



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“Estudio del efecto de la temperatura en las propiedades ópticas y  
acústicas en multicapas de grafeno”**

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. EN C. JOSÉ LUIS BENÍTEZ BENÍTEZ

TUTOR PRINCIPAL:

DR. DOROTEO MENDOZA LÓPEZ  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR

DRA. ROSALBA CASTAÑEDA GUZMÁN  
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

DR. JUAN A. HERNÁNDEZ CORDERO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

México, D. F. Febrero 2016



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.

## Resumen

El grafeno es una de las varias alotropías del carbono, siendo un material de grosor atómico con un arreglo cristalino hexagonal. Este novedoso material se ha estudiado intensamente desde su descubrimiento en el año 2004 por la comunidad científica, por sus propiedades físicas únicas, que marca el inicio de la obtención de nuevos materiales de baja dimensionalidad con una estructura tipo laminar, mejor conocidos como materiales tipo Van der Waals. Las interesantes propiedades electrónicas, ópticas y térmicas del grafeno fueron las que atrajeron nuestra atención.

En este proyecto de tesis fue posible trabajar con 4 y 5 capas de grafeno, sintetizadas mediante el método de CVD (Chemical Vapor Deposition, por sus siglas en inglés). Para conocer el número de capas de grafeno obtenidos en las síntesis, se emplearon las técnicas espectroscópicas de UV-Vis y Raman. Para caracterizar el tipo de portador de carga mayoritario de las Multicapas de Grafeno (MG) sintetizadas, se utilizó el transistor de efecto de campo (TEC), en la que se encontró que los portadores de carga mayoritarios en las muestras obtenidas son huecos. Además, se pudo calcular tanto la movilidad electrónica como el nivel de Fermi, resultando los valores de  $428 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  y  $246 \text{ meV}$  respectivamente.

Se estudiaron diferentes efectos en las multicapas de grafeno, como lo es el efecto termoacústico, fotoacústico y la modulación de la transmitancia óptica de las multicapas de grafeno por temperatura. Mediante el efecto termoacústico se pudo observar, que las MG pueden emitir sonido hasta los 100 KHz. Adicionalmente, empleando la técnica fotoacústica fue posible observar la emisión de sonido en el rango de MHz.

La modulación de la transmitancia óptica de las MG, se logró mediante el control de la temperatura; las variaciones en la temperatura fue posible generarlas utilizando un voltaje de polarización oscilante, produciendo calentamiento por efecto Joule y mediante un láser continuo de alta intensidad, cuya intensidad era modulada a través de un *chopper*. Para estos experimentos se emplearon fuentes de iluminación en el visible (633 nm y 785 nm), en el infrarrojo (985 nm y 1550 nm) y luz blanca.

La temperatura es uno de los parámetros más importante del estudio que se realizó en este trabajo, debido a que en la mayoría de los experimentos como la generación de sonido así como las variaciones en la transmitancia óptica, se generaban por los efectos de la temperatura en las MG. En base a los resultados obtenidos, proponemos que las MG son adecuadas para fabricar dispositivos para generar sonido mediante el efecto termoacústico. También, ofrecen una modalidad para transmitir información por medios ópticos, mediante la variación de la transmitancia óptica de las mismas por medios térmicos.

## Abstract

This thesis project describes work with 4 and 5-layer graphene synthesized by CVD (Chemical Vapor Deposition). Raman and UV-Vis spectroscopic were used to quantify the number of graphene layers obtained in the synthesis. A field effect transistor (FET) structure was used to determine the majority carrier type of graphene multilayers (GM); the results showed that the majority carriers were holes. In addition, we calculated the electron mobility and the Fermi level position and the values were  $428 \text{ cm}^2/\text{V s}$  and 246 meV, respectively.

Thermoacoustic, photoacoustic effects and temperature modulation of the optical transmittance of the multilayer graphene were studied. With the thermoacoustic effect it was possible to observe that the MG could emit sound at 100 KHz. Additionally, using the photoacoustic technique we observed sound emission in the MHz range. For the temperature modulation of the optical transmittance study, variations in the temperature of the MG were produced by using an oscillating bias voltage, producing Joule heating, or by using a chopped continuous high intensity laser. For these experiments visible (633 nm and 785 nm), infrared (985 nm and 1550 nm) and white light sources were used for sensing the change in transmittance.

We conclude that temperature is one of the most important parameters of the study of MG, since in most of the experiments, sound generation and optical transmittance, the effects were produced by changes in the temperature of GM. Based on these results, and we propose that MG layers are suitable for the manufacture of thermal-optical or thermal-acoustic devices.

# CONTENIDO

Introducción.....	8
Capítulo 1.....	9
1.1. Alotropías del carbono.....	9
Capítulo 2.....	14
2.1. Grafeno.....	14
2.2. Propiedades electrónicas del grafeno.....	14
2.3. Propiedades electrónicas de multicapas de grafeno.....	18
2.4. Propiedades ópticas del grafeno.....	20
2.5. Métodos de síntesis del grafeno.....	22
2.6. Métodos de Caracterización.....	24
2.6.1. Espectroscopia Raman.....	24
2.6.2. Espectroscopia UV-Vis.....	29
2.6.3. Estudio de portadores de carga.....	31
2.7. El efecto Termoacústico.....	34
2.8. Fotoacústica.....	36
2.9. Modulación óptica.....	38
2.9.1. Dispositivos moduladores.....	38
2.9.2. Moduladores a base de grafeno.....	39
Capitulo 3.....	41
3.1. Desarrollo Experimental.....	41
3.1.2. Preparación de las multicapas de grafeno.....	41
3.1.3. Caracterización de las MG.....	42
3.1.4. Transporte de Carga.....	44
3.1.5. Efecto Termoacústico en el grafeno.....	45
3.1.6. Efecto fotoacústico.....	47
3.2. Modulación de la transmitancia óptica mediante multicapas de grafeno.....	49
3.2.1. Modulación mediante un voltaje de polarización.....	49
3.2.2. Modulación mediante un calefactor.....	55
3.2.3 Modulación de la transmitancia óptica de las multicapas de grafeno en infrarrojo.....	56
3.2.4. Modulación mediante un láser continuo asistido por un <i>chopper</i> .....	59
Discusión de Resultados.....	63
Conclusiones.....	70
Apéndice A.....	71

Síntesis de las multicapas de grafeno mediante el método de CVD.....	71
Apéndice B.....	76
Deducción de la ecuación para la estructura de bandas de energía del grafeno.....	76
Bibliografía.....	80
Trabajos que se derivaron de la investigación presentada en el manuscrito.....	85

## Agradecimientos

En primer lugar agradezco a mi familia por el apoyo que siempre me han brindado en todos los aspectos, a mis padres y mis hermanos porque siempre me alentaron a seguir adelante.

A mi novia Abril, que ha tenido la paciencia de apoyarme para leer el manuscrito y darme sus buenas observaciones.

Tengo que agradecer en particular al Dr. Doroteo Mendoza López, que ha sido para mí un excelente tutor, además de ser un buen amigo. Cabe mencionar que con él he estado desde la tesis de licenciatura, maestría y finalmente el doctorado, han sido varios años fructíferos que he estado bajo su tutoría y de la cual trate de aprender todo lo que me fue posible.

Al Dr. Francisco Morales Leal porque en muchas ocasiones me orientó en técnicas de medición, así como mi tema de investigación.

Al Dr. Juan A. Hernández Cordero y Dra. Rosaba Castañeda Guzmán, que fueron parte de mi comité tutor del doctorado, e igualmente tuve la oportunidad de trabajar en sus laboratorios. También al Dr. Stephen Muhl que tuve la oportunidad de tener una colaboración con él.

Al M.I. Antonio Pérez López y al Dr. Santiago Jesús Pérez Ruiz del CCADET por la ayuda brindada para hacer las mediciones termoacústicas en la cámara anecóica en las instalaciones del CCADET- UNAM.

A Hermilo Zarco García le agradezco por las múltiples ocasiones que me ayudo con asesorías y a hacer algunos circuitos electrónicos.

A Caín González Sánchez por los soportes técnicos que me brindo.

A Alberto López Vivas igualmente por la gran ayuda en soporte técnico que me brindo.

A Miguel A. Canseco Martínez por su gran ayuda en las mediciones de UV-Vis e infrarrojo.

A mis compañeros de grupo Claudia, Ricardo, Kevin por su amistad mostrada.

A los compañeros y amigos de laboratorio, Ernesto, Lizethe, Juan Carlos, Jonathan, Julio, ....

A mi amigo Sigifredo López y a su familia, por brindarme su amistad y apoyarme en muchos aspectos.

Al Conacyt por el apoyo económico que me brindo durante toda la estancia de estudio.

El Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM que me brindo sus instalaciones para desarrollar el trabajo de investigación que me fue asignado.

Al Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales, por formar parte de su matrícula. A la señora Isabel a M. Luisa, Ester y Diana por sus múltiples ayudas y su dedicación.

En el transcurso de mi formación conocí a muchas personas que me ayudaron de muchas maneras, pero solamente mencione a algunas, eso no quiere decir que no esté agradecido con los demás, son tantas entre doctores, trabajadores del IIM, compañeros de grupo y estudio, compañeros de donde vivía, que enlistarlos me haría una gran lista, pero a todos ellos les doy muchas gracias por brindarme su amistad y su tiempo, a todos ellos GRACIAS.



## INTRODUCCIÓN

A finales del siglo pasado la búsqueda de la miniaturización de sistemas electrónicos condujo a una revolución en la investigación de nuevos materiales, en particular, los materiales basados en carbono en los que se destacan los fullerenos y los nanotubos de carbono, debido a sus excepcionales propiedades físicas. Otro material basado en carbono es el grafeno, que fue obtenido por primera vez en el año 2004 por A. Geim y K. Novoselov, utilizando un método verdaderamente simple y a la vez ingenioso, utilizando cinta adhesiva en la cual deshojaban hojas de grafito de alta calidad. La obtención del grafeno por Geim y Novoselov les valió el premio nobel del año 2010, precisamente por las propiedades físicas que presenta este material, que lo ha llevado a ser objeto de estudio intensivo, en los relativamente pocos años desde que se descubrió. Las propiedades electrónicas, ópticas, térmicas entre otras, atrajo nuestro interés por el que nos involucramos a estudiar una combinación de las antes mencionadas.

El manuscrito está dividido en capítulos, en el primero se menciona de manera breve y concisa los sistemas a base de carbono más importantes, como lo es el grafito, el diamante, los nanotubos de carbono.

En el segundo capítulo se describen propiedades físicas generales del grafeno y métodos de síntesis.

Posteriormente siguen la discusión de los resultados y finalmente se tiene las conclusiones obtenidas del trabajo de investigación. Se anexan dos apéndices y al final se enlistan las publicaciones que se derivaron del presente trabajo.

# CAPÍTULO 1

## 1.1. ALOTROPÍAS DEL CARBONO

El carbono es uno de los elementos químicos más abundantes en la tierra, además es uno de los más ampliamente utilizados, debido a su gran versatilidad para formar compuestos, una cualidad muy importante en él es la capacidad de enlazarse consigo mismo como ningún otro elemento lo puede hacer. Es posible encontrar al carbono en estado sólido en la naturaleza, como diamante o grafito. A pesar que estos materiales están constituidos enteramente por átomos de carbono, poseen propiedades físicas muy diferentes, en la tabla 1.1 se mencionan algunas de estas propiedades.

Propiedad física	Símbolo (unidades)	Diamante	Grafito
Estructura cristalina		Cúbica	Hexagonal
Módulo de bulto	$B (N/m^2)$	$4.4 \times 10^{11}$	$(2.3 - 15.3) \times 10^9$
Conductividad térmica	$k(W/mK)$	$15 \times 10^3$ a 80K	8.7 - 114
Movilidad electrónica (electrones)	$\mu (cm^2/sV)$	$2 \times 10^3$	$20 \times 10^3$ a 100 K
Brecha electrónica	eV	5.46 - 5.6	0

Tabla 1.1 Comparación de algunas propiedades físicas para el diamante y el grafito [1]

La razón por la cual el diamante y grafito presentan durezas tan diferentes, se debe a la forma en que los átomos de carbono se enlazan. El diamante presenta enlace covalente con hibridación  $sp^3$ , por lo tanto presenta estructura molecular tetraédrica, por otro lado el grafito está constituido por láminas las cuales están formadas por átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ ; que les permite enlazarse entre sí en el mismo plano, formando una estructura hexagonal; ahora bien, estas láminas están unidas entre sí por enlaces Van der Waals, como se sabe este enlace es débil por lo que permite las láminas se deslicen unas con otras cuando se le aplica una fuerza al grafito, en la figura 1.1 se presentan las estructuras cristalinas del diamante y el grafito.

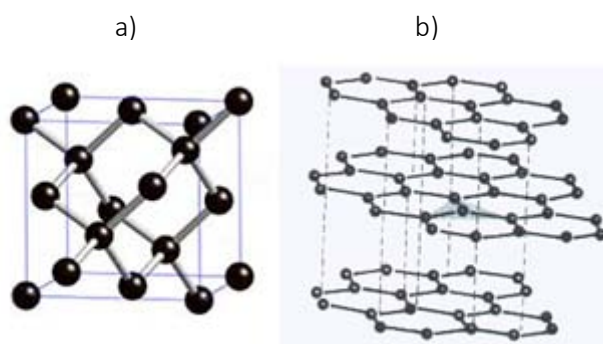


Figura 1.1 a) Estructura del diamante y b) estructura cristalina del grafito.

Las propiedades ópticas igualmente difieren en gran medida, para empezar el diamante posee una brecha energética muy grande (5.5 eV), es por ello que el diamante es aislante y transparente en el visible, mientras que el grafito no posee una brecha energética, de este modo el grafito es opaco en la región del visible. En la figura 1.2 se puede ver el diagrama de bandas tanto para el diamante como para el grafito.

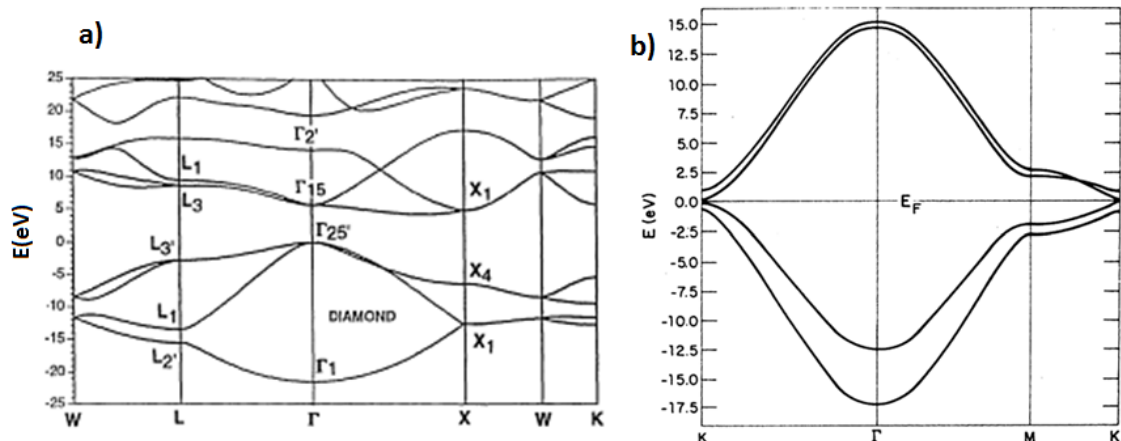


Figura 1.2. Estructuras de bandas del a) Diamante [1] y b) grafito[2].

Además de las alotropías del carbono descrita muy brevemente anteriormente, existen otras, pero estas solamente son posibles obtenerlas mediante su síntesis en laboratorio. Estas nuevas estructuras del carbono son: fulerenos, nanotubos de carbono y el grafeno.

## Los fulerenos

Los fulerenos, son una familia de estructuras de átomos de carbono que se unen formando enrejados cerrados que solamente contienen hexágonos y pentágonos. Esta estructura fue descubierta por primera vez en 1985, por Kroto y Smalley, en el tiempo en el que ellos realizaban experimentos para comprender los mecanismos que llevan al carbono a enlazarse entre sí para formar cadenas largas en el espacio interestelar [3]. El método utilizado por Kroto y Smalley para sintetizar  $C_{60}$  fue la vaporización de grafito utilizando un láser y mediante un flujo Helio el material vaporizado era arrastrado. Posteriormente, Krätschmer et al. lograron producir  $C_{60}$  mediante el uso de un método de arco eléctrico cuyos electrodos eran de grafito en una atmosfera de Helio [4]. En el proceso de síntesis de  $C_{60}$  también se obtienen hollín y otros sistemas de carbono, por lo que el material obtenido se debe limpiar disolviendo en hexano y posteriormente haciendo un proceso de purificación [4]. Se ha encontrado que existe una gran variedad de fulerenos, los más conocidos y estudiados son  $C_{60}$  y  $C_{70}$  (ver figura 1.3), debido a que son los más abundantes entre los productos de una síntesis. Los fulerenos ( $C_n$ ) contiene típicamente 12 pentágonos y un número variable de hexágonos, obedeciendo el teorema de Euler [5].

$$\text{Número de hexágonos} = \frac{(\text{Número de átomo de carbono}) - 20}{2}$$

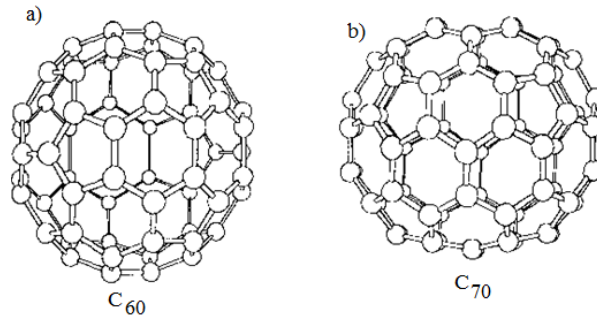


Figura 1.3. Estructuras cristalinas de los fulerenos a) C<sub>60</sub>, lo constituyen 20 hexágonos y 12 pentágonos; b) C<sub>70</sub>, formado por 25 hexágonos y 12 pentágonos [5].

De la regla de Euler se puede observar que el número mínimo de átomos de carbono es 20, sin embargo, se considera energéticamente desfavorable por dos pentágonos al ser adyacentes entre sí, ya que esto daría lugar a una mayor curvatura local y una alta reactividad de esta estructura, lo que han dado lugar a dudas sobre su existencia y estabilidad [5]. Pero Prinzbach et al. reportaron en el año 2000 que si es posible sintetizar al fulereno C<sub>20</sub> [6].

Se ha observado que las moléculas de fulereno, en particular, C<sub>60</sub> y C<sub>70</sub> pueden cristalizar adoptando una estructura cristalina cúbica centrada en las caras [7], pero el C<sub>70</sub> también puede cristalizar en un estructura hexagonal compacta [8]. Para formar los cristales, las moléculas de fulereno se unen las unas a la otras principalmente por interacciones de Van der Waals, por tal motivo en este sentido los cristales de fulereno pueden ser clasificados como cristales moleculares [9]. Las moléculas de fulereno también puede llegar a polimerizar en una estructura tipo fluorita, al ser sometidas a altas presiones del orden de 8 Gpa a 1500 °C [10], particularmente, el C<sub>60</sub> es posible polimerizarlo mediante el uso de luz UV de alta intensidad en ausencia de oxígeno [11, 12].

La estructura de bandas de los cristales moleculares de C<sub>60</sub>, muestra que poseen propiedades semiconductoras, como se muestra en la figura 1.4, en la que se reporta para cálculos numéricos una brecha energética directa de  $E_g = 1.5$  eV [13], este valor es próximo al que se reporta para estudios de absorción en películas delgadas de  $E_g = 1.66$  eV y  $E_g = 1.75$  eV para C<sub>70</sub> y C<sub>60</sub> respectivamente [14, 15].

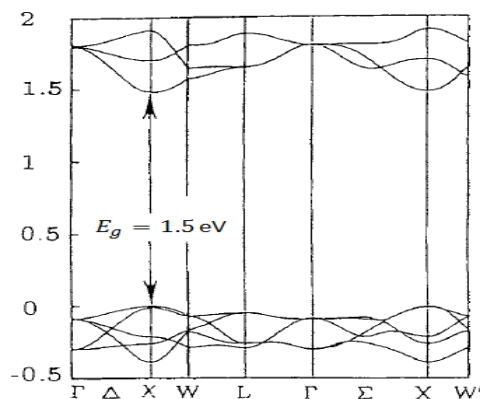


Figura 1.4. Estructura de bandas para un cristal cúbico centrado en las caras formado por moléculas de C<sub>60</sub> [13].

Una de las propiedades físicas características de los fulerenos es que cuando se encuentran en un estado fotoexcitado, son excelentes aceptores de electrones, esta importante propiedad permite que estos materiales se puedan utilizar ampliamente en combinación con otros materiales donadores de electrones [16]. También se conoce que pueden presentar fluorescencia[17], fotoluminiscencia[18] y fotoconductividad [19-21], bajo ciertas condiciones. Estas propiedades mencionadas de los fulerenos, les confiere gran atractivo para una amplia gama de aplicaciones en diferentes áreas.

## Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono, teóricamente se pueden describir como una hoja de grafeno (se describirá en las secciones siguientes) que se enrolla hasta formar un cilindro hueco, como se muestra en la figura 1.5. Este novedoso material fue descubierto por primera vez en 1991, por S. Iijima [22], el método utilizado por Iijima para sintetizar los nanotubos de carbono es similar al implementado por Krätschmer et al. para sintetizar fulerenos. Los métodos de síntesis para fabricar nanotubos en la actualidad son varios, por mencionar algunos se encuentra el método de CVD, ablación láser, etc [23].

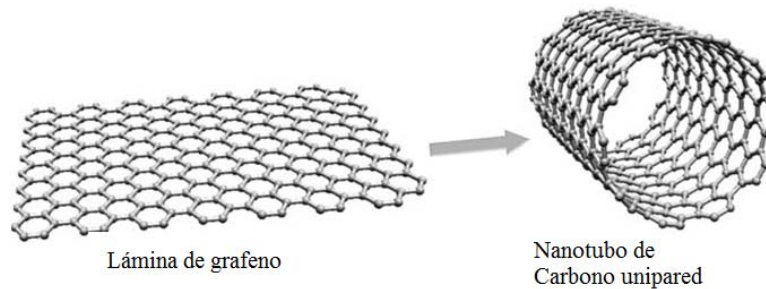


Figura 1.5. Enrollado de hoja de grafeno para formar el nanotubo unipared.

