafeno. (d) Fullerenos  $C_{60}$ , 0D. Se forma al tomar una parte de la malla de grafeno estructurándola en forma de icosaédro truncado.

alcance en estructuras 2D; Mermin y Wagner también demostraron que el orden magnético a largo alcance no puede existir en una o dos dimensiones, extendiéndolo después a orden cristalino. En particular, para  $T > 0$ , la desviación cuadrática media de la posición de equilibrio de un átomo (y también la fluctuación local *relativa* de átomos vecinos) crece logaritmicamente con el tamaño  $L$  del sistema como  $|\mathbf{u}_i|^2 \sim T \ln(L/a)$ , donde  $a$  es el parámetro de red. Numerosos experimentos han corroborado la teoría, en los que principalmente se ha trabajado con películas delgadas con cierto número de capas con grosor atómico; los experimentos muestran que existe un límite en el número de capas al cual las películas se convierten inestables y segregan en forma de islas o simplemente pierden su estructura.

Desde el advenimiento del grafeno y otros materiales, que en principio son 2D, las aseveraciones anteriores han tenido que reconsiderarse ya que se puede catalogar al grafeno como un *crystal* con grosor atómico lo cual contradice la teoría. La incompatibilidad puede resolverse al decir que todas las estructuras de grafeno, estudiadas hasta el momento, han sido parte de estructuras tridimensionales [13], ya sea soportadas por algún sustrato o incrustadas en una matriz. Además, se ha observado que al trabajar con grafeno suspendido, éste tiene deformaciones en la tercera dimensión que ayudan a estabilizar térmicamente la estructura e impiden que ésta colapse. Se ha demostrado que se necesitan alrededor de diez capas apiladas de gra-

feno para que la estructura electrónica del material corresponda a la del grafito [14], por lo que menos capas de grafeno (FLG: *Few Layer Graphene*) se encuentran por debajo del límite 3-dimensional.

En términos cristalográficos, la estructura para el grafeno consta de una *base*: carbono y una *red*: hexagonal (2D). Véase la Figura 1-3a, la distancia entre átomos opuestos en la red hexagonal, por ejemplo entre los átomos 3 y 6, es  $2a_0 = 2.84 \text{ \AA}$  y la distancia a primeros vecinos es  $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$  [10], casi tres veces el radio de Bohr ( $0.529 \text{ \AA}$ ). La celda unitaria en el espacio real del grafeno consta de dos átomos A y B (o átomos 1 y 2 respectivamente). Cada átomo forma una subred triangular: el átomo 1(2) con los átomos 3(4) y 5(6). Así, los átomos que son *primeros vecinos* pertenecen a subredes triangulares distintas, generando implicaciones en la estructura de bandas [15]. En la red real cada átomo tiene tres primeros vecinos. Los vectores primitivos (o vectores base) se pueden escribir como:

$$\vec{a}_1 = \frac{a_0}{2}(\sqrt{3}, 3), \quad \vec{a}_2 = \frac{a_0}{2}(-\sqrt{3}, 3), \quad (1-1)$$

y generar a la celda unitaria cuyo parámetro de red es  $\sqrt{3}a_0$ . En el espacio recíproco, la Primera Zona de Brillouin (PZB) del grafeno también consta de una estructura hexagonal (Fig. 1-3b) y los vectores generadores de la red recíproca pueden escribirse como:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_0}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_0}(1, -\sqrt{3}). \quad (1-2)$$

Los puntos de alta simetría en las esquinas de la PZB, denotados como K, K', y M, son de gran importancia para el estudio de las propiedades electrónicas del grafeno; en particular, a los puntos K y K' se les conoce como puntos de Dirac y su posición en el espacio recíproco es:

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a_0}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a_0}\right), \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a_0}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a_0}\right). \quad (1-3)$$

Así, la distancia del origen al punto K es  $4\pi/(3\sqrt{3}a_0)$ , y dado que la banda de conducción toca a la banda de valencia precisamente en el punto K, se tiene que  $\kappa_F = |K|$  y la longitud de onda de Fermi  $\lambda_F = 2\pi/\kappa_F = 3\sqrt{3}a_0/2 = 3.69 \text{ \AA}$ . Todos los vectores de onda  $\mathbf{k}$  dentro de la PZB, y medidos convencionalmente desde su centro (punto  $\Gamma$ ), incluyen vectores de momento  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ .

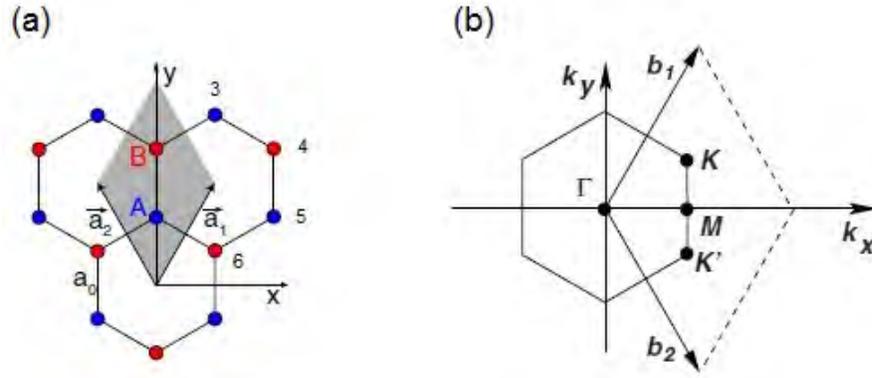


Figura 1-3: (a) Estructura del grafeno en el espacio real. Existen dos subredes triangulares: una formada por el átomo A (círculos azules) y otra por el átomo B (círculos rojos); las líneas que unen los círculos representan los enlaces covalentes. Se muestran también a los vectores primitivos  $\vec{a}_{1,2}$  y la respectiva celda unitaria en color gris. Finalmente,  $a_0$  representa la distancia a primeros vecinos. Imagen adaptada de [16]. (b) Estructura del grafeno en el espacio recíproco (PZB). Imagen adaptada de [12].

El estudio teórico del grafeno comenzó en 1947 con el trabajo de P. Wallace [15], donde mostró que la estructura de bandas para este material es diferente que la de los metales y los semiconductores: empleó la teoría de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) para tratar la banda de energías formada por los electrones  $2p_z$  del grafeno y encontró una relación de dispersión,  $E(k)$ , bastante inusual cerca del nivel de Fermi, que da como resultado portadores de carga con masa igual a cero con velocidad constante  $\sim 1 \times 10^6$  m/s [12]. Recordemos que la posición del nivel de Fermi o energía de Fermi  $E_F$ , el nivel energético más alto que se puede ocupar a  $T = 0K$ , determina si un material es conductor, semiconductor o aislante. En los metales por ejemplo, la banda de conducción está parcialmente llena de electrones hasta el nivel de Fermi; en los no metales existe una brecha prohibida, el tamaño de ésta determina a un semiconductor (brecha muy pequeña) de un aislante (brecha grande) [17]. Es interesante que el grafeno no posea una brecha prohibida, la banda de conducción se toca en un punto con la banda de valencia, y el nivel de Fermi pasa justo a la altura de este punto de contacto entre las dos bandas (Fig. 1-4). Así que los electrones pueden pasar muy fácilmente de la banda de valencia a la banda de conducción. Por lo anterior, podría catalogarse al grafeno como un metal con densidad de estados igual a cero en el nivel de Fermi o como un semiconductor sin brecha prohibida para los puntos de alta simetría (puntos  $K$  y  $K'$ ), en donde la relación de dispersión es lineal para energías cercanas a esos puntos (o como un semimetal porque no tiene brecha

prohibida). Es conveniente resaltar que lo anterior sucede para una muestra pura de grafeno; sin embargo, el nivel de Fermi puede desplazarse a los conos superiores, convirtiendo al material en un metal tipo  $n$ , o desplazarse a los conos inferiores, convirtiendo al material en un metal tipo  $p$  (por ejemplo al dopar la muestra químicamente).

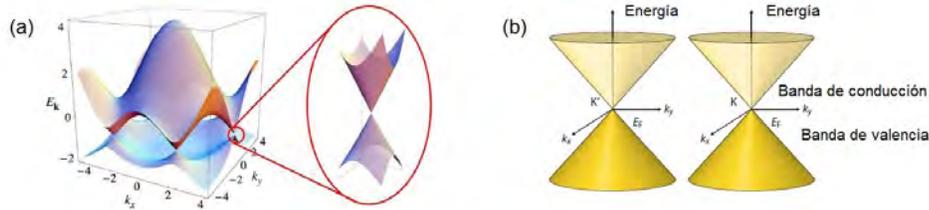


Figura 1-4: (a) Estructura de bandas del grafeno con acercamiento a punto de alta simetría (puntos de Dirac). Imagen tomada de [12]. (b) Estructura de banda alrededor de puntos de Dirac ( $K$  y  $K'$ ) de una muestra pura de grafeno: la banda de valencia se encuentra totalmente llena y la banda de conducción se encuentra vacía. Imagen adaptada de [18].

### 1.2.1. Propiedades importantes y aplicaciones

Las propiedades del grafeno, principalmente las electrónicas, hacen de este material un candidato indiscutible para el desarrollo de la electrónica moderna y sistemas electromecánicos nanométricos. Se sabe que el grafeno es altamente conductivo y presenta alta densidad de corriente, tales propiedades superan a las de cualquier metal; en la cuestión mecánica, el carácter covalente del grafeno permite que la capa de grosor atómico sea continua y suave, a diferencia de los metales que segregan en islas cuando se disminuye su espesor considerablemente.

La monocapa de grafeno es fuerte, continua y es muy resistente a esfuerzos longitudinales debido a que presenta un módulo de Young ( $Y$ ) muy grande. En [19] se presentan los resultados de las propiedades mecánicas de una monocapa libre de defectos, hechas por medio de nanohendiduras sobre un AFM: módulo elástico más grande que cualquier material ( $Y \sim 1$  TPa), resistencia intrínseca  $\sim 130$  GPa y resistencia al rompimiento de  $42 \text{ Nm}^{-1}$ . Puede ser deformado más del 15% de su forma inicial [19] siendo estructuralmente maleable pero se ha hecho notar que el esfuerzo y la deformación en el material afectan no sólo las propiedades ópticas sino también las electrónicas y magnéticas [20]. Sin embargo, la monocapa es muy débil en cuestiones de esfuerzos transversales. La estructura hexagonal del grafeno hace al material

impermeable a cualquier molécula: se ha observado y comprobado teóricamente que una sólo capa de grafeno es impermeable inclusive al gas helio. La teoría también ha encontrado que aunque la monocapa tenga defectos se necesita que éstos sean demasiado grandes para permitir penetración alguna. De hecho actualmente se consideran variantes en la estructura (por medio de plasma de oxígeno) para emplearlo como desalinizador de agua [8]. La conductividad térmica a temperatura ambiente se ha medido a partir de una técnica óptica y alcanza  $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3 \text{ WmK}^{-1}$  mejor que la de los nanotubos de carbono. Otra característica muy notable es que la dispersión de los portadores de carga en el grafeno es muy pequeña. La dispersión se mide a partir de la movilidad del portador: el cociente de la velocidad del portador entre el campo eléctrico aplicado; los primeros resultados hechos por Novoselov [20] reportan movilidades extremadamente altas  $\sim 15000 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  a temperatura ambiente y con concentraciones de electrones y huecos de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Otra propiedad de interés es la transmitancia óptica del grafeno, el cual absorbe el 2.3% del espectro visible, esta propiedad se debe a la estructura bidimensional y a la ausencia de brecha prohibida [21,22].

Actualmente el grafeno está disponible en diferentes rangos de calidad, desde monocristales micrométricos hasta hojuelas nanométricas exfoliadas químicamente que incluyen diferentes números de capas (ver la siguiente sección). Las formas de grafeno de bajo costo encuentran su aplicación en aditivos para mejorar la conductividad eléctrica y para aumentar la flexibilidad y la resistencia de materiales compuestos [9]. Entre las propiedades más aseguradas para el grafeno de alta calidad se encuentra la aplicación en dispositivos electrónicos como integración o reemplazo de la tecnología del silicio. La ventaja de este material se refieren a su alta movilidad electrónica y densidad de corriente; además, su espesor tan pequeño sin discontinuidades eléctricas y sin asperezas podrían converger para su aplicación en dispositivos FET de menor tamaño. Aplicaciones de *displays* electrónicos como pantallas *touch* siguen en investigación así como la aplicación en conductores transparentes y electrodos en celdas solares.

## 1.2.2. Técnicas de síntesis de grafeno y multigrafeno

Desde los descubrimientos de alta movilidad electrónica en el grafeno, se ha invertido mucho esfuerzo en la realización del material como un potencial para su inclusión en dispositivos electrónicos y aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, para alcanzar las metas que se le han pronosticado es necesario que la síntesis del material cumpla ciertas características de costo/beneficio para la aplicación a gran escala. La primera síntesis del grafeno comenzó con la técnica de exfoliación mecánica de grafito en 2004 por Geim y Novoselov. Aunque de una simplicidad asombrosa la exfoliación mecánica abrió camino para la exploración de diferentes técnicas de síntesis de grafeno. Hasta la fecha se siguen explorando diferentes técnicas de síntesis de capas y multicapas de grafeno, cada una de ellas tienen ventajas y desventajas sobre las otras aunque la cuestión de saber cuál es la mejor es relativa porque depende de la aplicación o uso que se le quiera dar. A groso modo, las técnicas actuales de síntesis de grafeno y multicapas de grafeno pueden clasificarse en exfoliación, descomposición térmica de vapores, y reducción de óxido de grafito.

### Exfoliación mecánica

El grafeno es el alótropo de carbono que se ha encontrado más recientemente. En 2004, el equipo de Novoselov [20] logró aislar por primera vez capas 2D de grafeno con grosor atómico por la técnica de exfoliación mecánica de grafito (también se le conoce como método *scotch tape*). A grandes rasgos, lo que hicieron fue presionar mallas cuadradas de grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG: *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*) en cinta adhesiva y exfoliaron mecánicamente las hojuelas del material al repetir el procedimiento muchas veces. Después, lo transfirieron a una oblea de SiO<sub>2</sub>/Si (300 nm) al presionar dicho substrato sobre la cinta adhesiva con el material carbonáceo. Como resultado encontraron grafeno de grosor atómico y material con apilamiento de pocas capas de grafeno (FLG: *Few Layer Graphene*). La técnica es muy simple en cuanto a equipo y material se refiere y aunque la exfoliación mecánica produce grafeno de la más alta calidad, el método está limitado por su baja productividad. La explicación de la efectividad de la técnica radica en el apilamiento de las capas en el grafito; éste se da por el traslape de los orbitales p<sub>z</sub> o π, parcialmente llenos, que son perpendiculares al plano de la malla. La interacción resultante es por medio de fuerzas de Van der Waals y debido a que el

acoplamiento es débil (en la dirección perpendicular a la malla) comparado con los enlaces en la red hexagonal, y a que la distancia entre planos es muy grande comparada con la distancia de los átomos en la malla 2D, es relativamente fácil exfoliar grafito hasta obtener sólo una capa de grafeno.

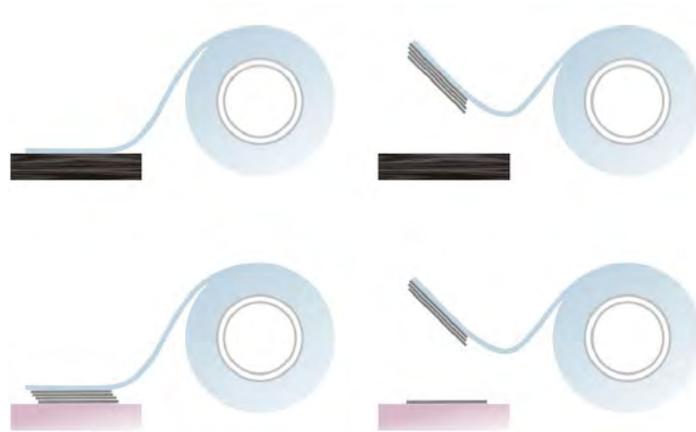


Figura 1-5: Representación esquemática del proceso de exfoliación mecánica o método "Scotch-tape". Arriba: exfoliación de capas de grafito con cinta adhesiva. Abajo: se presiona la cinta adhesiva al sustrato de elección donde quedan algunas capas de grafito y posiblemente zonas con monocapa de grafeno. Imagen tomada de [21].

### Exfoliación química

Este método sigue el mismo principio que la exfoliación mecánica. El primer paso consiste en aumentar la distancia interplanar del grafito por medio de agentes externos, intercalándolos entre los planos y reduciendo las fuerzas de Van der Waals generando compuestos GICs (*Graphite-Intercalated Compounds*). En el segundo paso, la exfoliación para generar monocapas de grafeno se hace por medio de calentamiento rápido ( $\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) o ultrasonificación de los GICs [23]. Un ejemplo significativo de este método se detalla en [24] por Shiomaya, en donde se transforma HOPG en un GIC con potasio ( $\text{KC}_8$ ) al calentarlo en presencia de vapor de K; después se calentó al GIC en una atmósfera de estireno dónde se produjo la expansión del  $\text{KC}_8$  en la dirección perpendicular a los planos, generándose fuerzas suficientes para separar completamente los planos y tener como resultado grafito exfoliado. Otra manera muy usual de la exfoliación química es por medio del empleo de óxido de grafito para la fabricación de óxido de grafeno (GO: *Graphene Oxide*), el cual se obtiene al oxidar grafito con agentes como  $\text{KMnO}_4$

y  $\text{NaNO}_3$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  [23]. La exfoliación del GO se da simplemente por ultrasonido ya que la distancia interplanar del óxido de grafeno es mayor que la del grafito debido a la oxidación; así, es posible obtener óxido de grafeno de una sola capa por ultrasonificación o calentamiento rápido, sin embargo, para obtener un material con propiedades similares a las de grafeno con buena calidad, primero se debe reducir químicamente al material. Aún cuando la exfoliación química puede ser un proceso elaborado, es una técnica con alto potencial para la producción masiva de grafeno con calidad aceptable.

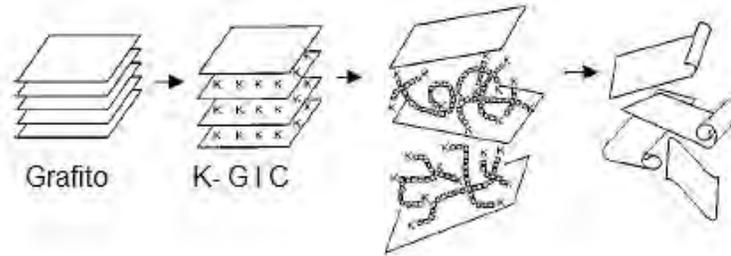


Figura 1-6: Imagen adaptada de [24]. Representación esquemática del proceso de exfoliación química de HOPG por medio de K como GIC. Cuando el grafito intercalado se expone a una atmósfera de estireno se da el crecimiento de polímeros lineales que generan fuerzas en dirección perpendicular a los planos, y se logran romper los enlaces Van der Waals para obtener grafito exfoliado.

## Reducción de óxido de grafito

Cuando se ultrasonica óxido de grafito en agua se forma una dispersión coloidal orgánica de óxido de grafeno (monocapa predominantemente); el óxido de grafeno es un aislante por sí solo [25] pero la distribución de los carbonos puede ser restaurada para obtener grafeno y debe usarse un proceso de reducción para poder obtenerlo en grandes cantidades; las técnicas de reducción se clasifican en dos categorías principalmente: reducción química/térmica (agentes reductores), reducción electroquímica.

Para preparar óxido de grafeno reducido (RGO) se emplean agentes reductores que generalmente no reaccionan con el agua de la dispersión, algunos de ellos son: monohidrato de hidracina ( $\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ ), borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) y fenilhidracina ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ ); también se ha empleado hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) y algunas soluciones alcalinas [23]. Sin embargo, el RGO obtenido este método tiene ciertas desventajas:

las redes hexagonales del grafeno se dañan por los procesos de oxidación y reducción, además de que los agentes reductores como la hidracina y el borohidruro de sodio son altamente tóxicos [26]. La reducción de GO por vías térmicas se asocia a manejar altas temperaturas para recuperar la estructura grafitica en donde suelen usarse solventes orgánicos; sin embargo, las propiedades electrónicas se ven afectadas dificultando las aplicaciones del material obtenido por métodos térmicos [26,27]. Por lo tanto, como alternativa a los métodos anteriores, se ha empleado la reducción electroquímica de GO para sintetizar grafeno de alta calidad [28] a gran escala. Se trata de un procedimiento rápido, controlable y limpio.

### **Descomposición térmica de vapores**

El proceso de descomposición térmica de vapores (CVD) para la síntesis de grafeno y multigrafeno se basa en la saturación de un metal de transición cuando es expuesto a una atmósfera de un hidrocarburo a alta temperatura, ya sea en condiciones normales o de baja presión. Cuando el sustrato metálico es enfriado, la solubilidad del carbono en el metal disminuye y una película delgada de carbono segrega a la superficie del metal. De cierta manera, se sigue el mecanismo de la catálisis de la grafitización para la producción de grafito *Kish* que se establece en [29] por H. Marsh y A. P. Warburton: la precipitación del grafito ocurre y usualmente involucra un metal o un carburo metálico derretido que disuelve al carbono amorfo y éste reprecipita como grafito debido al enfriamiento, o como consecuencia de la supersaturación. El metal actúa como un medio de transporte y la fuerza impulsora detrás de la reacción es el cambio en la energía libre en ir de carbono amorfo desordenado a grafito más ordenado. Evidentemente tanto en CVD como en el caso de la producción de grafito *Kish* se aprovecha la acción catalítica del metal aunque la fuente de carbono sea de diferente naturaleza (gaseosa o sólida, respectivamente). Sin embargo, algunos autores aseguran que dependiendo del catalizador empleado será el mecanismo de crecimiento de grafeno, O. Frank y colaboradores [30] afirman que para Ni policristalino el mecanismo es como el previamente discutido, sin embargo, para Cu sucede lo siguiente: el carbono inmediato a la superficie no es disuelto en el metal porque la solubilidad del C en el Cu es despreciable incluso a altas temperaturas. En vez de eso, los átomos de carbono forman grafeno directamente en la superficie a alta temperatura, esto es, no hay necesidad de controlar la tasa de enfriado del sustrato metálico. En este manuscrito se consi-

dera que sí hay solubilidad de carbono en cobre por dos razones: se ha demostrado que la tasa de enfriado sí afecta la calidad del material sintetizado sobre substratos de cobre [31]; además, siguiendo el razonamiento anterior, al sintetizar sobre cobre siempre se tendría monocapa de grafeno ya que al formarse ésta, el carbono restante no tendría acceso a la superficie catalítica y siempre se formaría grafeno de alta calidad. Como se sabe, lo anterior no es el caso, por CVD generalmente hay regiones con bicapas o multicapas. La formación de multicapas de grafeno es un mecanismo que aún no se entiende por completo pero suponiendo diferentes grados de solubilidad en los diferentes substratos es más fácil entender la formación del multigrafeno.

Se ha empleado Ni, Pd, Ru, Ir, Co, Au y Cu como substratos para el crecimiento de grafeno y multigrafeno por CVD, aunque comunmente se usa Cu y Ni [23,27]. La formación de la película de carbono se puede obtener en materiales cerámicos pero los monocristales formados son mucho más pequeños en dichas superficies con lo cual la calidad del material se ve afectada. Como precursores al depósito de carbono se emplean etileno, acetileno, benceno y mayoritariamente metano, aunque recientemente [32] se han explorado fuentes sólidas orgánicas (comida, desperdicios, insectos) precursoras al depósito de carbono en presencia de atmósferas de  $H_2/Ar$ , obteniendo como resultado grafeno de alta calidad. Evidentemente, lo anterior es una alternativa que reduce aún más los costos de producción de grafeno por CVD. Por ser un proceso de síntesis de grafeno con resultados aceptables en cuanto a calidad del material y accesibilidad de equipo, en CVD se han explorado muchas condiciones de síntesis, que mejoren aún más la calidad del grafeno. Por ejemplo, recientemente se ha encontrado que, sobre substratos de Cu, una atmósfera de  $CO_2$  facilita el crecimiento de grafeno de alta calidad [33]. También se ha demostrado [31] que la tasa de enfriado afecta la calidad del grafeno sintetizado, en el sentido de que a mayor rapidez de enfriado la calidad del material aumenta porque la densidad de nucleación se ve reducida considerablemente. Las condiciones de homogeneidad y pureza del Cu también afecta al crecimiento del material. Por CVD se obtiene grafeno de una calidad aceptable tratándose de una técnica barata y accesible. Sin embargo, hasta ahora la técnica se usa en dispositivos de investigación ya que la temperatura de trabajo ( $\sim 1000^\circ C$ ) sigue siendo un problema para la producción a grandes escalas en el sentido de los costos energéticos.

### 1.3. El grafito

Como se mencionó anteriormente, el grafito está formado por el acoplamiento de planos de grafeno por interacciones Van der Waals en el eje perpendicular a dichos planos. Existen dos configuraciones traslacionales de apilamiento: la primera es apilamiento ABAB en donde, un átomo de carbono se encuentra en el centro del hexágono formado por la capa siguiente (Fig. 1-2b), y en donde la distancia a primeros vecinos (en el plano) es igual que en el grafeno y la distancia interplanar, a temperatura ambiente, es  $3.35 \text{ \AA}$  [10] (a veces se considera como el espesor del grafeno para cálculos de propiedades mecánicas); en este caso la estructura de un sólo cristal de grafito es hexagonal y es estable termodinámicamente (cuatro átomos por celda unitaria). La segunda posibilidad se refiere a un apilamiento tipo ABCABC que se refleja en una estructura romboédrica, sin embargo esta es menos común en la Naturaleza. Sea cual sea el apilamiento existente, es posible tener grafito de una manera desordenada en dónde haya una orientación aleatoria entre los planos provocando el aumento de la distancia entre ellos, se trata de grafito *turbostrático*<sup>1</sup>. Cabe resaltar que el multigrafeno sintetizado por CVD generalmente tiene un apilamiento tipo ABAB, aunque algunas veces los defectos del material se reflejan como en el caso del grafito turbostrático. El grafito puede obtenerse de yacimientos naturales aunque también surge como consecuencia de la pirólisis de hidrocarburos: calentándolos a altas temperaturas en ausencia de oxígeno se libera el hidrógeno, y conlleva, a temperaturas mayores a los  $2000^{\circ}\text{C}$ , a la estructura plana del grafito (material policristalino parcialmente ordenado). Es un material refractario con una temperatura de sublimación de  $3642^{\circ}\text{C}$  [11]. A  $3000^{\circ}\text{C}$  se emplea para *grafitizar* coque de petróleo para la fabricación de electrodos de grafito para hornos de arco eléctrico. Existen otros tipos de grafito sintético: el grafito *Kish* provee de cristales similares a los del grafito natural pero de mayor diámetro, los más grandes de alrededor de 1 mm.