La estructura de los nanotubos de carbono se puede describir a partir de una hoja de grafeno, y mediante la ayuda de dos vectores base de la red cristalina  $\vec{a}_1 = \left(\frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right)$  y  $\vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a\right)$  en donde  $a$  es la distancia entre átomos de carbono C-C.

La forma en la que se obtienen los tipos de nanotubos, es mediante la ayuda del vector quiral  $\vec{C}_h$ , este vector se define como la combinación lineal de los dos vectores  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  de la red hexagonal de la figura 1.6a, en la que define muy bien a un par de átomos (n,m) en la red hexagonal [24].

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = (n, m) \text{ donde } (n, m) \text{ son enteros, } 0 \leq |m| \leq n$$

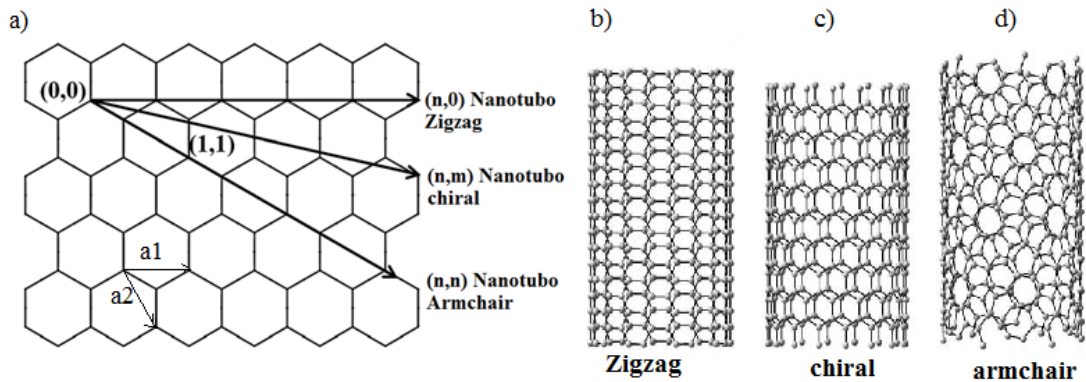


Figura 1.6. a) Nanotubo unipared desenrollado en las que se describen la forma de enrollado mediante el vector quiral [24] y nanotubos de carbono b) Zigzag, c) Quiral y d) armchair .

Como se puede observar en la figura 1.6a, la red hexagonal se puede enrollar de una infinidad de maneras, pero solamente se pueden obtener tres tipos de familias de nanotubos de carbono, estas familias son los nanotubos de carbono quiral, zig-zag, armchair. Los nanotubos quiral se pueden enrollar en la configuración de los índices  $(n,m)$ ; los zig-zag en la configuración  $(n,0)$  y los armchair se enrollan obedeciendo  $(n,n)$ .

La estructura electrónica de los nanotubos de carbono es posible obtenerla del estudio de la red hexagonal, aplicando condiciones de frontera periódicas en la dirección circunferencial, definidas por el vector quiral. Del estudio de las propiedades electrónicas, se encuentran que los nanotubos pueden tener propiedades metálicas, semimetálicos o semiconductoras dependiendo del tamaño de su diámetro y quiralidad [24, 25], en la figura 1.7 se pueden observar la estructura de bandas para algunos casos de los índices  $(n,m)$  .

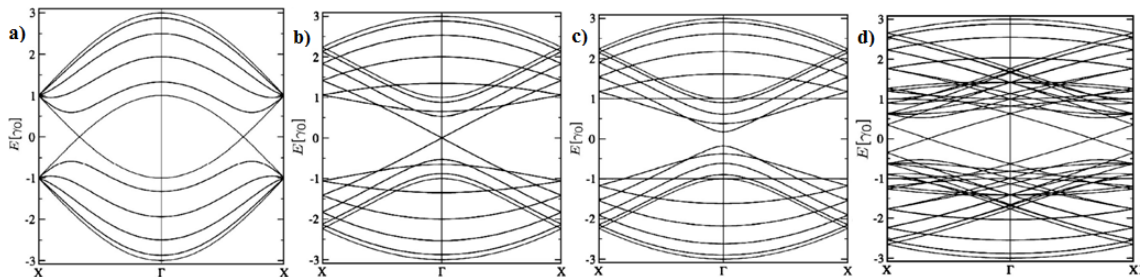


Figura 1.7. Estructura electrónica de nanotubos de carbono, a) armchair (5,5), b) zig-zag (9,0), c) zig-zag (10,0) y d) quiral (8,2) [25].

Las propiedades de transporte se ven afectadas por los tamaños de los nanotubos, esto se puede ver cuando el diámetro del tubo es menor que el camino libre medio de los portadores de carga, se empieza a observar lo que se conoce como transporte balístico unidimensional, y en caso que el diámetro del nanotubo es mayor que el camino libre medio, el flujo de corriente podría describirse como transporte difusivo bidimensional [26]. Además, las propiedades de transporte de los nanotubos poseen igualmente extraordinarias propiedades mecánicas, en las que se han reportado que la resistencia a la tracción específica muy altas, donde los módulos de Young reportados son de 100 GP [27].

## CAPÍTULO 2

### 2.1. GRAFENO

El grafeno es una monocapa de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , unidos mediante enlaces covalentes, que de igual manera que en las láminas del grafito, el grafeno posee anillos hexagonales con orbitales  $\pi$  en la dirección  $z$ , que forman un arreglo cristalino hexagonal como se observa en la figura 2.1 (la estructura cristalina del grafeno no se considera del todo una red de Bravais por que se puede construir de la superposición de dos subredes triangulares interconectadas). Este novedoso material ya se había intentado fabricar mediante un método de exfoliación química, que consiste en intercalar átomos o moléculas entre planos del grafito [2]. Igualmente, ya se habían hecho estudios teóricos de las propiedades electrónicas desde mediados del siglo pasado [28-30]. Sin embargo, fue hasta el año 2004 que se obtuvo por primera vez, por A. Geim y K. Novoselov [31], ellos lograron obtener el grafeno por una técnica muy simple, la exfoliación mecánica a partir de hojuelas de grafito. El gran interés en la comunidad científica en el grafeno, se debe a que es un material de una monocapa de átomos, además, sus propiedades electrónicas y mecánicas son únicas y muy diferentes a las de los semiconductores estándar. Por ejemplo, los portadores de carga en los semiconductores tienen una masa efectiva distinta de cero y su comportamiento puede ser bien descrito por la ecuación de Schrödinger. En el caso de grafeno, la interacción con la red tipo panal de abejas da lugar a nuevas cuasi-partículas que se pueden describir por la ecuación de Dirac a bajas energías, estas partículas se comportan como si fuesen partículas sin masa [32]. Aunque la ecuación de Dirac describe el comportamiento de las partículas en el grafeno, como se verá más adelante igualmente la ecuación de Schrödinger describe muy bien las partículas en el grafeno.

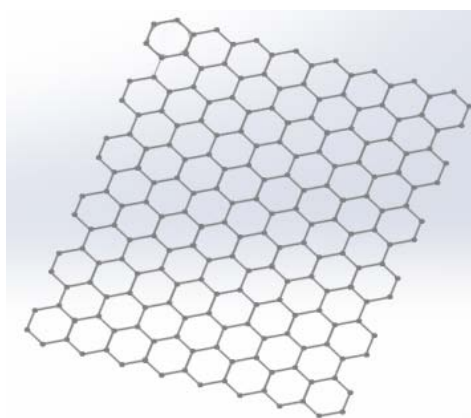


Figura 2.1. Estructura panal de abejas del grafeno

### 2.2. PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL GRAFENO

De las diferentes hibridaciones del carbono, la  $sp^2$  en particular, es la que genera la estructura del grafeno. Esta hibridación se obtiene al combinar los orbitales  $2s$  con  $2p_x$  y  $2p_z$  para generar tres orbitales  $\sigma$ , los orbitales  $\pi$  son orbitales que están perpendiculares a los orbitales  $\sigma$  [33], es en el orbital  $\pi$  donde se encuentra el electrón débilmente ligado y puede saltar de un orbital a otro, siendo el responsable de las propiedades electrónicas a bajas energías de este sistema. La estructura del grafeno se puede describir a partir de dos vectores base, definidos en (1) cuya celda unitaria contiene dos átomos (definidos como A y B) en la figura 2.2a).

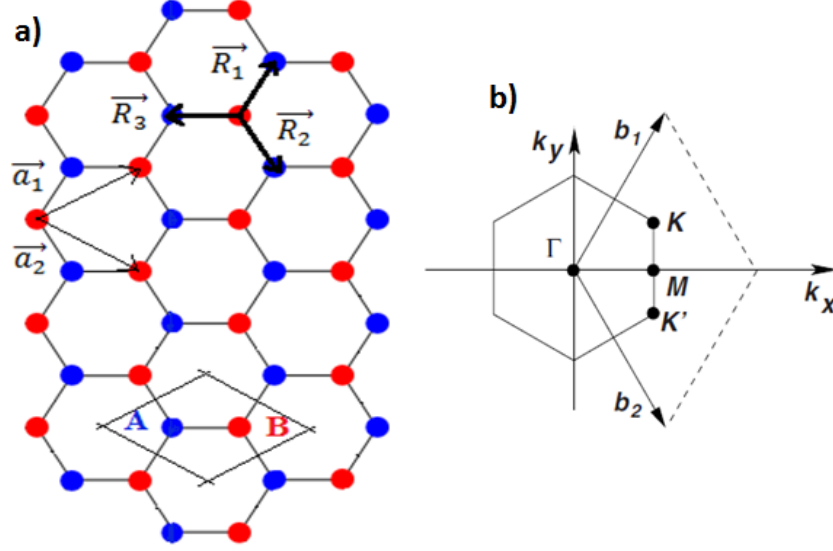


Figura 2.2. a) Estructura del grafeno, en ella se define su celda unidad en la que se encuentran dos átomos y b) primera zona de Brillouin [34].

$$\vec{a}_1 = a_0 \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{i} + \frac{a_0}{2} \hat{j} \quad \text{y} \quad \vec{a}_2 = a_0 \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{i} - \frac{a_0}{2} \hat{j} \quad (1)$$

De (1) se puede encontrar los vectores recíprocos mediante la regla  $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$  [35]

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0} \hat{i} + \frac{2\pi}{a_0} \hat{j} \quad \text{y} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0} \hat{i} - \frac{2\pi}{a_0} \hat{j} \quad (2)$$

Donde  $a_0 = 1.43 \text{ \AA}$ , la celda unitaria contiene dos átomos, los que se marcan en el diagrama de la figura 2.2a, como A y B. Para calcular las propiedades electrónicas del sistema, se puede usar el método de amarre fuerte a primeros vecinos [36], para ellos se consideran las funciones de Bloch correspondientes a las dos subredes del grafeno.

$$|\psi_A(\vec{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} |A(\vec{r} - \vec{R}_i)\rangle \quad (3)$$

$$|\psi_B(\vec{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} |B(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle \quad (4)$$

Donde N denota el número de átomos dentro de la celda que se quiera considerar,  $k$  el vector de onda,  $|A(\vec{r} - \vec{R}_i)\rangle$  y  $|B(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle$  representa los orbitales  $p_z$  de los átomos de carbono en A y B respectivamente. La función de onda del sistema, se construye a partir de la combinación lineal de las dos funciones de Bloch.

$$|\psi(\vec{r})\rangle = \lambda_1 |\psi_A(\vec{r})\rangle + \lambda_2 |\psi_B(\vec{r})\rangle \quad (5)$$

Para encontrar la función de dispersión hay que resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo  $H|\psi\rangle = \epsilon|\psi\rangle$ .

$$\lambda_1 H|\psi_A\rangle + \lambda_2 H|\psi_B\rangle = \epsilon\lambda_1 |\psi_A\rangle + \epsilon\lambda_2 |\psi_B\rangle \quad (6)$$

Y multiplicar a (5) por  $\langle\psi_A|$  y  $\langle\psi_B|$  respectivamente, antes de hacer estos cálculos hay que hacer las siguientes consideraciones:  $\langle\psi_A|H|\psi_B\rangle = H_{AB} = H_{BA}^*$  dado que se tiene que el hamiltoniano es una matriz hermitiana, igualmente  $\langle\psi_A|H|\psi_A\rangle = H_{AA} = H_{BB} = \alpha$ . Otras



consideraciones son que  $\langle \psi_A | \psi_A \rangle = \langle \psi_B | \psi_B \rangle = 1$  y  $\langle \psi_A | \psi_B \rangle = s\chi_{AB} = s\chi_{BA}^*$  en donde  $s$  se conoce como el traslape de orbitales. El término  $\chi_{ij}$  proviene de las funciones de Bloch, cuando se consideran los vectores de los átomos primeros vecinos y está definido como  $\chi_{ij} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_3}$  (Ver apéndice B).

$$\lambda_1 H_{AA} + \lambda_2 H_{AB} = \epsilon \lambda_1 + s\chi_1 \epsilon \lambda_2 \quad (7)$$

$$\lambda_1 H_{BA} + \lambda_2 H_{BB} = s\chi_2 \epsilon \lambda_1 + \epsilon \lambda_2 \quad (8)$$

En las ecuaciones (7) y (8) las integrales de salto  $\beta$  están introducidas en los términos  $H_{AB} = H_{BA}^*$ , al hacer el producto de los brakets de las funciones  $|A\rangle$  y  $|B\rangle$  de la siguiente manera:

$$H_{AB} = \langle A(\vec{r} - \vec{R}_i) | H | B(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle \chi_{AB} = \beta \chi_{AB} \quad (9)$$

Rescribiendo y acomodando las ecuaciones (8) y (7) se tiene que

$$\lambda_1(\alpha - \epsilon) + \lambda_2 \chi_{AB}(\beta - s\epsilon) = 0 \quad (10)$$

$$\lambda_1 \chi_{BA}^*(\beta - \epsilon s) + \lambda_2(\alpha - \epsilon) = 0 \quad (11)$$

La función de dispersión es posible encontrarla al resolver el siguiente determinante

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \chi_{AB}(\beta - s\epsilon) \\ \chi_{BA}^*(\beta - \epsilon s) & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

En la que se obtiene

$$(\alpha - \epsilon)^2 - \chi_{AB} \chi_{BA}^*(\beta - \epsilon s)^2 = 0$$

$$\epsilon = \frac{\alpha \pm \beta \sqrt{\chi_{AB} \chi_{BA}^*}}{1 + s \sqrt{\chi_{AB} \chi_{BA}^*}} \quad (12)$$

Para encontrar los valores de las  $\chi_{AB}$  y  $\chi_{BA}^*$  se evalúan los vectores de los primeros vecinos (teniendo en cuenta que  $a = \sqrt{3}a_0$ ), quedan definidos por

$$\vec{R}_1 = \frac{a}{2\sqrt{3}}\hat{i} + \frac{a}{2}\hat{j} \quad \vec{R}_2 = \frac{a}{2\sqrt{3}}\hat{i} - \frac{a}{2}\hat{j} \quad \vec{R}_3 = -\frac{a}{\sqrt{3}}\hat{i} \quad (13)$$

Resultando la siguiente expresión

$$\chi_{AB} \chi_{BA}^* = 1 + 4\text{Cos}^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4\text{Cos}\left(\frac{a\sqrt{3}k_x}{2}\right)\text{Cos}\left(\frac{ak_y}{2}\right) \quad (14)$$

Entonces la ecuación (12) se puede reescribir como

$$\epsilon = \frac{\alpha \pm \beta \sqrt{\chi_{AB} \chi_{BA}^*}}{1 + s \sqrt{\chi_{AB} \chi_{BA}^*}} = \frac{\alpha \pm \beta \sqrt{1 + 4\text{Cos}^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4\text{Cos}\left(\frac{a\sqrt{3}k_x}{2}\right)\text{Cos}\left(\frac{ak_y}{2}\right)}}{1 + s \sqrt{1 + 4\text{Cos}^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4\text{Cos}\left(\frac{a\sqrt{3}k_x}{2}\right)\text{Cos}\left(\frac{ak_y}{2}\right)}} \quad (15)$$

Para hacer una aproximación de la ecuación (15), se puede suponer que no hay traslape entre orbitales moleculares, es decir,  $s = 0$  y tomando a la energía de sitio  $\alpha = 0$ , teniendo en cuenta que  $\alpha$  corresponde a un simple cambio a cero energía, nos queda.

$$\epsilon(k_x, k_y) = \pm \beta \sqrt{1 + 4\cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4\cos\left(\frac{a\sqrt{3}k_x}{2}\right)\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right)} \quad (16)$$

Graficando la ecuación (16) se obtiene la estructura de bandas para el grafeno, figura 2.3a, en esta figura se nota claramente que la banda de conducción y de valencia se unen en ciertos puntos. Estos puntos se denominan puntos de Dirac, donde las posiciones en el espacio de momentos están dados por  $K = 2\pi\left(\frac{1}{3a}, \frac{1}{3\sqrt{3}a}\right)$  y  $K' = 2\pi\left(\frac{1}{3a}, -\frac{1}{3\sqrt{3}a}\right)$ , además, el nivel de Fermi pasa justamente por estos puntos[34], es por ello que el grafeno es un semimetal.

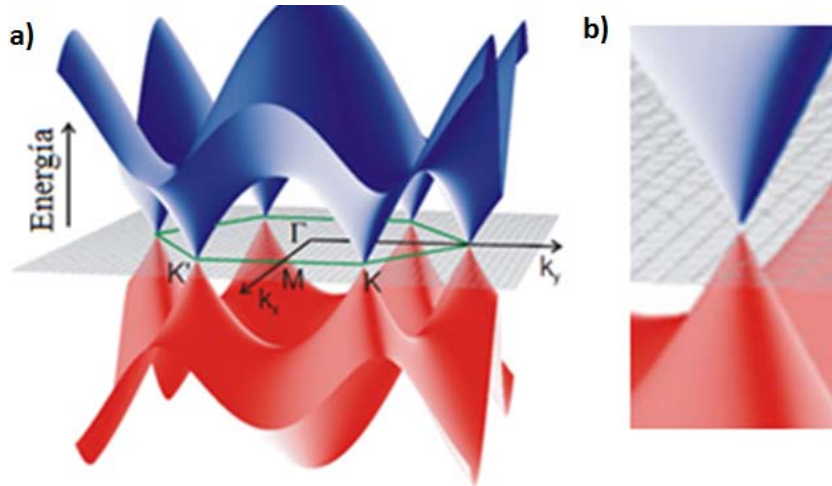


Figura 2.3. Esquema de la estructura de bandas del grafeno en los que se pueden apreciar los puntos de Dirac K y K'; b) ampliación del punto K [37].

Haciendo una ampliación en las vecindades de los puntos K, para energías pequeñas, la función de dispersión adopta la forma de conos (conocidos como conos de Dirac), ver figura 2.3b, tanto para la banda de conducción como para la banda de valencia. La forma que se tiene de la estructuras de bandas en esos puntos, es la parte exótica por así llamarlo del grafeno. En primer lugar, si se hace una expansión de la función de dispersión alrededor de los puntos de Dirac, resulta que la energía  $\epsilon(\vec{k}) \approx \pm v_F \hbar |\vec{k}| = \pm v_F |\vec{p}|$ , donde  $\hbar$  es la constante de Planck reducida,  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$  es el momento y  $v_F$  es la velocidad de Fermi. El resultado de la aproximación de la energía, matemáticamente es idéntica a la ecuación (19), que corresponde a la energía para una partícula relativista cuando la masa es cero[38].

$$E = \sqrt{(mc)^2 + (c|\vec{p}|)^2} \quad (18)$$

Si  $m = 0$  entonces

$$E = \pm c|p| \quad (19)$$

Es por ello que a los electrones que se mueven en el grafeno, se dice que se mueven como si fueran partículas relativistas de masa cero, pero en realidad la velocidad con que se mueven es la velocidad de Fermi  $v_F \approx \frac{c}{300} = 10^6 \text{ m/s}$  y cuya masa efectiva  $m^* = \hbar \frac{k_F}{v_F}$  [34]. Otras de las consecuencias de la linealidad de la estructura de bandas en los puntos de Dirac, es que su densidad de estados electrónica  $D(\epsilon)$  no es una constante, por ejemplo, si comparamos al grafeno con un semiconductor en 2D cuya función de dispersión se puede escribir como

$\epsilon_k = \epsilon_C + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ , se puede observar que la energía tiene forma parabólica y se obtiene que su densidad de estados  $D_{2D}(\epsilon) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2}$  y la densidad de estados es cero en la región de la brecha energética [39], como se observa en la tabla 2.1. Anteriormente, se obtuvo que para el semiconductor en 2D, la densidad de estados es constante, mientras para el grafeno no lo es, debido que tiene la siguiente forma.

$$D(\epsilon) = \frac{2|\epsilon|}{\pi \hbar^2 v_F^2} \quad (20)$$

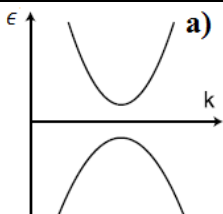
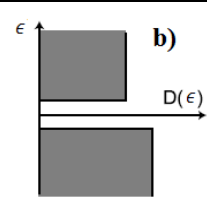
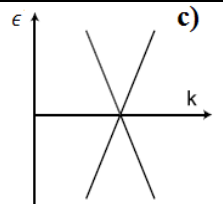
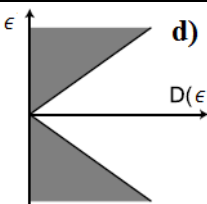
	Estructura de Bandas	Densidad de estados
Semiconductor estándar en 2D.		
Grafeno		

Tabla 2.1. Comparación entre un semiconductor estándar en 2D para un gas de electrones libre y el grafeno para la estructura de bandas (a) y (c); y su densidad de estados electrónicos (b) y (d).

Como se muestra en la tabla 2.1 en las figuras c) y d), la estructura de bandas así como la densidad de estados para el grafeno se hacen cero en los puntos de Dirac, es por esta razón que en muchas ocasiones en la literatura se le llama al grafeno que es un semiconductor de brecha energética cero, siendo esta definición inapropiada, debido a que el grafeno puede tener un comportamiento metálico [40].

### 2.3. PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE MULTICAPAS DE GRAFENO

Cuando se estudia las propiedades físicas de dos capas de grafeno se encuentra que la función de dispersión en los puntos K, para bajas energías, no son lineales como en el grafeno intrínseco, en este caso la estructura adopta una forma cuadrática como se observa en la figura 2.4 [41].

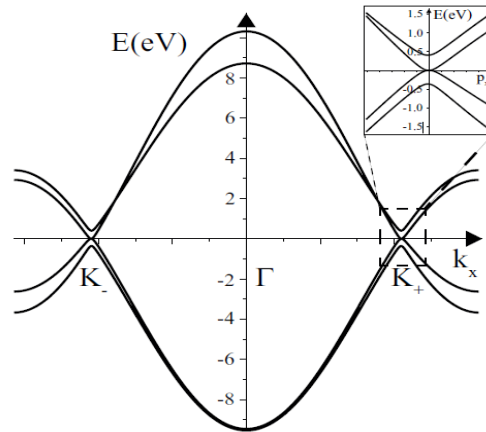


Figura 2.4. Estructura de bandas para una bicapa de grafeno a lo largo de eje  $k_x$  del espacio recíproco, así como una ampliación de punto K [41].

Para conocer la estructura de bandas de más de dos capas, hay dos posibles estructuras, las estructuras ABA o mejor conocidas como hexagonal o Bernal y ABC o romboédrica, la manera de apilamiento de estas dos estructuras se pueden ver en la figura 2.5 [42].

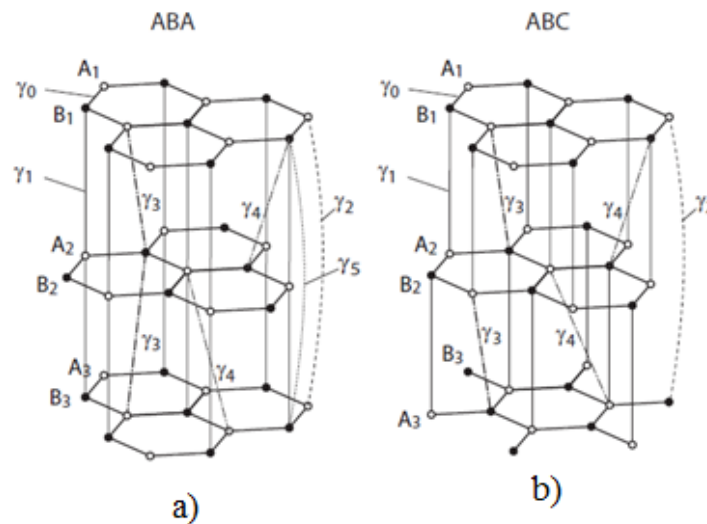


Figura 2.5. Las estructuras (a) y (b) muestran, respectivamente, un apilamiento tipo ABA (Bernal) y ABC (romboédrico), apilando tres capas de grafeno con el conjunto completo de parámetros de amarre fuerte [42].

Si se considera un sistema como en grafito en 3D, el hamiltoniano que describe la estructura ABA, es posible generarlo de sistemas para grafeno y sistemas con bicapas, [43]. Para ser preciso, cuando se tenga un número par de capas de grafeno se tendrán  $N$  sub-bandas de bicapas de grafeno y cuando se tienen  $(2N+1)$  capas de grafeno se tendrán  $N$  sub-bandas de bicapas de grafeno y una de grafeno. En la figura 2.6, se puede observar cómo se componen las estructuras hasta para 5 capas de grafeno.

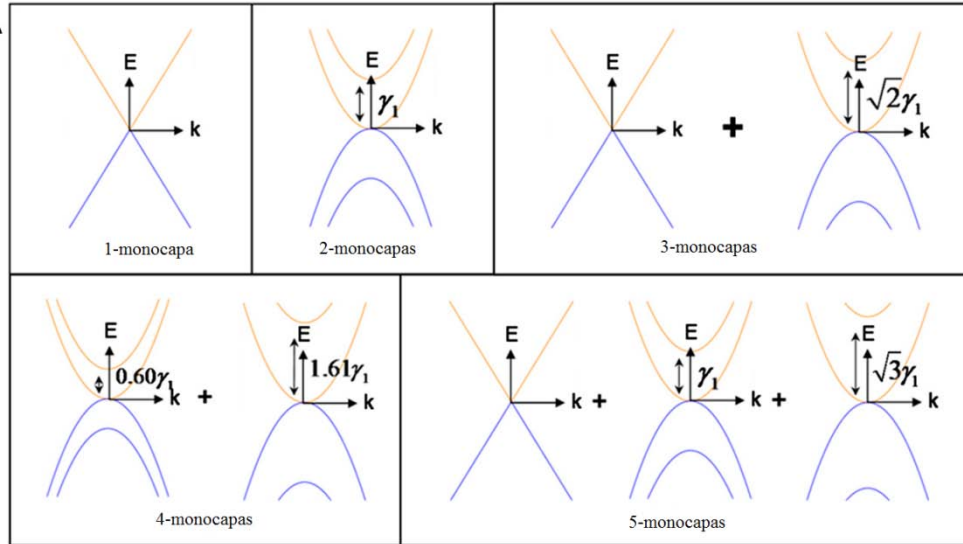


Figura 2.6. Representación de la estructura de bandas para bajas energías para N=1,2,3,4,5 [44].

Las sub-bandas se caracterizan por la relación

$$\gamma_{N,n} = 2\gamma_1 \cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right) \quad (21)$$

Donde N es el número de capas de grafeno y n el índice de la sub-banda. Las masas efectivas correspondientes para las componentes de la ecuación (21) esta expresada por  $m_{N,n}^* = \frac{\gamma_{N,n}}{2v_F^2}$ .

La ecuación 21 representa los puntos críticos en las multicapas de grafeno [44]

## 2.4. PROPIEDADES ÓPTICAS DEL GRAFENO

La interacción de la luz con la materia en física de la materia condensada es de gran interés, debida que permite estudiar una gran cantidad de fenómenos. En nuestro caso, el grafeno, ha mostrado que posee propiedades ópticas excepcionales, por ejemplo, se conoce que absorbe el 2.3% de la luz [45], también se ha observado que cuando se va incrementando el número de capas, la absorción total de las multicapas de grafeno es proporcional a la absorción de la monocapa, es decir,  $A = 2.3N\%$  donde N es el número de capas de grafeno [46], esta sencilla regla permite identificar el número de capas de grafeno con la que se está trabajando. Por otro lado, también se ha visto que es posible modificar estas propiedades ópticas al cambiar el nivel de Fermi, al aplicar voltajes de compuerta en la configuración de transistores de efecto de campo, mediante dopaje o calentamiento [47-49].

Para describir las propiedades ópticas del grafeno se pueden hacer a partir de la conductancia óptica  $\sigma$ , que se compone por una contribución interbanda y una intrabanda y está representada de la siguiente manera:

$$\sigma = \sigma_{intra} + \sigma_{inter} \quad (22)$$

En la que se tiene

$$\sigma_{intra} = \frac{e^2}{4\hbar} \frac{\text{sinh}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{\text{Cosh}\left(\frac{\epsilon_F}{k_B T}\right) + \text{Cosh}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \quad (23)$$

$$\sigma_{inter} = \frac{e^2}{4\hbar} \frac{16k_B T \Gamma}{\pi((\hbar\omega)^2 + 4\Gamma^2)} \ln \left( 2 \cos \left( \frac{\epsilon_F}{2k_B T} \right) \right) \quad (24)$$

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $\hbar\omega$  la energía de fotón incidente,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $\Gamma = \tau^{-1}$  el tiempo de dispersión y  $T$  la temperatura. En general la conductividad óptica se calcula usando la formula de Kubo [50, 51]. El término  $\frac{e^2}{4\hbar}$  también se le conoce como conductividad mínima y tiene un valor de  $\sigma_0 = 6.085 \times 10^{-5} S$ , este término está asociado a la conductividad en los puntos de Dirac a temperatura cero [52], al normalizar  $\sigma_0$  con la impedancia del espacio libre  $Z_0$  se tiene

$$Z_0 \sigma_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \frac{e^2}{4\hbar} = \frac{1}{c \epsilon_0} \frac{e^2}{4\hbar} = \pi \alpha \quad (25)$$

Donde  $\alpha$  es la constante de estructura fina de la materia, siendo este resultado muy importante porque es una constante física fundamental que es independiente del sistema, además, el valor  $\pi\alpha$  ya ha sido reportado por R.R. Nair et. al. y está asociado a la absorción de una monocapa de grafeno [45].

La importancia de cada contribución a la conductividad óptica, depende en gran manera del intervalo espectral de interés; por ejemplo, se sabe que en la región de infrarrojo la respuesta óptica está dominada por la contribución intrabanda, ya que se debe a procesos de cargas libres y es por ello que se puede describir muy bien por el modelo de Drude [53]. Mientras tanto, la contribución interbanda describe la región del visible a infrarrojo cercano. En la figura 2.7, se puede apreciar la conductividad óptica para diferentes  $T$  y  $\Gamma = \tau^{-1}$  utilizando las expresiones de (23) y (24), así como resultados experimentales.

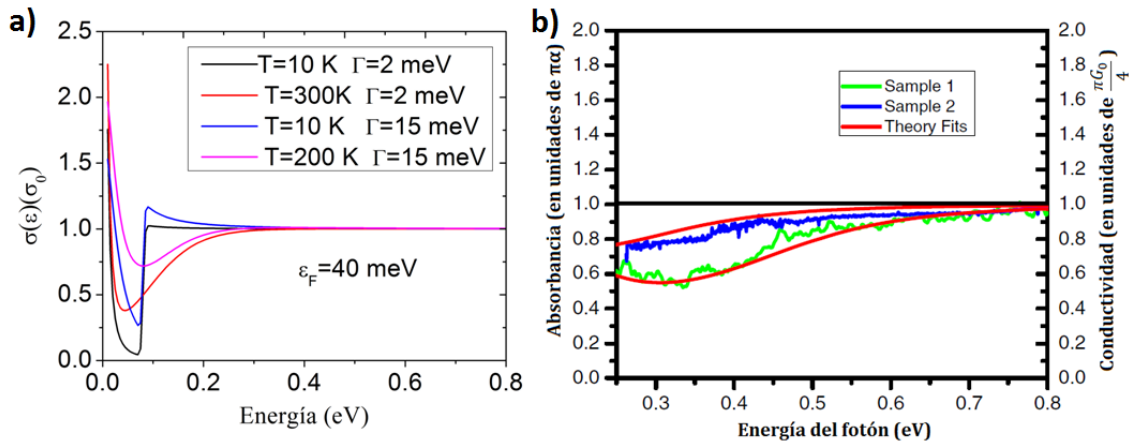


Figura 2.7. a) Conductividad óptica del grafeno para diferentes valores de  $T$  y  $\Gamma$ ; b) conductividad óptica experimental [54].

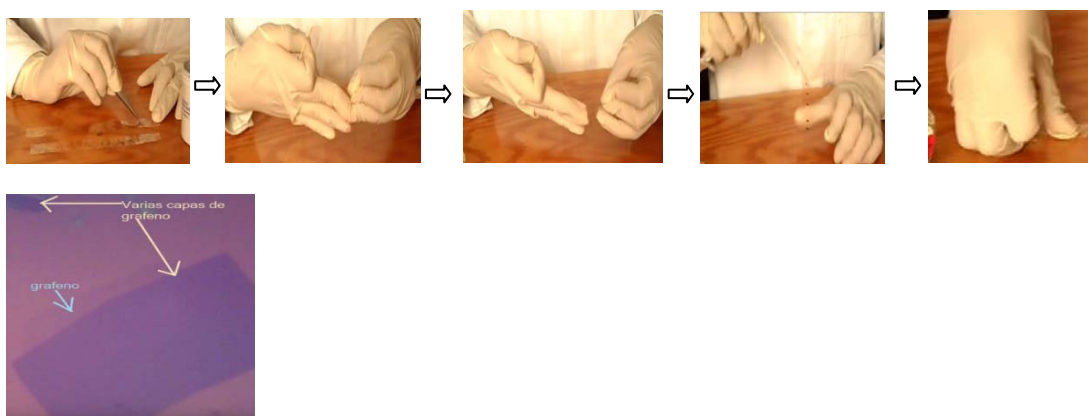
Como se puede observar en la figura 2.7a, el comportamiento de la conductividad óptica tiende a ser constante en un amplio rango de frecuencias, estos resultados han sido corroborados experimentalmente, como se observa en la figura 2.7b.

## 2.5. MÉTODOS DE SÍNTESIS DEL GRAFENO

En la actualidad existen varios métodos para obtener grafeno, dentro de los más conocidos se encuentran el método de exfoliación mecánica, el método de deposición de vapores químicos (CVD, Chemical Vapor Deposition), exfoliación de grafito en una solución, método electroquímico, entre otros[55-58].

### El método de exfoliación mecánica.

Este método consiste en exfoliar el grafito (de preferencia altamente direccionado), mediante la ayuda de una cinta adhesiva. El método radica en recortar un trozo de cinta adhesiva a la que se coloca una porción de hojas de grafito, posteriormente, se pega la cinta sobre sí misma, con la intención de adherirse a la otra cara de la(s) hojuela(s) y se aprieta, el proceso de despegar y pegar se repite hasta abarcar toda la cinta. Para analizar las muestras obtenidas, la cinta adhesiva con las hojuelas se pega en un sustrato de silicio con óxido de silicio, y se presiona para que se adhieran a la superficie de óxido de silicio. Finalmente, con la ayuda de un microscopio óptico se buscan las hojuelas que quedaron adheridas a la superficie del óxido de silicio.



Este proceso se puede ver a detalle en el siguiente video <https://www.youtube.com/watch?v=h9KvTgidDzg>

Cuando se busca las muestras que se quedaron adheridas al sustrato, lo que se observa son diferentes colores o tonalidades que dependen del espesor de las muestras [59]. Cuando se tiene una muestra de grafeno, la tonalidad del color de la muestra se observa de tonalidad violeta.

Esta técnica tiene la ventaja que se pueden obtener muestras de excelente calidad, su gran desventaja radica en su escalabilidad y el tamaño de las muestras obtenidas, que son de unas cuantas micras cuadradas.

### Método de deposición de vapores químicos

El método de deposición de vapores químicos o CVD (por sus siglas en inglés), consiste en la deposición de precursores en fase gaseosa, que son absorbidos por la superficie de un sustrato con el objetivo de producir una fase condensada de un material específico [60], este método ya era conocido desde la década de los sesenta del siglo pasado, en la industria de

catálisis heterogénea [61]. Hoy en día, este método es muy utilizado para fabricar grafeno, debido a que se obtienen muestras de una gran calidad y brinda la posibilidad de escalar su producción, los sustratos comúnmente utilizados en el proceso de síntesis son metales de transición Ni[62], Pd[63], Ru[64], Ir[65], Pt y Cu[66]. En los procesos de síntesis de CVD las temperaturas de trabajo que se reportan se encuentran entre los 800 y 1000 °C, y dependen en gran medida del sustrato de trabajo, o si la síntesis se hace a presión atmosférica o en vacío[67]. Las fuentes de carbono comúnmente utilizados son metano, hexano[68], acetileno [58]; en general, el carbono puede provenir de cualquier material que contenga átomos de carbono [69]. Particularmente, el cobre en láminas, es uno de los metales más empleados para hacer síntesis de CVD, debido a que el cobre tiene muy poca reactividad con los átomos de carbono, por la configuración electrónica que éste posee, además, el cobre a comparación de los otros metales que se utilizan, los tamaños de granos pueden crecer mucho más, lo que favorece mejor calidad del material obtenido.

Para llevar a cabo un proceso de CVD utilizando como sustrato cobre, en la mayoría de los reportes se utiliza metano como fuente de carbono, y como gas de arrastre se utiliza hidrógeno. La temperatura de trabajo comúnmente utilizada es 1000 °C a presión atmosférica [58, 67], el porqué utilizar esa temperatura de trabajo, se debe a que los átomos de carbono a esta temperatura tienen una poca solubilidad en la matriz de cobre, como se observa en el recuadro de la figura 2.8a. Para esquematizar un poco el proceso de CVD, en las figuras 2.8 (b, c y d) se muestra el proceso de CVD en el cobre, en primer lugar se tiene la lámina de cobre con su óxido nativo, este óxido es eliminado al incrementar la temperatura a 1000 °C en una atmósfera de hidrógeno, quedando solamente el cobre. Posteriormente, al introducir el metano, al estar a 1000 °C la molécula se rompe en átomos de carbono e hidrógeno, que permite a los átomos de carbono incrustarse en la matriz de cobre, como lo muestra el diagrama de la figura 2.8a, en este proceso igualmente los átomos de carbono se empiezan a nuclear, formando en la superficie pequeñas zonas de grafeno, como se observa en la figura 2.8c.

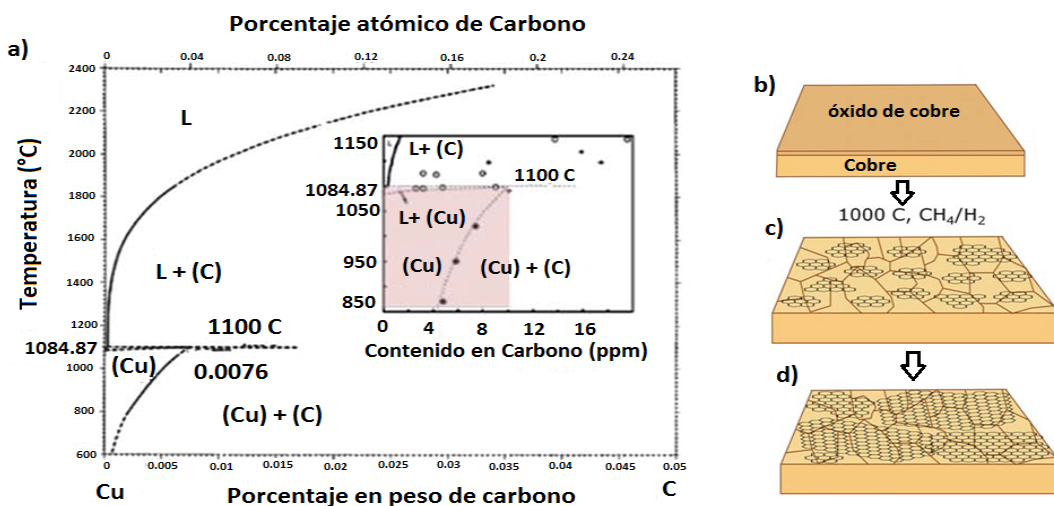


Figura 2.8. a) Diagrama de fase binario del Cu- C ; esquema en la que se muestra las tres etapas principales de crecimiento de grafeno en el cobre por CVD: b) lámina de cobre con óxido nativo; c) exposición de la lámina de cobre a CH<sub>4</sub> en atmósfera de H<sub>2</sub> a 1000 °C; d) crecimiento de grafeno en diferentes direcciones [67].



Los parámetros que más afectan la tasa de crecimiento de grafeno mediante en la técnica de CVD, son la tasa de enfriamiento, tiempo de deposición y concentración del carbono, así como la geometría del horno en que se hace la síntesis [58]. También las impurezas juegan un papel importante en el proceso de síntesis, porque limitan el crecimiento y la calidad del material obtenido [70].

Después del proceso de síntesis, para obtener el grafeno o multicapas de grafeno (MG) hay que despegarlo u obtenerlo de la lámina de cobre sobre la que se creció. Se han implementado varias métodos para obtenerlo, las más usada es disolver el cobre y posteriormente limpiar al grafeno del disolvente, el otro método es utilizar un polímero que permite adherirse al grafeno para después de haber disuelto el cobre y hacer el proceso de limpieza, disolver al polímero o dejarlo intencionalmente para alguna aplicación en particular, o la combinación de adherirle el polímero al grafeno y después disolver al cobre. La ventaja de polímero es que después se puede manipular el grafeno y colocarlo en cualquier sustrato.

El proceso de eliminación del cobre, consiste en colocar a las láminas de cobre con grafeno crecido uniformemente sobre toda su superficie, en una solución de nitrato férrico ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) el nitrato férrico actúa disolviendo al metal y quedando solamente el grafeno. No necesariamente tiene que utilizarse nitrato férrico, se puede utilizar también una solución de ácido nítrico, la desventaja del ácido nítrico sobre el nitrato férrico es que es muy agresivo al hacer el proceso de disolución, además, que es un agente que se utiliza para dopar al grafeno [71], que sería algo indeseable en algunos casos.

## 2.6. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Cuando se preparan muestras de grafeno o multicapas de grafeno, es primordial conocer las características del material con que se desea trabajar. Como los es el número de capas con que se obtuvieron en la síntesis, así como el tipo de portador de carga. Para hacer estas caracterizaciones se emplean las técnicas de espectroscopia Raman, UV-Vis y el transistor de efecto de campo.

### 2.6.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Hoy en día, existe una gran variedad de técnicas de caracterización para estudiar las propiedades de los materiales, ya sean químicas, físicas, etc. Dentro de las técnicas, hay algunas en las que para poder hacer el estudio, la muestra que se desea analizar, prácticamente es destruida; en contraparte, existen otras donde no se necesita destruir la muestra para estudiarla, que es lo ideal cuando se hacen experimentos. Dentro de estas técnicas, se encuentra la espectroscopia Raman (ER), la cual se basa en el efecto Raman, como su nombre lo indica. En particular, la ER es muy empleada para caracterizar sistemas basados en Carbono. Antes de entrar en este tema, se hará una breve descripción de lo que es el efecto Raman.

## Efecto Raman

El efecto Raman se produce cuando hay una interacción de la luz con la materia y ésta es dispersada, este efecto se puede ver como procesos inelásticos entre fotones que colisionan inelásticamente con moléculas del material en cuestión. Cuando los fotones inciden sobre el material llegan con una energía  $h\nu_0$ , de tal manera que una gran fracción de esos fotones después de interactuar con el material, salen con la misma energía (procesos elásticos) a este proceso se le conoce como dispersión Rayleigh. La otra pequeña fracción de fotones dispersada, pueden salir con energía mayor o menor al incidente, es decir, puede ocurrir que los fotones dispersados salgan con energía  $h(\nu_0 \pm \nu_{mole})$ , en donde la energía  $h\nu_{mole}$  puede corresponder a movimientos de los electrones en la molécula, vibraciones de los átomos, iones o grupos atómicos en la molécula o rotaciones moleculares, el mecanismo descrito anteriormente se puede apreciar en la figura 2.9 [72].

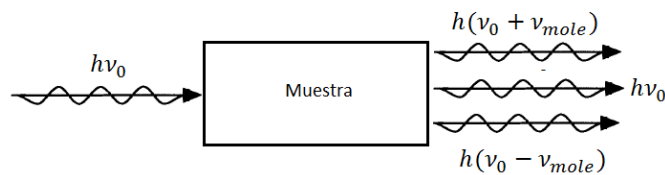


Figura 2.9. Mecanismos del efecto Raman.