---

<sup>1</sup>Algunas veces denotado como grafito 2D, en el que no hay orden de apilamiento y el espaciamiento interplanar es mayor que el de grafito cristalino.

## 1.4. Los fullerenos y el C<sub>60</sub>

La molécula de C<sub>60</sub>, mejor conocida como fullereno C<sub>60</sub>, *buckminsterfullerene* o *buckyball*, es una molécula orgánica que consta de 60 átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  en un arreglo estructural esférico de icosaédro truncado (balón de fútbol) con 32 caras: distribuidas en 20 hexágonos y 12 pentágonos (Fig. 1-2d); se descubrió en 1985 por el grupo de H. Kroto a partir de la evaporación de grafito por irradiación láser de un superplasma en atmósfera de He [34,35], valiéndoles el premio Nobel de Química en 1996. El C<sub>60</sub> es un integrante de la familia de los fullerenos, que podría decirse que son las nanoestructuras de carbono más pequeñas (y estables) que se encuentran entre la frontera de las moléculas y los nanomateriales.

El C<sub>60</sub> es la primera nanoestructura (nanoalótropo 0D) de carbono en descubrirse (seguido por los nanotubos de carbono y el grafeno) que presenta propiedades físicas interesantes. Cabe resaltar que podría considerarse al C<sub>60</sub> como parte del mismo grupo del grafeno debido a su hibridación; el tipo de enlace y la estructura indican que estos alótropos deben tener propiedades similares, sin embargo, la forma y el tamaño también deben tener diferencias significativas: tienen niveles similares de conductividad eléctrica, resistencia mecánica, reactividad química y propiedades ópticas, pero el C<sub>60</sub> es la única nanoestructura con alto grado de solubilidad en agentes orgánicos (particularmente tolueno) [36]. Se dice que la molécula de C<sub>60</sub> no es *superaromática* debido a la tendencia de no formar enlaces dobles en los anillos pentagonales, los pentágonos son esenciales para introducir curvatura y permitir la estructura tipo *jaula*; además, como el arreglo estructural no es plano sino piramidalizado, una componente de enlace  $sp^3$  debe estar presente en los carbonos  $sp^2$ , por lo tanto, el C<sub>60</sub> y otros fullerenos más grandes pueden verse como nanoalótropos de carbono con hibridación entre  $sp^2$  y  $sp^3$  [36]. El diámetro externo de la molécula de C<sub>60</sub> es de 7.1 Å y en bulto cristaliza a temperatura ambiente como un sistema cúbico centrado en las caras (fcc); sin embargo, a 249 K existe una transición estructural a una cúbica simple (sc) [37]. Aunque posteriormente se han ido aislando pequeñas cantidades de otros fullerenos como el C<sub>20</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>82</sub>, C<sub>84</sub> y el C<sub>70</sub> (este último generalmente como producto de la síntesis de C<sub>60</sub> en pequeñas fracciones porcentuales [38]), el C<sub>60</sub> es el más abundante y el más estudiado hasta el momento [36].

## Capítulo 2

# Técnicas de caracterización

En el presente capítulo se presentan las técnicas de caracterización que se emplearon en el desarrollo de este trabajo. Se usaron dos técnicas espectroscópicas, espectrofotometría UV-Vis y espectroscopia Raman, además de un microscopio electrónico de transmisión. Se da un panorama general del funcionamiento y principio físico y se enfatiza la aplicación de la técnica al grafeno.

### 2.1. Espectrofotometría UV-Vis

La espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis) es una de las técnicas espectroscópicas más importantes para caracterizar materiales debido a su simplicidad, versatilidad, velocidad precisión y costo-beneficio. Se refiere a la absorción o transmisión de radiación electromagnética cuyo rango en la longitud de onda comprende desde los 200 hasta los 780 nm aproximadamente (ultravioleta cercano a región visible), ver la Tabla 2-1. Para cubrir dicho rango de emisión se emplean lámparas halógenas de tungsteno y lámparas de deuterio como fuentes de radiación; ésta última más apropiada para el rango del ultravioleta cercano.

#### 2.1.1. Principio físico

Para entender mejor el principio de funcionamiento es necesario recordar que tanto los átomos como las moléculas tienen estados o niveles energéticos bien definidos y un cambio de estado requiere la absorción o emisión de unidades cuantizadas de energía denominadas fotones.

Región	Longitud de Onda [nm]
ultravioleta lejano	10-200
ultravioleta cercano	200-380
visible	380-780
infrarrojo cercano	780-3000
infrarrojo medio	$3 \times 10^3$ - $3 \times 10^4$
infrarrojo lejano	$3 \times 10^4$ - $3 \times 10^5$
microondas	$3 \times 10^5$ - $1 \times 10^9$

Tabla 2-1: Espectro electromagnético. Por la técnica de UV-Vis es posible trabajar en el rango de 200 a 780 nm. Información obtenida de [39].

La energía de un fotón,  $\epsilon$ , absorbida o emitida durante una transición de un estado molecular a otro está dada por la ecuación:  $\epsilon = h\nu$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia del fotón. Así, a menor longitud de onda mayor energía del fotón.

Una molécula de cualquier sustancia tiene una energía interna que puede ser considerada como la suma de la energía de sus electrones, la energía vibracional de sus átomos y la energía asociada con la vibración de la molécula. Los niveles energéticos (electrónicos) de la molécula están separados y usualmente, sólo la absorción de fotones altamente energéticos puede excitar a la molécula de un nivel a otro. Sin embargo, en moléculas más complejas el espaciamiento en los niveles de energía es más pequeño por lo que los fotones con longitudes de onda entre el ultravioleta cercano y el visible pueden propiciar la transición. Por lo tanto, estas sustancias absorberán luz en regiones cercanas a dichas longitudes de onda.

Los estados vibracionales de la molécula están más cercanos entre sí que los estados electrónicos (Fig. 2-1), así que los fotones de menor energía son capaces de realizar transiciones en dicho estados; la absorción de luz debida únicamente a cambios vibracionales se presenta en la región infrarroja. Los estados energéticos rotacionales de las moléculas también están espaciados de tal manera que la luz del infrarrojo lejano y microondas es capaz de causar transiciones. Por lo anterior uno esperaría que, para longitudes de onda comprendidas entre el ultravioleta y el visible, el espectro de absorción (o de transmisión) en términos de la longitud de onda de la radiación incidente estaría compuesto por picos o líneas bien definidas, donde cada una de ellas se encontraría en aquella longitud de onda correspondiente a la energía requerida para propiciar una transición electrónica. Sin embargo, en la práctica se encuentra que el espectro de

la mayoría de las moléculas consiste de bandas anchas<sup>1</sup>, encontrándose que la molécula en realidad absorbe sobre un intervalo de longitudes de onda. Una de las razones por las que se logra explicar lo anterior es debido a que una transición electrónica viene acompañada simultáneamente de transiciones en los estados vibracionales que son más numerosos. Por lo tanto, un fotón con un poco más o un poco menos de energía que la necesaria para realizar una transición electrónica *pura* puede ser utilizado para una transición vibracional, entre un estado vibracional correspondiente al estado electrónico menor, y un estado vibracional correspondiente al estado electrónico mayor. Aún más, cada uno de los estados vibracionales relacionado con cierto estado electrónico tiene a su vez, un número de estados rotacionales asociado. Con esto, una transición energética puede consistir de una componente electrónica, una componente vibracional y una componente rotacional [39]. Por ejemplo, cada estado electrónico  $E_e$  tiene su propio conjunto de estados vibracionales ( $E_v$ ), y cada estado vibracional tiene su propio conjunto de estados rotacionales ( $E_r$ ). La energía total se puede escribir (despreciando interacción entre los estados) como:  $E = E_e + E_r + E_v$  [41] y el cambio en la energía en una transición electrónica como:  $\Delta E = \Delta E_e + (E'_r - E''_r) + (E'_v - E''_v)$ , donde se incluyen a los estados rotacionales y vibracionales iniciales (") y finales (').

### 2.1.2. Absorción óptica

La absorción de radiación electromagnética en sólidos cristalinos se puede ejemplificar al tomar la interacción de dicha radiación con las bandas de energía del cristal. Por ejemplo, al considerar un cristal semiconductor (a 0K) se tiene que éste presenta una brecha de energía ( $E_g$ ) prohibida entre la banda de conducción (vacía) y la banda de valencia (llena). La conductividad intrínseca y la concentración de portadores de carga está controlada por el cociente  $E_g/K_B T$ , cuando éste es grande (pequeño) la concentración de portadores y la conductividad serán pequeñas (grandes). Los mejores valores de  $E_g$  están dados por la absorción óptica, y existen dos posibilidades:

- (a) Proceso de absorción directa: se tiene que el umbral de absorción óptica, a la frecuencia

---

<sup>1</sup>Mientras que un espectro infrarrojo muestra muchos picos muy marcados, uno ultravioleta típico (UV-Vis) sólo indica algunas bandas anchas. Sin embargo, la espectrometría infrarroja (IR) es la herramienta ideal para excitar los estados vibracionales y dar información de los compuestos orgánicos; una molécula vibra constantemente, sus enlaces se *alargan* (y contraen) y se *comban* recíprocamente. La absorción de luz infrarroja produce cambios en las vibraciones de dicha molécula [40].

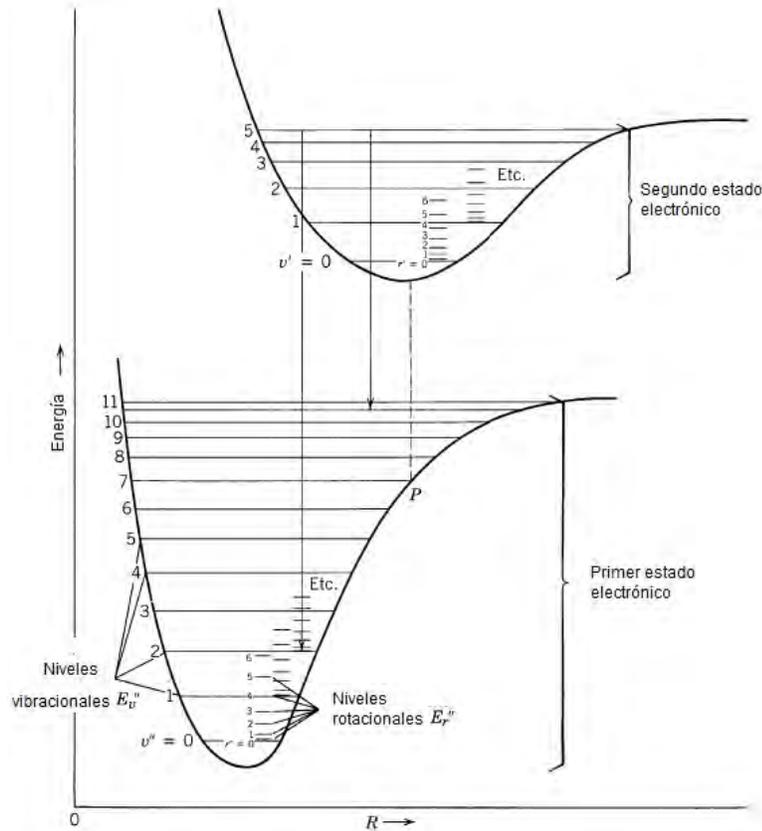


Figura 2-1: Imagen adaptada de [41]. Ilustración de la energía potencial molecular en función de la separación internuclear. Cada estado electrónico  $E_e$  tiene su propio conjunto de estados vibracionales ( $E_v$ ), y cada estado vibracional tiene su propio conjunto de estados rotacionales ( $E_r$ ).

$\omega_g$ , mide la brecha  $E_g = \hbar\omega_g$ . Un fotón es absorbido por el cristal y se crea un hueco y un electrón.

(b) Proceso de absorción indirecta: el mínimo de la  $E_g$  en la estructura de bandas involucra huecos y electrones separados por un vector de onda  $\mathbf{K}_c$ . En este caso una transición directa del fotón desde la brecha mínima no puede satisfacer la conservación del vector de onda, pero si en el proceso se crea un fonón con vector de onda  $\mathbf{K}$  y frecuencia  $\Omega$ , entonces  $\mathbf{k}_{\text{fotón}} = \mathbf{K}_c + \mathbf{K} \sim \mathbf{0}$ , como se requiere para la conservación. Además, generalmente se tiene que la energía del fonón  $\hbar\Omega$  es mucho menor que  $E_g$ .

### 2.1.3. UV-Vis del grafeno

La absorción óptica del grafeno también puede explicarse a partir de su estructura de bandas (Fig. 1-4), ya que ésta no presenta brecha prohibida: los electrones de la banda de valencia

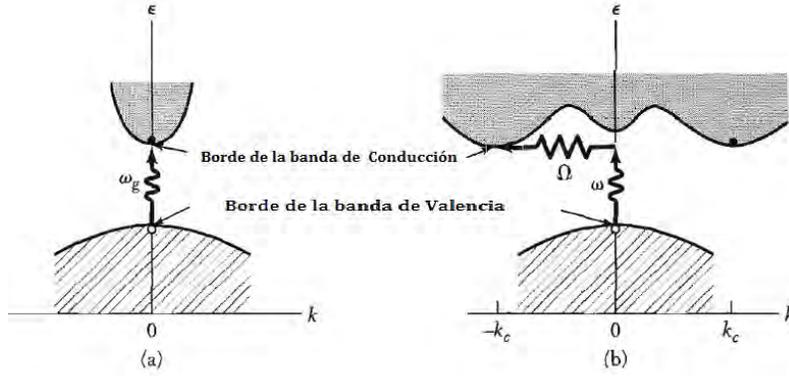


Figura 2-2: Imagen adaptada de [17]. (a) Una transición óptica directa se dibuja verticalmente sin cambios significativos en  $\mathbf{k}$ , porque el fotón absorbido tiene un vector de onda muy pequeño. (b) La energía umbral para la transición indirecta es mayor que la brecha prohibida.

pueden realizar transiciones ópticas a la banda de conducción a partir de la interacción con radiación electromagnética. Los electrones involucrados en las transiciones entre las bandas pueden ser de tipo  $\sigma$  o de tipo  $\pi$ . Sin embargo, la naturaleza de un electrón tipo  $\sigma$  hace que éste requiera bastante energía para excitarlo (ultravioleta lejano) por lo que se puede inferir que las excitaciones que aparecen en el ultravioleta cercano corresponden a las transiciones más estables (menor energía) de los electrones  $\pi$ .

Se puede calcular la conductividad óptica para transiciones electrónicas de la monocapa de grafeno a partir del modelo *tight-binding* [12]; se encuentra que, para grafeno ideal a temperatura cero, la conductividad óptica en el régimen de dispersión lineal es independiente de la frecuencia. Por lo tanto, la conductancia *universal* del grafeno está determinada únicamente por constantes fundamentales y toma el valor de  $\sigma(\omega) = \pi e^2/2h$  y la absorbancia correspondiente  $A(\omega) = (4\pi/c)\sigma(\omega) = \pi\alpha \sim 2.29\%$ , donde  $\alpha = e^2/hc \approx 1/137$  es la constante de estructura fina.

Las predicciones teóricas están de acuerdo con los resultados experimentales, pues se encontró que la monocapa de grafeno sintetizada por exfoliación mecánica absorbe únicamente el 2.3% de luz blanca (380nm-780nm) incidente [22]. Evidentemente, para una muestra de multigrafeno la absorción de la luz estará determinada por el número de capas presentes en ella, donde cada capa contribuye con el 2.3%.

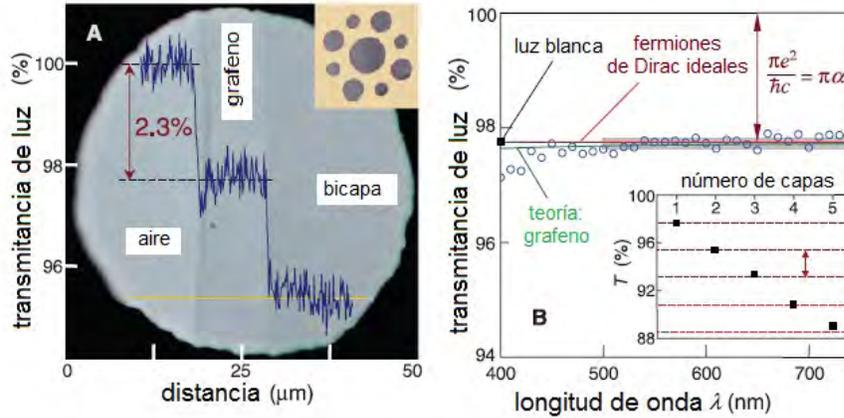


Figura 2-3: Imagen adaptada de [22]. (A) Fotografía de apertura de  $50 \mu\text{m}$  cubierta parcialmente con grafeno y bicapa de grafeno. El perfil de la línea azul muestra la intensidad de la luz blanca transmitida a lo largo de la línea amarilla. (Recuadro) La muestra de (A) está soportada en una estructura metálica de  $20 \text{ mm}$  de espesor que consta de varias aperturas de  $20$ ,  $30$ , y  $50 \text{ mm}$  de diámetro. (B) Espectro de transmitancia de grafeno (círculos abiertos). Transmitancias menores en el rango  $\lambda < 500 \text{ nm}$  se deben principalmente a contaminación de hidrocarburos. La línea roja es la transmitancia  $T = (1+0.5\pi\alpha)^{-2}$  esperada para fermiones de Dirac bidimensionales, mientras que la curva verde toma en cuenta la no linealidad y las deformaciones del espectro electrónico del grafeno. Las áreas grises indican la desviación estándar de las medidas. (Recuadro) Transmitancia de luz blanca como función del número de capas (cuadros). Las líneas punteadas corresponden a la reducción en la intensidad de  $\pi\alpha$  por cada capa adicional.

## 2.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman ha probado ser una herramienta casi ideal para el estudio de materiales carbonáceos. Es capaz de dar información acerca de los estados cuánticos moleculares, la estructura vibracional y, simultáneamente, propiedades electrónicas del material. Aún más, es una técnica rápida, confiable y no destructiva que proporciona resultados con gran precisión y resolución [42]. Se basa en el *efecto Raman*, fenómeno de dispersión inelástica de la luz descubierto experimentalmente en 1928 por C. V. Raman. Es un método para medir la radiación dispersada por un medio (muestra) sólido, líquido o gaseoso. Como fuente de excitación usualmente se emplean láseres de diferente energía, y aunque en principio se puede emplear cualquier fuente de luz como excitación del sistema, esto no se hace debido a que la radiación Raman dispersada sería de menor intensidad siendo su detección más difícil. Se considera a la espectroscopia infrarroja de absorción (IR) junto con la espectroscopia Raman como técnicas complementarias ideales para la identificación de compuestos orgánicos. La espectroscopia Raman evolucionó a micro-espectroscopia Raman cuando se puntualizó que la intensidad de la luz

dispersada es independiente del volumen de la muestra. Experimentalmente, se comprobó que la intensidad de la luz dispersada permanece constante al disminuir el tamaño de la muestra teniendo como límite la difracción, es decir, la dispersión está determinado por la longitud de onda de la excitación láser.

### 2.2.1. Principios de la dispersión Raman

La dispersión Raman es un proceso dispersivo en donde luz incidente de energía  $\hbar\omega_i$  es absorbida por el sistema y, subsecuentemente, luz de energía  $\hbar\omega_s$  es emitida, donde  $\hbar\omega_i \neq \hbar\omega_s$ , por lo que se habla de dispersión inelástica de la luz (en contraparte a la dispersión de Rayleigh o dispersión elástica en donde  $\hbar\omega_i = \hbar\omega_s$ ). Se tienen dos casos, el primero ocurre cuando  $\omega_i > \omega_s$  y se transfiere energía (radiación electromagnética) al sistema (Stokes Raman); el segundo ocurre cuando  $\omega_i < \omega_s$  y la luz obtiene energía del sistema (anti-Stokes Raman). Después del evento de la dispersión es claro que el estado final del sistema es distinto al estado inicial. En la práctica se encuentra que la mayoría de la luz dispersada es de tipo Rayleigh y sólo una pequeña cantidad de luz dispersada (aproximadamente  $10^{-5}$  % de la intensidad de la luz incidente [43]) es la que tiene cambios en la energía debido a las interacciones entre la radiación electromagnética incidente y los niveles energéticos vibracionales y rotacionales de las moléculas en la muestra. En el proceso dispersivo, la molécula cambia su estado energético a otro estado permitido, y para que la energía se conserve, los fotones dispersados deben de tener una energía diferente a la de la radiación incidente por una cantidad igual (pero opuesta) a la del cambio energético molecular. El *corrimiento* en la frecuencia de la luz dispersada con respecto a  $\omega_i$  es la cantidad que se mide en un experimento de dispersión de luz [42]. Por lo tanto, el espectro de dispersión tendrá líneas Raman débiles a los lados de la línea Rayleigh. Si se cambia la frecuencia de la radiación incidente, se volverán a encontrar líneas Raman en cada lado de la línea Rayleigh con la misma diferencia de frecuencia que antes [41]; experimentalmente se ha encontrado que la intensidad de la dispersión Rayleigh es cerca de tres (cinco) ordenes de magnitud mayor que la correspondiente a dispersión Raman Stokes (anti-Stokes). Por la técnica de espectroscopia Raman se eliminan los efectos de la dispersión Rayleigh.

Los datos Raman se presentan en lo que se conoce como *espectro Raman* y vienen dados en términos de *corrimientos* en el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) de la radiación incidente. Los corrimien-

tos Raman, en *números de onda*, son las diferencias absolutas de energía entre *eigenestados* de la molécula [44], dicho de otra manera, los picos en el espectro de luz dispersada inelásticamente corresponden a los diferentes estados excitados del sistema.

Finalmente, es conveniente notar la diferencia entre las dos técnicas espectroscópicas previamente discutidas: la espectroscopia UV-Vis se debe principalmente por transiciones electrónicas mientras que la espectroscopia Raman se debe a transiciones vibracionales.

### 2.2.2. Espectroscopia Raman de grafeno

Para el caso del grafeno y multigrafeno la espectroscopia Raman se ha estudiado intensivamente [3,6,7,45] siendo esta técnica la manera más versátil para hacerlo [45,46,47]. Se usa para determinar el número y orientación de capas, la calidad y tipos de borde y los efectos de perturbaciones, tales como campos eléctricos y magnéticos, esfuerzo, dopaje, desorden y grupos funcionales [3]. Algunas ventajas de la espectroscopia Raman como método de caracterización se debe a que es una técnica de alta resolución y no destructiva. Existen otras técnicas de relevancia, como el contraste óptico, que sirve como técnica preliminar para la identificación de multicapas de grafeno [46].

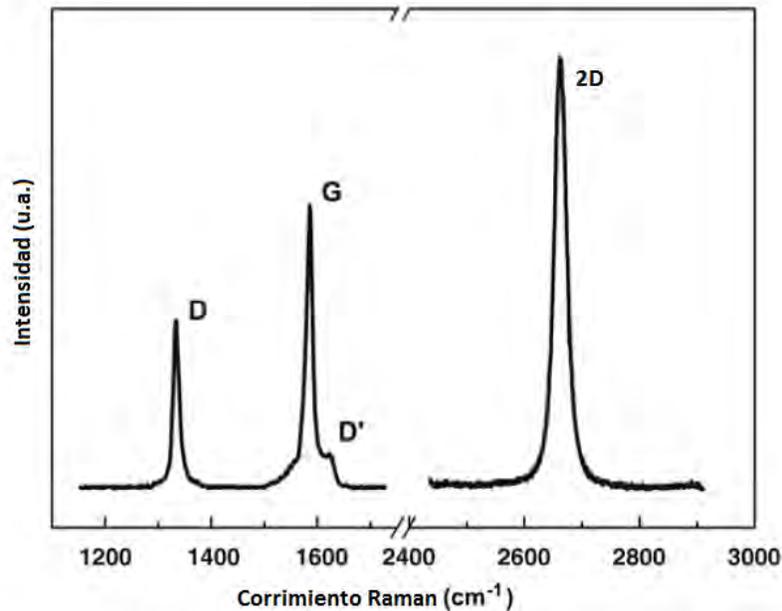


Figura 2-4: Espectro Raman de grafeno con sus principales características. Se muestran los picos (bandas) D, G, D' y 2D con una excitación láser de 2.41 eV. Imagen adaptada de [6].

Las características más significativas del espectro Raman de una monocapa de grafeno son la banda (pico) G, que aparece en  $1580\text{ cm}^{-1}$ , y la banda 2D (característica de otras estructuras de carbono con hibridación  $sp^2$ ), ubicada en  $2700\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente (con una excitación láser de  $2.41\text{ eV}$ , esto es  $514\text{ nm}$ ) [48]. En el caso de una muestra desordenada o en el borde de una muestra de grafeno, se puede observar la banda D, inducida por el desorden estructural, y que se ubica aproximadamente a la mitad de la frecuencia de la banda 2D cerca de  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Para una monocapa de grafeno la intensidad de la banda 2D es aproximadamente cuatro veces más que la de la banda G [48].

En la Figura 2-4 se muestran los picos principales del espectro Raman del grafeno. Para nuestros experimentos fue muy importante la determinación del número de capas presentes en cada muestra sintetizada. Lo anterior se realiza, generalmente, a partir de la comparación de intensidad de los picos D, G y 2D en cada espectro. También se ha encontrado que las bandas D y 2D del grafeno presentan un comportamiento dispersivo dado que sus frecuencias en el espectro Raman cambian como función de la energía incidente del láser,  $E_{laser}$  [6,49]. La frecuencia de la banda D,  $\omega_D$ , incrementa linealmente al incrementar  $E_{laser}$  sobre un largo intervalo de energía.

### Dispersión fonónica del grafeno

Un estudio detallado del surgimiento de las bandas del espectro Raman del grafeno conllevaría a su vez un estudio aún más detallado de la dispersión fonónica y de teoría de grupos, lo cual está fuera del alcance de este manuscrito. Numerosos artículos presentan información referente a lo anterior, se recomienda revisar a Malard (2009) [6] y Ferrari (2013) [3]. Únicamente se presenta lo más importante y se extiende la discusión a las peculiaridades de las bandas del espectro Raman.