A las frecuencias de dispersión del efecto Raman,  $\nu_0 - \nu_{mole}$  y  $\nu_0 + \nu_{mole}$  se le denominan frecuencias Stokes y anti-Stokes, respectivamente. Y se le denomina corrimiento o desplazamiento Raman a  $\Delta\nu = |\nu_0 - \nu_s|$  en donde  $\nu_s = \nu_0 \pm \nu_{mole}$ .

### Teoría Clásica del efecto Raman

Es posible estudiar al efecto Raman tomando en cuenta que las fuente de radiación que normalmente se utilizan son láseres con luz monocromática, en las cuales el campo eléctrico asociado al haz de luz altamente polarizado se puede escribir como.

$$E = E_0 \cos(\omega_0 t) \quad (26)$$

Donde  $E_0$  es la amplitud vibracional y  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$  es la frecuencia del láser. Tomando en consideración que cuando una molécula diatómica es irradiada, es posible inducir un momento dipolar  $P$ ,

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(\omega_0 t) \quad (27)$$

Donde  $\alpha$  se le conoce como polarizabilidad, que en términos generales es un tensor simétrico de segundo orden. Es de esperar que la polarizabilidad que es inducida por el campo eléctrico en la nube electrónica molecular, modulada por los movimientos moleculares, sea una función de las coordenadas atómicas. Por esta razón, la polarizabilidad puede ser expresada en una serie de Taylor en función de las coordenadas normales de vibración  $q$ ,

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 + \dots \quad (28)$$

Donde  $\alpha_0$  es la polarizabilidad en la posición de equilibrio, si se supone un movimiento armónico simple, la dependencia con  $q$  se puede expresar como:

$$q = q_0 \cos(\omega_s t) \quad (29)$$

Teniendo a  $q_0$  como la amplitud de vibración y considerando todos los factores antes descritos, se puede llegar a que la polarización inducida por el campo eléctrico, se escribiría como:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[(\omega_0 + \omega_s)t] + \cos[(\omega_0 - \omega_s)t] \} + \dots \quad (30)$$

En las que se tiene que el primer término representa la radiación del dipolo a frecuencia  $\nu_0$  (dispersión Rayleigh), el segundo y tercer término corresponden a la dispersión anti-Stokes y Stokes, respectivamente, esto se puede apreciar en la figura 2.10a.

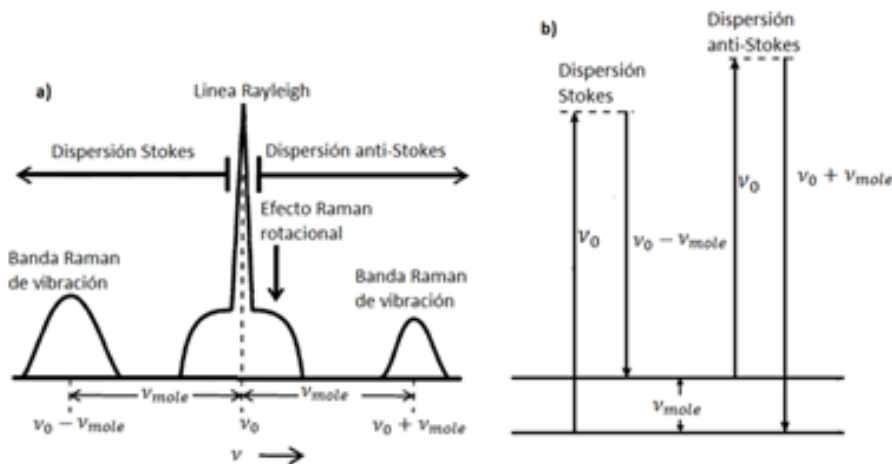


Figura 2.10. Esquema de un espectro Raman que muestra los efectos de las vibraciones y de las rotaciones de las moléculas, b) diagrama de energía para la dispersión Stokes y anti-Stokes.

Como se observa en la figura 2.10b, el diagrama de niveles de energía para dispersión Stokes y anti-Stokes muestra que la dispersión anti-Stokes será más débil debido a que la población en el nivel de vibración excitado es menor que en el estado fundamental. Igualmente, hay que notar que los niveles energéticos de las líneas punteadas, son estados virtuales, para distinguir de los estados excitados reales[73].

Anteriormente se estudió solamente la parte lineal del desarrollo de la serie para la polarizabilidad, es por ello que se conoce como dispersión Raman de primer orden, pero pueden existir más casos, en el caso de segundo orden, surge el término  $\alpha^2$  de la polarizabilidad. En este caso, la dispersión de la luz está acompañada por la creación o absorción de dos fotones o la creación o absorción de un fonón, cuyas frecuencias no necesariamente tienen que ser iguales [35].

El criterio para que una vibración sea activa en Raman, como ya se vio brevemente, es que al vibrar los átomos varíe su polarizabilidad y esto es algo que no es tan simple de saber, en general se tiene que involucrar los efectos de simetría de las moléculas. Se sabe que para aquellas moléculas que tienen centro de simetría, las vibraciones son inactivas en IR y activas en Raman, este resultado se puede mostrar mediante lo que se conoce como la regla de

exclusión mutua. En general, aquellas moléculas que tienen baja simetría son activas en IR y Raman [72].

## Espectro Raman del grafeno

Una de las técnicas muy empleadas para caracterizar a las estructuras basadas en carbono, es la espectroscopia Raman, en gran parte porque esta técnica es capaz de proveer información de las formas de vibración de la estructura, así como de las propiedades electrónicas del material de estudio.

Para tener una buena comprensión del espectro Raman del grafeno, siempre es necesario tener en cuenta a la dispersión de fonones del grafeno, debido a que justamente es la parte esencial en la que se basa esta técnica. Se sabe que cuando se estudia la relación de dispersión fonónica en los sólidos, aparecen dos ramas conocidas como rama óptica y rama acústica; además, éstas se dividen en ramas transversales así como longitudinales. Para conocer el número de ramas que se tendrán del material se aplica la siguiente regla: cuando se tiene  $p$  átomos en la celda, entonces se tendrán  $3p$  ramas en la relación de dispersión ( $3$  ramas acústicas y  $3p-3$  ramas ópticas) [35, 74]. Aplicando esta regla para el grafeno, si recordamos cuando se estudiaron las propiedades electrónicas, el grafeno posee dos átomos en su celda unidad, entonces se tendrán  $6$  ramas de dispersión:  $3$  ramas acústicas y  $3$  ramas ópticas, este resultado se puede ver en la figura 2.11.

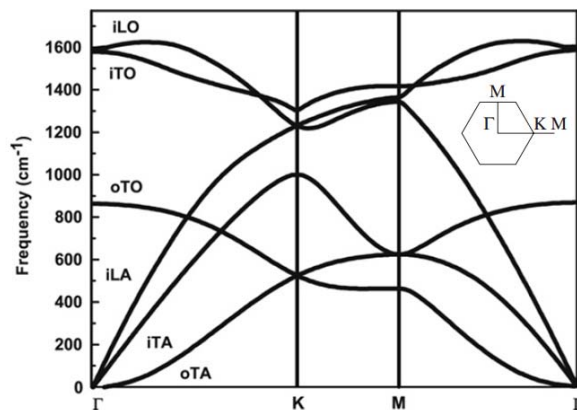


Figura 2.11. Relación de dispersión fonónica calculada para el grafeno [75].

La gráfica de la figura 2.11 es de gran importancia, porque permite interpretar las bandas que aparecen en el espectro Raman del grafeno. En la figura 2.12 se presenta un espectro Raman típico para el grafeno, en el que se observa tres bandas perfectamente distinguibles, la conocida banda D, banda G y la banda G' o también conocida como 2D, posicionadas en  $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Hay que tener en cuenta que los valores para las bandas D y 2D son obtenidos para una longitud de onda de  $515 \text{ nm}$ , ya que dependen de la energía de excitación [76, 77].

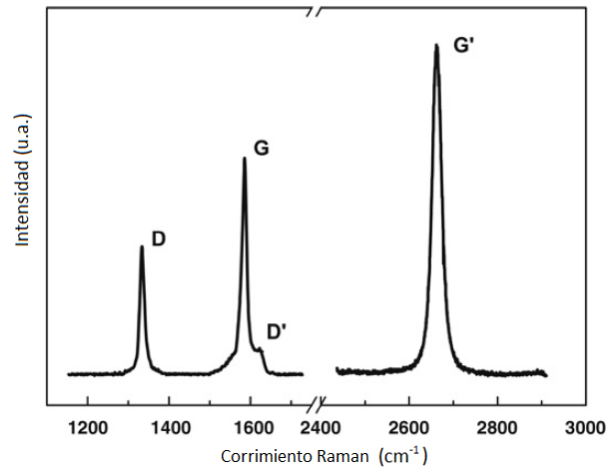


Figura 2.12. Espectro Raman de un borde de grafeno, en las que se muestran las principales bandas D, G y G' cuando se una fuente de iluminación de 514.8 nm[78].

La banda D está asociada a una doble degeneración de los modos fonónicos ITO y LO, en la zona céntrica de la primera zona de Brillouin y es la única banda que proviene de un proceso de primer orden, mientras las bandas G y G' provienen de procesos de segundo orden, en la que se tiene que  $\omega_{G'} \approx 2\omega_D$ , es por esta razón que a la banda G' es comúnmente llamada 2D (por comodidad se utilizará el término 2D en adelante). La banda D en la mayoría de la literatura no se observa en los espectros Raman, esto se debe a la simetría del grafeno y está asociada a defectos o impurezas de la red cristalina, por esta razón en la figura 2.12, esta banda se observa muy bien, ya que el espectro Raman fue tomando en el borde de una hoja de grafeno [77, 79].

### Espectro Raman de varias capas de grafeno

Cuando se incrementa el número de capas de grafeno, las bandas que se observan en el grafeno prístino se siguen manteniendo, la diferencia radica en los cambios de intensidad, sobre todo en las bandas G y 2D [76]. En particular la banda 2D, aparte de ir disminuyendo en intensidad la forma que va adoptando es particular al número de capas, como se muestra en la figura 2.13. Al igual se pueden observar, que es posible identificar con precisión hasta 4 capas de grafeno, mediante la convolución de funciones lorentzianas a lo largo del eje  $k_z$  en un intervalo que va de 0 a  $\frac{\pi}{c}$  [78, 80]. El número de lorentzianas que convolucionan para ajustar el pico 2D es: para la monocapa de grafeno una lorentziana, para 2 capas: 4 lorentzianas, para 3: 6 lorentzianas y para 4 tres lorentzianas. Estos resultados son de gran ayuda porque permitan caracterizar cuando se hacen procesos de síntesis, el número de capas de grafeno que se obtienen.

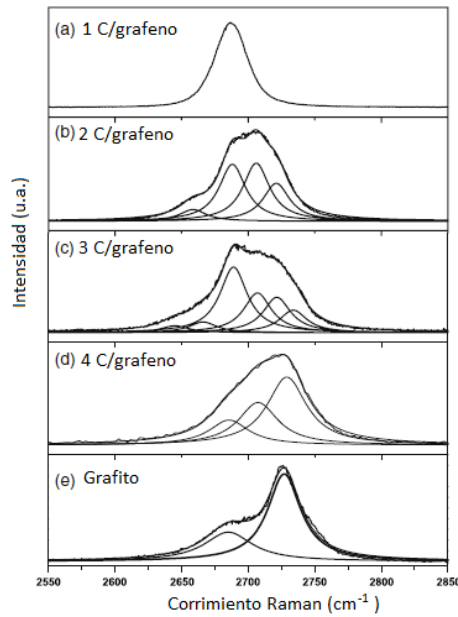


Figura 2.13. Espectro Raman para el pico 2D: a) 1 capa de grafeno, b) 2 capas de grafeno, c) tres capas de grafeno, d) 4 capas de grafeno y e) grafito, así como sus ajustes en cada caso [78].

### 2.6.2. ESPECTROSCOPIA UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis está basada en la relación para la energía de Bohr-Einstein, definida de la siguiente manera

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (31)$$

Que relaciona los estados discretos de la energía  $E_i$  con la frecuencia del foton  $\nu$  con que se irradia las moléculas o átomos de una muestra [81]. En ella  $\Delta E$  es la diferencia de estados energéticos y  $h$  la contante de Planck,  $c$  la velocidad de la luz en el vacío y  $\lambda$  la longitud de onda. La energía de las moléculas están constituidas básicamente por la energía vibracional ( $E_{vibra}$ ), la rotacional ( $E_{rota}$ ) y la electrónica ( $E_{electro}$ ), en donde  $E_{electro} > E_{vibra} > E_{rota}$ . En algunas moléculas y átomos, los fotones en el UV- Vis tienen suficiente energía para provocar transiciones entre los diferentes niveles de energía electrónicos. Sin embargo, los niveles de energía rotacional y vibracional se superponen a los niveles de energía electrónica, como se muestra en la figura 2.14 [82].

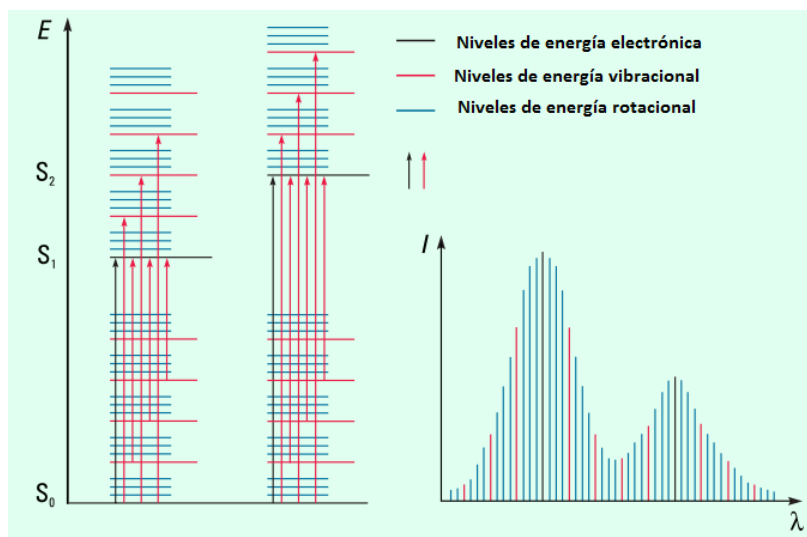


Figura 2.14. Transiciones electrónicas y espectro de moléculas en UV-Vis [82].

Cuando se desea medir una muestra por UV-Vis, un haz de luz con intensidad  $I$  pasa a través de la muestra o se refleja, la luz absorbida obedece la ley de Lambert-Beer, de tal manera que mediante un haz de luz de referencia con intensidad  $I_0$ , se obtiene que la fracción de la intensidad de luz absorbida por la muestra [83] es:

$$A = \text{Log}_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (32)$$

Esta técnica se basa en la absorción de la luz, de tal manera que cuando la luz interactúa con la materia, se puedan dar diferentes procesos como son la dispersión, la fluorescencia / fosforescencia (absorción y reemisión), y reacciones fotoquímicas, pero en general, cuando se mide UV-Vis solamente se usa la absorción que se produzca [82, 83].

## UV-Vis en grafeno

La técnica de UV-Vis también es utilizada para caracterizar grafeno, como hemos mencionado esta técnica se basa en la absorción de la luz, por lo tanto, es la técnica que directamente se pensaría en utilizar para conocer el número de capas de grafeno debido a que el grafeno absorbe el 2.3% de la luz que incide de forma normal. Aunque no es una técnica tan local como lo es la espectroscopia Raman, es una buena técnica que permite dar un promedio del número que capas que se tiene dentro del área del haz de luz de prueba, como se muestra en la figura 2.15.

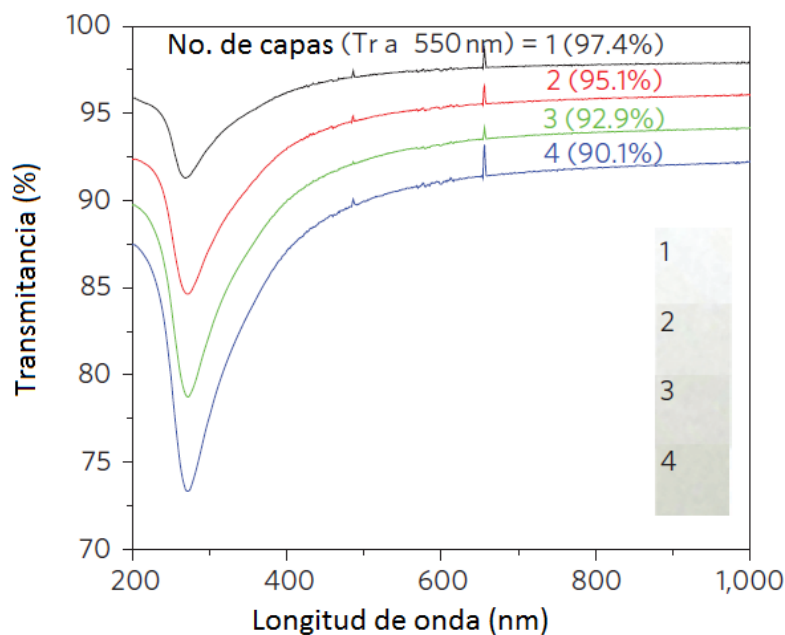


Figura 2.15. Espectro UV-Vis para varias capas de grafeno cuando se tienen  $n=1,2,3,4$  [46].

No hay que pasar de vista que la absorción teórica del grafeno es igual a 2.3 % solamente en la región del visible al infrarrojo cercano, por lo que el cálculo se tiene que hacer en esa zona, por ejemplo, en la gráfica de la figura 2.15, el cálculo se hizo para  $\lambda = 550 \text{ nm}$ . Una consideración que se debe de tomar en cuenta, es que la o las capas de grafeno se deben de depositar sobre un sustrato transparente en el intervalo de energías del UV-Vis, por lo general se utiliza cuarzo.

### 2.6.3. ESTUDIO DE PORTADORES DE CARGA

El estudio de los portadores de carga en el grafeno es primordial, esta caracterización se puede hacer utilizando el efecto Hall, pero también puede hacerse utilizando el transistor de efecto de campo (TEC) o FET (Field Effect Transistor por sus siglas en inglés). El TEC se denomina así, porque durante su funcionamiento la señal de entrada crea un campo eléctrico que controla el paso de la corriente a través del dispositivo. Existen toda una familia de estos dispositivos, en los que se encuentran el JFET (Junction Field-Effect-Transistor) o transistor de efecto de campo de unión, el MESFET (Metal-Semiconductor Field-Effect-Transistor) o Metal-semiconductor TEC, y el MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor) o metal-óxido-semiconductor TEC. De los transistores antes mencionados, nos centraremos solamente en el MOSFET, ya que es un dispositivo que permite estudiar la estructura de bandas y distribución de cargas en un semiconductor cuando se le aplica un potencial entre dos extremos (fuente- drenador) [84, 85].

#### Transistor de efecto de campo de grafeno (G-FET)

Como ya se ha visto la particular estructura electrónica del grafeno, no posee una brecha energética y su nivel de Fermi pasa justamente en el punto de Dirac, separando a la banda de conducción de la de valencia de manera simétrica. En cuestiones de aplicaciones, esta característica del grafeno es una limitante debido a que lo restringe para fabricar dispositivos



digitales. Pero esta limitante, se soluciona mediante el uso del transistor de efecto de campo, al mover el nivel de Fermi, con la ayuda del campo eléctrico que se genera. Además, de estudiar las propiedades físicas del grafeno mediante el TEC, permite obtener un dispositivo que tenga una aplicación en un futuro próximo, por ejemplo IBM, ha reportado que ha fabricado un dispositivo de alta frecuencia operando en 100 GHz[86], posteriormente, se incrementó ese valor hasta 300 GHz por otro grupo[87]. En nuestro caso es de interés, utilizar al TEC como dispositivo para conocer la calidad de una muestra de multicapas de grafeno al estudiar la movilidad eléctrica y al mismo tiempo conocer el tipo de portador de carga.

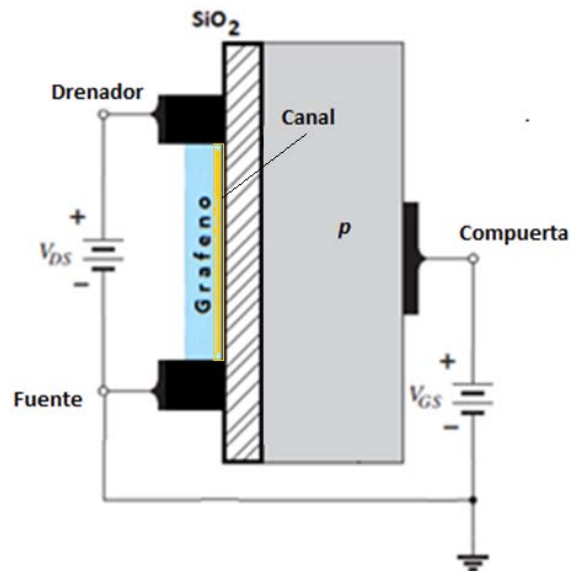


Figura 2.16. Estructura básica del transistor de efecto de campo tipo G-FET (Grafeno - semiconductor-FET), para caracterizar el grafeno [85].

La estructura básica del G-FET se puede observar en la figura 2.16, consta de 3 terminales y consiste de un sustrato semiconductor altamente impurificado (en este caso se usa tipo p), en una de las caras tiene crecido una película de dióxido de silicio en las que se coloca la terminales fuente y drenado. Los parámetros básicos del dispositivo son la longitud del canal  $L$ , que es la distancia entre los dos electrodos,  $Z$  lo largo de los electrodos y  $d$  el grosor del dióxido de silicio. Cuando se conectan los electrodos fuente-compuerta sin aplicar un voltaje de polarización, la única corriente que puede fluir entre estos electrodos es la corriente de fuga inversa. La situación cambia si se aplica voltaje positivo al electrodo de compuerta entre los electrodos compuerta-fuente, ya que en estas condiciones los electrones, portadores minoritarios del grafeno, serán atraídos hacia el sustrato. Como el óxido impide que estos electrones puedan pasar hacia el sustrato, quedan acumulados en la región superficial de canal, si la concentración de estos electrones es suficiente las regiones de drenador y fuente quedan conectadas por una capa superficial de electrones, que se denomina canal, que permite el paso de corriente. El valor del voltaje de compuerta determina el número de electrones presentes en el canal, de esta forma, modula el valor de la corriente de drenador [84, 88].

A los cambios de la corriente de drenador cuando se aplica un voltaje de compuerta se le conoce como transconductancia  $g_m$ , que se define matemáticamente como

$$g_m = \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right|_{V_D=cte} = \frac{Z}{L} \mu C_{ox} V_D \quad (33)$$

En donde  $\mu$ ,  $C_{ox}$  y  $V_D$  son la movilidad de los portadores, la capacitancia del aislante y el voltaje de drenado respectivamente,  $I_D$  es la corriente de drenador y  $V_G$  el voltaje de compuerta. Como se vio se introdujo otra variable que no se había mencionado, la movilidad, que no es más que la proporción en que el campo eléctrico hace mover a los portadores de carga en el material entre las dos regiones.

$$v = \mu E_y \quad (34)$$

Por lo general, la movilidad es un parámetro que depende de la temperatura y está limitada por la dispersión causada por la red e impurezas.

### Curvas características del G-FET

Cuando se aplica un voltaje de polarización entre los electrodos de fuente-drenador y se empieza a polarizar con un voltaje de compuerta, como los diagramas de la figura 2.16, las curvas características que se obtienen para el grafeno se pueden apreciar en la gráfica de la figura 2.17, en la que se muestra la zona de conducción de huecos y de electrones, así como el punto de Dirac, (se le denomina punto de Dirac al voltaje de compuerta, en donde la curva de la figura 2.17 se hace mínima, i.e.  $V_{g-min} = V_{Dirac}$ ). Cuando se tiene grafeno prístino, el punto de Dirac se debe de encontrar justamente en cero volts, pero como se observa en la figura 2.17 está recorrido hacia la parte positiva del voltaje de compuerta, por lo que se dice que el material es de tipo p.

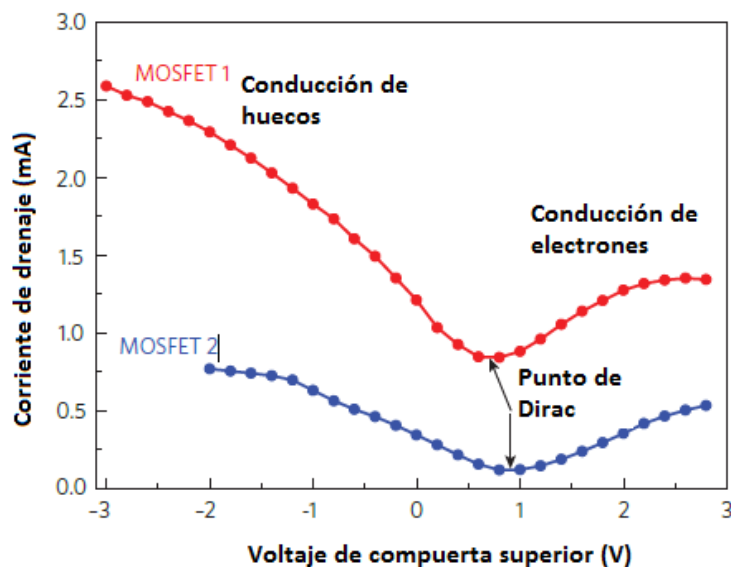


Figura 2.17. Características típicas para grafeno cuyo nivel de Fermi está desplazado [89].

La densidad de portadores y el tipo de portadores, ya sea electrones o huecos, en el canal están definidos por los voltajes de polarización de compuerta. Las grandes tensiones de compuerta positivas promueven una acumulación de electrones en el canal y grandes tensiones de puerta negativas conducen a un canal de tipo p. Este comportamiento da lugar a las dos ramas de las características de transferencia, separadas por el punto de Dirac que por

lo general depende de varios factores: 1) la diferencia entre las funciones de trabajo de la compuerta y el grafeno, 2) el tipo y la densidad de los cargas en las interfaces en la parte superior y la parte inferior del canal y 3) dependiendo también del dopaje del grafeno [89].

Para calcular la movilidad electrónica de los portadores de la muestra de estudio es posible hacerlo mediante la ecuación 33, dado que la transconductancia en un valor que se puede obtener a partir de datos experimentales [90], como los mostrados en la figura 2.17.

$$\mu = g_m \frac{L}{ZV_D C_{ox}} \quad (35)$$

La capacitancia se puede calcular considerando un capacitor de placas paralelas cuyo dieléctrico en su interior el dióxido de silicio,  $C_{ox} = k \epsilon_0 / d$ , en donde  $k$  es la constante relativa del dieléctrico, que para dióxido de silicio es 3.9,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío y  $d$  el grosor del dióxido de silicio.

Igualmente es posible calcular el número de portadores de carga mediante la siguiente ecuación

$$n_s = C_{ox} V_{Dirac} / e \quad (36)$$

Donde  $n_s$  es el número de portadores,  $V_{Dirac}$  es  $V_g$  al punto de Dirac [91].

## 2.7. EFECTO TERMOACÚSTICO

En la actualidad podemos encontrar una gran cantidad de bocinas en diferentes tamaños que básicamente están compuestas de una bobina móvil y un imán. La bobina situada dentro del campo magnético producido por el imán se mueva cuando se le aplica una corriente alterna (CA) (señal de audio) generando sonido. Otra forma en la generación de sonido, es mediante el efecto termoacústico (ET); el principio físico del ET como su nombre lo dice, se basa en las variaciones de temperatura en las vecindades de cierto material. Como se sabe, el sonido que escuchamos al hablar o por las bocinas como se menciona anteriormente, se genera al cambiar la densidad del aire al comprimir y descomprimir el aire. De la termodinámica se sabe que cuando el aire se calienta, su densidad baja, de tal manera que si se calienta y se enfría de manera periódica el aire es posible generar sonido y es justamente el principio del ET. El ET ya era conocido por los sopladores de vidrio en el siglo XIX, pero fue hasta 1918 en que Arnold y Crandall prepusieron un dispositivo basado en el efecto Joule, al que llamaron termófono, que consta de una lámina metálica muy delgada [92]. La idea radica en hacer pasar una (CA) a través de un conductor delgado, teniendo lugar un calentamiento periódico en el conductor, debido al efecto Joule, que genera ondas siguiendo las variaciones en la intensidad de la corriente. El calentamiento periódico genera ondas de temperatura, que se propagan por el medio circundante lo que provoca la expansión y contracción térmica del aire, en las proximidades del conductor delgado, es lo que produce el sonido, no un movimiento mecánico.

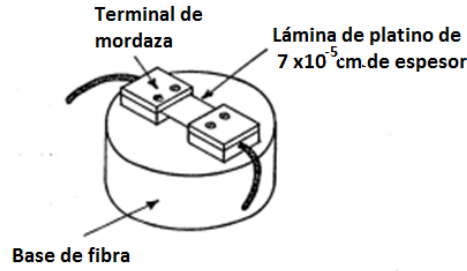


Figura 2.18. Dispositivo propuesto por Arnold y Crandall para observar el Efecto termoacústico [92].

El ET en un sistema como el de la figura 2.18, se caracteriza por duplicar la frecuencia de oscilación  $\nu$ , de la señal con que se está excitando, también las variaciones en la temperatura debido al efecto Joule duplican a la frecuencia de excitación. La doble frecuencia en la temperatura se puede explicar al tomar en cuenta que la energía disipada por efecto Joule cuando pasa una corriente  $I_0 \text{sen}(\nu t)$  por un conductor, se puede expresar como:

$$R(I_0 \text{Sen}(\nu t))^2 = \frac{RI_0^2}{2} (1 - \text{Cos}(2\nu t)) \quad (37)$$

En donde  $R$  es la resistencia eléctrica del material,  $I_0$  la amplitud de la corriente de polarización oscilante,  $\nu$  la frecuencia de oscilación,  $t$  el tiempo. Unas de las condiciones que proponían Arnold y Crandall, para que el "termófono" funcionara en las condiciones ideales, es que la lámina utilizada tenía que ser muy delgada, además, su capacidad calorífica debería ser muy pequeña y tendría que ser capaz de conducir el calor en la superficie del material producido en su interior. Ellos propusieron su idea en 1917, en esa época era muy difícil obtener un material de esa dimensiones, pero actualmente se pueden obtener materiales muy delgados y los nanotubos de carbono y el grafeno reúnen justamente esas propiedades físicas que se le exigía al sistema para un óptimo funcionamiento.

Tomando las consideraciones de Arnold y Crandall, un modelo que describe la presión de sonidos  $P_{rms}$  emitida por efecto termoacústico, queda bien definido por la siguiente ecuación:

$$P_{rms} = \frac{\sqrt{\alpha} \rho}{2\sqrt{\pi T}} \frac{1}{r} P_{elec} \frac{\sqrt{f}}{c_s} \frac{\frac{f}{f_2}}{\sqrt{\left(1 + \sqrt{\frac{f}{f_1}}\right)^2 + \left(\frac{f}{f_2} + \sqrt{\frac{f}{f_1}}\right)^2}} \quad (38)$$

Donde  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$  y  $T$ , son la difusividad térmica, la conductividad térmica, la densidad y la temperatura del aire que rodea al dispositivo, respectivamente,  $c_s$  es la capacidad calorífica por unidad de área del material,  $r$  la distancia del emisor al micrófono,  $P_{elec}$  potencia eléctrica con que se polariza la muestra,  $f_1 = (\alpha\beta_0^2/\pi\kappa^2)$  y  $f_2 = (\beta_0/\pi c_s)$ , en la que se tiene que  $\beta_0$  la pérdida de calor por unidad de área del material y  $f$  la frecuencia [93].

### Efecto termoacústico en nanotubos de carbono y grafeno

El ET fue reportado utilizando nanotubos de carbono en el año 2004 por Xiao y colaboradores [93], ellos observaron que la frecuencia del sonido emitida por los nanotubos de carbono era

el doble de la frecuencia del voltaje de polarización, ver figura 2.19b, siendo esto la firma distintiva del efecto termoacústico. Además, se observó que en la región audible la presión sonora<sup>1</sup> emitida por los nanotubos de carbono era grande, como se muestra en la figura 2.19c.

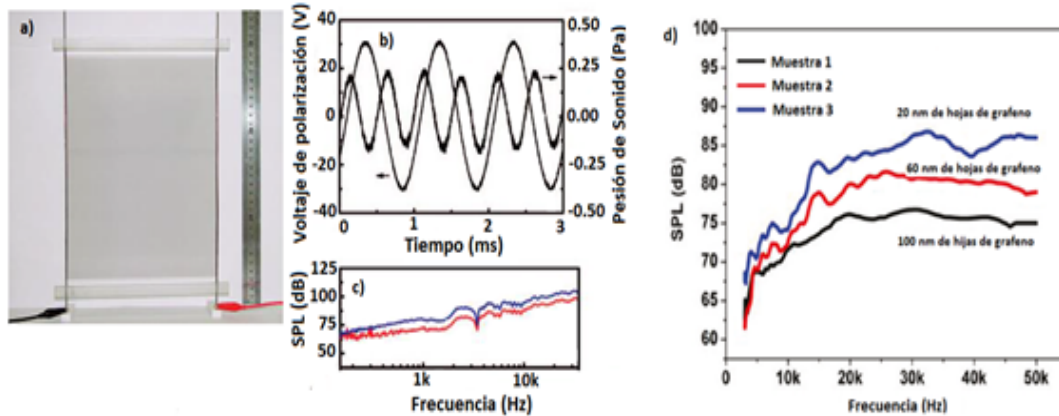


Figura 2.19. a) Nanotubos de carbono que fueron colocados como una película delgada en una hoja de papel, b) medición del voltaje suministrado a los nanotubos de carbono y presión de sonido medidos en tiempo real, c) presión de sonido medida como función de la frecuencia suministrada y d) presión de sonido, medida en ET utilizando hojas de grafeno[93, 94].

Posteriormente este fenómeno físico se reportó en muchas hojas de grafeno, en las que se obtuvieron presión de sonido de hasta 85 dB, como se muestra en la 2.19d [94], sin conocer este trabajo, en nuestro grupo de investigación, se encontró el ET pero en 4 capas de grafeno cuyos resultados mostraremos en la parte experimental.

## 2.8. FOTOACÚSTICA

Unas de las técnicas que permite el estudio en la generación de sonido a altas frecuencias es la Fotoacústica, aunque es una técnica que puede servir para hacer análisis más profundo de parámetros físicos de los materiales, como se mencionara más adelante. En nuestro caso solamente será empleado para estudiar el ancho de banda en que pueda emitir las MG.

Se define al efecto Fotoacústico (FA), como la generación de ondas acústicas u otros efectos termoelásticos por cualquier tipo de radiación energética, incluyendo la radiación electromagnética, electrones, protones, iones [95]. El principio básico detrás del mecanismo de la FA se presenta cuando una fuente de energía irradia un material absorbente (con un láser pulsado, por ejemplo), provocando una expansión térmica en el volumen iluminado. La energía debida a la expansión, se libera como una onda acústica, ver fig. 2.20. El impulso de excitación se supone lo suficientemente corto para que la difusión térmica sea insignificante (lo que generalmente significa que el pulso de excitación es mucho menor que una milésima de segundo).

<sup>1</sup> El nivel de presión sonora es igual al nivel de potencia acústica menos 10 dB, en condiciones especiales en que la potencia atraviesa uniformemente un área de 1 metro cuadrado, a una temperatura de 20 °C y a una presión barométrica de 1 atmósfera.

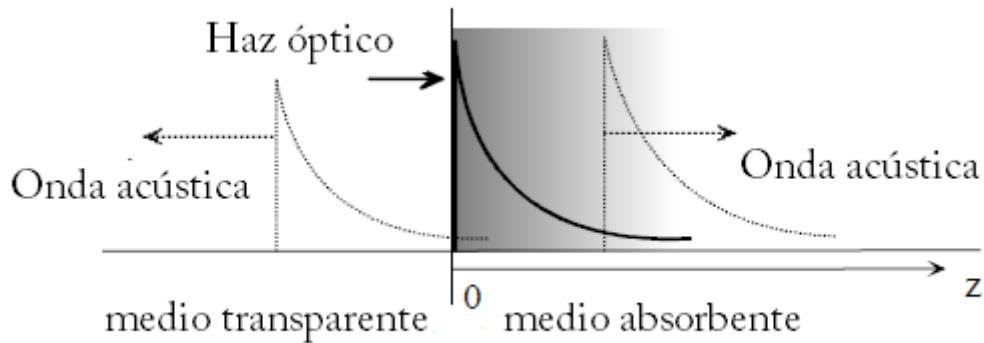


Fig. 2.20. Generación y propagación de ondas acústicas en un modelo de FA.

Se ha observado que la FA no sólo tiene aplicaciones espectroscópicas, sino también en muchos campos de la física, la química, la biología, la ingeniería y la medicina. La generación FA se debe generalmente a efectos de calentamiento, pero también pueden ser posibles otros mecanismos como lo son: electrostricción, expansión térmica, cambios fotoquímicos, evolución de gases, punto de ebullición o ablación, hasta formación de plasma; en lo general se puede clasificar en FA directa o indirecta.

La generación FA directa es cuando la onda acústica se produce en la muestra, donde el haz de excitación es adsorbido y la onda acústica indirecta es generada en un medio de acoplamiento adyacente a la muestra, por lo general debido a fugas de calor y de transmisión acústica de la muestra. El medio de acoplamiento es normalmente un gas o un líquido, y la muestra es un sólido o un líquido.

La generación FA también se pueden clasificar de acuerdo con el modo de excitación: el modo de modulación de onda continua y el modo pulsado, en el que la excitación del haz es de ciclo de trabajo muy bajo, pero alta potencia de pico, como se muestra en la fig. 2.21.

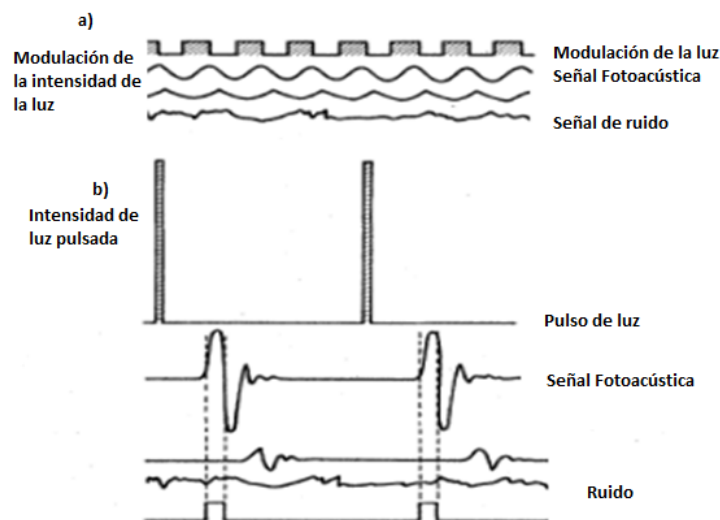


Fig. 2.21. Comparación esquemática del (a) método de detección FA modulado (FAM), y el método FA pulsado (FAP) (b). Algunas señales de ruido típicas, debido a absorciones, las interferencias electromagnéticas y las resonancias o vibraciones mecánicas de fondo [95].

En las mediciones pulsadas FAP, el pulso de excitación suele ser corto ( $\approx \mu\text{sec}$ ) y la distancia de propagación acústica durante el impulso de excitación es típicamente mucho más pequeña que la dimensión de la muestra.

La FA brinda la oportunidad de obtener de modo indirecto información de los materiales de estudio, como lo es la capacidad calorífica [96], la difusividad térmica [97] y de muchos otros parámetros como por ejemplo el tamaño de partícula, además, de brindarnos si el material es capaz de emitir ultrasonido.

## 2.9. MODULACIÓN ÓPTICA

La transferencia de información mediante medios ópticos hoy en día es una de las herramientas cruciales, en todas las áreas de la sociedad, es por ello que cada vez se implementan nuevas tecnologías. Dentro de esas nuevas tecnologías se encuentran los moduladores, debido a que son parte fundamental en la transferencia de información. La modulación óptica, hace uso de los cambios que se pueden producir por absorción o índice de refracción, basados en varios fenómenos como lo son el efecto Stark, efecto densidad de portadores sintonizable, portador inyectado, entre otros [98].

### 2.9.1. DISPOSITIVOS MODULADORES

Un modulador electro-óptico es un dispositivo con un funcionamiento basado en un cambio eléctricamente inducido en el índice de refracción o cambio de birrefringencia natural. Dependiendo de la configuración del dispositivo, las siguientes propiedades de la onda de luz pueden variarse de una manera controlada: fase, polarización, amplitud, frecuencia o dirección de propagación. Los moduladores electro-ópticos se pueden clasificar en dos maneras, longitudinales y transversales dependiendo de cómo se aplica un voltaje respecto a la dirección de propagación de la luz en el dispositivo, ver figura 2.22. Básicamente, un modulador consta de un cristal electro-óptico intercalado entre un par de electrodos [98-100].

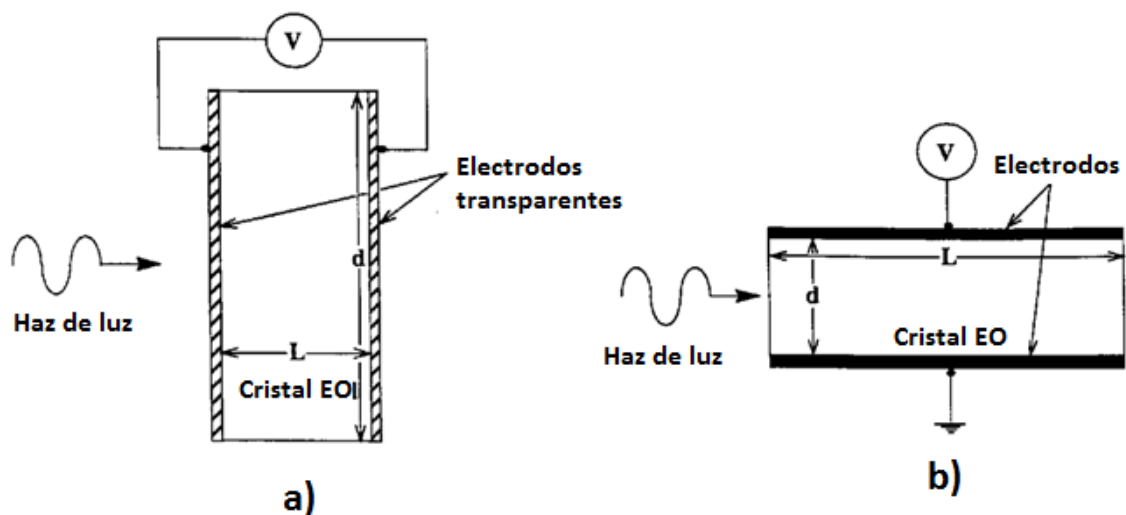


Figura 2.22.a) Modulador electro-óptico longitudinal; b) Modulador transversal [99].

## 2.9.2. MODULADORES A BASE DE GRAFENO

En relación a las propiedades ópticas del grafeno (ver sección 2.4), su absorción involucra las transiciones interbanda así como la intrabanda de la conductividad óptica, en la que las región del visible e infrarrojo cercano está dominada por las transiciones interbanda, en donde la conductividad óptica en esta región es casi independiente del nivel de fermi y la frecuencia óptica, siempre y cuando la energía asociada a esta frecuencia óptica sea mayor a  $2\epsilon_F$ . Se sabe que la contribución intrabanda de la conductividad óptica es la que rige las transiciones en la región de THz, debido a que el grafeno se comporta como una película conductora, es por ello que esta contribución de la conductividad óptica se puede describir mediante el modelo de Drude [101]. Aunque en el grafeno su absorción es casi constante en un amplio intervalo de frecuencias ópticas, se ha observado, que es posible modular esta absorción al mover el nivel de fermi, aplicando voltajes de compuertas utilizando transistores de efecto de campo que permite controlar las transiciones ópticas [47, 102]. La alta electro-absorción vista en el grafeno es única debida a la estructura electrónica que posee, pero esta absorción está limitada a la monocapa siendo esto uno de los retos para la fabricación de moduladores a base de grafeno, por ejemplo, Lui y colaboradores utilizaron guías de ondas para incrementar la longitud de interacción a través del acoplamiento entre ondas evanescentes, logrando obtener frecuencias de modulación hasta los 500 GHz[102]. Otros grupos han mostrado que es posible modular la luz utilizando grafeno hasta la región de THz [51, 101].