La ausencia de brecha prohibida permite que el empleo de cualquier longitud de onda en la radiación incidente pueda causar resonancia. Si hay  $n$  átomos en la celda unitaria hay  $3n$  bandas de dispersión fonónica: tres son acústicas y  $3n-3$  son de tipo óptico [17]. Por lo tanto, para el grafeno hay seis bandas (curvas o modos) de dispersión fonónicas, tres son ópticas (O) y las tres restantes son acústicas (A). Para una banda acústica y para una banda óptica las vibraciones atómicas son perpendiculares al plano del grafeno y corresponden a los modos fonónicos fuera

del plano (o). Para las bandas acústicas y ópticas restantes las vibraciones son sobre el plano (i). La nomenclatura usual para estas bandas se asigna a partir de la dirección entre carbonos A y B en un mismo plano y se denominan longitudinales (L) y transversales (T). Por lo tanto, en las direcciones de alta simetría ( $\Gamma$ K y  $\Gamma$ M) las seis curvas anteriores se escriben como: iLO, iTO, oTO, iLA, iTA y oTA.

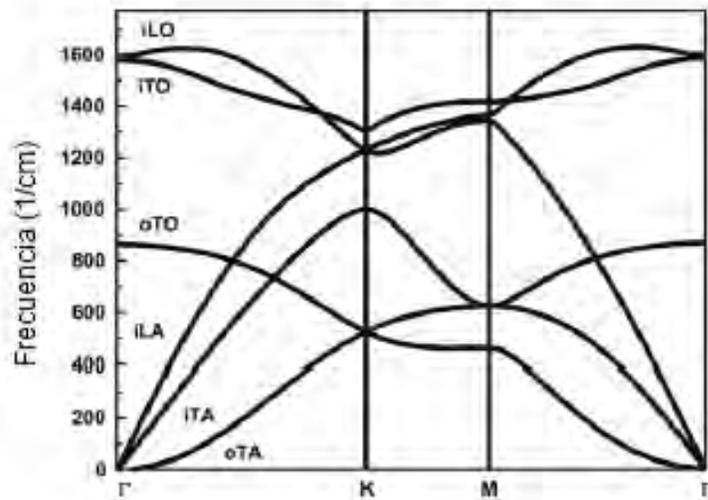


Figura 2-5: Imagen adaptada de [6]. Dispersión fonónica del grafeno en las direcciones de alta simetría.

Los modos ópticos iTO e iLO corresponden a las vibraciones de la subred generada por A contra las vibraciones en la subred B, además de que son modos activos Raman (degenerados en el punto  $\Gamma$ ). Los modos cerca del punto K merecen especial atención porque la banda D y la banda 2D del espectro Raman se relacionan con dichos modos. En el grafito existen una relación de dispersión en la dirección perpendicular al plano y para las multicapas de grafeno también sucede algo similar.

Los modos fonónicos se relacionan a las bandas Raman del grafeno de la siguiente manera: la banda G se asocia a una degeneración doble (iTO e iLO) en el centro de la PZB y es la única que se asocia con un proceso dispersivo de primer orden. En cambio, las bandas D y 2D se originan de un proceso de segundo orden; se involucran dos fonones iTO cerca del punto K (banda 2D) y un fonón iTO y un defecto (banda D). Tanto la banda D como la 2D presentan un comportamiento dispersivo debido a que sus frecuencias en el espectro Raman cambian en

función de la energía incidente [3,6].

### **Dependencia del número de capas en el espectro Raman**

La banda G no tiene dependencia en el número de capas (funciona para caracterizar únicamente a la monocapa a partir de la intensidad relativa con la banda 2D), y cuando ésta presenta corrimientos en la frecuencia mayores a  $1580\text{ cm}^{-1}$  se debe principalmente a a dopaje por electrones o huecos.

La banda 2D es la que permite la caracterización del número de capas presentes en una muestra de multigráfico. La evolución de dicha banda en función del número de capas se presenta en la Figura 2-6. Para una capa (1-LG) se ajusta una curva lorentziana; para dos capas (2-LG) se ajustan cuatro curvas; para tres capas (3-LG) se ajustan seis curvas y para cuatro capas (4-LG) se ajustan tres curvas. Para más de cuatro capas es imposible distinguir la banda de la que corresponde a grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG) [50].

La banda D, inducida por defectos, no se emplea para caracterizar el número de capas, sin embargo, Gupta et al. (2009) afirma que el efecto del número de capas en dicha banda es similar al de la banda 2D: se presenta que para 1-LG se ajusta una lorentziana mientras que para 2, 3 y 4-LG se ajustan cuatro lorentzianas. Para más de veinte capas se ajustan dos lorentzianas justo como en HOPG.

### **Desorden y defectos estructurales**

En investigaciones hechas por A. Ferrari et al. (2000) se introdujo una manera de clasificar el desorden partiendo desde grafito hasta carbono amorfo permitiendo evaluar, entre otras cosas y a partir del espectro Raman, lo siguiente: (i) grafito a grafito nanocristalino; (ii) grafito nanocristalino a carbono amorfo (de baja hibridación  $sp^3$ ). Lo anterior también logra aplicarse al grafeno (y con más razón al multigráfico) a partir de las siguientes etapas [3]:

En la primera etapa (i): (a) aparece un pico D y el cociente de intensidad  $I_D/I_G$  aumenta; (b) un pico D' aparece; (c) todos los picos se ensanchan; (d) aparece el pico D+D'; (e) al final de la etapa (i) es más conveniente considerar al pico G y al pico D', debido a su anchura, como uno sólo. En la segunda etapa (ii): (a) la posición del pico G disminuye aprox. a  $1510\text{ cm}^{-1}$ ; (b)  $I_D/I_G$  tiende a cero; (c) la posición de G adquiere una dispersión como función de la

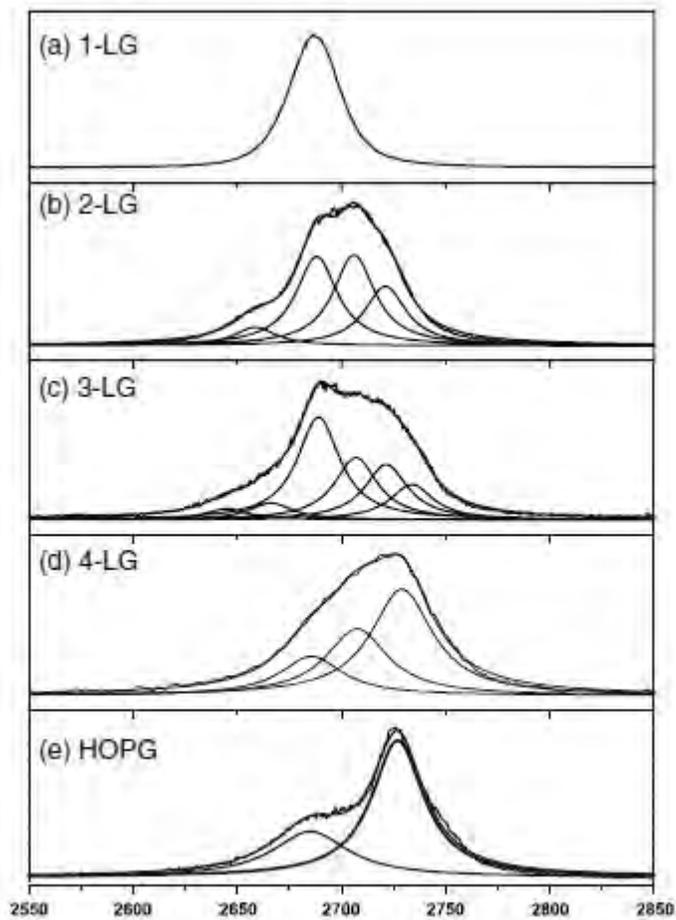


Figura 2-6: Imagen adaptada de [6]. Evolución de la banda 2D en función del número de capas con excitación láser de 2.41 eV. Se muestra el ajuste de dicha banda por curvas lorentzianas. (a) Grafeno (monocapa). (b) Bicapa. (c) Tricapa. (d) Cuatro capas. (e) Grafito pirolítico altamente ordenado.

energía de excitación, a mayor dispersión mayor desorden; (e) no hay picos de segundo orden bien definidos.

Idealmente se pueden tener dos tipos de borde en los planos del grafeno y se les conoce como *zigzag* y *armchair*. Dichos bordes también se encuentran en estructuras como los nanotubos de carbono. Sin embargo, existe la posibilidad de que en las muestras sintetizadas se tengan zonas segmentadas con ambos tipos de borde. La formación de regiones con ambos tipos de borde se debe a los múltiples centros de nucleación en la matriz de cobre, ya que se forman cristales con

diferentes direcciones de crecimiento (las fronteras de grano en el grafeno no son consecuencia de las fronteras de grano del sustrato policristalino [51]). Evidentemente, los bordes son un tipo de defecto estructural, y su presencia se ve reflejada en la intensidad de la banda D.

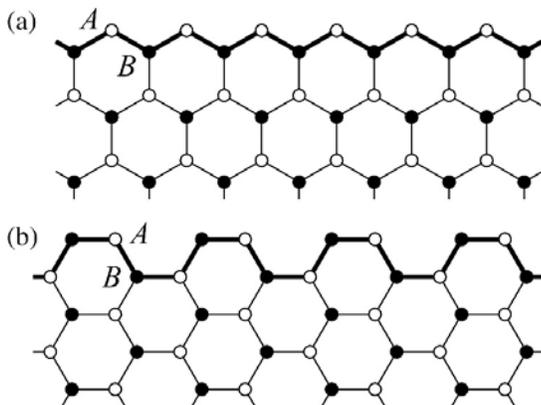


Figura 2-7: Posibles tipos de borde en el grafeno y nanotubos de carbono. (a) Borde *zigzag*. (b) Borde *armchair*. Cuando en una misma muestra se presentan fronteras con ambos tipos de borde el desorden se ve reflejado en el espectro Raman.

### 2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es uno de los métodos más versátiles para la investigación de los materiales a nivel atómico. Es una técnica indispensable en diferentes campos de la ciencia, incluyendo ciencia de materiales (la evaluación de defectos en los cristales es la principal aplicación de un TEM convencional [52]), y desde su aparición en 1931 permite a los usuarios examinar muestras a mucha más resolución que los microscopios ópticos. Se emplea la dispersión de electrones para la obtención de imágenes de las muestras debido a que la materia puede dispersar a los electrones mucho más fuertemente que a los rayos X o la luz visible; un sólo átomo puede dispersar suficientes electrones tal que permita ser detectado por un microscopio electrónico. Además, las muestras en forma de capas monomoleculares (espesor del orden de 100 nm) pueden dar fuertes efectos de difracción con electrones, en contraparte, para la dispersión de rayos X se necesitan muestras de un espesor del orden de micras para obtener intensidades de difracción relativamente comparables [53].

Los microscopios TEM funcionan con diferentes modos de operación, los más importantes son: escaneo de alta resolución de campo brillante, difracción de electrones y TEM por explo-

ración (STEM); a partir del diagrama de rayos es más fácil percibir las diferencias entre ellos (Fig. 2-8). Para el análisis de los resultados de este trabajo sólo se emplearon los primeros dos.

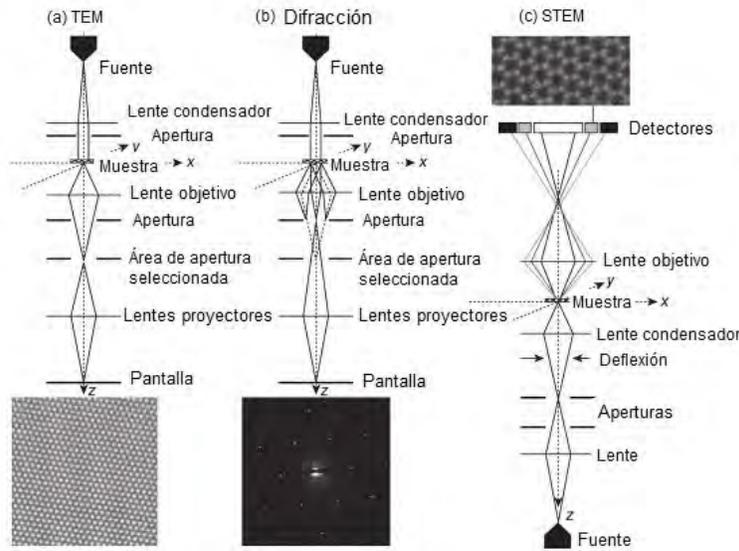


Figura 2-8: Imagen adaptada de [54]. Diagramas de rayo y modos de operación. Se presentan imágenes de grafeno como ejemplo para cada técnica. (a) Imagen TEM de alta resolución. (b) Patrón de difracción de nanohaz de electrones obtenido con un microscopio Zeiss EM912. (c) Imagen por STEM obtenida con un microscopio Nion ULTRASTEM 100.

Para TEM de alta resolución la muestra es iluminada sobre una área amplia y se emplean elementos ópticos para magnificar la imagen sobre la pantalla. El sistema detector debe desenfocarse un poco para producir contraste; por lo tanto, se obtiene una imagen nítida (sin considerar las aberraciones) de la muestra con la intensidad de la onda de electrones ligeramente desplazada. Para un análisis por difracción de electrones, los lentes proyectores se enfocan en el plano focal anterior del lente objetivo. El área de la muestra a analizar se puede seleccionar al definir (anterior a la muestra) un área iluminada por medio de aperturas (*nanohaz*), o por aperturas (posteriores la muestra) en un plano de imagen intermedio. Para STEM, se emplea una sonda y espirales de deflexión para escanear la muestra. Los electrones dispersados se detectan en varios detectores. La configuración electro-óptica y la interacción entre la muestra y los electrones es similar a la de transmisión de alta resolución pero con la fuente y detector intercambiados [54]. Los TEM's operan entre 100-400 KV para captar imágenes de muestras delgadas. La magnificación no tiene nada que ver con el tamaño del área iluminada, se determina por los lentes objetivo. En las técnicas de TEM y difracción la imagen se forma en una

pantalla electroluminiscente con posición fija; en la primera, el plano de la imagen del lente objetivo se proyecta sobre la pantalla; en la segunda, el plano focal del mismo lente objetivo (que contiene el patrón de difracción) se proyecta sobre la pantalla.

Para analizar muestras por TEM es necesario prepararlas adecuadamente; la condición es que los electrones puedan alcanzar el detector al atravesar la muestra. Las muestras delgadas, como grafeno o multigrafeno, no pueden analizarse sobre ningún sustrato porque éste influye directamente en la imagen. Por lo tanto, la alternativa es mantener *suspendida* el área de análisis. Se han realizado intentos satisfactorios para sintetizar grafeno suspendido sobre andamios de tamaño micrométrico [13], los cuales requieren cierta destreza experimental; sin embargo, por CVD es relativamente fácil transferir grafeno a rejillas de TEM y así obtener membranas suspendidas para su análisis.

### 2.3.1. Principios de interacción

Los resultados por el modo de operación TEM (Fig. 2-8a) ayudan a identificar, de cierta manera, la estructura de las muestras ya que se presentan por medio de micrografías electrónicas. Dichas micrografías son un registro de las intensidades (cantidad de electrones) transmitidas a través de la muestra observada [55]. Así, dependiendo de las diferentes características morfológicas en la sección de una muestra analizada, será la correspondiente distribución de intensidades recabada por el microscopio. Considérese una muestra de material con zonas amorfas y zonas cristalinas, se tendrá lo siguiente: las zonas amorfas constan de material más denso con respecto a las zonas cristalinas por lo que en dichas zonas hay mayor absorción de electrones por parte del material. En las zonas cristalinas los electrones pueden dispersarse con mayor facilidad, y si la incidencia del haz de electrones sobre ellas origina un solo haz difractado, se tendrá una imagen electrónica (*de campo claro*) en la pantalla de observación final [55]. Así, la micrografía electrónica de la muestra, previamente amplificada por el microscopio, constará de zonas oscuras (amorfas) y zonas claras (cristalinas). El mecanismo completo de la formación de la imagen final generalmente recibe el nombre de *contraste por difracción*. Sin embargo, el patrón de difracción obtenido por dicho modo en el TEM coadyuva también a la identificación de material cristalino y amorfo.

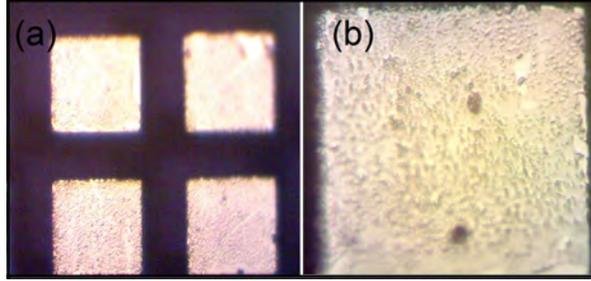


Figura 2-9: Micrografía óptica (modo transmisión) de rejilla para TEM con multigrafeno suspendido: (a) 10X. (b) 40X. Se emplearon rejillas con material carbonáceo similares a la anterior para caracterizaciones posteriores.

### 2.3.2. Difracción de electrones

Aunque la difracción de electrones se puede explicar a partir de analogías entre la difracción de Fraunhofer, difracción de Fresnel y demás formulaciones de la óptica geométrica y ondulatoria, aquí se limita la discusión y se da lo suficiente para entender los patrones de difracción característicos.

Como ya se vió, los electrones son fuertemente dispersados por los átomos. Para los cristales es bien conocido que la regularidad de la estructura de los átomos conlleva a un refuerzo en las amplitudes dispersadas regularmente espaciadas; y para átomos relativamente pesados pueden existir fenómenos de dispersión múltiple que algunas veces no pueden ser ignorados. Lo anterior puede explicarse debido a que, como los electrones tienen longitudes de onda pequeñas ( $0.037 \text{ \AA}$  para  $100\text{KeV}$ ) relativas a las distancias interatómicas, los ángulos de dispersión son muy pequeños (del orden de 10 miliradianes) [53]. Así, cuando los electrones entran al cristal por uno de sus ejes principales, viajan a lo largo de columnas de átomos y cuando un electrón es dispersado por un átomo puede ser dispersado por cualquiera de los átomos subsiguientes en la columna.

Considérese el patrón de difracción de Fraunhofer (fuente y detector de ondas planas infinitamente alejados de la muestra) y que la intensidad de la radiación difractada es función del ángulo de dispersión ( $\phi$ ) y de la longitud de onda ( $\lambda$ ) por medio de un parámetro  $u$  de la forma:  $u = 2\lambda^{-1}\text{sen}(\phi/2)$ . Por el párrafo anterior se tiene también que, tanto  $\lambda$  como  $\phi$  son cantidades pequeñas, además de que las distancias entre los rasgos del patrón son proporcionales a las diferencias de los valores de  $u$ . Se tienen los siguientes casos en el patrón de difracción [53]:

(a) Átomos individuales (arreglos aleatorios): las intensidades del patrón de difracción son proporcionales al cuadrado del factor de dispersión,  $f(u)$ , y decaen suavemente al aumentar  $\phi$ . Cualquier correlación sistemática entre los átomos provoca una modulación en la distribución de las intensidades de los electrones dispersados. Para materiales amorfos la única correlación en la posición atómica se debe a los enlaces interatómicos de longitud prescrita. Así, la modulación en las intensidades tiene una periodicidad proporcional al inverso de la longitud de enlace, pero como no hay dirección preferencial de enlace, las modulaciones se reflejan como halos circulares difusos.

(b) Cristales perfectos (arreglos periódicos): a la periodicidad,  $a$ , de la repetición en el cristal corresponde un conjunto de puntos de difracción luminosos con separaciones proporcionales a  $1/a$ . Para un cristal muy delgado con periodicidades  $a$  y  $b$  e incidencia perpendicular del haz, el patrón de difracción será un enmallado regular con separaciones proporcionales a  $1/a$  y  $1/b$ , en las dos direcciones.

(c) Cristal 2D: si las dimensiones laterales del cristal son pequeñas, los puntos de difracción reducirán su intensidad proporcionalmente a las dimensiones del cristal. Si el cristal es distorsionado o corrugado, los puntos se esparcirán en arcos, o cambiarán su intensidad. Si hay defectos del cristal, si los átomos están desordenados en la red, o si hay vibraciones térmicas, habrá dispersión difusa entre los puntos.

Cuando el cristal es 3-dimensional la dirección del haz puede tener un fuerte efecto en la presencia o ausencia de puntos de difracción, puede hacer a las intensidades del patrón de difracción altamente sensitivas a pequeñas inclinaciones del cristal y puede dar pauta a una serie de complicados efectos dinámicos de difracción.

## Parte II

# Sección Experimental

## Capítulo 3

# Síntesis y caracterización de multigrafeno

En este capítulo se describen las técnicas experimentales que se emplearon para preparar y sintetizar multicapas de grafeno (MG) de forma reproducible, haciendo uso de un sistema de síntesis por descomposición térmica de vapores diseñado y montado en el laboratorio. Finalmente, se presenta la metodología experimental concerniente a la preparación de un sistema compuesto por multigrafeno y fullereno  $C_{60}$ . Tanto la calibración de los elementos del sistema de síntesis como el resumen de la exploración de los mejores parámetros experimentales se presentan en el Apéndice A.

### 3.1. Síntesis de MG por CVD

En esta sección se describen las condiciones experimentales empleadas en un sistema de síntesis de multigrafeno (MG) en sustratos de cobre por la técnica de descomposición térmica de vapores (CVD), donde se empleó metano como precursor del carbono y cobre como catalizador. Se comparan las regiones de los picos D, G y 2D de los espectros Raman de las muestras sintetizadas para determinar el número de capas y la calidad del material obtenido. Como técnica complementaria al cálculo de capas se emplea la espectrofotometría UV-Vis.

### 3.1.1. Pulido de sustratos metálicos

Para obtener MG el primer paso consiste en preparar mecánicamente los sustratos metálicos de cobre convencional, éstos se encuentran en forma de laminilla con un espesor aproximado de  $100\ \mu\text{m}$  y  $1 \times 1\ \text{cm}^2$  de área. El propósito del proceso mecánico es adelgazar los sustratos y homogeneizar la superficie donde se depositará el MG, además de eliminar los residuos y contaminación debidos a la manufactura de las láminas de cobre, que generalmente se trata de carbono. En particular, para la técnica de CVD, investigaciones recientes señalan que la calidad de los sustratos empleados es crucial para la obtención de material de alta calidad, ya que los defectos, contaminación y rugosidades alteran el crecimiento de grafeno y complican el proceso de transferencia [33,56]. Con un pulido satisfactorio se ganan dos cosas: mejor calidad estructural del MG y rapidez en la disolución de los sustratos metálicos, proceso posterior a la síntesis por CVD.

Los sustratos metálicos quedan preparados al concluir tres etapas en una pulidora mecánica (UNIPOL-810 Precision Lapping Machine MTI Corporation) y una etapa de eliminación de residuos sólidos por medio de un limpiador por ultrasonido (Cole-Parmer Modelo 8891):



Figura 3-1: Izquierda: pulidora mecánica (UNIPOL-810 Precision Lapping Machine MTI Corporation) con la que se logra homogeneizar la superficie de los sustratos de cobre propiciando mejorías en la respuesta mecánica de las muestras de multigrafeno. Derecha: laminillas de cobre sin pulir.

1. Pulido con lijas del número 1000 y 2000, en dicho orden.
2. Pulido con paño y polvo de alúmina de  $1$  y  $0.3\ \mu\text{m}$  (Buehler Micropolish) en suspensión de agua.
3. Para eliminar los residuos de alúmina se ultrasonican los sustratos durante tres minutos dentro de un vaso de precipitados con acetona.

Con los pasos anteriores se asegura un mejoramiento en la calidad superficial del sustrato (ver Fig. 3-4) y es posible proceder con la descomposición térmica de vapores para el crecimiento del MG sobre él.

### 3.1.2. Descomposición térmica de vapores

La importancia del estudio del grafeno es tal que a la par de la investigación de sus propiedades y aplicaciones, se investigan y perfeccionan las técnicas de síntesis que permiten la obtención de grafeno de mayor calidad estructural. Una técnica muy estandarizada para la obtención de capas y multicapas de grafeno es la descomposición térmica de vapores (CVD) [56] sobre sustratos metálicos (principalmente se emplea cobre y níquel). Existen otras técnicas de síntesis: la exfoliación mecánica, ultrasonido de óxido de grafito y otras técnicas menos convencionales que involucran procesos más elaborados y costosos. Desde la implementación de la técnica de CVD para el grafeno, se ha invertido mucho esfuerzo en los parámetros control (precursores de carbono, hidrógeno, cobre, temperatura, presión y tiempo) para obtener un material de mayor calidad estructural.

En particular, en este trabajo se diseñó y empleó un sistema de síntesis de multigrafeno (MG) por la técnica de CVD, con los parámetros que dan la mejor calidad y reproducibilidad de síntesis para el material (véase Apéndice A.3). El sistema emplea dos gases diferentes, hidrógeno de alta pureza ( $H_2$ ) y una mezcla de argón (Ar):metano ( $CH_4$ ) = 99:1, que denotaremos como P-1. En CVD usualmente se emplea al  $CH_4$  como gas precursor para la formación de MG en donde no se tiene ninguna fuente sólida de carbono. El empleo de  $CH_4$  *diluido* en Ar no altera el proceso de síntesis porque el Ar, siendo un gas noble, no reacciona con el sustrato metálico. Así, el P-1 también funciona como precursor al depósito de carbono sobre las laminillas de cobre y la presencia del Ar no afecta la calidad del MG obtenido. Se empleó P-1 y no  $CH_4$  puro porque usualmente, en sistemas CVD a bajas presiones, se necesitan pequeñas cantidades de hidrocarburo; en este caso el sistema CVD opera a condiciones de presión cercanas a las normales y la dilución del  $CH_4$  al 1 % facilita la síntesis y evita el sobredepósito de carbono. En este proceso de alta temperatura el metano se puede descomponer gradualmente en  $CH_n+H$  (con  $n=3,2,1$ ), y favorecido por la energía de disociación de enlace [40], ir perdiendo átomos de hidrógeno; cuando un  $CH_n$  llega a la superficie del cobre se descompone (por el efecto catalítico

del metal) en  $C+nH$ . El C se disuelve parcialmente en el Cu [52,57] mientras que todo el hidrógeno, ya sea monoatómico o diatómico<sup>1</sup>, se va a la atmósfera.

La presencia del  $H_2$  en el proceso de CVD es de gran importancia para la síntesis de MG. Experimentalmente, es bien conocido que una atmósfera de  $H_2$  a altas temperaturas ( $\approx 1000^\circ C$ ) es capaz de eliminar el óxido de la superficie de los sustratos de cobre y también los residuos carbonáceos. Hasta la fecha, la mayoría de los grupos que trabajan en la síntesis de grafeno por CVD emplean la técnica de recocido al sustrato (en atmósfera de  $H_2$ ) antes de la etapa de crecimiento, el tiempo del proceso varía entre 60 y 90 minutos. El recocido facilita la descomposición térmica del  $CH_4$ , la formación de MG en la superficie del sustrato (acción catalizadora) y evita que el óxido aumente el desorden y disminuyan la calidad del MG.

Como ya se mencionó, uno de los parámetros más importantes para el crecimiento de grafeno por CVD es la calidad de los sustratos de cobre; sin embargo, recientemente se han estudiado los efectos en el mecanismo de nucleación debido a la presencia de oxígeno sobre los sustratos de cobre, y se ha observado, en contradicción a lo expuesto en el párrafo anterior, que el oxígeno coadyuva la disminución de los sitios activos (centros de nucleación) [33,58], aumentándose la calidad del material.

En la Figura 3-2 puede verse la configuración del sistema de CVD en su totalidad. Cada tanque de gas está conectado a su respectivo regulador de flujo (flujómetros Cole-Parmer) y la salida de los reguladores se une para desembocar en el extremo de entrada/salida de gas de un tubo de cuarzo, que funciona como reactor, cuyo otro extremo está completamente cerrado. La salida de gas desemboca en un burbujeador con una medida fija de agua. Nuestro sistema de CVD trabaja bajo condiciones de presión dadas por el nivel de agua dentro del burbujeador, sin embargo, éstas son muy similares a las condiciones normales de presión. La mayoría de los sistemas de CVD actuales trabajan bajo condiciones de vacío aproximadas a  $10^{-3}$  mbar. Para la síntesis por CVD las laminillas de cobre deben colocarse en un crisol de cuarzo dentro del reactor.

Se enlista y esquematiza (Fig. 3-3) el procedimiento para sintetizar MG sobre los sustratos de cobre con tratamiento mecánico (Sección 3.1.1.). Con dicho procedimiento se asegura que

---

<sup>1</sup>En principio se puede propiciar un enlace entre átomos de hidrógeno para formar  $H_2$  ya que la energía de disociación de enlace para formar  $CH_3+H$  es la misma que se requiere para formar  $H_2$  (104 Kcal/mol). Así, la energía térmica puede propiciar el enlace anterior.

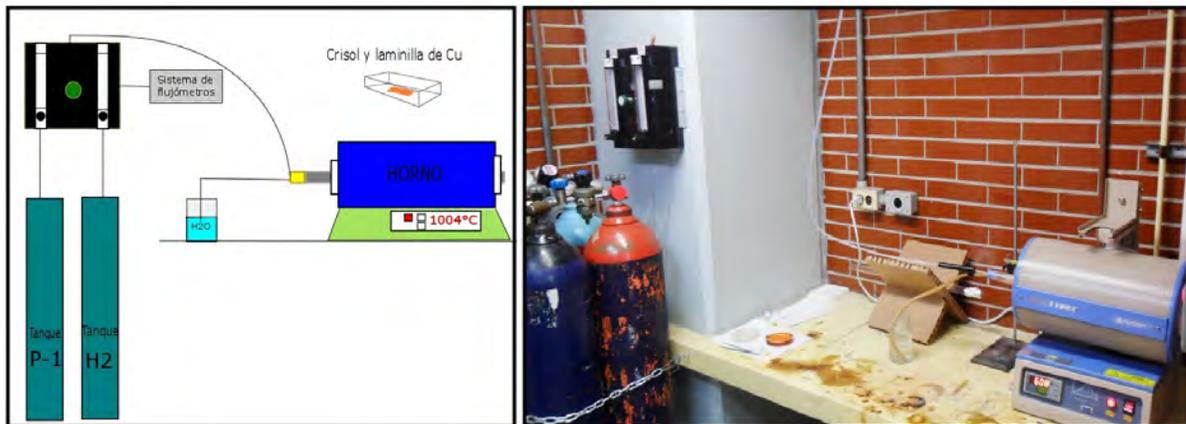


Figura 3-2: Izquierda: diagrama esquemático del dispositivo experimental. Un círculo verde representa la válvula de paso entre los flujómetros y el reactor (gris); el cuadrado amarillo representa un tapón de silicón con entrada/salida de gas para el reactor. Derecha: Dispositivo experimental empleado para la síntesis por CVD.

las muestras de MG son reproducibles y tienen las mismas características (véase 3.1.4.):

1. Purga del tubo de cuarzo durante 5 minutos con un flujo<sup>2</sup> de 100.50 ccm de H<sub>2</sub>.
2. Llevar la temperatura del horno desde ambiente a 1000°C en un tiempo de 20 minutos, aún con el flujo de H<sub>2</sub>.
3. A 1000°C, mantener el flujo de H<sub>2</sub> durante 1 hora (recocido).
4. Pasada 1 hora, ajustar el flujo de P-1 a 31.70 ccm y, simultáneamente, bajar el flujo de H<sub>2</sub> gradualmente hasta cero, aún con la temperatura a 1000°C.
5. Mantener la atmósfera de P-1 durante 20 minutos a 1000°C.
6. Ajustar el flujo de H<sub>2</sub> a 100.50 ccm y, simultáneamente, bajar el flujo de P-1 hasta cero.
7. Enfriar el reactor, bajo las condiciones del paso 6, sacándolo del horno a una tasa aproximada de 17°C/min.

---

<sup>2</sup>Véase el Apéndice A.2.

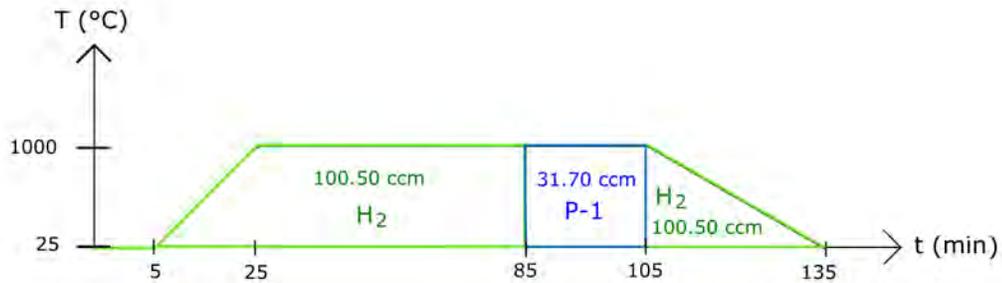


Figura 3-3: Condiciones de síntesis de MG por la técnica de CVD. El procedimiento total se lleva a cabo en 135 minutos ya que en este sistema de CVD la etapa de enfriado no se realiza completamente dentro del horno. Lo anterior es muy ventajoso para ahorrar tiempo en la síntesis de material pues en otros sistemas CVD se necesitan alrededor de 300 minutos para finalizar la síntesis.

En la Figura 3-4 pueden verse fotografías del cobre antes y después del tratamiento mecánico, así como la morfología del sustrato después de la síntesis.

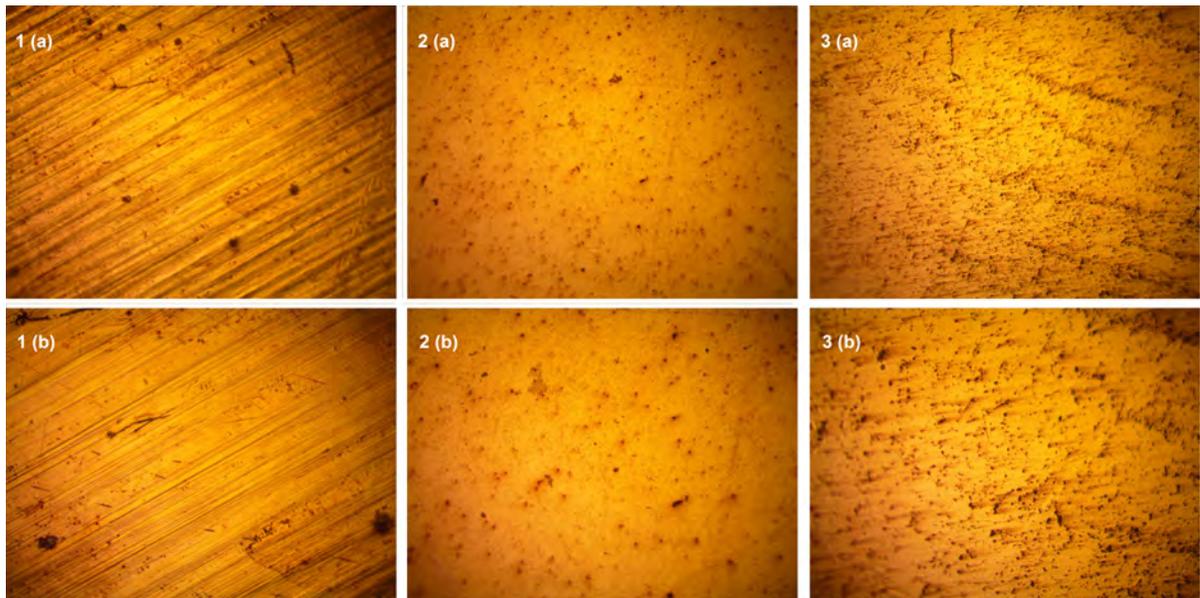


Figura 3-4: Comparación de los sustratos de cobre antes y después del pulido mecánico, fotografías tomadas con microscopio óptico. 1(a,b): Imagen a (10X, 20X) de sustrato sin pulir. 2(a,b): Imagen a (10X, 20X) de sustrato pulido con impurezas de carbono; a diferencia de 1 estas muestras no presentan los surcos debidos a la manufactura. 3(a,b): Imagen a (10X, 20X) de sustrato con depósito de carbono; nótese que aquí la apariencia es diferente con respecto a 2, en donde hay menos puntos negros. Lo anterior se debe al sobredepósito de carbono en algunas partes del sustrato.

### 3.1.3. Disolución del sustrato y limpieza del MG

Después de la síntesis por CVD, lo que se hace es disolver cada uno de los sustratos de cobre en una solución de nitrato férrico ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) en agua des-ionizada (100 mg: 20 ml), con lo cual las muestras quedan suspendidas en la solución. Posteriormente, se continúa con el proceso de *transferencia*, que consiste en la limpieza de la muestra de MG al reposarla en agua des-ionizada, ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y finalmente agua des-ionizada (durante 15 minutos en cada caso). El proceso de transferencia es muy delicado y perjudicial para las muestras carbonáceas: pueden generarse esfuerzos que debiliten cierta dirección y pueden doparse por el  $\text{HNO}_3$ . El procedimiento anterior se resume en la Figura 3-5.

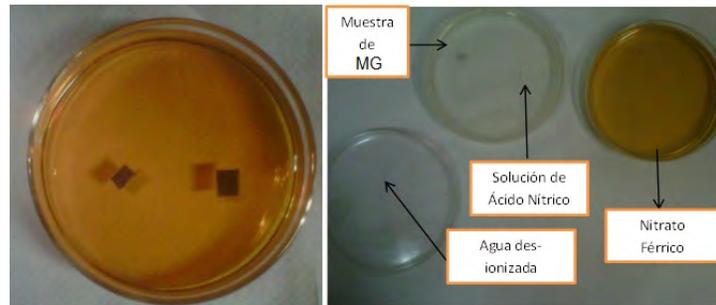


Figura 3-5: Izquierda: sustratos de cobre con depósito de carbono en solución de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Derecha: preparación de muestra de MG. Al disolverse el Cu en el  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  la muestra de MG es transportada en sustrato de  $\text{SiO}_2$  a un recipiente con agua des-ionizada, luego a otro recipiente con  $\text{HNO}_3$  y finalmente a uno con agua des-ionizada.

La razón por la que el MG no se transfiere directamente a algún sustrato para su caracterización, después de disolver al cobre, se debe a que pueden quedar residuos de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en el MG, con lo que las propiedades del material, principalmente eléctricas, pudieran verse afectadas. Se trató de eliminar en lo posible cualquier residuo generado por el proceso de transferencia ya que también existe la posibilidad de que la muestra quede con un dopamiento positivo por la presencia del  $\text{HNO}_3$  (el multigrafeno sintetizado por CVD generalmente consta de portadores de carga positivos [47]). De hecho, se ha demostrado en [59] que la transmitancia óptica del MG se ve afectado por residuos de  $\text{HNO}_3$ . Lo anterior fue necesario para que los resultados concernientes a los tratamientos térmicos (Cap. 4) fueran debidos únicamente al material prístino.

### 3.1.4. Cálculo del número de capas del MG

Como parte de una pre-caracterización de las muestras obtenidas por CVD, se determinó el número de capas promedio del material a partir de dos técnicas: microespectroscopia Raman y espectrofotometría UV-Vis. Los resultados por dichas técnicas son comparables y complementarios. Lo anterior es de interés pues algunos de los experimentos que se describen más adelante dependen de tal información.

#### Ajuste pico 2D

Después del proceso de limpieza del MG éste se transfirió a un substrato comercial de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) de 306.2 nm sobre silicio (Si), véase la Figura 3-6. Analizar la muestra por microespectroscopia Raman, ver los picos de intensidad característicos y determinar el número de capas fueron los objetivos principales. Para calcular el número de capas de grafeno se han sugerido diversos métodos de análisis a partir del espectro Raman y los picos característicos. Como en el material obtenido abundan las regiones con espectros similares a los de la Figura 3-7, la única manera de determinar el número de capas, por microespectroscopia Raman, es a partir del ajuste de curvas lorentzianas al pico 2D. De aquí en adelante, todos los espectros Raman reportados fueron obtenidos con un Raman-Luminiscent Microscope Rammics M532 con longitud de onda de 532 nm y 20-30 mW de potencia.

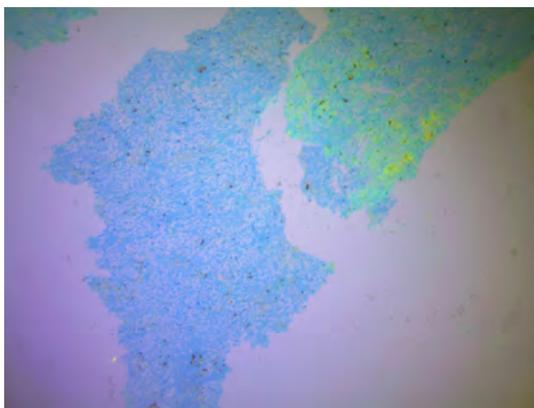


Figura 3-6: Imagen tomada con microscopio óptico (10X) de MG sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  en donde se puede distinguir claramente el material carbonáceo del sustrato. La región rosada corresponde a la superficie del sustrato:  $\text{SiO}_2$ ; las regiones azules corresponden a la muestra de MG; las partes amarillas corresponden a residuos de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  como resultado de una mala limpieza del material; y los puntos negros son material grafitico como consecuencia del sobredeposición.

El MG sintetizado es continuo sólo en algunas regiones. Por contraste óptico se concluye que mientras más rosa sea la región mapeada menor será la cantidad de carbono depositado; y entre más azul, la cantidad de carbono será mayor. Al mapear con el microscopio las diferentes regiones del material se encontró que abundan aquéllas con tonos más azulados mientras que las zonas más delgadas están distribuidas en islotes más pequeños. Es primordial conocer el número de multicapas de grafeno que corresponden a cada una de las diferentes regiones. En la Figura 3-7 se presenta la muestra del multigrafeno sobre el  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  tomada con un microscopio óptico OLYMPUS CX41RF a diferentes aumentos.

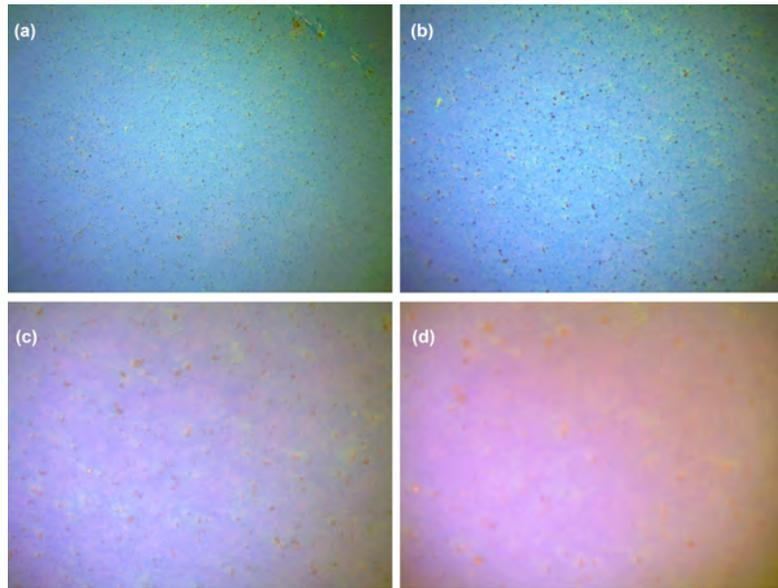


Figura 3-7: Imagen de MG sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  tomada con microscopio óptico. (a) 10X. (b) 20X. (c) 40X. (d) 60X. Nótese que el sobredepósito de carbono persiste en la muestra de MG aún después de la limpieza y transferencia.

En la Figura 3-8 (3-9) se muestran algunos espectros Raman representativos de las zonas azules (rosas). Idealmente, para el grafeno la banda D, relacionada con el desorden estructural y los defectos de borde, no existe. En todos nuestros espectros se puede observar la existencia del pico D. La naturaleza del material es tal que su superficie consta de diferentes regiones y en algunas que son particularmente pequeñas se puede observar el espectro característico del grafeno. A partir del ajuste de lorentzianas al pico 2D (Fig. 3-11) fue posible cuantificar, por este método, el número de capas promedio presentes en las muestras: se obtiene por este método que las muestras tienen cuatro capas apiladas de grafeno. Sin embargo, se encontraron zonas con menor número de capas: regiones con tres y hasta dos capas de grafeno (véase Fig. 3-10) pero éstas cubren un área relativamente pequeña. Además, el ensanchamiento del pico G en el espectro Raman de estas muestras (Fig. 3-9) es menor que las partes con cuatro capas de grafeno (Fig. 3-8), esto indica que es una región menos desordenada porque el pico D' está más definido [3]. Lo anterior tiene sentido físico pues al disminuir el número de capas se espera que el acoplamiento entre ellas sea menos desordenado.

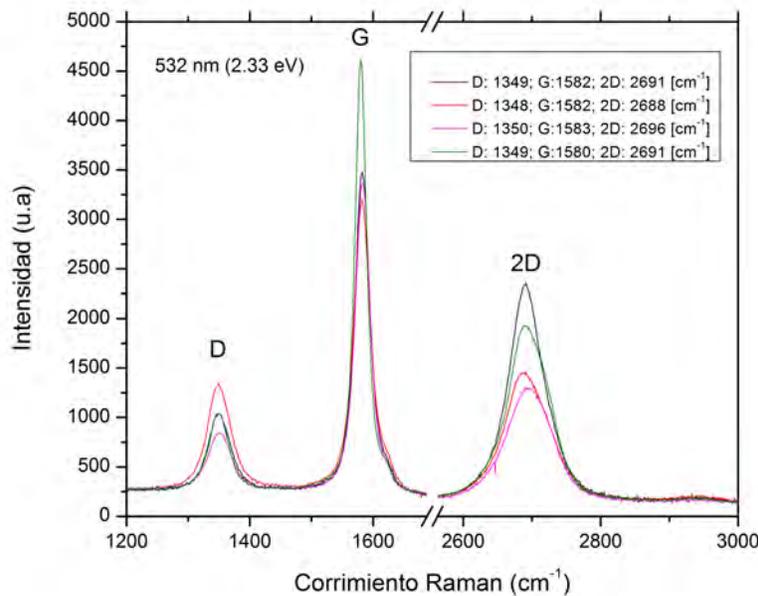


Figura 3-8: Espectros Raman de cuatro diferentes lotes de multigráfico con excitación láser de 532 nm (2.33 eV) bajo las mismas condiciones de síntesis. Se muestran los picos más importantes. En todos los casos el pico G es más intenso que el 2D y existe la banda D, relacionada con el desorden estructural y los defectos de borde.

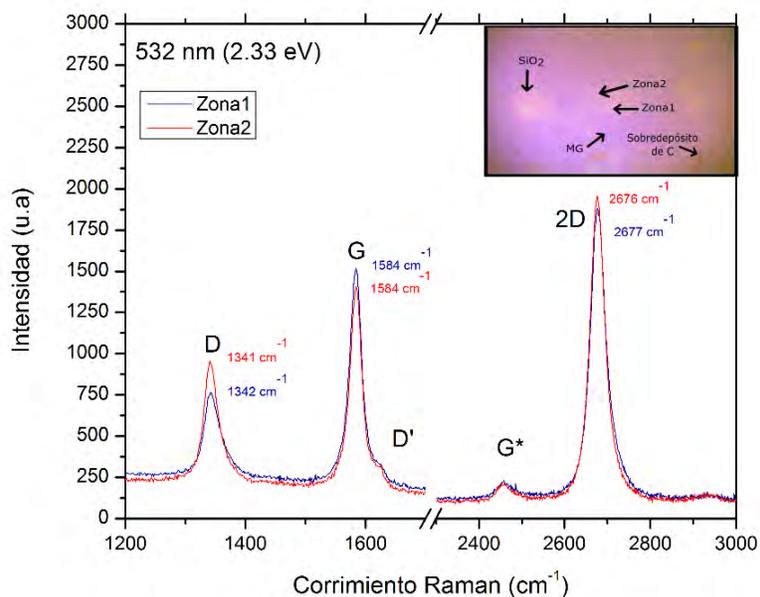


Figura 3-9: Espectros Raman de dos diferentes zonas de una muestra sobre  $\text{SiO}_2$  con excitación láser de 532 nm (2.33 eV); no hay diferencias significativas entre ellas. En ambos casos el pico G es más pequeño que el 2D y se trata de una bicapa. El recuadro muestra la fotografía de la muestra a 60X y especifica las regiones más importantes que se pueden distinguir por contraste óptico: el sustrato ( $\text{SiO}_2$ ), el multigráfico (MG) y los sobredépósitos de carbono.

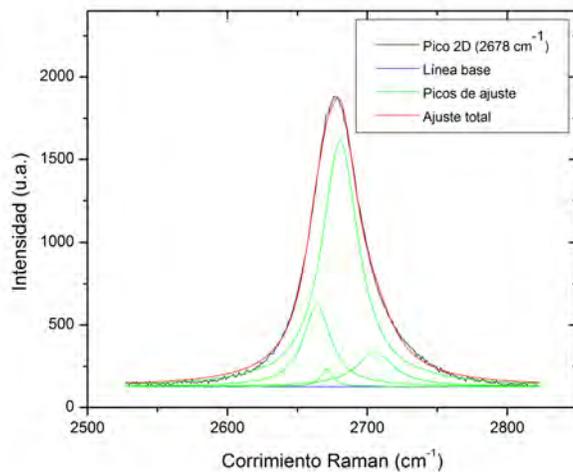


Figura 3-10: Ajuste de lorentzianas al pico 2D (Zona 1) de la Figura 3-9. En este caso se tiene el ajuste por cuatro lorentzianas por lo que se trata de bicapa de grafeno.

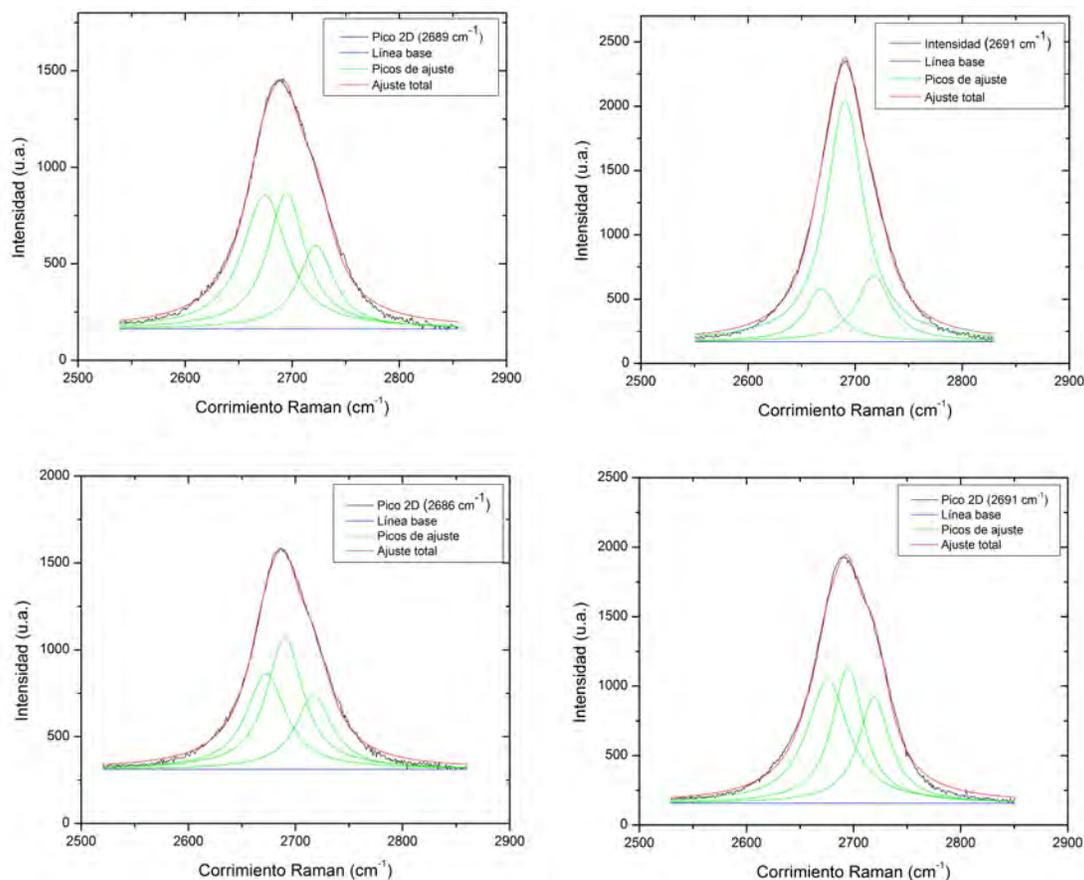


Figura 3-11: Ajuste de diferentes picos 2D con curvas lorentzianas. Dado que los picos 2D son ajustados por tres lorentzianas se infiere que, por el método de microespectroscopia Raman, el material tiene en promedio cuatro capas apiladas de grafeno.