En la mayoría de los reportes que se encuentran en la literatura para modulación, se busca modular en la región de infrarrojo, porque es la región de las telecomunicaciones, además, solamente se trabaja con la monocapa de grafeno. Esto se debe a que las propiedades de transporte y las ópticas en multicapa de grafeno, dependen en gran medida de la forma de apilamiento, por ejemplo, el apilamiento grafitico AB rompe la simetría de átomos de carbono en cada capa de grafeno, como resultado, las multicapas de grafeno se comportan diferentes a la monocapa [103], esto se refleja en la estructura de bandas que empieza a tomar una forma cuadrática en comparación a la monocapa que es lineal, ver figura 2.4 .

Existen reportes en que si es posible modular la luz, cuyo principio físico es el mismo que los moduladores para una monocapa. Por otro lado, cuando se colocan las multicapas de grafeno sobre algún sustrato, se ha observado que la respuesta óptica predominante de las multicapas de grafeno proviene de las capas que no interaccionan con el sustrato [104, 105], un modelo teórico óptico tomado para describir los datos experimentales de transmitancia óptica esta descrito por la siguiente ecuación:

$$Tr = \frac{1}{\left|1 + \frac{NZ_0\sigma(\omega)}{n+1}\right|^2} \quad (44)$$

En donde  $Tr$  es la transmitancia óptica,  $N$  denota el número de capas de grafeno,  $Z_0$  es la impedancia libre del espacio  $\sigma(\omega)$  es la conductividad óptica del grafeno y  $n$  es el índice de refracción del sustrato.

Como se ha mencionado anteriormente, para modular la transmitancia óptica en el grafeno, la clave para lograrlo es mover el nivel de Fermi, pero otra forma de modular la transmitancia óptica del grafeno es mediante temperatura, esto es posible si tenemos en cuenta que en la



conductividad óptica (ver ecuación 23), ésta depende de la temperatura, como se recordará la conductividad óptica es la que rige la transmitancia óptica del grafeno.

Retomando la idea del efecto termoacústico, y teniendo en cuenta que el grafeno posee excelentes propiedades térmicas [106], se ha observado que si es posible modular la transmitancia óptica de las multicapas de grafeno como se muestra en la figura 2.23 [48, 107], las variaciones en la transmitancia óptica son generadas a través de calentamiento de las MG mediante el efecto Joule. Esta idea fue desarrollada en nuestro grupo de investigación y es parte de proyecto de la presente tesis, por lo que se desarrollará a detalle en la parte experimental.

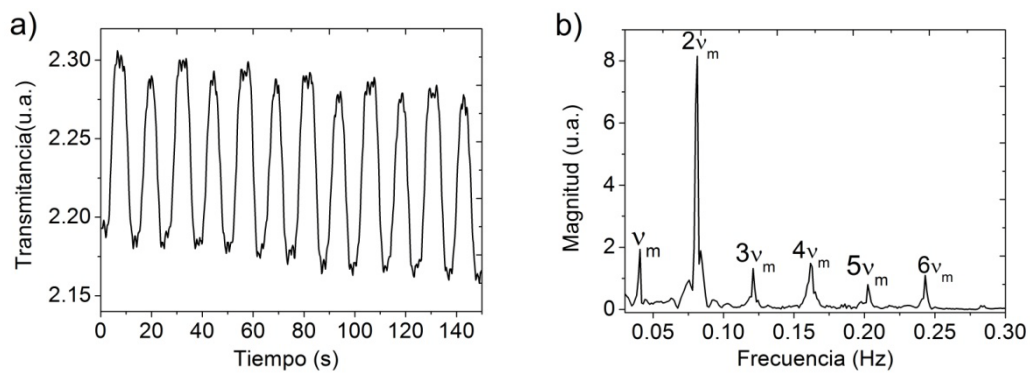


Figura 2.23. a) Modulación de la transmitancia óptica en multicapas de grafeno y b) Transformada Rápida de Fourier de los datos de la figura a)[48].

## CAPITULO 3

### 3.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología experimental se dividirá en tres partes, la primera parte describirá a detalle el método de síntesis de las multicapas de grafeno (MG), así como la preparación de las muestras, en la segunda se presentará la caracterización de las MG y en la tercera parte se presentarán los resultados obtenidos de las diferentes técnicas experimentales así como la discusión de los resultados.

#### 3.1.2. PREPARACIÓN DE LAS MULTICAPAS DE GRAFENO.

Se utilizó el método de CVD (descrito en la sección 2.5.2.) para sintetizar las MG; para esta síntesis se utilizaron los gases metano e hidrógeno a presión atmosférica. Como sustrato sobre el cual se crecieron las MG se emplearon láminas de cobre; en las que fueron utilizadas dos tipos de láminas, una de 25 micras de espesor y 99.999 % de pureza que distribuye la compañía Alfa Aesar y la otra es una lámina que comúnmente es utilizada para el arte del repujado y según un análisis de EDX, dentro de sus límites de detección solamente se observa cobre y es por lo general comercializado por la compañía LUMEN (ver apéndice A). Previamente al proceso de síntesis, las láminas de cobre se sometieron a un proceso de pulido mecánico en el cual fueron llevadas a un acabado espejo (ver apéndice A), este proceso se le hizo con la finalidad de retirar imperfecciones propias de las láminas producto de su proceso de fabricación. Para el proceso de síntesis de las MG, se preparó el sistema de CVD descrito en el apéndice A.

A continuación se detallan los pasos realizados.

1. Inyectar un flujo de hidrógeno de 1654 sccm (standar cubic centimeter per minute, por sus siglas en inglés) durante 5 minutos para purgar el aire del sistema y mantener una atmosfera de hidrógeno (99.99 % de pureza).
2. Encender el horno y programar una temperatura de trabajo de 1000 °C, simultáneamente reducir el flujo de hidrógeno a 557.9 sccm.
3. Cuando se alcanzan los 1000 °C en el horno, dejar estacionaria la temperatura durante hora y media, con la finalidad de recocer las láminas de cobre, a fin de crecer el tamaño de grano en ellas, que permite obtener muestras de mejor calidad estructural y además de remover el óxido nativo del cobre.
4. Incrementar el flujo de hidrógeno a 1654 sccm y enseguida inyectar un flujo de metano de 7.3 sccm (con 99.99 % de pureza), durante 30 minutos.
5. Cesar el flujo de metano.
6. Apagar el horno.
7. Bajar el flujo de hidrógeno a 557.9 sccm.
8. Enfriar el horno. El horno se deja enfriar libremente, es decir, dependiendo de las condiciones del exterior será la tasa en que la temperatura baje.

Es importante mencionar que al inicio de la investigación, en el proceso de síntesis de las MG, las láminas de cobre no se pulían, además no se les daba el proceso de recocido, por lo que el proceso de síntesis para esas muestras se resume en los pasos 1, 2, 4-8. Las muestras obtenidas en los procesos descritos anteriormente, se pueden apreciar en la figura 3.1. Las

láminas de cobre empleadas en la síntesis se empezaron a pulir, con la finalidad de homogenizar el número de capas de grafeno obtenidas en cada proceso de síntesis.

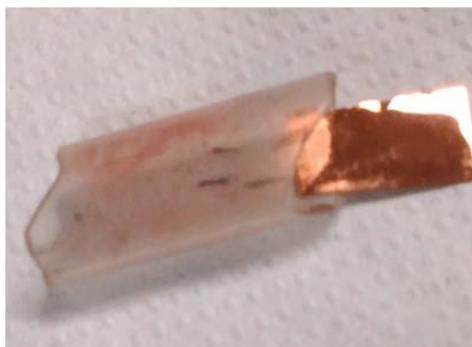


Figura 3.1. Lámina de cobre con MG al término del proceso de síntesis.

Detalles del proceso de limpieza y transferencia de las MG a los diferentes substratos de trabajo se detallan en el apéndice. A continuación se describen la caracterización y los resultados obtenidos en los diferentes fenómenos estudiados.

### 3.1.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MG

Para tener un control del material obtenido en cada proceso de síntesis, se analizó el número de capas de grafeno obtenidas mediante espectroscopia UV-Vis y Raman. También mediante el uso del transistor de efecto de campo se examinó el tipo de portador de carga mayoritaria, también se calculó la movilidad electrónica entre otros parámetros.

Al principio de la investigación, el número promedio de capas de grafeno que se obtenían en los procesos de síntesis era de 5, según los resultados obtenidos mediante UV-Vis, ver figura 3.2. Este resultado se corroboró, utilizando un fotodiodo, que proporciona una medida física directa de la transmitancia y un filtro de color para una longitud de onda de 620 nm, obteniendo  $5.04 \pm 0.533$  capas de grafeno.

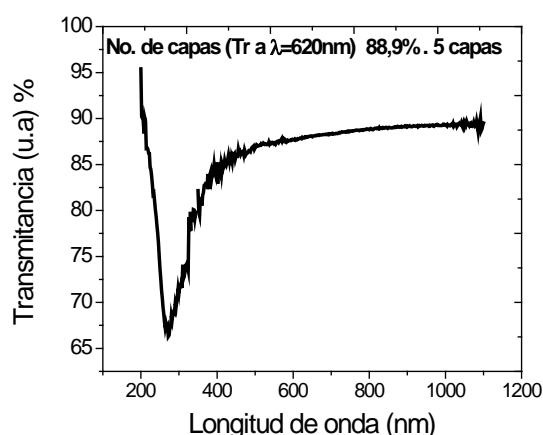


Figura 3.2. Espectro UV-Vis de las MG utilizadas para estudio del efecto termoacústico.

Ya mejorado el proceso de síntesis, utilizando láminas de cobre de la marca Alfa Aesar, se caracterizó el número de capas de grafeno mediante espectroscopia Raman. Para hacer el

estudio, se utilizó un Micro-Raman (Nicolet Almega XR Spectrometer) de 534 nm, utilizando una potencia de láser de 1 mW. En la figura 3.3a se presentan los espectros Raman obtenidos, en que se puede apreciar muy claramente la diferencia en intensidades para los picos G y 2D característicos para muestra de pocas capas de grafeno. De acuerdo al análisis del pico 2D ver sección 2.6.1. En la figura 3.3 (b y c) se obtuvo que en pequeñas zonas se tenía 3 capas de grafeno y en la mayoría del área mapeada fue de 4 capas.

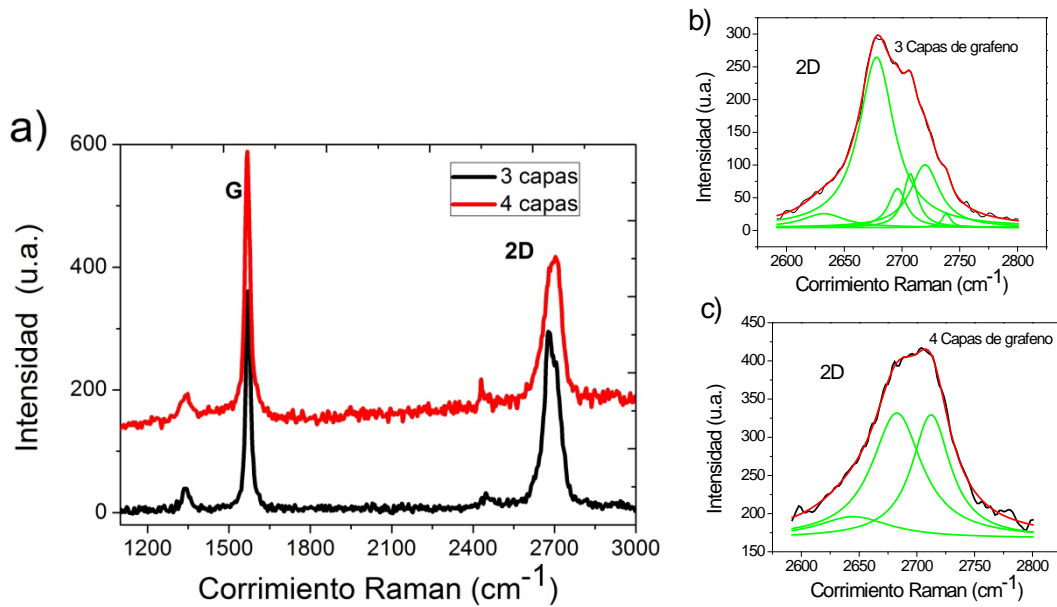


Figura 3.3. a) Espectros Raman para una muestra flotada, en promedio se encuentran de tres a cuatro capas de grafeno, b) y c) ajuste del pico 2D para determinar el número de capas de grafeno en la muestra.

Cuando se utilizó las láminas de cobre de 100 micras, previamente pulidas al proceso de síntesis, se encontró que el número de capas de grafeno era de 4 en todas las muestras que se analizaron, de acuerdo a la espectroscopia Raman y UV-Vis (ver figura 3.4).

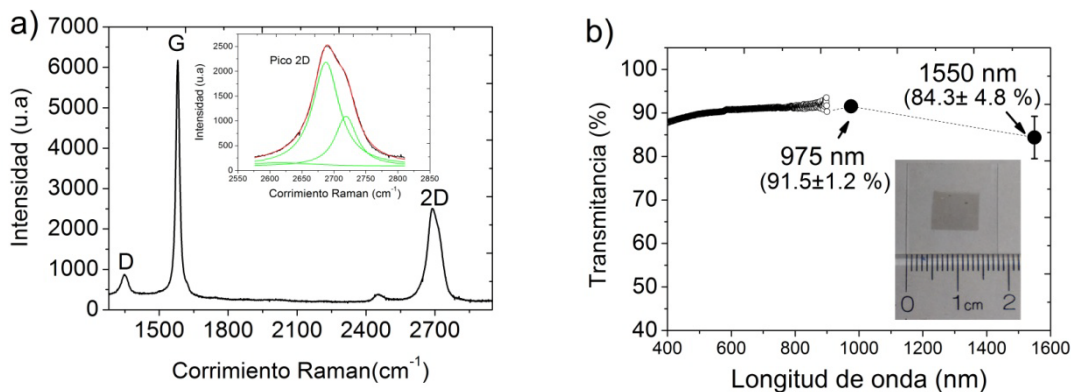
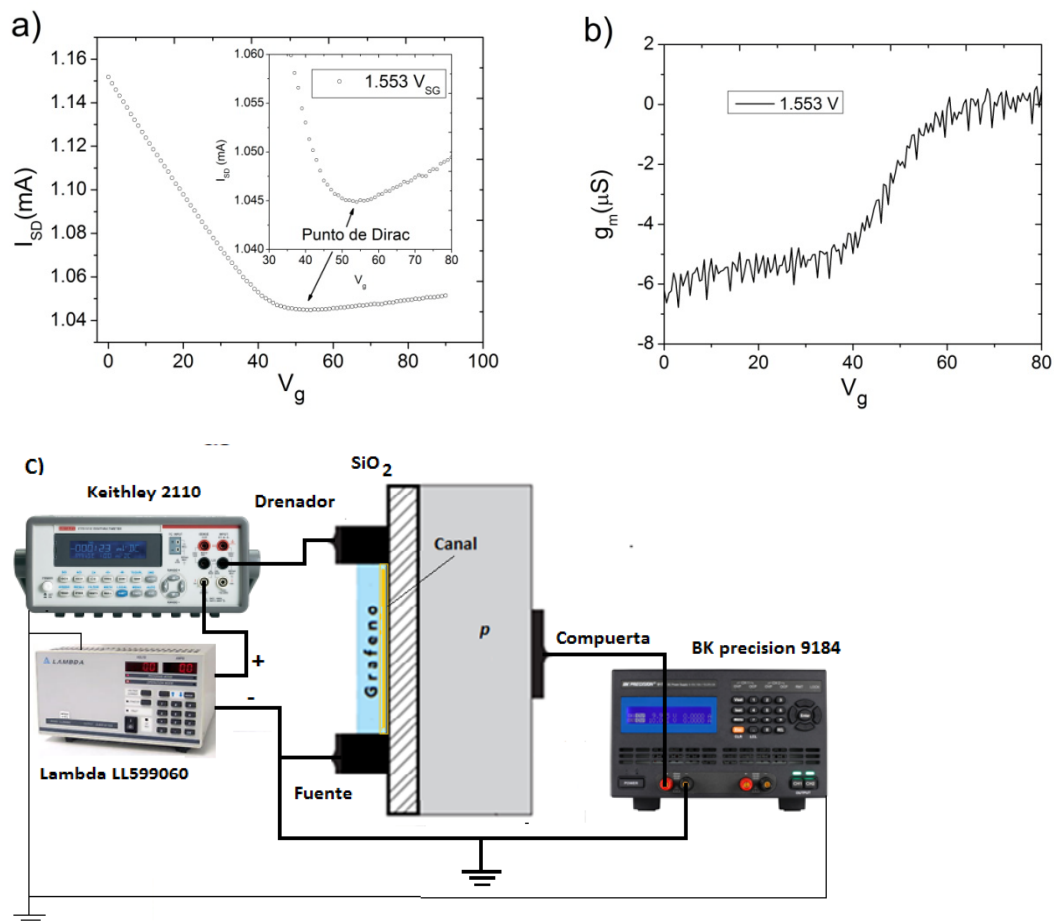


Figura 3.4. a) Espectro Raman de MG colocadas sobre un substrato de silicio con óxido de silicio y b) Espectro UV-Vis obtenido de una muestra sobre vidrio, también se muestran la transmittancia para las dos longitudes de onda, 975 nm y 1550 nm, en el recuadro se muestra MG sobre un vidrio cobre objetos.

En el recuadro de la figura 3.4a se muestra el ajuste de las Lorentzianas, que muestran que el número de capas de grafeno en la muestra es de 4 capas, este resultado coincide con el obtenido mediante UV-Vis, figura 3.4b, al utilizar la regla de absorción para el grafeno teniendo en cuenta absorbe el 2.3% de la luz que le incide de forma normal, se obtiene que el número de capas es  $8.98\%/2.3\% = 3.904$ . Estos resultados muestran que el número de capas de grafeno en estas muestras es consistente con los resultados mostrados previamente para las láminas de 25 micras de grosor, utilizando las mismas condiciones de síntesis; lo que muestra la reproducibilidad del método de síntesis.

### 3.1.4. TRANSPORTE DE CARGA

Para estudiar el tipo de portador de carga y también para determinar la movilidad electrónica de las multicapas de grafeno, se utilizó el transistor de efecto de campo (TEC). La configuración utilizada para hacer estas mediciones se presentan en la figura 2.24a de la sección 2.6.3. La curva característica de corriente fuente-drenador obtenida para un TEC, para las MG sintetizadas mediante el método de síntesis descrito anteriormente se presenta en la figura 3.5 a.



Chasis de los equipos

Figura 3.5. a) Curva característica  $I_{SD}$  vs  $V_g$  para un TEC de MG y b) transconductancia obtenida a partir de la curva  $I_{SD}$  vs  $V_g$ ; Las dimensiones de los electrodos del TEC fueron: largo 300 micras y ancho 200 micras; c) Diagrama esquemático utilizado para medir las curvas características del TEC.

En el recuadro de la figura 3.5a, se puede apreciar que alrededor de 53.22 V la corriente  $I_{SD}$  presenta un mínimo; lo que corresponde al punto de Dirac. La figura 3.5a, también nos muestra que al ser positivo el voltaje de compuerta donde se encuentra el punto de Dirac, el tipo de portador de carga de nuestro material es de tipo p. De las muestras que se hicieron, todas mostraron el mismo comportamiento, es por ello que se puede decir que el material obtenido en nuestras síntesis es de tipo p.

Utilizando la ecuación 33 (definición de la transconductancia) se obtiene la gráfica de la figura 3.5b. Con los datos de las figuras 3.5a y 3.5b y empleando la ecuación 35 se obtuvo que el valor de la movilidad de huecos es de  $428 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  teniendo en cuenta que el grosor del óxido de silicio es de 306 nm, el valor del grosor de óxido de silicio se obtuvo mediante mediciones de elipsometría. En la figura 3.5c, se muestra el diagrama a detalle del montaje experimental en el que se muestran los equipos utilizados así como las conexiones eléctricas. Es importante mencionar que las tierras en el diagrama no son las mismas, se hace la diferencia de la tierra de los chasis de los equipos así como la tierra del circuito, para no entrar en confusión.

### 3.1.5. EFECTO TERMOACÚSTICO EN EL GRAFENO

Como se mencionó en el marco teórico, las propiedades térmicas del grafeno o MG, son propicias para desarrollar dispositivos que emitan sonido mediante el efecto termoacústico. Para evitar cualquier ruido externo las mediciones acústicas se hicieron en una cámara anecoica, que se encuentran en las instalaciones del CCADET-UNAM. El arreglo experimental a grandes rasgos, se presenta en la figura 3.6, en donde la distancia de la muestra al micrófono era de 10 cm. El experimento consistió en aplicar a las MG, un voltaje sinusoidal de la forma  $V = V_0 \text{Sen}(\omega t)$  entre dos electrodos de plata con una separación de 5 mm, que se les habían fabricado mediante evaporación térmica, como se muestra en la figura 3.7b. El voltaje fue suministrado por un generador de funciones marca WAVETEK modelo 22, el sonido generado por las MG se midió mediante un micrófono que estaba conectado a un analizador de frecuencias ambos de la marca Bruel & Kjaer de un ancho de banda de 25 KHz.

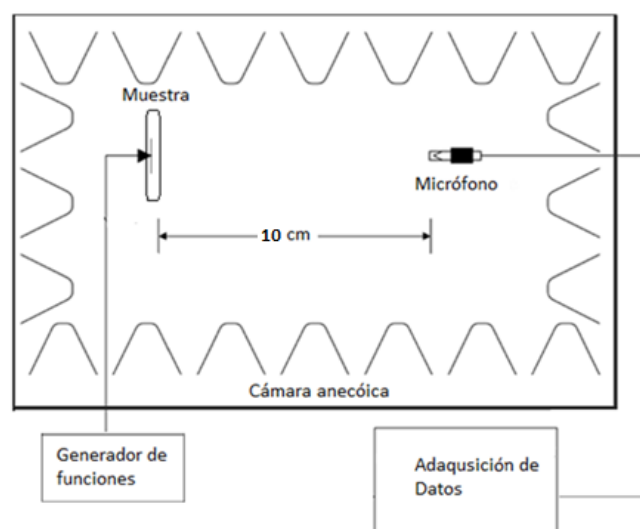


Figura 3.6. Esquema experimental para medir el sonido emitido de una muestra de MG, cuando éstas eran polarizadas por una corriente alterna.

En la tabla 3.1, se enlistan las potencias eléctricas suministradas, así como los niveles de presión medido directamente por el analizador de frecuencias, para cada frecuencia de modulación, para una muestra de MG sobre vidrio.