### Transmitancia en el visible

Se comprobó el número de capas de MG, obtenido en microespectroscopia Raman, a partir de la espectrofotometría UV-Vis como complemento. Dado que el grafeno sólo absorbe el 2.3% del espectro visible es fácil obtener el número estimado de capas de grafeno en las muestras a partir de la curva de transmitancia óptica contra longitud de onda (Fig. 3-12). En este trabajo se considera que el espectro visible va de los 380 a los 780 nm; sin embargo, para el cálculo de la transmitancia óptica el intervalo de longitud de onda más confiable, experimentalmente, es de los 500 a los 700 nm aproximadamente. No se contemplaron longitudes de onda menores a 500 nm porque en [22] se afirma que la disminución de la transmitancia para  $\lambda < 500$  nm se debe principalmente a la contaminación por hidrocarburos (ver Fig. 2-2). Como la contaminación por

dopamiento o hidrocarburos no afecta regiones con  $\lambda > 500$  nm, se tomó la transmitancia a 550 y 700 nm de la muestra sin (con) ácido nítrico, se obtuvo una transmitancia óptica de 92.5 % y 93.5 % (92.6 % y 93.0 %) respectivamente, lo cual da como aproximación tres capas de grafeno en todos los casos. El resultado anterior es acorde a lo obtenido por medio de microespectroscopia Raman, en donde se obtienen entre tres y cuatro capas apiladas de grafeno.

Un espectro UV-Vis (con mayor rango de longitud de onda) se muestra en [59] en donde se abarca una región de 200 a 1000 nm, y el aumento más prominente en la absorción ( $\sim 200$  nm) se atribuye a dopamiento positivo de la muestra; los resultados que ahí se presentan (con y sin dopamiento) son similares a los que se obtuvieron y presentan en la Figura 3-12. Como ya se mencionó en el Capítulo 2, la banda de absorción menos intensa de la región ultravioleta cercana ( $\sim 267$  nm) se puede atribuir a los electrones tipo  $\pi$ .

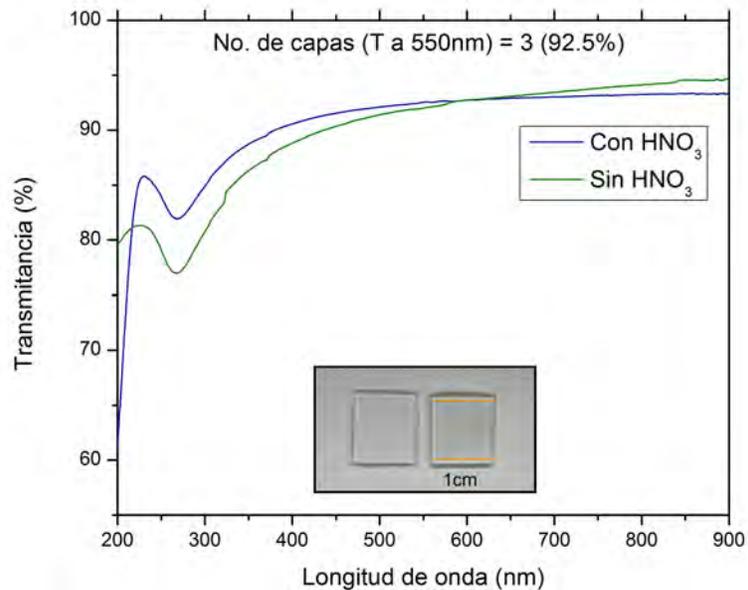


Figura 3-12: Espectrofotometría UV-Vis de multigráfico sobre sustratos de cuarzo. Se empleó un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu U-2600. La transmitancia a 550 nm de la muestra sin ácido nítrico muestra, en promedio, que consta de tres capas de grafeno. La región de 200-230 nm de la muestra con ácido nítrico presenta una caída más abrupta en la transmitancia que la correspondiente a la muestra sin ácido nítrico, y es posible que lo anterior se deba al dopamiento positivo. En 325 nm se encuentra el cambio de lámpara halógena a lámpara de deuterio. En la región derecha (izquierda) del recuadro se muestra un sustrato de cuarzo con (sin) muestra de multigráfico de  $1 \times 1$  cm<sup>2</sup>; puede observarse un ligero contraste óptico entre ambas.

## Calidad del material: defectos y desorden

La intensidad de la banda D viene de los bordes y las fronteras de áreas con un número constante de capas de grafeno [6]. Además, el desorden estructural también incluye posibles rotaciones entre las capas con acoplamiento ABABA, mayor distanciamiento entre ellas, así como la existencia de defectos de borde. Para determinar la calidad del material con respecto al desorden estructural se calculó la razón de intensidades promedio de los picos G y D, se obtuvo que  $I_D/I_G \sim 0.40$ . Aunque la propia existencia de la banda D implica cierto grado de desorden, el cociente anterior permitirá distinguir cambios en la estructura y tamaño de grano del MG cuando se somete a ciertos tratamientos térmicos (Sección 4-3).

## 3.2. Proceso de evaporación para películas delgadas de $C_{60}$

Se depositaron películas delgadas de fullereno  $C_{60}$  de 100 Å de espesor sobre sustratos de cobre y de cuarzo para obtener un sistema carbonáceo compuesto:  $C_{60}/MG$ , donde el MG tomó el papel de *cubierta* del  $C_{60}$  porque éste logra evaporarse aprox. a los 800°C en condiciones normales de presión. Lo anterior con la finalidad de observar los efectos, en dicho sistema, producidos por tratamientos térmicos de 1000°C en alto vacío y en atmósferas inertes de nitrógeno ( $N_2$ ). Se escogió una temperatura de 1000°C porque a esas temperaturas el cobre funciona como catalizador y la interfase cobre/alótropo de carbono puede presentar efectos interesantes como se ha visto en [60], en donde nanotubos de carbono fungen como fuente sólida de carbono para formar grafeno y parte de los nanotubos logran funcionalizarse para dar lugar a la formación de un sistema *híbrido* con propiedades mecánicas interesantes. Por lo tanto, en esta sección se describe la técnica empleada para evaporar películas delgadas de fullereno  $C_{60}$  sobre sustratos de cobre y cuarzo y la preparación del sistema compuesto  $C_{60}/MG$ .

### 3.2.1. Sustratos para evaporación de $C_{60}$

Para lograr que los sustratos de cobre funcionen como catalizador es necesario que la superficie de los mismos este libre de contaminantes, residuos y óxido. Por lo tanto, se empleó la técnica de recocido con un flujo de 100.50 ccm de  $H_2$  (Sección 3.1.2) a las laminillas de cobre antes de evaporar sobre ellas fullereno  $C_{60}$ .

### 3.2.2. Evaporación de $C_{60}$ para la formación de películas delgadas

Para el proceso de depósito de películas delgadas de  $C_{60}$  sobre laminillas de cobre se utilizó una *evaporadora*. La evaporadora consta de una campana de vacío cuyo interior alcanza presiones alrededor de  $10^{-6}$  Torr, en donde el voltaje y la corriente entre dos electrodos puede manipularse y ser monitoreada para evaporar diferentes materiales. Como puente entre los electrodos generalmente se usan resistencias de diferentes metales en configuraciones geométricas que permiten mantener sobre ellas una canastilla con la materia prima a evaporar. Al alcanzar la temperatura correcta en la resistencia, las partículas del material evaporado se dispersan en forma radial y algunas de ellas ascienden hasta alcanzar al substrato ubicado a cierta distancia sobre la canastilla. Para determinar el espesor de la película de forma precisa siempre debe colocarse un sensor de espesores justo a un lado del substrato. El *alto vacío* ( $P \sim 10^{-6}$  Torr) se logra gracias a un sistema de bombeo conformado por una bomba mecánica (alcanza  $P \sim 10^{-2}$  Torr) y una bomba difusora (alcanza  $P \sim 10^{-6}$  Torr); los medidores de presión respectivos constan de un medidor Pirani y un medidor de cátodo frío (953 Gauge Controller HPS Division). El polvo de  $C_{60}$  (marca MER Corporation >99.5%), como materia prima para el depósito de las películas delgadas, se colocó dentro de una canastilla de cuarzo y ésta, a su vez, en una resistencia de tungsteno (W) como contacto entre los electrodos. Una vez alcanzada una presión aproximada a  $3 \times 10^{-6}$  Torr dentro de la campana de vacío, se aumentó el voltaje (corriente) entre los electrodos a 65 V (2.5 A) y con estos parámetros la resistencia se puso al rojo vivo produciéndose así la evaporación del polvo de  $C_{60}$ . Se monitoreó el espesor de la película con un sensor TM-100 MAXTEK, INC. hasta alcanzar 100 Å y después se cortó el camino entre la canastilla y el substrato por medio de una barrera mecánica para evitar sobredeposición en el substrato.

### 3.2.3. Sistema compuesto $C_{60}$ /MG

Una vez evaporado el  $C_{60}$  sobre el cobre se prosiguió a formar el sistema compuesto  $Cu/C_{60}/MG$ , para lo cual se transfirieron muestras de MG suspendidas en agua des-ionizada al substrato  $Cu/C_{60}$ . Con lo anterior la película de  $C_{60}$  quedó confinada entre la superficie del cobre y la superficie del multigráfico. Para evitar que los bordes de las muestras de  $Cu/C_{60}/MG$  influyeran en los resultados se trató que, en cada una de ellas, el MG siempre cubriera en su totalidad

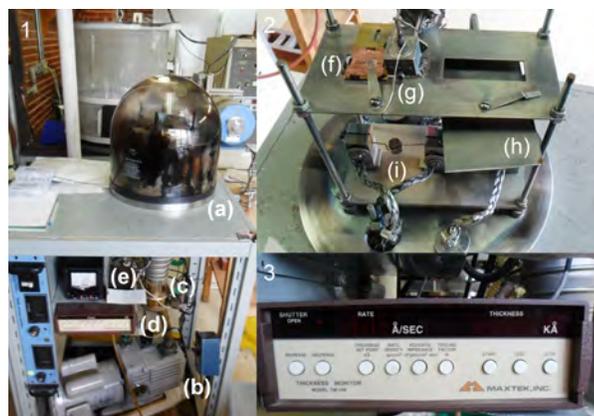


Figura 3-13: 1: Sistema completo para evaporación de fullereno  $C_{60}$ . (a) Campana de vacío; (b) Bomba mecánica; (c) Bomba difusora; (d) Medidor de espesor; (e) Medidor de presiones. 2: Vista interior de la campana de vacío. (f) Substrato de cobre p/evaporación; (g) Sensor de espesores; (h) Barrera mecánica para controlar espesor de depósito. (i) Resistencia de W como contacto entre electrodos y como soporte de la canastilla de cuarzo con polvo de  $C_{60}$ . 3: Medidor de espesor con monitor de parámetros ajustables según el material a evaporar.

al  $C_{60}$  y éste a su vez cubriera en su totalidad al Cu. Lo anterior no pudo hacerse de manera satisfactoria pues en la totalidad de los casos, cuando se transfirió el MG al  $C_{60}$ , el primero se fracturaba (ver Fig. 3-14a) debido a la acción de la tensión superficial del agua des-ionizada. La transferencia fue difícil en este caso pues se tiene una capa de agua entre dos superficies formadas de carbono, donde la adhesión no era inmediata.

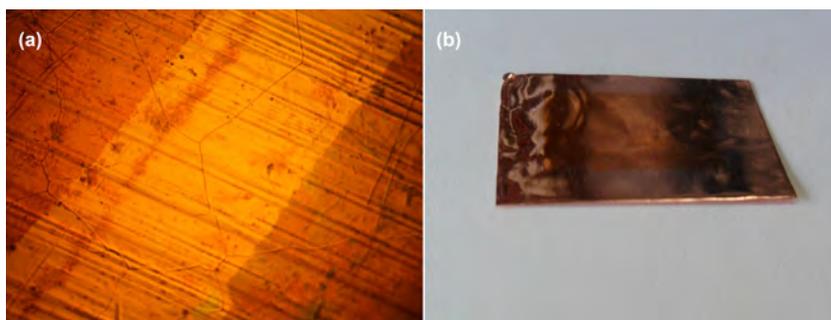


Figura 3-14: (a) Imagen tomada con microscópio óptico (20X) de la interfase Cu/ $C_{60}$  (franja diagonal clara) y del sistema Cu/ $C_{60}$ /MG (esquinas más oscuras). La transferencia del MG al substrato con la película de  $C_{60}$  generó fracturas al primero. (b) Película de  $C_{60}$  (100 Å) sobre laminilla de cobre. La región de Cu/ $C_{60}$  debe estar libre de corrugaciones.

## Capítulo 4

# Tratamientos térmicos a MG y sistemas compuestos

Recientemente se han logrado modificar la estructura del grafeno a partir de diferentes métodos y con diferentes propósitos: se ha utilizado plasma de oxígeno [8] para la obtención de grafeno nanoporoso y su utilización como membrana desalinizadora de agua; se han empleado nanotubos de carbono como fuente sólida de carbono en el proceso de síntesis por CVD para sintetizar y reforzar estructuras de monocapa de grafeno [5]; también se ha trabajado con materiales carbonáceos bajo tratamientos térmicos con el fin de obtener estructuras similares al grafeno [60]; y se han estudiado las propiedades de fotoconductividad negativa en sistemas compuestos de multigrafeno y  $C_{60}$  [47]. Aquí se exploraron diferentes tratamientos térmicos a multicapas de grafeno bajo diferentes condiciones: baja presión, atmósferas inertes y sobre diferentes sustratos, con la idea de mejorar la estructura cristalina del material y disminuir el desorden. Se relaciona al desorden de las muestras de multigrafeno con lo siguiente: el proceso de síntesis por CVD permite obtener, la mayoría de las veces, material con acoplamiento ABAB, sin embargo, también conlleva defectos estructurales entre dichos apilamientos en el sentido de rotaciones y cambios en la distancia interplanar. Las fronteras de grano, zonas policristalinas y los bordes de la muestra también se consideran como desorden. Se ha caracterizado extensivamente la evolución de los espectros Raman de grafeno y multigrafeno al incrementar el desorden estructural [61]; se hace uso de dichos resultados para la interpretación de los nuestros.

Se obtuvieron resultados con respecto a lo siguiente: (a) la amorfización del material en detrimento de la estructura cristalina, (b) la función del cobre como *transporte* del carbono cuando el primero se evapora parcialmente, (c) la función del fullereno C<sub>60</sub> como fuente sólida de carbono para el crecimiento de grafeno o multigrafeno sobre cobre, y (d) la integración de moléculas de C<sub>60</sub> en la estructura grafénica. En los casos (c) y (d) no se cumplió lo que se esperaba pero se propone una explicación a los resultados obtenidos.

## 4.1. Tratamientos térmicos a MG

Una vez que se sintetizó una gran cantidad de MG sobre cobre, como se describe en la Sección 3.1.2, se transfirió parte del material a substratos de cuarzo de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  de área superficial con la finalidad de observar los efectos sobre el material debidos a los substratos y la temperatura en condiciones de alto vacío. Se trabajó con temperaturas entre 700°C y 1000°C en intervalos de 50°C. El rango de temperatura de trabajo está limitado superiormente por el punto de sublimación del cobre (que ronda los 1084°C a condiciones normales de presión), y se escogió 700°C como un límite inferior pertinente para la observación de efectos térmicos en las muestras. La presión de trabajo se mantuvo dentro del intervalo [ $5.0 \times 10^{-5}$  Torr,  $6.0 \times 10^{-6}$  Torr].

Se acopló el reactor del horno para CVD (Fig. 3-2) a un sistema de bombeo de alto vacío por medio de una manguera; con el sistema anterior se puede hacer alto vacío y al mismo tiempo elevar la temperatura del reactor (Fig. 4-1). El proceso consiste en colocar dentro del reactor la muestra sobre el crisol de cuarzo, hacer alto vacío, y a una presión dada ( $P_i$ ) alcanzar la temperatura deseada en 20 minutos; después, al llegar a dicha temperatura mantenerla ahí durante otros 20 minutos (sin dejar de bombear); finalmente, transcurrido el lapso apagar el horno, emplear la técnica de enfriado rápido (sin dejar de bombear) al ir sacando lentamente el reactor del horno ( $\sim 17^\circ\text{C}/\text{min}$ ) y registrar la presión cuando el reactor se encuentra a temperatura ambiente ( $P_f$ ). Cada prueba se hizo por separado con cada una de las muestras para evitar que los resultados de una afectaran a otras.

Se trabajaron los siguientes tratamientos térmicos:

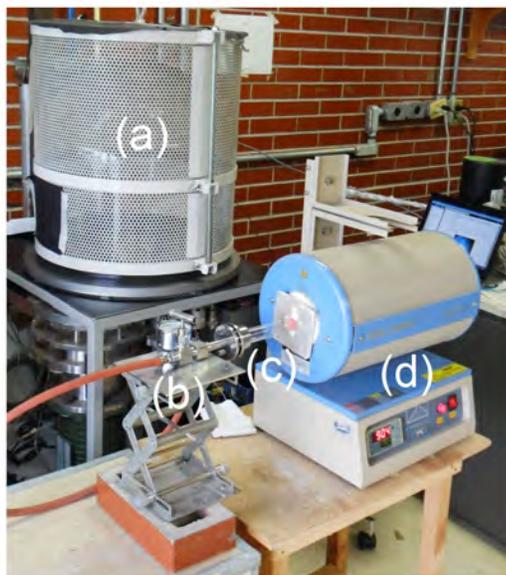


Figura 4-1: Dispositivo experimental para tratar térmicamente al MG en condiciones de alto vacío. (a) Sistema de vacío. (b) Conexión entre salida/admisión de aire del sistema de vacío y reactor. (c) Reactor: tubo de cuarzo. (d) Horno MTI GSL-1100X.

- Cu/MG.  $T = 900^{\circ}\text{C}$ ,  $950^{\circ}\text{C}$  y  $1000^{\circ}\text{C}$  [ $P_i = 5.0 \times 10^{-5}$ ,  $P_f \sim 1.0 \times 10^{-5}$  Torr]
- Cu/MG.  $T = 700^{\circ}\text{C}$ ,  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $850^{\circ}\text{C}$  y  $900^{\circ}\text{C}$  [ $P_i = 1.2 \times 10^{-5}$  Torr,  $P_f \sim 6.0 \times 10^{-6}$  Torr]
- Cuarzo/MG.  $T = 700^{\circ}\text{C}$ ,  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $850^{\circ}\text{C}$  y  $900^{\circ}\text{C}$  [ $P_i = 1.2 \times 10^{-5}$  Torr,  $P_f \sim 6.0 \times 10^{-6}$  Torr]

Nótese que los últimos dos tratamientos operan bajo las mismas condiciones; esto permitió observar los efectos del sustrato empleado (cobre o cuarzo) sobre la estructura cristalina de la muestra.

## 4.2. Tratamientos térmicos a $\text{C}_{60}$ /MG

También se hicieron tratamientos térmicos ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) al sistema compuesto  $\text{C}_{60}$ /MG a condiciones de baja presión; se exploraron atmósferas de  $\text{N}_2$  durante el calentamiento y el tratamiento térmico. Como en la sección anterior, el tiempo de subida de la temperatura y el tiempo de tratamiento es de 20 minutos para todos los casos.

- Cu/C<sub>60</sub>/MG. T = 1000°C; [P<sub>i</sub> = 1.2×10<sup>-5</sup> Torr, P<sub>f</sub> ~ 6.0×10<sup>-6</sup> Torr]
- Cu/C<sub>60</sub>/MG. T = 1000°C; N<sub>2</sub>: 36.02 ccm

La finalidad de usar 1000°C es aprovechar la acción catalizadora del cobre para explorar dos posibles escenarios: (a) la integración total o parcial de moléculas de C<sub>60</sub> a la superficie de algunas monocapas de grafeno. (b) Emplear el fullereno C<sub>60</sub>, en forma de película delgada, como fuente sólida de carbono para la síntesis de grafeno o multigrafeno.

## Parte III

# Resultados y conclusiones

### 4.3. Amorfización de MG y efecto del cobre

En esta sección se presentan los resultados de espectroscopia Raman, UV-Vis y microscopia electrónica de transmisión para los tratamientos térmicos post-síntesis de las muestras de MG sobre cobre y sobre cuarzo. Los primeros cambios sustanciales en el espectro Raman surgen a partir de los 800°C así que se enfatiza el análisis de los tratamientos a 800°C, 850°C y 900°C, por cuestiones que se verán a continuación. Se encuentran diferencias notables debidas al sustrato empleado y se propone que el cobre afecta la estructura del multigrafeno debido a su evaporación parcial a condiciones de baja presión.

#### 4.3.1. Micro-espectroscopia Raman

Para los tratamientos de 900°C, 950°C y 1000°C es fácil observar (Fig. 4-2) el cambio en la estructura del material inicial ya que al aumentar la temperatura se observa que la banda D incrementa su intensidad (relativa a la banda 2D). Se obtuvieron los siguientes cocientes entre los picos de intensidad  $I_D/I_G$  y  $I_G/I_{2D}$ :

Temperatura [°C]	$I_D/I_G$	$I_G/I_{2D}$
Ambiente	0.43	2.43
900	0.83	2.85
950	1.18	2.94
1000	-	-

Tabla 4-1: Cocientes de intensidad de los picos de MG bajo diferentes tratamientos térmicos.

De lo anterior se puede rescatar información relevante:

(a) El cociente  $I_D/I_G$  aumenta debido al aumento de la banda D, mientras que tanto la banda G como la 2D disminuyeron su intensidad (900°C). También se presenta un pequeño desplazamiento de la banda G ( $\sim 4\text{cm}^{-1}$ ) así como un ensanchamiento global. Lo anterior parece indicar que se cumple, parcialmente, la etapa (i) de Ferrari et al. [3] (que se mencionó en la página 26) para la formación de material nanocrystalino (aunque no se logró distinguir el pico  $D+D' \sim 2900\text{ cm}^{-1}$ ).

(b) Sin embargo, a 1000°C no hay rastro de material carbonáceo sobre la superficie de la laminilla cobre; lo anterior puede explicarse ya que el punto de fusión del cobre, a condiciones normales de presión, es aproximadamente 1083°C; sin embargo, a condiciones de baja presión

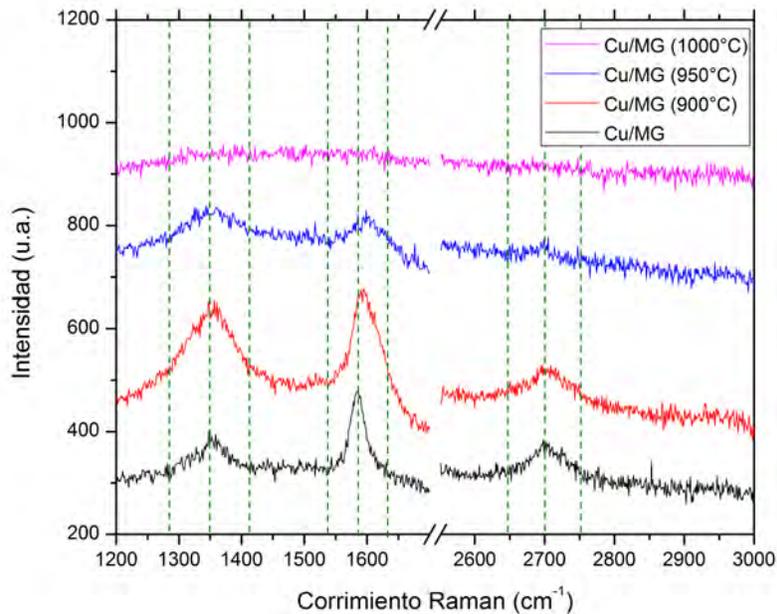


Figura 4-2: Evolución del espectro Raman de MG sobre sustratos de cobre al aumentar la temperatura (900°C, 950°C y 1000°C); se restó la intensidad del sustrato metálico. Nótese el corrimiento en la posición del pico G y el aumento relativo de la banda D. El ensanchamiento en las bandas D y G es más evidente que en la banda 2D; ésta última disminuye su intensidad como posible consecuencia de la pérdida de enlaces  $sp^2$ . Fue imposible distinguir a la banda D' de la G por lo que da más pauta a pensar en la formación de material nanocristalino.

es evidente que dicho punto también disminuye. Por ejemplo se tiene que a  $10^{-6}$  Torr ( $10^{-4}$  Torr) el punto de fusión es 857°C (1017°C) [62]. Por lo anterior, es factible que a 1000°C las condiciones de baja presión empleadas ( $1.0 \times 10^{-5}$  Torr) hayan propiciado la evaporación de la superficie de la laminilla de cobre. Lo interesante del resultado no es la evaporación del cobre sino el *arrastre* del material carbonáceo de la superficie. Aunque el resultado anterior no forma parte de los objetivos iniciales es de gran interés por el hecho de saber a dónde se va el multigráfico después de la evaporación del cobre y ver si preserva, mejora o empeora la estructura cristalina (ver detalles en Sección 4-4).

Los tratamientos a 900°C, 950°C y 1000°C sirvieron como experimento prueba y al ver que el espectro Raman se modificó se prosiguió con los tratamientos (bajo las mismas condiciones de presión) a 700°C, 750°C, 800°C, 850°C y 900°C sobre sustratos de cobre y de cuarzo. No se presenta el análisis de los tratamientos a 700°C y 750°C pues éstos no tuvieron ningún efecto en el material.

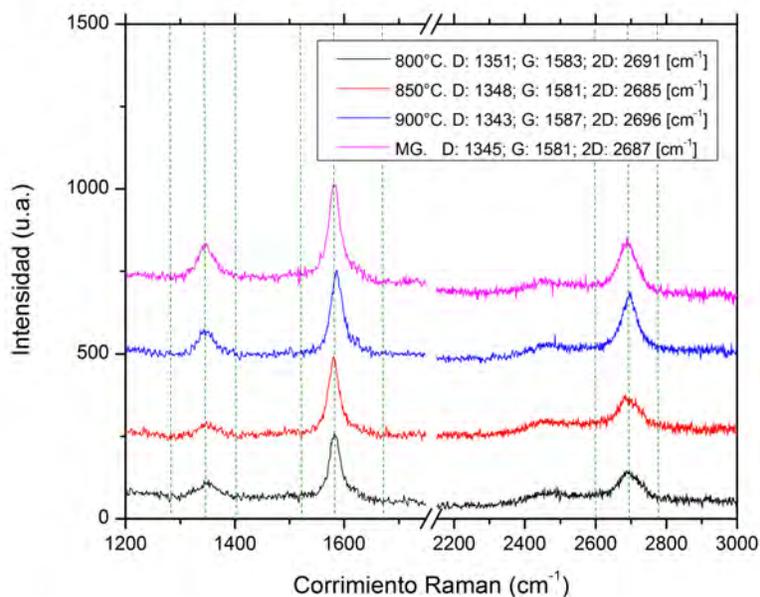


Figura 4-3: Evolución del espectro Raman de MG sobre sustratos de cuarzo al aumentar la temperatura (800°C, 850°C y 900°C). No hay cambios significativos en las bandas principales.

En la Figura 4-3 se observan los espectros Raman de las muestras sobre cuarzo antes y después de los tratamientos térmicos, éstas son muy similares a simple vista. Es necesario ver si existe un cambio en el orden estructural de la muestra: el cociente  $I_D/I_G$  para todos los casos resulto estar entre 0.40 y 0.45, dicho cociente se calculó antes de los tratamientos, donde se obtuvo  $I_D/I_G \sim 0.40$ ; considerando la gran cantidad de regiones en una misma muestra de multigrafeno, se concluye que esta diferencia no es muy grande, pero más que comparar los resultados con los de multigrafeno, conviene analizar la evolución del espectro al aumentar la temperatura.

El pico D' es casi imperceptible en todos los casos, y considerando al pico G como uno sólo (G+D') se obtuvo que el ancho de banda también es similar en todos los casos. Por lo tanto, es factible concluir que el cuarzo no contribuye a un cambio en la estructura del material. Como técnica complementaria, se empleó la espectrofotometría UV-Vis para determinar el número de capas de MG sobre cuarzo después de los tratamientos térmicos. El comportamiento de la transmitancia óptica con respecto a la longitud de onda (Fig. 4-4) es similar a la de MG sin ningún tratamiento térmico en el rango visible; la transmitancia a 550 nm arroja

que el número de capas de grafeno se sigue conservando. Sin embargo, hay variaciones en la absorción en el ultravioleta cercano (entre 200 y 250 nm) para las muestras con tratamiento térmico con respecto al MG; esas variaciones se deben al diferente grado de contaminación de las muestras con ácido nítrico. En general, las pequeñas *desviaciones* o cambios de pendiente en el espectro de transmitancia se deben a cuestiones de estabilidad y sensibilidad del equipo y no son inherentes a la muestra analizada: al tomar más de un espectro de transmitancia para un mismo tratamiento térmico se obtuvo el mismo perfil del espectro pero con pequeñas desviaciones en rangos de frecuencia completamente aleatorios.

A diferencia del cuarzo, el cobre sí modifica la estructura del multigrafeno porque aumenta el desorden estructural (Fig. 4-5); en este caso también se puede observar del espectro Raman que la intensidad del pico D aumenta al aumentar la temperatura, además del evidente ensanchamiento de las bandas; a partir de la intensidad  $I_D/I_G$  del espectro Raman es posible determinar el tamaño del cristal del material ( $L_a$ ) para muestras nanografíticas a partir de la ecuación reportada en [63], en donde se obtiene que la intensidad  $I_D/I_G$  es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda del láser de excitación ( $\lambda_l$ ):

$$L_a(nm) = (2.4 \times 10^{-10})\lambda_l^4 \left[\frac{I_D}{I_G}\right]^{-1}, \quad (4-1)$$

En nuestro caso podemos suponer, debido al alto grado de desorden generado por la temperatura, la existencia de zonas con cristales defectuosos pero con estructura similar al grafeno (Sección 2.2.2). Se obtuvo un estimado del tamaño del cristal para cada tratamiento térmico. Como ya se mencionó, se empleó  $\lambda_l = 532$  nm como fuente de excitación en el micro-Raman para todos los casos.

Temperatura [°C]	$I_D/I_G$	$L_a$ [nm]
Ambiente	0.39	49.29
800	0.47	40.90
850	0.83	23.16
900	-	-

Tabla 4-2: Cocientes de intensidad de los picos Raman de MG sobre cobre y tamaño de cristal  $L_a$  en función de la temperatura (800°C, 850°C y 900°C).

Nótese que el tamaño de cristal obtenido es en realidad una aproximación pues se obtuvo

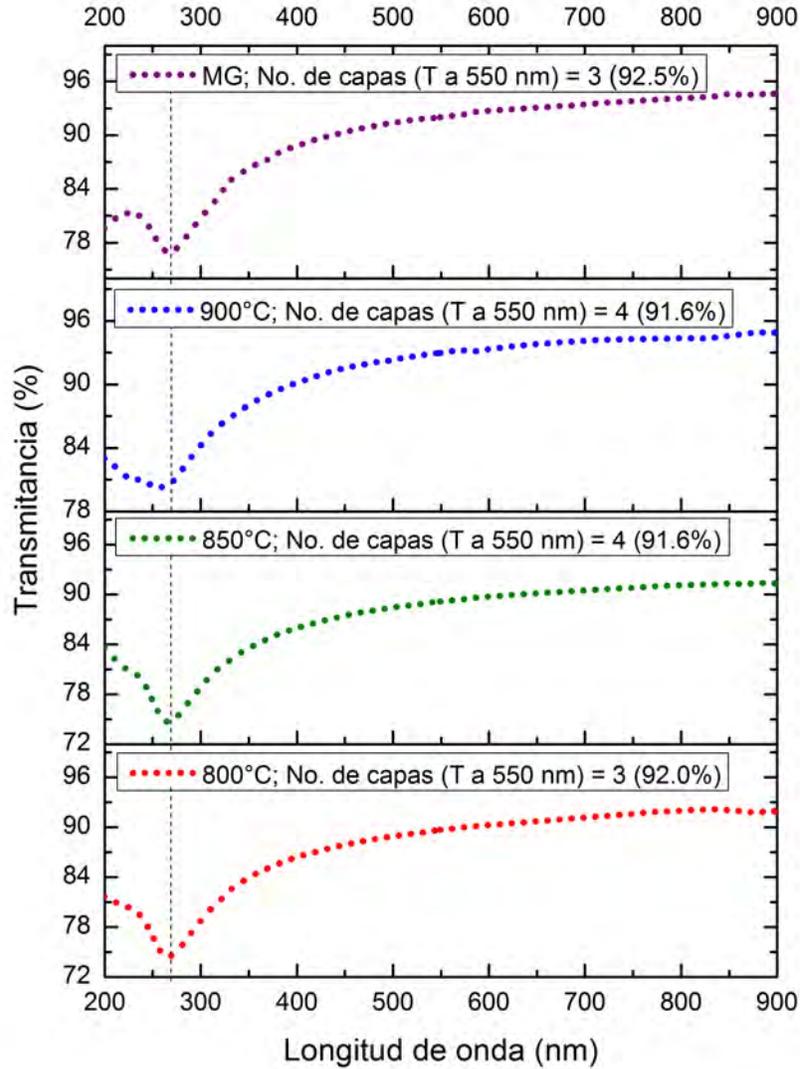


Figura 4-4: Evolución de la espectrofotometría UV-Vis de MG sobre cuarzo en función de la temperatura. Nótese que se sigue conservando, en promedio, el mismo número de capas. Los mínimos en la transmitancia se encuentran alrededor de 268.20 nm. En 325 nm se encuentra el cambio de lámpara halógena a lámpara de deuterio. Las regiones de la longitud de onda con pequeñas desviaciones en la transmitancia se deben a cuestiones de estabilidad del equipo y no son debidas a la muestra analizada.

a partir de una región mapeada por micro-Raman, así que aunque da un buen estimado de la dimensión, no implica que no haya regiones con diferentes tamaños, es decir, regiones policristalinas. Un procedimiento que podría considerarse inverso al nuestro se ha realizado en [60], en dónde se parte de núcleos de palomitas de maíz con estructura microporosa para sintetizar, por

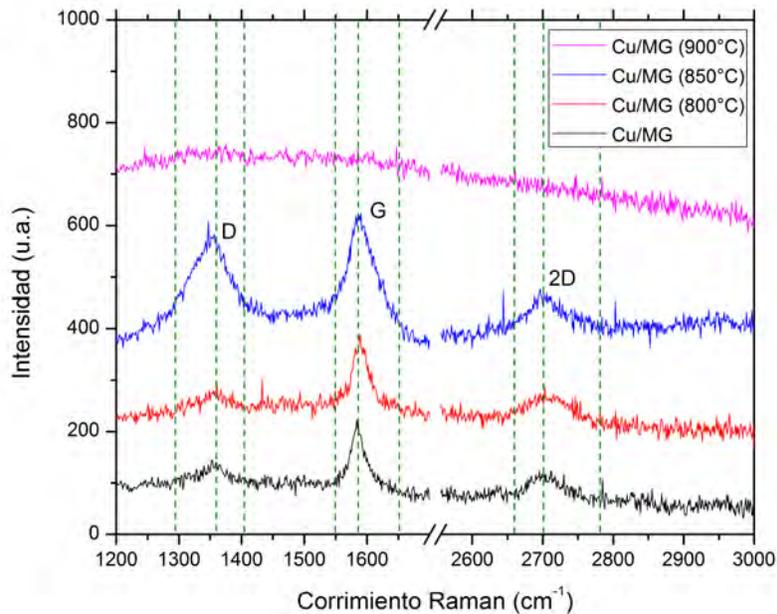


Figura 4-5: Evolución del espectro Raman de MG sobre sustratos de cobre al aumentar la temperatura (800°C, 850°C y 900°C). El cambio más prominente en la banda D se presenta a los 850°C. A 900°C pasa lo mismo que lo ocurrido en la Figura 4-2 para el caso de 1000°C. Se identifica un claro ensanchamiento de las bandas D y G que se refleja como un aumento del desorden estructural del material. El corrimiento de la banda G es apenas visible y tampoco se logra identificar la banda D+D' en el espectro.

medio de tratamientos térmicos en atmósferas inertes, material carbonáceo tipo grafeno con alto grado de desorden (CornBon). Nosotros hemos partido de multigrafeno y se ha obtenido material altamente desordenado bajo ciertas condiciones. Lo importante aquí es notar que, en promedio, el tamaño de cristal disminuye conforme se aumenta la temperatura dando lugar a material carbonáceo nanocristalino, siguiendo la etapa (i) de caracterización de desorden de Ferrari [3]. En [61], Martins *et al.* muestran la evolución del micro-espectro Raman al aumentar el desorden para grafeno y pocas capas de grafeno a partir de bombardeo con iones de Ar (Fig. 4-6); dichos espectros permiten caracterizar completamente el desorden en los sistemas tipo grafeno y complementar nuestros resultados ya que en la Figura 4-6 se incluye la evolución del desorden para una muestra de tres capas de grafeno, que es lo más similar a nuestro caso. Por ejemplo, el espectro Raman de Cu/MG a 850°C es muy parecido al espectro para tres capas con dosis de  $10^{14} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$  de la Figura 4-6.

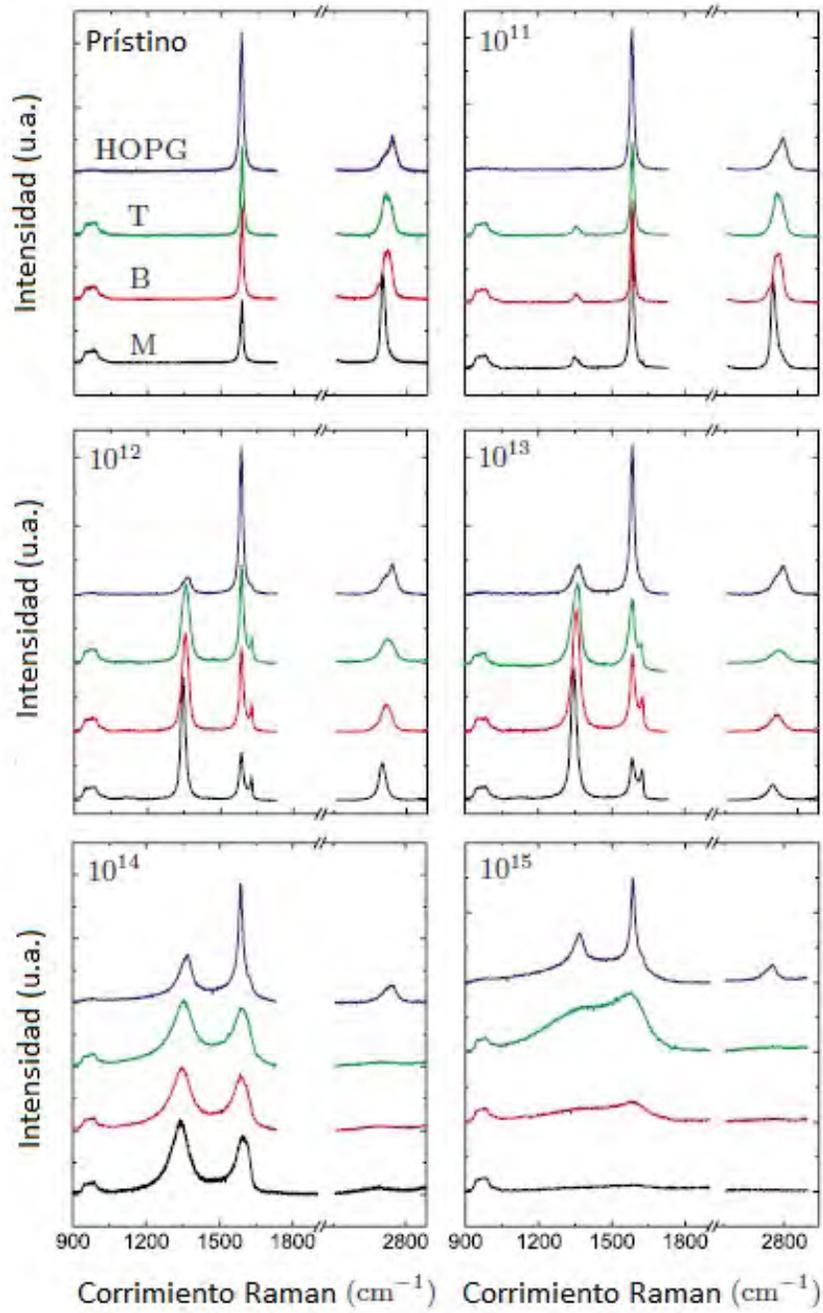


Figura 4-6: Imagen adaptada de [61]. Evolución del espectro Raman (514.5 nm) para muestras de grafeno: monocapa (M), bicapa (B), tricapa (T) y grafito (HOPG) al aumentar la dosis de iones de bombardeo. La dosis de iones se señala en cada panel en unidades de  $\text{Ar}^+/\text{cm}^2$ . Compárese el espectro de tricapa dentro del panel con dosis de  $10^{14}$  con el espectro de  $850^\circ\text{C}$  de la Figura 4-5.

### 4.3.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Un vistazo a la estructura del material y al patrón de difracción, por medio de microscopia electrónica de transmisión, ayudó a corroborar los resultados anteriores. Se presentan los resultados con imágenes (micrografías electrónicas) de estructura (Fig. 4-7) y difracción de electrones (Fig. 4-8) para las muestras de MG/Cu tratadas a: 800°C, 850°C, 900°C y también de MG (sin tratamiento) como referencia; las muestras se transfirieron a rejillas comunes para TEM (Fig. 2-8) en forma de membrana *suspendida*. Se empleó un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL modelo JEM-1200EX a 120 KV.

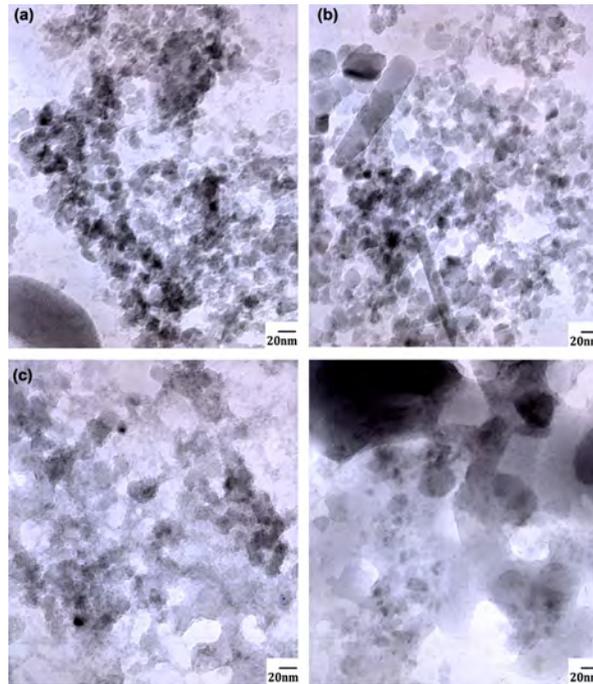


Figura 4-7: Imágenes TEM de alta resolución (120 KV; Resolución: 20 nm.) con la estructura del MG para los diferentes tratamientos térmicos. (a) Estructura de MG sin tratamiento como referencia. (b) Tratamiento térmico a 800°C. (c) Tratamiento térmico a 850°C. (d) Tratamiento térmico a 900°C.

Lo más notable de las imágenes es que al ir aumentando la temperatura el material se va aglomerando en regiones cada vez más grandes (zonas oscuras). Lo anterior da indicio a que algo sucede con la estructura cristalina del material al aumentar la temperatura. Sin embargo, las regiones exploradas por TEM para obtener estructura son muy pequeñas, y dado que el MG sintetizado no es del todo uniforme (Sección 3.1.), se debe complementar esta información con los patrones de difracción respectivos. Un proceso de amorfización es revelado al tomar

el patrón de difracción de las muestras, en donde el patrón característico de una estructura cristalina tipo grafeno se va perdiendo al aumentar la temperatura hasta llegar a un patrón de anillos concéntricos; y aunque en todos los casos hay puntos correspondientes a direcciones cristalográficas, éstos van disminuyendo su intensidad. En [64]([65]) se ha estudiado el patrón de difracción de cuatro capas de multigrafeno (carbono amorfo), y como se verá más adelante (Figura 4-9), la similitud con nuestros resultados es notable.

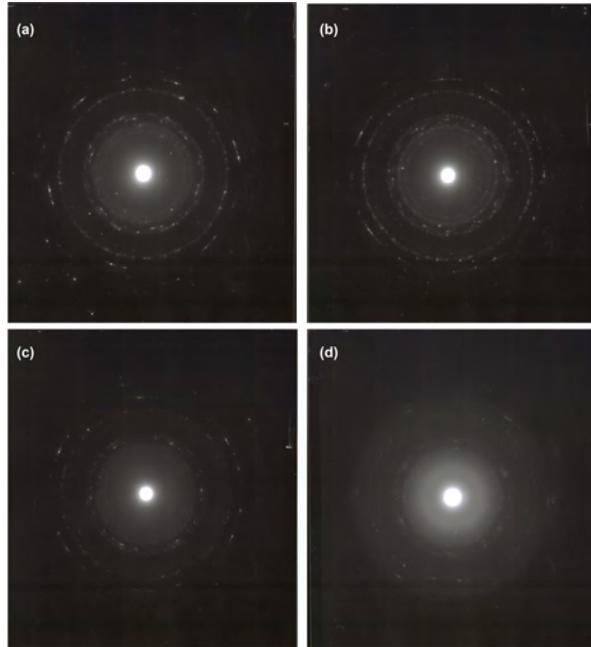


Figura 4-8: Patrones de difracción correspondientes a las fotografías TEM de la figura anterior. (a) MG (4 capas). Una disminución en los puntos de difracción puede deberse a corrugaciones del material. (b) 800°C. (c) 850°C. (d) 900°C.

Los patrones de difracción muestran una disminución en la intensidad y en la distinguibilidad de las direcciones cristalográficas conforme se aumenta la temperatura; así que por este método, hay evidencia directa (Sección 2.3.2) de que en substratos de cobre los tratamientos térmicos afectan la estructura de la multicapa de grafeno. Para analizar nuestros resultados del TEM, éstos se compararon con resultados de interés: en la Figura 4-9 se presentan los patrones de difracción de dos casos extremos reportados en [64,65]; el patrón de difracción en 4-9a es representativo porque fue tomado de una muestra con cuatro capas apiladas de grafeno y puede observarse la configuración de puntos intensos formando hexágonos en el espacio recíproco. El patrón de difracción en 4-9b es característico de carbono amorfo poroso. Así, puede decirse

que por la técnica de difracción de electrones, las muestras de material afectado térmicamente son casos intermedios entre los previamente discutidos, y se podría hablar de una tendencia a formar material nanolicristalino a medida que se aumenta la temperatura, con lo cual no se mejora la estructura del material sino que al contrario se ve afectada.

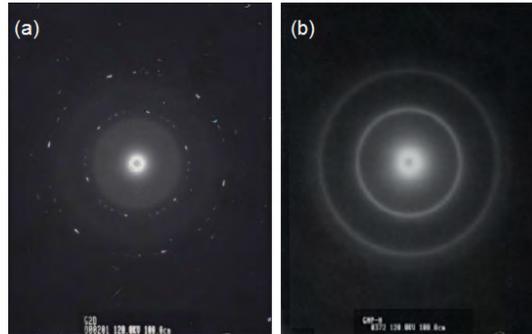


Figura 4-9: Patrones de difracción de dos casos extremos: (a) Multigrafeno *colapsado* (cuatro capas) [64]; nótese que los hexágonos característicos del grafeno están presentes. (b) Carbono poroso amorfo [65]; nótese que para este caso los puntos característicos de estructuras cristalinas desaparecen y el patrón consta de anillos concéntricos.

Las temperaturas que se emplearon no son determinantes en la degradación del material, claramente el substrato de cobre, al sufrir evaporación parcial de su superficie, influye directamente en la amorfización del mismo. Los átomos de cobre superficiales afectan a la multicapa propiciando desorden en el material: se propone que la distancia interplanar se ve modificada, al igual que la orientación de algunos cristales de grafeno en la multicapa. La formación de los cúmulos de material se debe a la *aglomeración* de cristales con estructura grafenácea producto de algunos átomos de cobre, que al evaporarse, tienen energía suficiente y logran escapar, unos lo hacen por los extremos de la muestra, y otros por los defectos de borde de la estructura total (y no *atraviesan* las capas de grafeno), lo que a su vez afecta a los enlaces Van der Waals. Cuando se aumenta aún más la temperatura, una mayor cantidad de átomos superficiales se evapora y se escapan por aquellos lugares más susceptibles (defectos de borde), afectando la orientación de los cristales y dejando huecos a su paso. Así, en las micrografías del TEM, las zonas aledañas a las más oscuras corresponderían a los lugares por dónde migraron los átomos de cobre.

En resumen, los resultados de espectroscopia Raman y de TEM proporcionan información complementaria que permite concluir la formación de multigrafeno altamente desordenado (o

material nanocristalino con tendencia a formar carbono amorfo) sobre sustratos de cobre por efectos térmicos.

#### 4.4. Experimentos con $C_{60}$

Recordemos que los objetivos de estos experimentos consistían en integrar parte de la estructura del  $C_{60}$  o bien, que el  $C_{60}$  funcionara como fuente sólida de carbono para el crecimiento de grafeno o multigrafeno. En el primer intento a condiciones de baja presión se obtuvo que el sustrato metálico se evaporó, los resultados son similares a los de la Sección 4.2 en el sentido de que se depositó el material carbonáceo en las zonas frías del reactor y sobre el cobre no quedó ningún rastro de él. El espectro Raman del sistema compuesto sobre cobre, antes y después del tratamiento, se presenta en la Figura 4-10. El espectro Raman del material depositado en las paredes del reactor es muy similar a los que se discuten en la Sección 4.4., aquí se limita la discusión en ese sentido. Por lo anterior, es difícil emplear condiciones de baja presión para los objetivos de integración de la estructura o fuente sólida, pues se tiene como limitante la evaporación del sustrato.

Se encontró que los espectros Raman de las muestras de  $C_{60}/MG$  a  $1000^{\circ}C$  en atmósfera de  $N_2$  son similares cualitativamente a las de multigrafeno; el desorden estructural de dichas muestras no presenta un cambio significativo con respecto al MG sin ningún tratamiento térmico (Fig. 4-11). Evidentemente algo sucedió con el  $C_{60}$  porque su huella característica desapareció del espectro Raman (sobre  $SiO_2$  y sobre el mismo cobre); para saber qué sucedió con el  $C_{60}$  se procedió con el análisis de los picos 2D de la Figura 4-11 por medio de ajuste de lorentzianas (Fig. 4-12). Evidentemente, un aumento en el número de capas con respecto al MG, que a lo más consta de cuatro capas, permitiría argumentar que efectivamente el  $C_{60}$  funciona como fuente sólida de carbono. Se encontró que las bandas 2D ajustan a tres lorentzianas por lo que es factible concluir que el  $C_{60}$  no funcionó como fuente sólida de carbono. Sin embargo, es interesante discutir el mecanismo de evaporación del  $C_{60}$ . La energía térmica proporcionada al sistema es suficiente para evaporar a la película de  $C_{60}$  (cuya temperatura de sublimación ronda los  $800^{\circ}C$  a condiciones normales de presión) pero no suficiente para desintegrar al grafeno ( $\sim 3700^{\circ}C$ ). La energía térmica es suficiente para romper la estructura fcc y desenlazar a las moléculas de

$C_{60}$ . Es claro que las moléculas de  $C_{60}$ , cuyo diámetro es de  $7.1 \text{ \AA}$ , no pueden *atravesar* las monocapas de grafeno debido a que la distancia entre carbonos vecinos en este último es de  $1.42 \text{ \AA}$ , el grafeno es impermeable a cualquier molécula, y considerando que tenemos cuatro capas apiladas sería imposible que el  $C_{60}$  escapara de esa manera. Una alternativa es que las moléculas de  $C_{60}$ , al estar confinadas entre el cobre y el multigrafeno, escapan por los bordes del sistema (Fig. 3-14a) y son arrastradas por el flujo de  $N_2$ .

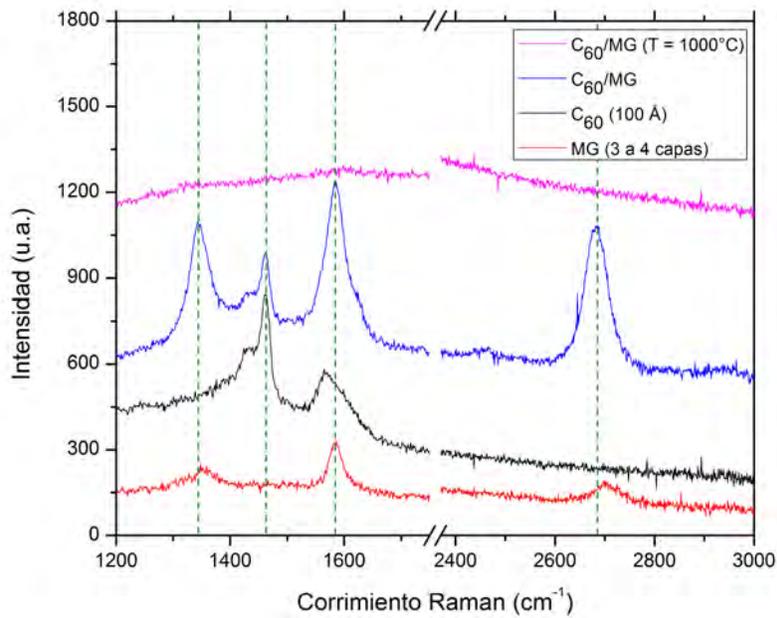


Figura 4-10: Espectros Raman de  $Cu/C_{60}/MG$  antes y después del tratamiento térmico a  $1000^{\circ}C$  en alto vacío. Además, se presenta el espectro individual del MG y del  $C_{60}$  también sobre cobre; pareciera que la superposición de éstos da como resultado el espectro del sistema compuesto.