Frecuencia (KHz)		Potencia eléctrica (mW)	Nivel de presión sonora (dB)
$v_1$	3.115	97.95	20.38
$v_2$	5	93.05	27.22
$v_3$	10	101.57	32.67
$v_4$	11.802	91.98	26.52

Tabla 3.1. Se enlistan las frecuencias de modulación, potencia eléctrica y nivel de presión sonora.

En la figura 3.7a se muestran la frecuencia medida con el analizador de frecuencias, cuando la muestra era modulada con el generador de funciones, y la potencia eléctrica enlistadas en la tabla 3.1.

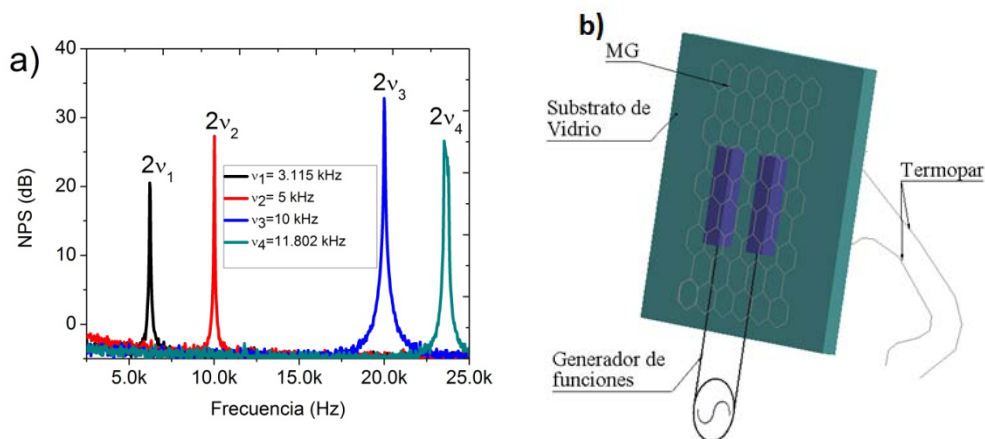


Figura 3.7. a) Nivel de presión sonora (NPS) como función de la frecuencia medida, b) montaje esquemático utilizado para medir las variaciones de temperatura; la separación entre electrodos es de 5mm.

Los resultados obtenidos de la figura 3.7 muestran que el nivel de presión sonora va incrementando conforme aumenta la frecuencia y pareciera que el nivel decae cerca de los 25 kHz, pero en realidad eso se debe al aparato de medición, debido a que se encontraba al límite de su detección, 25 kHz. También se puede apreciar que la frecuencia del sonido emitido por la muestra es justamente el doble de la frecuencia de excitación, este último resultado es una de las características del efecto termoacústico. Ahora, para descartar otro fenómeno, se procedió a medir las variaciones de la temperatura, para dejar en claro que el fenómeno físico que hace que las MG emitan sonido se debía al efecto termoacústico. Para medir la temperatura, se colocó un termopar muy delgado por la parte posterior del vidrio, como se muestra en la figura 3.7b. Para que el termopar lograra registrar las variaciones de temperatura, para este experimento se utilizó una frecuencia de modulación muy baja, de 11 mHz, las variaciones de temperatura se pueden observar en la figura 3.8a, en cuya gráfica se muestran los cambios de

temperatura, en comparación con el voltaje sinusoidal de polarización aplicado a la muestra. Claramente se puede observar que la temperatura sigue el perfil de modulación, la diferencia radica en la frecuencia, la frecuencia de la temperatura dobla a la frecuencia de excitación, por lo tanto con estos resultados podemos decir que el sonido emitido por las muestras se debe al efecto termoacústico.

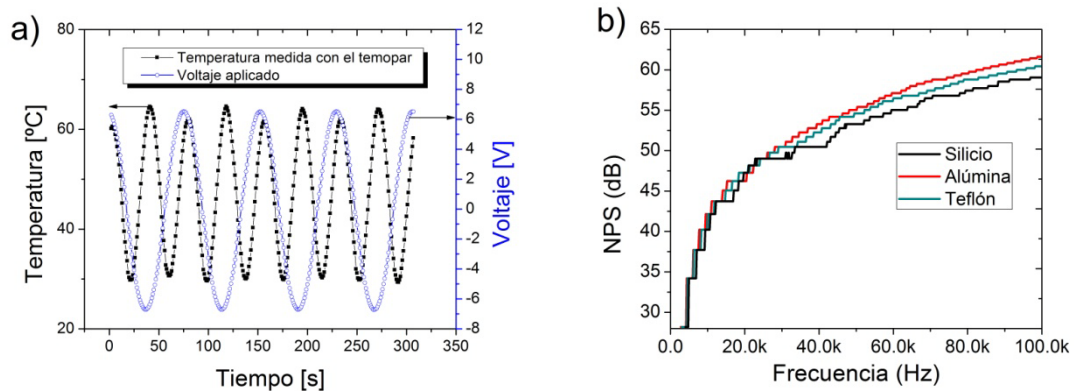


Figura 3.8. a) Variaciones de la temperatura debido al calentamiento generado por el efecto Joule para una muestra de MG sobre vidrio, b) presión sonora en función de la frecuencia de modulación para películas de MG en diferentes sustratos.

Para complementar el estudio se procedió a depositar multicapas de grafeno en diferentes sustratos, como lo fueron alúmina nanoporosa, silicio cristalino y teflón, la idea de escoger estos sustratos fue para saber si el sustrato afecta el nivel de presión sonora. Como recordaremos, el efecto termoacústico se genera por efecto Joule, de tal manera si se colocaban sustratos buenos o malos conductores de calor, queríamos ver cómo afectaba esto en la emisión de sonido. Se utilizó alúmina nanoporosa porque es un mal conductor térmico, además, se quería conocer si se produce algún efecto por los poros que tiene; se tenía claro que las dimensiones de los poros de la alúmina son muy pequeños, en comparación con las ondas acústicas para que pudiera ocurrir algún efecto de resonancia. Para hacer estas mediciones se utilizó un micrófono Bruel &Kjaer de un ancho de banda de 100 KHz y para medir la señal del micrófono se utilizó un amplificador Lock-in marca Stanford Research SR830, estas mediciones también se hicieron en una cámara anicónica con las especificaciones de la figura 3.6, los resultados para el nivel de presión sonora para los tres sustratos se pueden observar en la figura 3.8b, en realidad no existe una gran diferencia entre los tres sustratos. Esto nos indica que los posibles efectos del sustrato en la generación de sonido mediante el efecto termoacústico son mínimos y el fenómeno es debido al calentamiento de las MG y los sustratos no afectan la eficiencia en la producción de sonido.

### 3.1.6. EFECTO FOTOACÚSTICO

Con la finalidad de explorar la generación de sonidos a más alta frecuencia se empleó la técnica fotoacústica (FA). Como recordaremos de la sección 2.8, esta técnica depende de la absorción suministrada por el pulso láser y responde a la liberación de calor, provocando la diferencia de presión que genera el sonido, la onda de presión transitoria es posible medirla con un transductor. Teniendo en cuenta que la técnica FA depende de la absorción y que la zona de mayor absorción de las multicapas grafeno es el ultravioleta, ver figura 3.4, se hicieron experimentos utilizando una fuente de luz en esa región.



Se utilizó un láser de Nd:YAC pulsado de una longitud de onda de 355 nm, modulado a 10 Hz y un ancho de pulso de 5 ns (Marca Ekspla y Surelite I modelo NL303HT-10-SH/TH/FH), como detector se utilizó un transductor con un ancho de banda de detección de 30 MHz, de la compañía GE Inspection Thechnologies, con número de parte 113-B24-300. El experimento consistió en enviar pulsos de luz sobre el material de estudio, como se muestra en la figura 3.9, en donde la señal generada por el pulso o tren de pulsos era detectada mediante el transductor, que a su vez está conectado a un osciloscopio marca Tektronik modelo DPO7354 de 3.5 GHz.

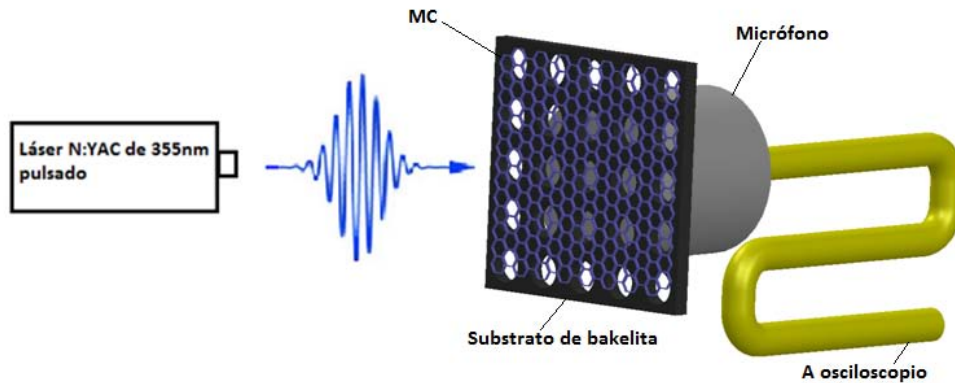


Figura 3.9. Esquema experimental para caracterizar mediante el efecto fotoacústico. El diámetro de los agujeros en el sustrato es de 0.8 mm.

Los resultados fueron obtenidos cuando las MG se encontraban flotadas en un sustrato de bakelita con hoyos como se muestra en la figura 3.10. La idea de hacer los experimentos en muestras flotadas, es quitar la contribución de la baquelita, siendo el aire encapsulado el medio en que se propague las ondas generadas por las MG. En la figura 3.10 se muestran las señales correspondientes cuando las MG estaban flotadas sobre un hoyo y para la señal en un hoyo sin muestra, para poder así comparar. También, se muestra el espectro de frecuencias obtenido mediante la Transformada Rápida de Fourier o FFT (por sus siglas en inglés) de las señales medidas.

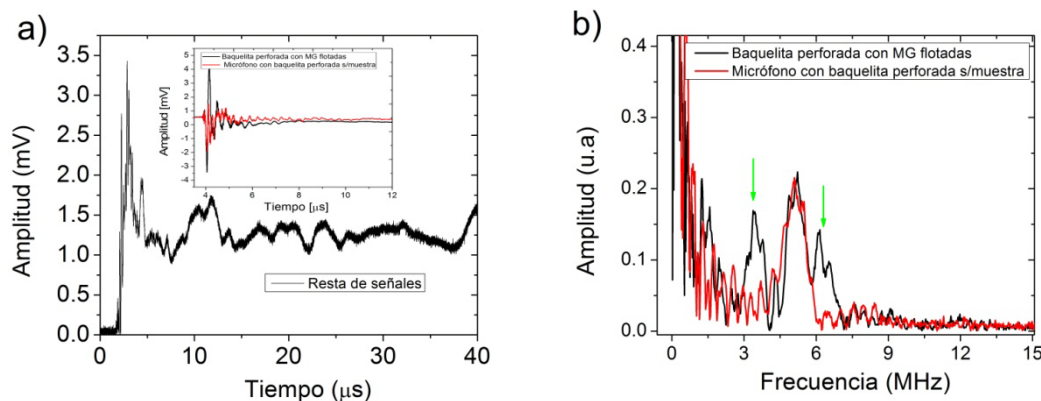


Figura 3.10. a) Señal obtenida de la diferencia entre la señal del referencia (micrófono con la baquelita perforada pegada) y la señal obtenida de las MG flotadas, en el recuadro se muestra las señales obtenidas de las mediciones fotoacusticas; b) transformada rápida de Fourier de los datos del recuadro la figura a).

Si se compara los espectros de frecuencias entre la señal de las MG flotadas y la señal del micrófono con la baquelita pegada a él, como se muestra en la figura 3.10b, se observan muy bien 2 picos marcados con flechas. Esos picos están asociados al sonido emitido por las MG, estos resultados muestran que las MG pueden emitir sonido hasta los MHz.

### 3.2. MODULACIÓN DE LA TRANSMITANCIA ÓPTICA MEDIANTE MULTICAPAS DE GRAFENO

Los experimentos de modulación de la transmitancia óptica de multicapas de grafeno tanto en el visible como en el IR se dividirán en las secciones siguientes, en el primer caso se modula la transmitancia óptica utilizando un voltaje de polarización oscilante y un láser continuo, en el segundo caso la intensidad de la luz (utilizada para calentar la muestra) se modulaba mediante la ayuda de un *chopper*.

#### 3.2.1. Modulación mediante un voltaje de polarización

Para llevar a cabo estos experimentos, las muestras de MG se sintetizaron mediante el método de síntesis descrito en la sección de síntesis. Los experimentos se hicieron montando un sistema como se muestra en el diagrama de la figura 3.11a, las muestras de MG se colocaron sobre substratos de vidrio portaobjetos y se le colocaron electrodos de plata mediante evaporación térmica, con una separación de 5 mm entre ellos, para hacer las conexiones eléctricas como se muestran en el diagrama de la figura 3.11b. Hay que mencionar que también se trabajaron con electrodos hechos a mano con pintura de plata.

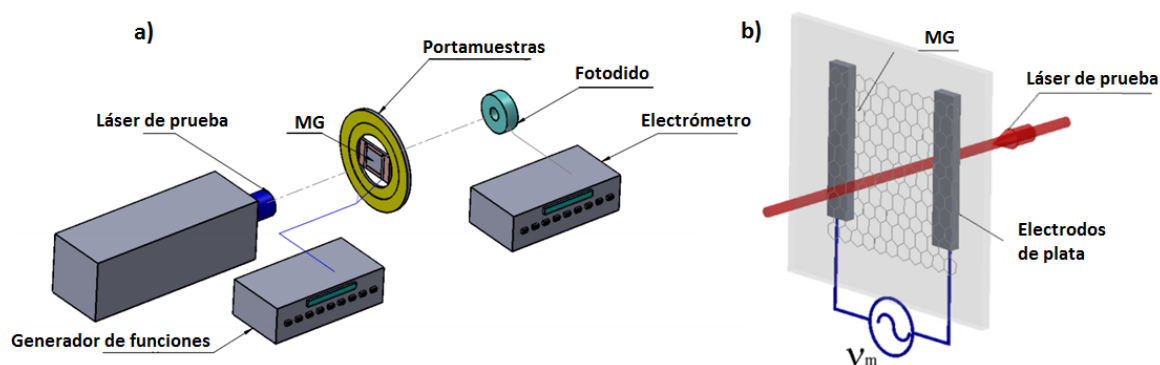


Figura 3.11. a) Diagrama esquemático del montaje experimental y b) esquema de las conexiones eléctricas en la muestra; la separación entre electrodos en el diagrama de la figura b) es 5mm.

En este experimento se utilizó un diodo láser marca Edmund de 35mW de potencia con una longitud de onda de 785 nm. El experimento consiste en hacer pasar luz a través de las MG cuando éstas se encuentran polarizadas mediante un voltaje de la forma  $V = V_0 \text{Sen}(v_m t)$  entre los dos electrodos de plata, utilizando un generador de funciones marca WAVETEK modelo 22. Los experimentos se hicieron tanto en vacío como a presión atmosférica; las mediciones en vacío (alrededor de  $2 \times 10^{-5} \text{Torr}$ ) se hicieron con la finalidad de descartar cualquier variación del índice de refracción del aire, pues como recordaremos al estudiar el efecto termoacústico, las muestras se calientan debido al efecto Joule generado por el voltaje de polarización. La intensidad de luz transmitida en estos experimentos se midió mediante la ayuda de un fotodiodo (Infrared industries, con número de serie 9002), la fotocorriente

generada por el fotodiodo se midió con un electrómetro (Keithley 619), que mediante la ayuda de una interface se conectaba a la computadora y utilizando la plataforma de LABVIEW, los datos se recolectaban automáticamente.

En la figura 3.12, se pueden observar algunos de los resultados de transmisión, obtenidos cuando la amplitud del voltaje de polarización era de  $V_0 = 10.2 V$  para diferentes frecuencias de modulación, igualmente se presenta sus respectivas Transformadas Rápidas de Fourier (TRF).

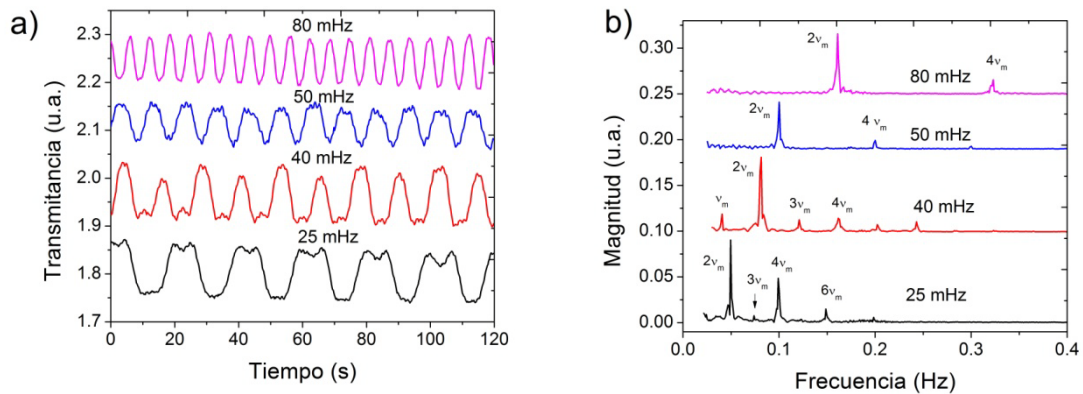


Figura 3.12.a) Señales obtenidas de las mediciones de transmitancia óptica para frecuencias de modulación de: 25 mHz, 40 mHz, 50 mHz y 80 mHz, para una amplitud del voltaje de polarización de  $V_0 = 10.2 V$ ; b) Transformadas Rápida de Fourier para las señales de la figura a)

Para tener una idea de los cambios en la transmitancia óptica, se hizo una estimación mediante la relación  $\frac{\delta Tr}{T_0} = \frac{Tr_{m\acute{o}x} - Tr_{m\acute{i}n}}{Tr_{m\acute{o}x}}$ , los valores obtenidos se pueden ver en la tabla 3.2, en esta misma tabla se presentan las frecuencias oscilación de las señales de la figura 3.12a, obtenidas mediante la TRF.

Frecuencia de modulación $v_m$ (mHz)	Porcentaje en la variación de la transmitancia (%)	Frecuencias obtenidas mediante la TRF					
		$v_m$	$2v_m$	$3v_m$	$4v_m$	$5v_m$	$6v_m$
25	7.1		x	x	x		
40	5.8	x	x	x	x	x	x
50	5		x		x		x
80	5.79		x		x		

Tabla 3.2. Frecuencias de modulación, porcentajes en los cambios en transmitancia y frecuencias que componen las señales de la figura 3.12a.

Como se observa en la tabla 3.2, los porcentajes de los cambios en la transmitancia óptica se encuentran entre el 5 - 7 %, pero si observamos con detenimiento, conforme va aumentando la frecuencia el porcentaje se va manteniendo alrededor de 6%. Las frecuencias obtenidas mediante la TRF, se encontró que las señales están compuestas por una serie de armónicos de la señal de modulación, sobresaliendo el segundo armónico en todas las mediciones, siendo la frecuencia con mayor amplitud.

Las señales de la figura 3.12, se obtuvieron al ir cambiando la frecuencia de modulación, mientras la amplitud era constante. En los siguientes resultados que se presentan en la figura 3.13, se muestran las señales y sus respectivas TRF, obtenidas para una frecuencia de modulación y variando la amplitud de la señal suministrada, la idea de variar la amplitud de modulación, fue para estudiar si existía un posible umbral en la amplitud del voltaje de modulación, para producir los cambios en la transmitancia óptica de las MG.

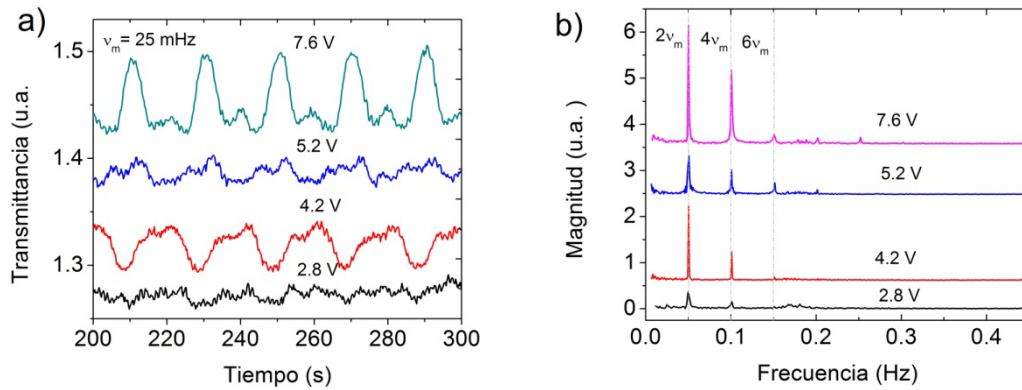


Figura 3.13. Señales de las mediciones de transmitancia óptica para una frecuencia de 25 mHz

Las señales de la figura 3.13a, muestran las variaciones de amplitud de la transmitancia óptica de las MG, al ir incrementando la amplitud de modulación, se puede observar que para una amplitud de 2.8 V ya se aprecia una pequeña modulación, que es corroborada al obtener la TRF. Igualmente, si se observa el espectro de frecuencias, cuando el voltaje de la amplitud de modulación es mayor a 5V empiezan a aparecer más armónicos, pero si comparamos la figura 3.13b con la 3.12b para la misma frecuencia, nos podemos percatar que el número de armónicos son similares.

Los resultados expuestos anteriormente se obtuvieron en mediciones en modo de transmisión, pero también se hicieron experimentos en modo reflexión, los resultados se pueden observar en la figura 3.14. Estos resultados muestran que en esta configuración también se puede modular la intensidad de luz incidente con las MG, además, cuando se obtiene la TRF de la señal medida, solamente se observan múltiplos pares de la frecuencia de excitación.