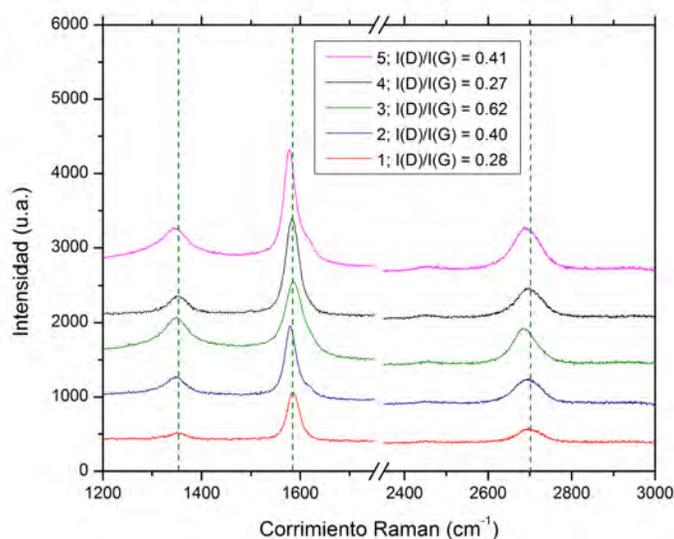


Figura 4-11: Espectros Raman de  $C_{60}$ /MG transferido a  $SiO_2$ , después de tratamientos térmicos a  $1000^\circ C$  en atmósfera de  $N_2$  (36.02 cm). A pesar de algunas diferencias en el cociente  $I_D/I_G$  no se ven cambios significativos con respecto al espectro de MG. Se propone la evaporación del  $C_{60}$ .

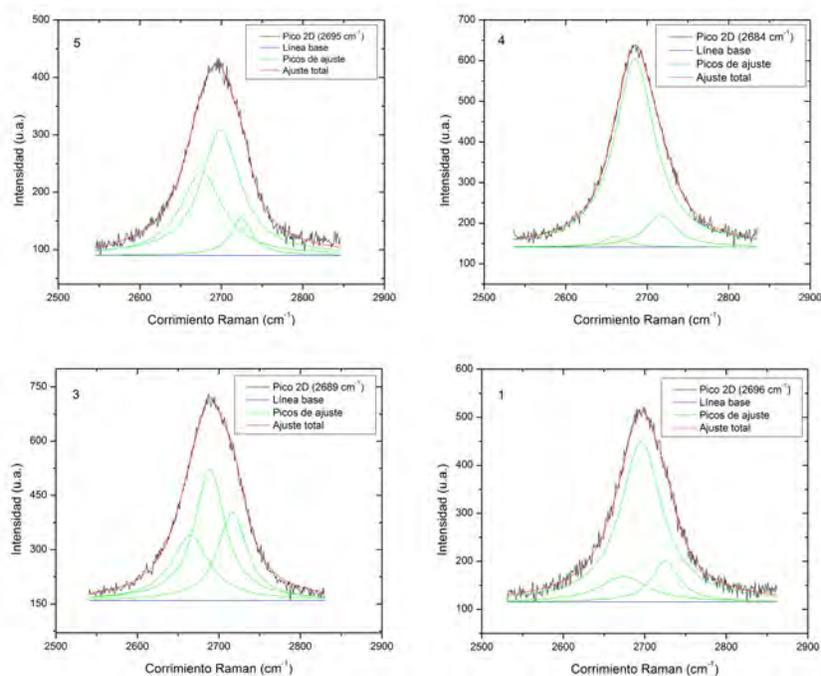


Figura 4-12: Ajuste de diferentes picos 2D con curvas lorentzianas. Los picos 2D corresponden a los de la Figura 4-11 y son ajustados por tres lorentzianas, por lo que el material tiene en promedio cuatro capas apiladas de grafeno. Lo anterior indica que el  $C_{60}$  sufrió una evaporación sin lograr incorporarse al MG.

## 4.5. Cobre como transporte de carbono

Se observó que en algunos experimentos donde se emplearon tratamientos térmicos a MG y/o  $C_{60}$  sobre cobre y en condiciones de baja presión, hubo evaporación del sustrato, causando un arrastre y depósito del material carbonáceo a las partes *frías* del reactor. La temperatura mínima a la que se registró este efecto fue de  $900^{\circ}\text{C}$  (con las condiciones de presión mencionadas en la sección experimental) aunque hubo mayor depósito a  $1000^{\circ}\text{C}$ . Tanto carbono como cobre se depositaron en una sección relativamente fría comparada con la parte central del horno, dicha parte corresponde justo donde empieza el termoblock del horno y se registraron temperaturas del orden de  $500^{\circ}\text{C}$ . Para analizar por espectroscopia Raman la naturaleza del material depositado, se hicieron pruebas en donde se colocaron sustratos de cuarzo de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  en dicha sección de depósito, los resultados gráficos se muestran en el recuadro de la Figura 4-13.

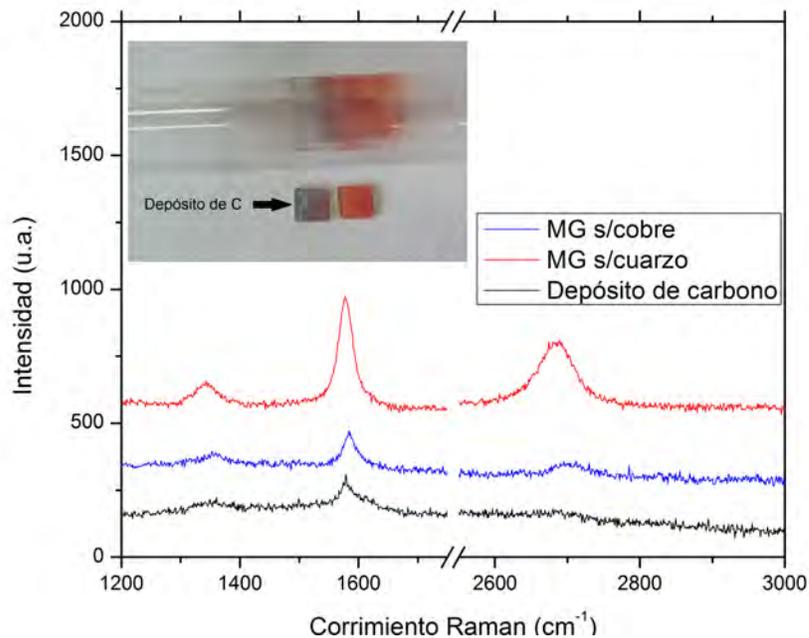


Figura 4-13: Comparación de espectros Raman: MG sobre cobre, MG sobre cuarzo y carbono depositado en cuarzo. Este último como consecuencia del tratamiento térmico a MG sobre cobre a  $1000^{\circ}\text{C}$ . El espectro del carbono depositado en cuarzo mantiene la estructura de multigráfico. (Recuadro) La sección longitudinal de depósito es de 3 cm aproximadamente y se distribuye en forma cilíndrica dentro del reactor en las partes frías. En el cuarzo naranja se depositó mayor cantidad de cobre.

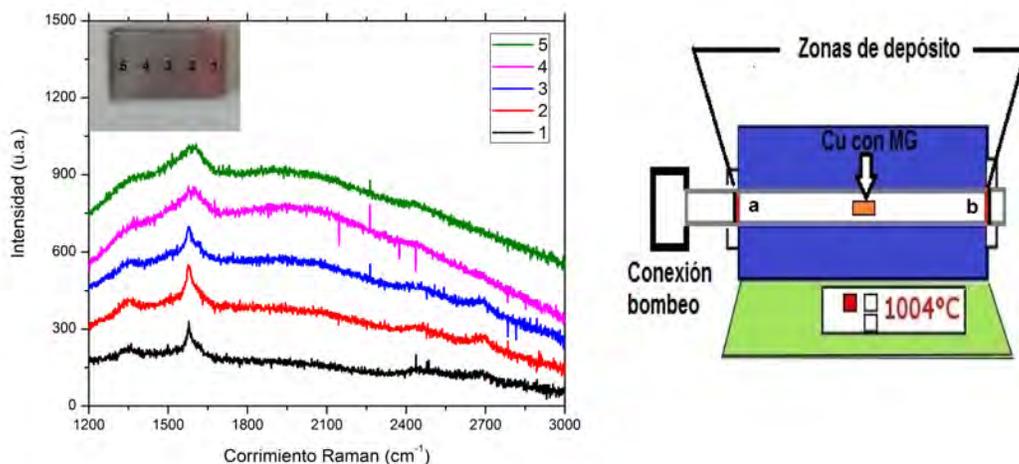


Figura 4-14: Izquierda: diferentes espectros Raman de carbono depositado en sustrato de cuarzo; dicho sustrato corresponde a la zona de depósito *a* del panel derecho. Los espectros están ordenados del 1 al 5 en donde el espectro 1 (5) corresponde a la zona más cercana (lejána) del material evaporado. La curvatura de los espectros se debe a que también se depositó cobre (fluorescencia); en algunos de ellos se logra apreciar la banda 2D por lo que hay zonas donde la calidad es mayor. Derecha: configuración del sistema que presenta zonas frías de depósito (*a* y *b*) de cobre y material carbonáceo.

La distribución de material depositado no fue uniforme: el cobre (carbono) se depositó mayoritariamente en las partes más calientes (frías) mientras que su concentración disminuyó (aumentó) al disminuir la temperatura, es decir, al alejarse de la parte central del reactor. Los experimentos hechos y los resultados del Raman (ver Fig. 4-14) permiten determinar la estructura del material carbonáceo depositado: los espectros 1, 2 y 3 corresponden a multigráfico, mientras que los espectros 4 y 5 corresponden a carbono amorfo con hibridación  $sp^3$ , véase la Figura 4f de [3]. El ensanchamiento gradual de la banda D indica un aumento de enlaces  $sp^3$ ; cualitativamente, se puede determinar si se trata de carbono amorfo con baja o alta hibridación  $sp^3$  ya que para este último caso la banda D está mucho más definida que en el primero.

Algo notable es que sobre el sustrato de cobre desaparece por completo la presencia del multigráfico. La evaporación del cobre en la superficie del sustrato es clave para entender el mecanismo de arrastre del carbono y se considera la siguiente posibilidad: la solubilidad del carbono en el cobre es posible a temperaturas alrededor de los  $1000^\circ\text{C}$  como se puede ver en el diagrama de fases de la Figura 4-15, evidentemente las condiciones de presión son un factor a considerar para tener o no cobre líquido.

Las condiciones de baja presión en nuestro sistema permiten asegurar que el cobre se evapora

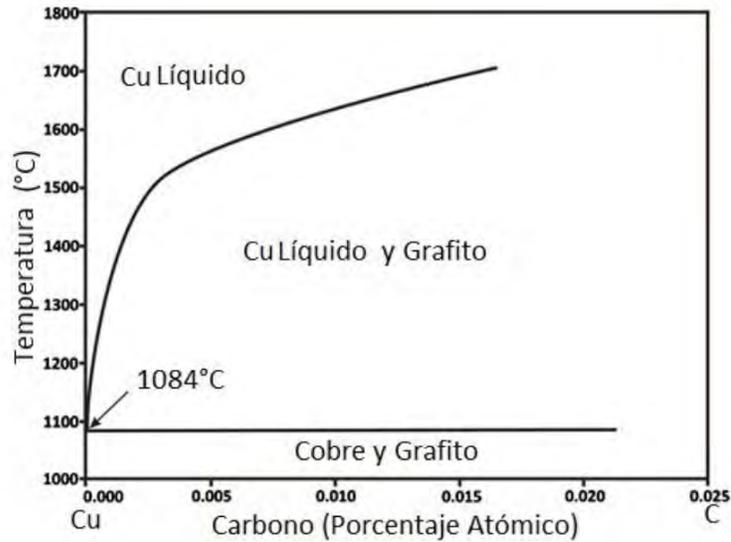


Figura 4-15: Imagen adaptada de [66]. Diagrama fase de cobre-carbono en donde no se presenta la presión como parámetro.

entre los 900°C y los 1000°C. Se propone que el multigrafeno se introduce a la matriz de cobre cuando éste alcanza la temperatura a la que se funde, en esta etapa es posible que la acción catalítica del cobre pueda romper la estructura carbonácea, sin embargo, el tiempo a la que permanece a dicha temperatura es suficiente para que se evapore suficiente cobre que a su vez arrastra a los átomos de carbono a una configuración estructural (que se considera más estable) en las paredes del reactor. Lo anterior implicaría que a menor tiempo de tratamiento térmico sería posible depositar una cantidad controlada de carbono en las partes frías, que a su vez podría depositarse en forma de monocapa (en cualquier substrato de conveniencia), y dejando que otra parte segregara a la superficie del cobre, tal vez como una estructura con menor número de capas o simplemente como grafeno. Nótese que, de ser verdad, dichos experimentos podrían mejorar la estructura del material, para obtener grafeno o para tener menos desorden. Los resultados anteriores son de bastante interés por lo siguiente: el grafito se sublima a los 4172°C lo que implica que los planos de grafeno se separan del cristal de grafito, lo anterior también implica que la desintegración de los planos o capas de grafeno debe producirse a temperaturas mayores a 4172°C y se esperaría que el grafeno presentara orden local a dicha temperatura. En resumen, la presencia del cobre facilitaría la desintegración del grafeno (multigrafeno) a una menor temperatura.

## Capítulo 5

# Conclusiones

Con el desarrollo de este trabajo se puede concluir lo siguiente:

1. Fue posible ensamblar un sistema de síntesis de multigrafeno por la técnica de CVD a condiciones normales de presión, donde se lograron obtener los parámetros que permitieron la obtención de multigrafeno con una calidad bastante aceptable. Se empleó cobre como catalizador y sustrato de depósito, siendo gas metano diluido en gas argón el precursor o la fuente de carbono.
2. Se determinó el número de capas del multigrafeno y se caracterizó el desorden por la técnica de microespectroscopia Raman; se comprobó el número de capas del material por la técnica de espectrofotometría UV-Vis. Se obtuvo que el material consta de entre tres y cuatro capas apiladas de grafeno; sin embargo, existen regiones relativamente pequeñas cuyo número de capas se ve disminuido hasta dos.
3. Los tratamientos térmicos post-síntesis al multigrafeno sobre sustratos de cobre no mejoran la calidad estructural del material. Se encontró que a temperaturas menores a los 800°C el material no se ve afectado, sin embargo, al aumentar dicha temperatura se logran observar cambios sustanciales en el espectro Raman de las muestras en el sentido de que aumenta el desorden. Se concluye que el sustrato metálico es factor determinante para observar el efecto pues en los mismos experimentos, donde se reemplazó el cobre por sustratos de cuarzo, no se

observaron cambios significativos. Como técnica complementaria se obtuvieron imágenes TEM de estructura y patrón de difracción; las primeras permiten corroborar los resultados arrojados por espectroscopia Raman y, adicionalmente, se obtiene que el material tiene una tendencia a formar material nanocristalino al aumentar la temperatura de 800°C a 900°C. El patrón de difracción revela que se pierde la estructura cristalina al aumentar la temperatura y se concluye que el material se encuentra como caso intermedio entre material cristalino, formado por cuatro capas de grafeno, y carbono amorfo. La explicación de la amorfización del material se atribuye a la evaporación parcial de la superficie del cobre donde se sostiene el multigrafeno.

4. En diferentes condiciones de alto vacío, se encontró que a temperaturas entre 900°C y 1000°C el cobre, debido a su evaporación parcial, funciona como transporte del multigrafeno en el sentido de que la presencia del carbono en el sustrato es nula después del tratamiento térmico. Se observó que, según las regiones de depósito, hay lugares donde se deposita material carbonáceo con mayor orden que en otros, en algunos se conserva la estructura de multigrafeno después de sufrir la transferencia, aunque también hubo depósito significativo de cobre en dichas regiones. Las implicaciones de transportar grafeno o multigrafeno sintetizado sobre cobre a cualquier otro sustrato de interés experimental son de relevancia pues garantizaría un método alternativo de transferencia.

5. Finalmente se concluye que los experimentos realizados con  $C_{60}$  para su posible integración con el multigrafeno o con las capas individuales fueron infructíferos, aunque no se descarta la posibilidad de que bajo otras condiciones esto pueda suceder. La película delgada de  $C_{60}$  no funcionó como fuente sólida de carbono para sintetizar multigrafeno, lo anterior debido a que la sublimación del material se da mucho antes de alcanzar la acción catalizadora del cobre, que se da a la temperatura de trabajo del sistema CVD, es decir, 1000°C. La membrana de multigrafeno como cubierta no es suficiente para mantener confinadas a las moléculas de  $C_{60}$  pues éstas, debido a su energía térmica, escapan por los bordes de la malla multigrafénica.

# Apéndice A

## A.1. Calibración de Horno GSL-1100X

La calibración de la temperatura del Horno MTI, GSL-1100X se hizo con un termopar SYSCON-RKC modelo C100FJA3-V\*NN ZK-852, cuyo rango de temperatura es [0°C, 1200°C]. La calibración se hizo al simular el proceso de síntesis con un flujo constante de H<sub>2</sub> donde el reactor se encuentra cerrado en un extremo (véase Figura 3-2). Se compararon las medidas de temperatura arrojadas en la interfaz del horno, T<sub>h</sub>, con las correspondientes medidas en el termopar, T<sub>t</sub>. Lo anterior cada 100°C en el intervalo [100°C, 1000°C], la información se presenta en la Tabla A-1. Se obtuvo una relación lineal entre T<sub>h</sub> y T<sub>t</sub> con una desviación del 1%. La calibración se hizo exclusivamente para el lugar donde, de manera sistemática, se realiza la descomposición térmica de vapores sobre sustratos de cobre. Es decir, se calibró la parte central del horno sin obtener una relación de temperatura contra posición axial dentro del mismo.

Es decir, la temperatura real en base a la calibración corresponde a T<sub>t</sub>. Para obtener una T<sub>t</sub> entre algunos de los valores anteriores se usa la ecuación (A-1) y se ingresa T<sub>h</sub> en la interfaz del horno. Todas las síntesis aquí presentadas se hicieron a una temperatura de 1000°C, por lo tanto, al extrapolar datos se obtuvo un valor de 1004°C para la interfaz del horno.

$$T_h = (T_t + 1.2222)/(0.9975) \tag{A-1}$$

no.	$T_h [^{\circ}\text{C}]$	$T_t [^{\circ}\text{C}]$
1	100	99.67
2	200	197.67
3	300	297.78
4	400	397.22
5	500	497.22
6	600	597.22
7	700	696.67
8	800	797.00
9	900	898.56
10	1000	995.00

Tabla A-1: Comparación de valores en la temperatura.

## A.2. Calibración de flujos de P-1 y H<sub>2</sub>

Se calibró el flujo, en ccm, de P-1 y de H<sub>2</sub> con la escala de referencia de los flujómetros en mm. El factor de conversión que se necesita para medir el flujo de diferentes gases es lineal y se puede determinar fácilmente por el cociente de la viscosidad absoluta de los gases:

$$Q_d = Q_c[\eta_c/\eta_d] \quad (\text{A-2})$$

Donde  $Q_{c(d)}$  es el flujo conocido(desconocido) de un gas arbitrario y  $\eta_c$  su viscosidad a temperatura y presión conocidas,  $\eta_d$  es la viscosidad<sup>1</sup> del gas al cual se le quiere medir el flujo. Los valores de las viscosidades empleadas (en micropoise<sup>2</sup>) se obtuvieron de la hoja de datos REFPROP 7 del NIST, con condiciones fijas de presión (1 atm) y temperatura (25°C).

Forma corta	Forma larga	Viscosidad [ $\mu\text{P}$ ]
Ar	Argon	225.593
CH <sub>4</sub>	Metano	111.852
H <sub>2</sub>	Hidrógeno	89.153

Tabla A-2: Viscosidad de los gases empleados.

Se emplearon las calibraciones, en mm-ccm, de la hoja de datos de Cole-Parmer para cinco gases: O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub> y He y la ecuación (A-2) para obtener la relación mm-ccm para el H<sub>2</sub>.

<sup>1</sup>Bajo las mismas condiciones de presión y temperatura del gas con escala conocida.

<sup>2</sup>1Poise=1P=g/(cm)(s).

Se registró el promedio de las cinco calibraciones. Para el caso de P-1 se calculó primero su viscosidad (a 1 atm y 25°C),  $\eta$ , con la fórmula de Wilke para mezcla de dos gases, con una incertidumbre del 2%.

$$\eta = \sum_{i=1}^n \frac{\chi_i \eta_i}{\sum_{j=1}^n \chi_j \phi_{ij}} \quad (\text{A-3})$$

Donde,

$n$   $\equiv$  número de especies químicas.

$\chi_{i,j}$   $\equiv$  fracciones molares de especie i,j.

$\eta_{i,j}$   $\equiv$  viscosidad de i,j a la temperatura y presión del sistema.

$M_{i,j}$   $\equiv$  peso molecular de i,j (g/mol).

$\phi_{ij}$   $\equiv$  número adimensional.

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j}\right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/4}\right]^2 \quad (\text{A-4})$$

Considerando que los pesos moleculares de CH<sub>4</sub> y Ar son 16.04 g/mol y 39.95 g/mol, respectivamente, se obtuvo la viscosidad para P-1:

$$\eta_{P-1} = 224.849 \mu\text{P}.$$

Con la viscosidad de P-1 calculada fue posible obtener su relación mm-ccm en el flujómetro de la misma manera que para el H<sub>2</sub>. La información se resume en la Tabla A-3. Evidentemente, no se calibró el flujo del tercer gas empleado, es decir N<sub>2</sub>, ya que dicha calibración se obtuvo de la hoja de datos de Cole-Parmer.

Posición[mm]	H <sub>2</sub> [ccm]	P-1[ccm]	N <sub>2</sub> [ccm]
2	5.05	2.00	2.54
4	5.45	2.16	2.78
6	5.87	2.33	3.03
8	6.30	2.50	3.28
10	6.75	2.68	3.55
12	7.22	2.86	3.81
14	7.71	3.06	4.09
16	8.21	3.26	4.36
18	8.74	3.46	4.65
20	9.27	3.68	4.93
22	9.83	3.90	5.23
24	10.39	4.12	5.53
26	10.99	4.36	5.83
28	11.59	4.60	6.14
30	12.21	4.84	6.45
32	12.85	5.09	6.77
34	13.50	5.35	7.10
36	14.18	5.62	7.44
38	14.88	5.90	7.78
40	15.59	6.18	8.14
42	16.33	6.47	8.50
44	17.08	6.77	8.87
46	17.87	7.08	9.26
48	18.67	7.40	9.65
50	19.50	7.73	10.06
52	20.35	8.07	10.49
54	21.24	8.42	10.93
56	22.14	8.78	11.38
58	23.08	9.15	11.85
60	24.05	9.53	12.34
62	25.04	9.93	12.84
64	26.07	10.34	13.37
66	27.13	10.76	13.91
68	28.22	11.19	14.47
70	29.35	11.64	15.06
72	30.51	12.10	15.66
74	31.72	12.58	16.29
76	32.96	13.07	16.94
78	34.24	13.58	17.61
80	35.55	14.10	18.30
82	36.91	14.64	19.02
84	38.30	15.18	19.76
86	39.74	15.76	20.52
88	41.21	16.34	21.31
90	42.73	16.94	22.11
92	44.28	17.56	22.94
94	45.88	18.19	23.78
96	47.51	18.84	24.65
98	49.19	19.50	25.53
100	50.90	20.18	26.43
102	52.64	20.87	27.34
104	54.42	21.58	28.27
106	56.24	22.30	29.21
108	58.08	23.03	30.16
110	59.97	23.78	31.13
112	61.87	24.53	32.09
114	63.81	25.30	33.07
116	65.77	26.08	34.05
118	67.75	26.86	35.03
120	69.75	27.66	36.02
122	71.76	28.45	37.00
124	73.79	29.26	37.98
126	75.83	30.07	38.96
128	77.88	30.88	39.94
130	79.94	31.70	40.92
132	82.01	32.52	41.90
134	84.07	33.33	42.87
136	86.14	34.15	43.85
138	88.20	34.97	44.83
140	90.26	35.79	45.81
142	92.31	36.60	46.81
144	94.37	37.42	47.82
146	96.42	38.23	48.84
148	98.47	39.04	49.90
150	100.50	39.85	50.98

Tabla A-3: Calibración de flujo.

### **A.3. Búsqueda de las condiciones óptimas de síntesis de multigrafeno por CVD**

Antes de obtener las condiciones de síntesis para la obtención de multigrafeno que se presentan en la Sección 3.1.2 se realizaron numerosos intentos con resultados no satisfactorios. En la mayoría de las pruebas realizadas se usó el siguiente procedimiento para sintetizar capas de grafeno sobre sustratos de Cu:

1. Se purgó el tubo de cuarzo durante 5 minutos con flujo de  $H_2$  de 100.50 ccm.
2. Se llevó la temperatura del horno desde ambiente a  $1000^\circ C$  en un tiempo de 20 minutos, aún con el flujo de  $H_2$ .
3. Al llegar a  $1000^\circ C$  se abrió la válvula de P-1 y se ajustó el flujo a 31.70 ccm.

Las condiciones experimentales óptimas se buscaron al variar parámetros entre el paso 2 y el paso 3. Los flujos en los gases se mantuvieron constantes y la relación entre flujo e indicador para cada gas se puede ver en el Apéndice A.2. Para la preparación de las muestras de grafeno se emplearon laminillas de Cu de  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  como sustratos, se usó Cu convencional (grosor aprox. a  $100 \mu m$ ) y Cu de alta pureza<sup>3</sup>.

#### **A.3.1. Primeras pruebas con depósito**

En las Figuras A-1 y A-2 se presentan los espectros Raman clasificados por grosor de sustrato. A continuación se especifican las características de síntesis e intensidad de radiación del láser (en porcentaje) para cada espectro (1-8).

- Síntesis a 20 minutos en P-1, 25 %. Espectros 1, 5 y 6.
- Recocido a 40 minutos en  $H_2$ , 25 %. Espectro 2.
- Recocido a 40 minutos en  $H_2$ , 100 %. Espectros 3 y 8.
- Recocido a 90 minutos en  $H_2$ , 100 %. Espectros 4 y 7.

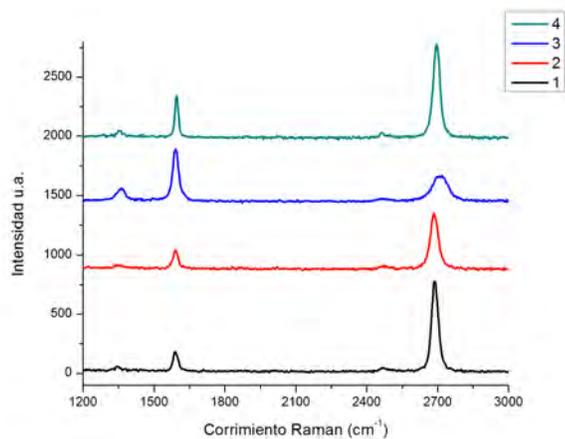


Figura A-1: Espectros Raman de muestras en Cu de 100  $\mu\text{m}$ .

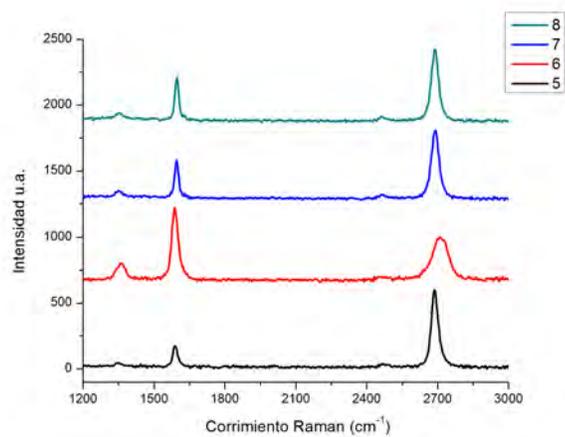


Figura A-2: Espectros Raman de muestras en Cu de 25  $\mu\text{m}$ .

La primera observación relevante es que al comparar los espectros al 25 % de intensidad (1,2,5,6) con los espectros al 100 % de intensidad del láser (3,4,7,8), se obtiene que estos últimos presentan mayor intensidad en los picos D y 2D, tal como se esperaba. Una segunda observación es que no hay una diferencia significativa entre el material obtenido con sustratos de cobre de 25  $\mu\text{m}$  y el obtenido con sustratos de 100  $\mu\text{m}$  de espesor, en el sentido de los espectros y las fotografías. Por ejemplo, véase la Figura A-3 en donde se comparan las fotografías de las muestras que corresponden a los espectros 1 y 5, con la misma resolución. Nótese que los espectros 1 y 5 (Fig. A-1 y Fig. A-2) son muy similares; las fotografías también presentan una

<sup>3</sup>Marca Alfa Aesar Puratronic: 25  $\mu\text{m}$  de grosor, 99.999 % (base metálica)  $\approx$  1.1g/25 $\times$ 200mm.

topografía muy parecida en donde las zonas grafénicas de capas/multicapas (rosa) parecen estar distribuidas de una manera inhomogénea. Lo ideal es que se tratara de una sólo capa o un sólo tipo de multicapa en toda la región sin discontinuidades espaciales.

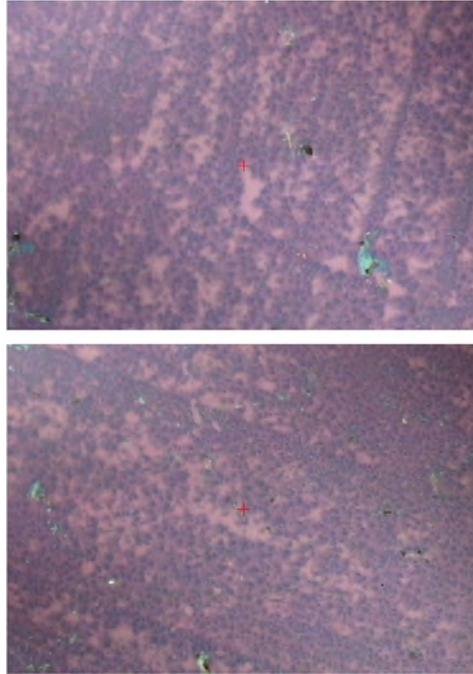


Figura A-3: Fotografías de la topografía de las muestras. Arriba: espectro 1 (Cu de 100  $\mu\text{m}$ ); abajo: espectro 5 (Cu de 25  $\mu\text{m}$ ).

En los espectros 1 y 5 (sin tiempo de recocido) se obtienen espectros Raman en donde el pico G es muy pequeño en comparación al 2D; lo anterior indica que hay mucho depósito de material ya que idealmente se tienen monocapas de grafeno cuando el pico G es una cuarta parte del pico 2D. Por lo tanto, pareciera ser que el tiempo de recocido en atmósfera de  $\text{H}_2$ , en la mayoría de los casos, reduce la cantidad de capas de grafeno sobre las muestras, véanse los espectros 2, 4, 7 y 8. Sin embargo, la comparación entre los diferentes tiempos de recocido (40 y 90 minutos) no es tan evidente.

Dado que nos interesa saber si la calidad estructural del material sintetizado es buena o no, es conveniente analizar el pico D de cada uno de los espectros. Lo anterior se puede comprobar de los espectros 5 y 6, que corresponden a diferentes áreas de una misma muestra, en donde además del cambio abrupto en el pico D también se observa la diferencia entre los picos G y 2D respectivos. Es decir, la muestra no es homogénea porque existen regiones de grafeno y regiones

sin grafeno. La intensidad del pico D es una medida representativa del desorden estructural de las muestras, y por lo tanto, una medida de su homogeneidad. Todas las muestras que aquí se reportan presentan discontinuidades parecidas a las de los espectros 5 y 6.

### A.3.2. Pruebas sin depósito

Se describen a continuación las pruebas en donde no se obtuvo material para analizar, es decir, las muestras en donde no hubo depósito de carbono en los sustratos de cobre. En las tres pruebas que se enlistan a continuación se siguió el procedimiento de síntesis de la sección 2.2.

- Flujo de H<sub>2</sub> (100.50 ccm) en tiempo de síntesis (20 minutos).
- Flujo de H<sub>2</sub> (79.94 ccm) en tiempo de síntesis (20 minutos).
- Flujo de H<sub>2</sub> (56.24 ccm) en tiempo de síntesis (20 minutos).

La posible causa por la que no hubo depósito de material en las pruebas anteriores es que el P-1 tiene una concentración muy baja de metano (1 %): la descomposición de carbono se da en el proceso de síntesis y si a esto le sumamos un flujo de H<sub>2</sub>, entonces la concentración de carbono es insuficiente para depositarse en el sustrato metálico. Otra posibilidad es que el exceso de H<sub>2</sub> se *lleve* el poco carbono que se deposita.

Se realizó una primera prueba en donde se reemplazó el flujo de H<sub>2</sub> por flujo de CO<sub>2</sub>, y tampoco se obtuvo depósito de material. Se hizo el cambio anterior debido a que investigaciones recientes [33] argumentan que la atmósfera de CO<sub>2</sub> mejora notablemente la calidad de las muestras sintetizadas, en el sentido de que los defectos y el desorden se ven disminuidos, en comparación a la habitual atmósfera de H<sub>2</sub>. Aquí se trató de seguir el procedimiento de síntesis de la referencia [33], en la mayoría de lo posible, a excepción de que las condiciones de presión empleadas son las descritas en la sección 2.1 y el precursor de carbono es P-1. Para evitar ambigüedad presentamos el primer procedimiento empleado con CO<sub>2</sub>:

- <sup>4</sup>Flujo de CO<sub>2</sub> (50 ccm) como precalentamiento (60 minutos), 1060°C. Flujo de P-1 (39 ccm) como síntesis (60 minutos), 1060°C.

---

<sup>4</sup> Siguiendo referencia [33].

La causa principal por la que no hubo depósito en el sustrato metálico, en la primera prueba con  $\text{CO}_2$ , es que evidentemente no se emplearon todas las condiciones que se describen en la literatura. Las condiciones empleadas no son apropiadas para usar atmósfera de  $\text{CO}_2$ . Aún más, en dicha prueba hubo contaminación de carbono en las paredes internas del tubo de cuarzo<sup>5</sup>.

### A.3.3. Otras pruebas con depósito

Se hicieron variaciones a la técnica de síntesis de la prueba con  $\text{CO}_2$ , tratando de erradicar las posibles causas por las que no se depositó material en el sustrato de cobre. Los cambios en la síntesis permitieron obtener material de buena calidad y homogeneidad. También se logró sintetizar material gráfénico en pruebas donde se hicieron pretratamientos de pulido mecánico para la mejora de la calidad de los sustratos.

En las pruebas de esta sección se utilizó Cu de 100  $\mu\text{m}$  de espesor porque es de importancia sintetizar grafeno de alta calidad a partir de sustratos económicos. Las pruebas fueron satisfactorias y se describen a continuación. Los espectros Raman (9-11) se presentan en la Figura A-4.

- Flujo de  $\text{H}_2$  (100.50 ccm) en tiempo de subida a  $1000^\circ\text{C}$  y en tiempo de enfriado. Flujo de P-1 (31.70 ccm) como síntesis (20 minutos),  $1000^\circ\text{C}$ . Cobre pulido mecánicamente. Espectro 9.
- Flujo de  $\text{H}_2$  (100.50 ccm) en tiempo de subida a  $1000^\circ\text{C}$  y en tiempo de enfriado. Flujo de P-1 (39.85 ccm) como síntesis (60 minutos),  $1000^\circ\text{C}$ . Cobre pulido mecánicamente. Espectro 10.
- Flujo de  $\text{CO}_2$  (50 ccm) en tiempo de subida a  $1000^\circ\text{C}$  y en tiempo de enfriado. Flujo de P-1 (31.70 ccm) como síntesis (20 minutos),  $1000^\circ\text{C}$ . Cobre sin pretratamiento mecánico. Espectro 11.

El primer resultado interesante es que el pretratamiento mecánico de los sustratos de cobre mejora la calidad de las muestras en el sentido de la disminución de la contaminación y

---

<sup>5</sup>Se depositó gran cantidad de carbono en el tubo de cuarzo pero no en el sustrato metálico.

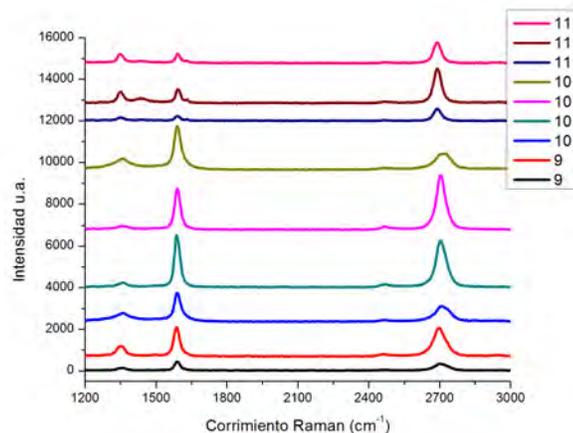


Figura A-4: Espectros Raman de las últimas muestras donde hubo depósito de material. Se muestran diferentes áreas de exploración para cada muestra, por lo tanto, a cada muestra corresponde más de un espectro Raman.

mejor respuesta mecánica, pero no necesariamente en la calidad y homogeneidad de las capas de grafeno. Las fotografías de las muestras con sustrato tratado mecánicamente mejoraron notablemente en comparación a las fotografías de las muestras con espectros en las Figuras A-1 y A-2. Otro resultado notable es que la nueva prueba realizada con  $\text{CO}_2$  (espectro 11) presenta mayoría de zonas con depósito de carbono que son delgadas; sin embargo, las fotografías muestran dichas zonas muy contaminadas. La posible explicación a lo anterior radica en que se hace un buen depósito de material, pero como en el proceso de enfriado se vuelve a usar atmósfera de  $\text{CO}_2$  y no evacuación por sistema de vacío, entonces se vuelve a contaminar la muestra con carbono. De lo anterior es factible descartar el uso de  $\text{CO}_2$  como flujo de enfriado en sistemas de CVD a presiones ambiente o cercanas a ella. Otro resultado interesante es que los espectros 1, 5 y 9 resultaron de material sintetizado bajo las mismas condiciones, la diferencia entre ellos radica en la calidad del sustrato empleado. Los espectros 9 tienen el pico G comparable al 2D, que en algunos casos puede sugerir hasta dos capas de grafeno. Los espectros 1 y 5 tienen sobredepósito de material. Es decir, no tenemos argumentos que nos permitan saber por qué se tiene ese cambio; lo que se cree es que las muestras siguen siendo inhomogéneas, así que la exploración de diferentes zonas de una sola muestra puede llevar a obtener espectros muy diferentes.

En resumen de lo anterior se puede decir que: el sistema ensamblado y empleado para la síntesis por CVD nos da la garantía de que, bajo ciertas condiciones, hay depósito de ca-

pas/multicapas de grafeno en los substratos de cobre. Sin embargo, del análisis de los espectros encontrados y particularmente del pico D, fue posible observar que la mayoría de las muestras de grafeno son inhomogéneas. Dado que los primeros resultados de la espectroscopia Raman no fueron del todo satisfactorios se hicieron otras pruebas donde se usó  $H_2$  en tiempo de síntesis (20 minutos), con flujos de 100.50 ccm, 79.94 ccm y 56.24 ccm. En ninguna de las pruebas anteriores se depositó material. La primera prueba con atmósfera de  $CO_2$  para la limpieza de los substratos metálicos resultó infructífera debido a que no se usaron las condiciones experimentales óptimas. Sin embargo, se logró depositar material en una segunda variante donde se usó  $CO_2$ , aunque resultó un material muy contaminado. Se repitieron las condiciones experimentales de la segunda variante en un tercer intento y no se depositó carbono en el substrato, esto es una posible consecuencia del tiempo de enfriado que se usa: tiempos de enfriado excesivamente grandes en atmósfera de  $CO_2$  pueden provocar que se arrastre hasta el mismo grafeno que se hubiera depositado en el metal. Se considera que el mejor método de síntesis (hasta ahora explorado en nuestro sistema) es el que se reporta en el manuscrito.

# Referencias

- [1 ] A. K. Geim y K. S. Novoselov. *The rise of graphene. Nature***6**, 183-191 (2007).
- [2 ] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan y A. C. Ferrari. *Graphene photonics and optoelectronics. Nature Photon.***4**, 611-622 (2010).
- [3 ] Andrea C. Ferrari y Denis M. Basko. *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. Nat. Nanotechnol.***8**, 235-246 (2013).
- [4 ] N. Levy, S. A. Burke, K. L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A. H. Castro Neto y M. F. Crommie. *Strain-Induced Pseudo-Magnetic Fields Greater Than 300 Tesla in Graphene Nanobubbles. Science***329**, 544 (2010).
- [5 ] Zheng Yan, Zhiwei Peng, Gilberto Casillas, Jian Lin, Changsheng Xiang, Haiqing Zhou, Yang Yang, Gedeng Ruan, Abdul-Rahman O. Raji, Errol L. G. Samuel, Robert H. Hauge, Miguel Jose Yacaman y James M. Tour. *Rebar Graphene. ACS Nano***8**, 5061-5068 (2014).
- [6 ] L. M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus y M.S. Dresselhaus. *Raman spectroscopy in graphene. Phys. Reports.***473**, 51-87 (2009).
- [7 ] Andrea C. Ferrari. *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. Solid State Commun.***143**, 4757 (2007).
- [8 ] Sumedh P. Surwade, Sergei N. Smirnov, Ivan V. Vlassiuk, Raymond R. Unocic, Gabriel M. Veith, Sheng Dai, y Shannon M. Mahurin. *Water desalination using nanoporous single-layer graphene. Nat. Nanotechnol.***10**, 459-464 (2015).
- [9 ] A. L. Marcos Viquez. Tesis de licenciatura: Propiedades Electrónicas de Grafeno Sujeto a Esfuerzos Mecánicos. F. de Ciencias, UNAM (2015).
- [10 ] P. Delhaés. *Graphite and Precursors: Polymorphism of Carbon, OPA World of Carbon***1** 1-25 (2001).
- [11 ] E. L. Wolf. *Graphene: A New Paradigm In Condensed Matter And Device Physics. Oxford*, (2014).

- [12 ] A. H. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov y A. K. Geim. *The electronic properties of graphene. Rev. Mod. Phys.***81**, 110-155 (2009).
- [13 ] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth y S. Roth. *The structure of suspended graphene sheets. Nature.***446**, 60-63 (2007).
- [14 ] B. Partoens y F. M. Peeters. *From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. Phys. Rev. B***74** 075404 (2006).
- [15 ] P. R. Wallace. *The Band Theory of Graphite. Phys. Rev.***71**, 623-634 (1947).
- [16 ] F. Molitor, J. Guttinger, C. Stampfer, S. Droscher, A. Jacobsen, T. Ihn y K. Ensslin. *Electronic properties of graphene nanostructures. J. Phys.: Condens. Matter***23**, 243201 (2011).
- [17 ] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics. John Wiley and Sons.* 8va. ed. 2005.
- [18 ] Tsuneya Ando. *The electronic properties of graphene and carbon nanotubes. NPG Asia Mater.***1**, 17-21 (2009).
- [19 ] C. Lee, X. Wei , J. W. Kysar y J. Hone. *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. Science.***321**, 385 (2008).
- [20 ] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva y A. A. Firsov. *Electric field effect in atomically thin carbon films. Science.***306**, 666-669 (2004).
- [21 ] K. S. Novoselov. *Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. Rev. Mod. Phys.***83**, 837-848 (2011).
- [22 ] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim. *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. Science.***320**, 1308 (2008).
- [23 ] C. N. R Rao y K. Sood. *Graphene: Synthesis, Properties, and Phenomena. Wiley-VCH,* (2013).

- [24 ] H. Shiomaya. *Cleavage of graphite to graphene. Journal of Material Science Letters.***20**, 499-500 (2001).
- [25 ] R.S. Sundaram. *Chemically derived graphene. Woodhead Publishing Series In Electronic and Optical Materials.***57** 50-80 (2014).
- [26 ] S. Bose, T. Kuila, N.H. Kim y J.H. Lee. *Graphene produced by electrochemical exfoliation. Woodhead Publishing Series In Electronic and Optical Materials.***57** 81-98 (2014).
- [27 ] C. N. R. Rao, K. S. Subrahmanyam, H. S. S. Ramakrishna Matte, B. Abdullhakeem, A. Govindaraj, Barun Das, Prashant Kumar, Anupama Ghosh, y Dattatray J. Late. *A study of the synthetic methods and properties of graphenes. Sci. Technol. Adv. Mater.***11**, 054502 (2010).
- [28 ] H. L. Guo, X. F. Wang, Q. Y. Qian, F. B. Wang y X. H. Xia. *A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets. ACS Nano.***9** 2653-2659 (2009).
- [29 ] H. Marsch y A. P. Warburton. *Catalysis of Graphitization. J. appl. Chem.***20**, 133-142 (1970).
- [30 ] O. Frank y M. Kalbac. *Chemical vapor deposition (CVD) growth of graphene films. Woodhead Publishing Series In Electronic and Optical Materials.***57**, 27-49 (2014).
- [31 ] D. S. Choi, K. S. Kim, H. Kim, Y. Kim, T. Y. Kim, S. Rhy, C. M. Yang, D. H. Yoon, y W. S. Yang. *Effect of Cooling Condition on Chemical Vapor Deposition Synthesis of Graphene on Copper Catalyst. ACS Appl. Mater. Interfaces .***6**, 19574-19578 (2014).
- [32 ] Gedeng Ruan, Zhengzong Sun, Zhiwei Peng y James M. Tour. *Growth of Graphene from Food, Insects, and Waste. ACS Nano***5**, 7601-7607 (2011).
- [33 ] Andrew James Strudwick, Nils Eike Weber, Matthias Georg Schwab, Michel Kettner, R. Thomas Weitz, Josef R. Wunsch, Klaus Mullen and Hermann Sachdev. *Chemical Vapor Deposition of High Quality Graphene Films from Carbon Dioxide Atmospheres. ACS Nano***9**, 31-42 (2015).
- [34 ] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, y R. E. Smalley. *C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. Nature.* **318**, 162-163 (1985).

- [35 ] Revista *Les fullerenes. Images de la Reserche*, Junio 1997.
- [36 ] Vasilios Georgakilas, Jason A. Perman, Jiri Tucek, y Radek Zboril. *Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures*. *Chem. Rev.* **115**, 4744-4822 (2015).
- [37 ] D. Mendoza, Gonzalo-Gonzalez, y R. Escudero. *Clusters of C<sub>60</sub> Molecules*. *Adv. Mater.* **11**, 31-33 (1999).
- [38 ] W. Kratschmer, Lowell D. Lamb, K. Fostiropoulos y Donald R. Huffman. *Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon*. *Nature*. **347**, 354-357 (1990).
- [39 ] Manual: ThermoSpectronic *Basic UV-Vis Theory, Concepts and Applications*. (2001).
- [40 ] Morrison y Boyd. *Química Orgánica*. 5ta. ed. Addison Wesley, México.
- [41 ] R. Eisberg y R. Resnick. *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*. John Wiley and Sons (1985).
- [42 ] M. Hulman. *Raman spectroscopy of graphene*. *Woodhead Publishing Series In Electronic and Optical Materials*. **57** 156-183 (2014).
- [43 ] InPhotonics Inc. *Technical Note 11: An Introduction to Raman for the Infrared Spectroscopist*. (2012).
- [44 ] J. J. Laserna. *Modern Techniques in Raman spectroscopy*. John Wiley and Sons. EU, 1996.
- [45 ] D. Yoon y H. Cheong. *Raman Spectroscopy for Characterization of Graphene*. *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, 191-214 (2012).
- [46 ] C. Bautista-Flores, R. Y. Sato-Berrú y D. Mendoza. Observación de capas de grafeno mediante contraste óptico y dispersión Raman. *Mundo Nano*. **6**, 11 (2013).
- [47 ] C. Bautista-Flores, R. Y. Sato-Berrú y D. Mendoza. *Charge transfer in the fullerene C<sub>60</sub>-few layer graphene system and the existence of negative photoconductivity*. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 191116 (2014).

- [48 ] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth,<sup>2</sup> y A. K. Geim. *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. *PRL*.**97**, 18741 (2006).
- [49 ] The An Nguyen, Jae-Ung Lee, Duhee Yoon y Hyeonsik Cheong. *Excitation Energy Dependent Raman Signatures of ABA- and ABC-stacked Few-layer Graphene*. *Scientific Reports*. **4**, 04630 (2014).
- [50 ] A. K. Sood y Biswanath Chakraborty. *Understanding Graphene via Raman Scattering. Graphene: Synthesis, Properties and Phenomena*. Primera edición, Wiley-VCH, (2013).
- [51 ] Keith E. Whitener Jr. y Paul E. Sheehanb. *Graphene synthesis. Diamond and Related Materials*.**46**, 25-34 (2014).
- [52 ] J. L. Lábár. *Introduction to electron microscopes: electron optics, interactions and signals. Research Institute for Technical Physics and Materials Science*. 29-43 (2002).
- [53 ] J. M. Cowley, editado por John J. Hren, Joseph I. Goldstein, y David C. Joy. *Introduction to Analytical Electron Microscopy*. Springer (1979).
- [54 ] J. C. Meyer. *Transmission electron microscopy (TEM) of graphene. Woodhead Publishing Series In Electronic and Optical Materials*.**57**, 101-123 (2014).
- [55 ] R. Farías Carrillo. Tesis de licenciatura: Hierro Comercial como Substrato y Catalizador en la Síntesis de Nanotubos de Carbono. F. de Ingeniería, UNAM (2010).
- [56 ] Pavel Procházka, Jindrich Mach, Dominik Bischoff, Zuzana Lisková, Petr Dvorák, Marek Vanatka, Pauline Simonet, Anastasia Varlet, Dusan Hemzal, Martin Petrevec, Lukás Kalina, Miroslav Bartosík, Klaus Ensslin, Peter Varga, Jan Cechal y Tomas Sikola. *Ultrasmooth metallic foils for growth of high quality graphene by chemical vapor deposition. IOP Nanotechnol.***25**, 185601 (2014).
- [57 ] C. B. Flores. Tesis de maestría: Producción de Monocapas y Multicapas de Grafeno, Determinación del Número de Capas por Técnicas Ópticas. Posgrado en Ciencias Físicas IIM, UNAM (2011).

- [58 ] Yufeng Hao et al. *The Role of Surface Oxygen in the Growth of Large Single-Crystal Graphene on Copper. Science.***342**, 720-723 (2013).
- [59 ] Sukang Bae et al. *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. Nat. Nanotechnol.* **5**, 574-578 (2010).
- [60 ] D. Mendoza, C. B. Flores y R. Y. Sato-Berrú. *Graphene-like carbon synthesized from popcorn flakes. IOP J. Phys.***582**, 012032 (2015).
- [61 ] E. H. Martins Ferreira, Marcus V. O. Moutinho, F. Stavale, M. M. Lucchese, Rodrigo B. Capaz, C. A. Achete y A. Jorio. *Evolution of the Raman spectra from single, few, and many-layer graphene with increasing disorder. Phys. Rev. B***82** 125429 (2010).
- [62 ] Hoja de datos SLOAN. *Density and Vapor Pressure of Common Elements. Instrumentation for the control and measurement of vacuum deposited thin films.* Santa Barbara, California 93103.
- [63 ] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago y M. A. Pimenta. *General equation for the determination of the crystallite size  $L$  of nanographite by Raman spectroscopy. Appl.Phys. Lett.***88** 163106 (2006).
- [64 ] D. Mendoza. *Electrical Conductivity of Collapsed Multilayer Graphene Tubes. World Journal of Nano Science and Engineering.***2** 53-57 (2012).
- [65 ] D. Mendoza. *Porous carbon grown by chemical vapor deposition on copper substrates. Journal of Materials Science and Chemical Engineering.***3** 16-20 (2015).
- [66 ] S. Amini, J. Garay, G. Liu, A. A. Balandin y R. Abbaschian. *Growth of large-area graphene films from metal-carbon melts. Appl.Phys. Lett.***108** 094321 (2010).