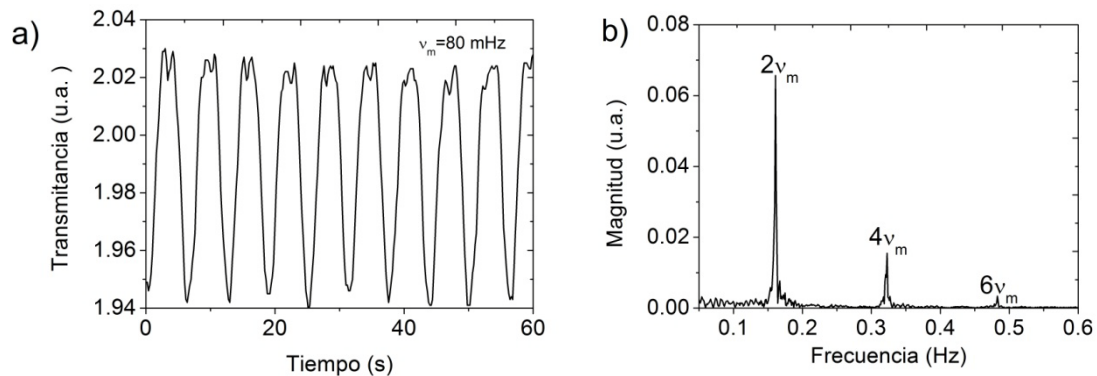


Figura 3.14. Señal medida mediante reflexión y b) TRF de la señal medida.

Para tener más información del fenómeno de modulación de la transmitancia óptica, se realizaron otros experimentos utilizando una fuente de luz blanca. Estos experimentos fueron hechos a presión atmosférica y en muestras de MG sobre vidrio cubre objetos y en muestras flotadas sobre hoyos de 0.8 mm de diámetro hechos en bakelita.

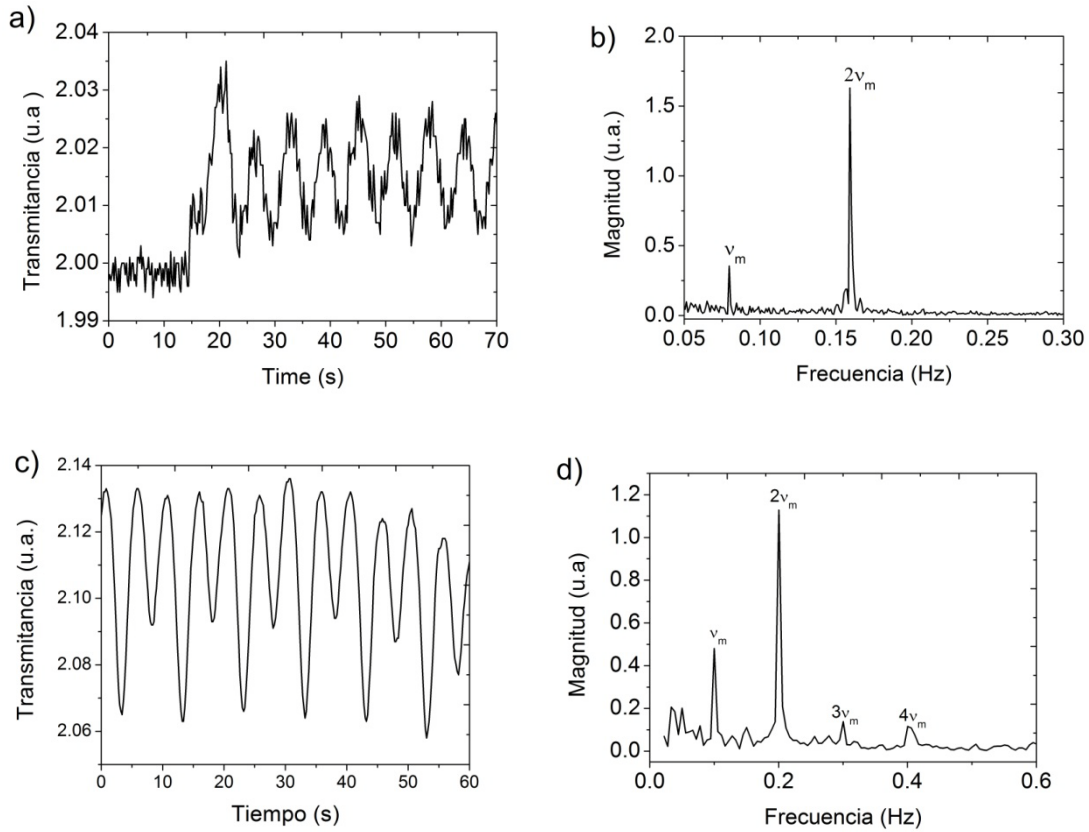


Figura 3.15. a) Señal medida de la intensidad de luz blanca transmitida en MG sobre vidrio, utilizando una frecuencia de modulación de 80 mHz y 11.2 V de amplitud de modulación y b) TRF de la señal en a); c) Intensidad de luz blanca transmitida en una muestra flotada, aplicando una frecuencia de modulación de 100 mHz y una amplitud de 10.8 V y en d) se presenta la TRF asociada a la señal de la muestra flotada.

Los resultados de los experimentos que se exponen en la figuras 3.15(a,b), se hicieron utilizando una lámpara de filamento y mediante lentes, el haz de luz se ajustó a una sección de aproximadamente 1mm de diámetro. Para medir la transmitancia óptica se hizo de la misma manera que se obtuvieron los demás resultados presentados previamente. Para hacer los experimentos en la muestra flotada, se utilizó la infraestructura propia de un microscopio que cuenta con la opción de modo transmisión y en un ocular se adaptó al fotodiodo para medir la intensidad de luz transmitida.

Se hicieron otros experimentos en muestras flotadas, en condiciones de vacío, utilizando una cámara como se muestra en la figura 3.17b. La fuente láser utilizada en este experimento fue una de Helio-Neón de 633 nm de longitud de onda y 5mW de potencia, el detector utilizado es el mismo que se utilizó en los experimentos previos. Los sustratos que se utilizaron fueron celoron y bakelita, debido a que son aislantes, en la figura 3.16 se observa una muestra de MG flotada sobre bakelita. El montaje experimental, consistió en colocar las muestras de bakelita

y/o celoron en un portamuestra como se observa en la figura 3.17a, posteriormente se coloca dentro de la cámara con sus respectivas conexiones eléctricas y se hace vacío. Las presiones de vacío que comúnmente se emplearon, se encuentran entre las  $2 \times 10^{-5} - 8 \times 10^{-6} Torr$ , estas presiones de vacío fueron posibles debido a que la cámara fue adaptada a un sistema de alto vacío.

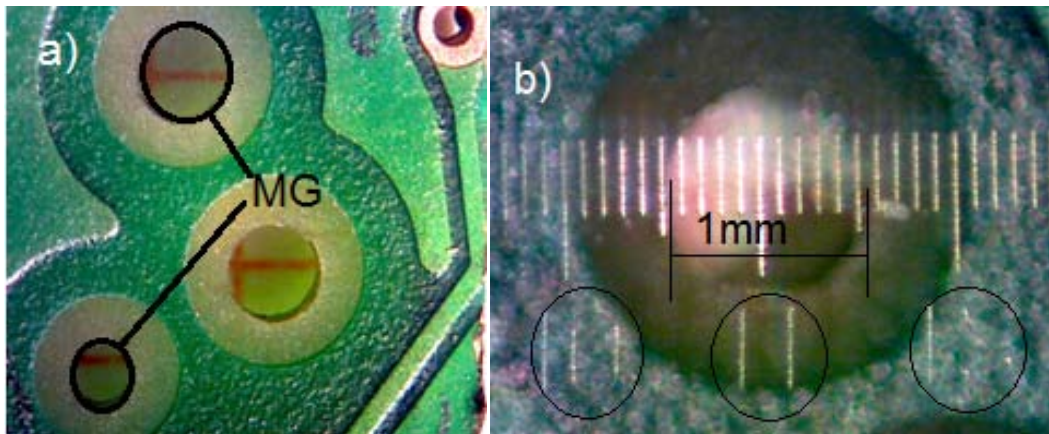


Figura 3.16. Muestras de MG de grafeno flotada, el diámetro es de 1mm. En la baquelita se observa de color verde, esto se debe a que se utilizó una sección de un circuito impreso reciclado, pero en los alrededores de los hoyos no tiene recubrimiento.

Como se puede observar en la figura 3.16, es posible obtener muestras de hasta de 1mm de diámetro, pero lograrlo ya en estas dimensiones es todo un reto. En esa ocasión fue fortuito obtenerla, pero posteriormente se intentó obtener más muestras con esos diámetros, desafortunadamente sólo se obtuvo un reducido número de muestras. Por lo tanto se redujo el diámetro a 0.8 mm y la probabilidad de obtener la muestra flotada aumentó.

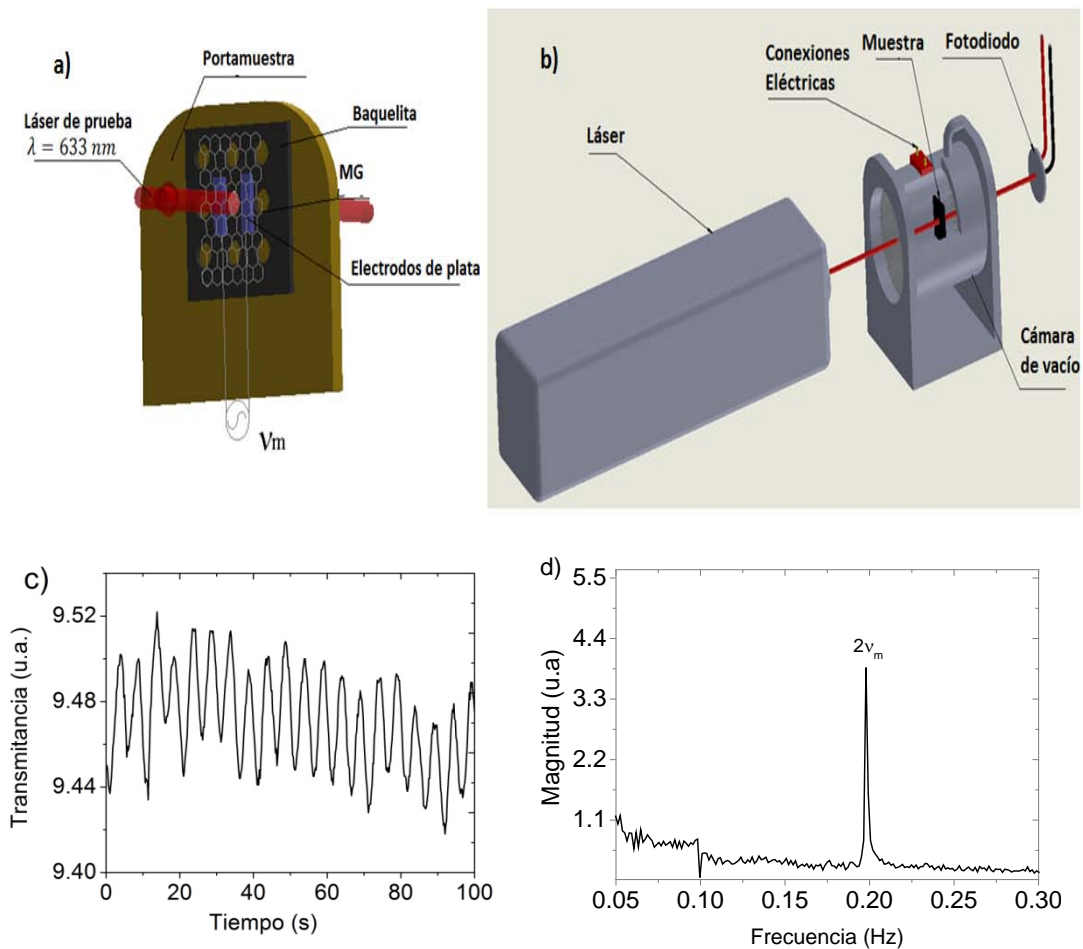


Figura 3.17. a) Montaje adaptado para colocar las muestras al centro de la cámara de vacío y b) diagrama esquemático del montaje experimental utilizado para los experimentos de MG flotadas; c) Transmitancia óptica medida en una muestra de MG flotada y d) espectro de frecuencias de la señal de transmitancia.

La modulación en las MG flotadas es muy clara, como se muestra en la figura 3.17c, en estos experimentos se descartan así cualquier efecto de sustrato y teniendo en cuenta que en las condiciones de vacío que se hicieron las pruebas, prácticamente los efectos de cambios en índice de refracción de los medios circundantes a la muestra es nulo. Conociendo estos datos, podemos concluir que la modulación de la intensidad de luz incidente a las muestras, está solamente asociado a las multicapas de grafeno y no a la interacción MG-sustrato.

Los resultados anteriores han mostrado cómo cambia la transmitancia óptica al aplicarle un voltaje oscilante, pero es importante conocer también el comportamiento que tiene la transmitancia óptica de las MG cuando el voltaje de polarización es de corriente directa. Este resultado se muestra en la figura 3.18.

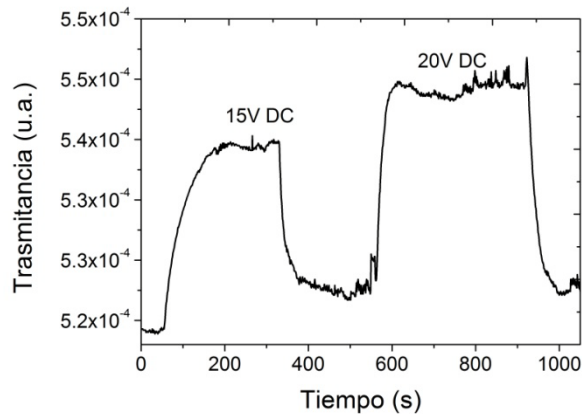


Figura 3.18. Trasmittancia óptica de MG sobre vidrio medido a presión atmosférica cuando se polarizan con voltajes constantes de 15 V y 20 V durante diferentes periodos de tiempo.

El resultado de la figura 3.18 es muy importante porque nos indica que la transmitancia óptica se incrementa al polarizar con un voltaje, estos resultados son consistentes con todos los anteriores, porque cuando se hace la modulación, la transmitancia óptica en las MG sigue el perfil de la modulación.

Un problema que se observó al hacer muchas pruebas, es que la resistencia de las muestras es muy importante, por ejemplo, si se tienen muestras con resistencia eléctrica entre electrodos mayores a  $1\text{ k}\Omega$ , trae como consecuencias que se tenga que amplificar la señal de modulación. Y hay ocasiones debido al acoplamiento de impedancias del generador de funciones con las muestra de MG cuando se aplica el voltaje de polarización, el generador de funciones no introduce el voltaje deseado.

### 3.2.2. Modulación mediante un calefactor

Una hipótesis para explicar las variaciones en la transmitancia es que este parámetro depende de la temperatura de la muestra. Para corroborar esta hipótesis, se utilizó el sistema de la cámara de vacío de la figura 3.17b, la diferencia en este experimento radica en que en este caso no se aplicó una corriente alterna entre dos electrodos para generar el calentamiento. En esta configuración se utilizó un calefactor externo introducido en una placa metálica como se muestra en la figura 3.19b. La idea es que el calentamiento sea lo más uniforme posible y medir la transmitancia en función de la temperatura. Para estos experimentos, las muestras de MG se colocaron sobre substratos de acero inoxidable con perforaciones para que las MG quedaran flotando, como se muestra en las figura 3.19a.



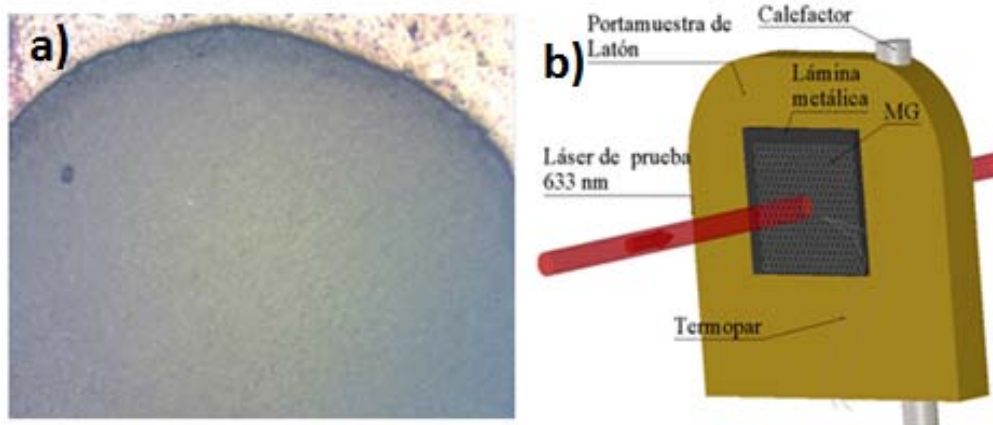


Figura 3.19. En a) se observa una muestra flotada de MG sobre acero inoxidable; b) esquema del portamuestra con calefactor; el diámetro del agujero en el sustrato es de 0.8 mm.

En esta pruebas, la temperatura se mide mediante un termopar tipo K delgado como se observa en la figura 3.19b. En la figura 3.20 se muestra uno de los resultado obtenidos, en donde se puede observar claramente como la transmitancia óptica incrementa conforme incrementa la temperatura, este resultado concuerda con los demás experimentos ya que se observa que la transmitancia óptica varía con la temperatura; mostrando de manera contundente que la temperatura es la responsable de generar los cambios en la transmitancia óptica de las multicapas de grafeno.

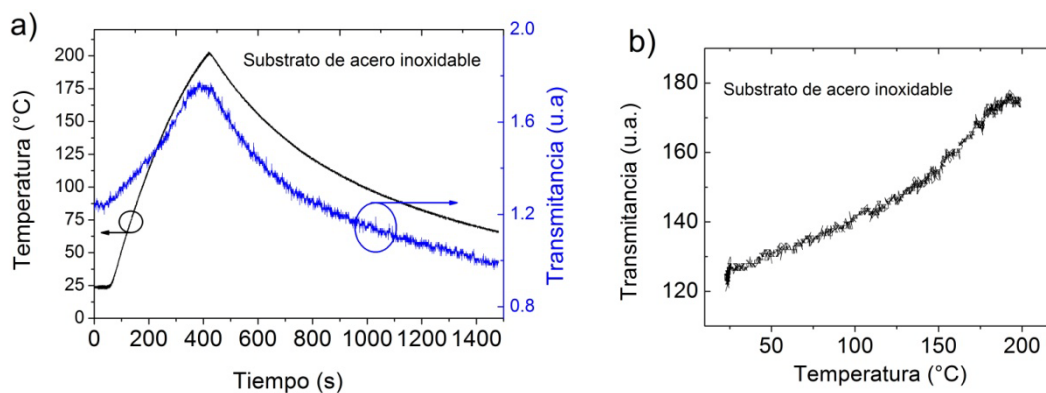


Figura 3.20. Gráficas de transmitancia óptica en función del tiempo (a) y temperatura (b).

### 3.2.3 MODULACIÓN DE LA TRANSMITANCIA ÓPTICA DE LAS MULTICAPAS DE GRAFENO EN INFRARROJO

En los experimentos descritos anteriormente, se observó que la temperatura es la causante de las variaciones en la transmitancia óptica, con esta idea, otra forma de calentar las MG es mediante un láser de alta intensidad. Todos experimentos anteriores se hicieron en la región visible y baja frecuencia de modulación. Es por ello que estos nuevos experimentos se hicieron en la región de infrarrojo, trabajando longitudes de onda que comúnmente son empleadas en telecomunicaciones: 975 nm y 1550 nm.

Como un proceso natural dado que los anteriores experimentos se hicieron polarizando con un voltaje, los primeros experimentos que se hicieron fueron modulando la transmitancia óptica

mediante un voltaje de polarización, la diferencia en este caso radica en que la fuente de luz con que se trabajó está en el infrarrojo. El montaje experimental para hacer este experimento se puede observar en la figura 3.21a, este sistema es un mini banco óptico que permite acoplar dos fibras ópticas de vidrio para colimar la luz, permitiendo colocar la muestra en el espacio que hay entre las fibras, como se muestra en la figura. Se utilizaron dos fuentes láser, ambas son producidas por la compañía JDSU modelo ILX Lightwave, el láser de 975 nm con potencia máxima de salida de 220 mW y el de 1550 nm de 120 mW. Para medir la intensidad de la luz transmitida se utilizó un detector de InGaAs, modelo D400FC de la compañía THORLABS, que se acopló a un osciloscopio marca Tektronix, este osciloscopio tiene la característica que su resolución es de 1 mV por cuadro.

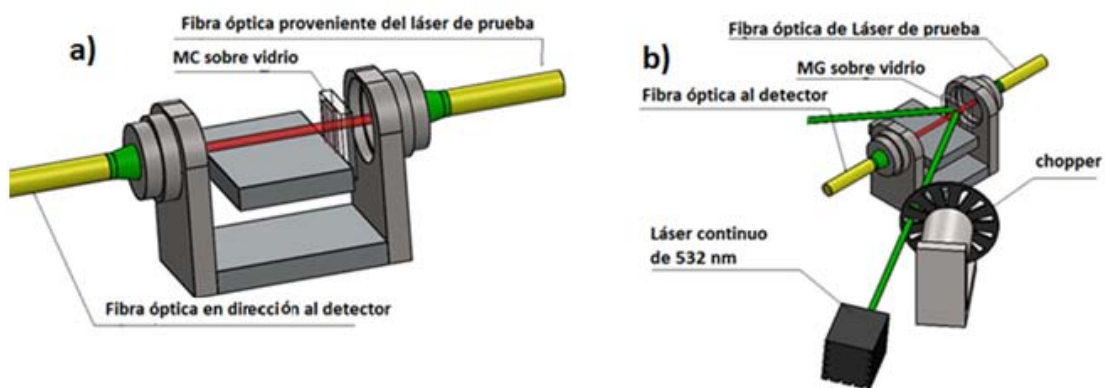


Figura 3.21. a) Esquema del montaje experimental utilizado para pasar la luz infrarroja a través de las MG, b) Esquema del montaje experimental utilizado para modular la luz infrarroja utilizando para el calentamiento un láser verde de 532 nm cuyo haz de luz es modulado mediante un *chopper*.

Cuando se modula la luz por un voltaje de polarización oscilante, hay procesos de acoplamiento de impedancia de la muestra con el generador, por lo que solamente se pudo medir la transmitancia óptica hasta unos cuantos Hz, estos resultados se pueden observar en la figura 3.22. Las potencias utilizadas en los láseres 876  $\mu\text{W}$  y 832  $\mu\text{W}$  para 975 nm y 1550 nm respectivamente y la amplitud en el voltaje de polarización de 11.2 V en todos los casos. Las señales medidas, se pueden observar tienen ruido de fondo, pero aún se puede observar la señal de modulación, aunque se trató de aislar el sistema de las vibraciones mecánicas quedó mucho ruido del ambiente todavía. Pero al obtener la TRF se puede observar muy bien las frecuencias de modulación, en la que  $2\nu_m$  es la frecuencia de mayor amplitud, siendo este resultado ya esperado.

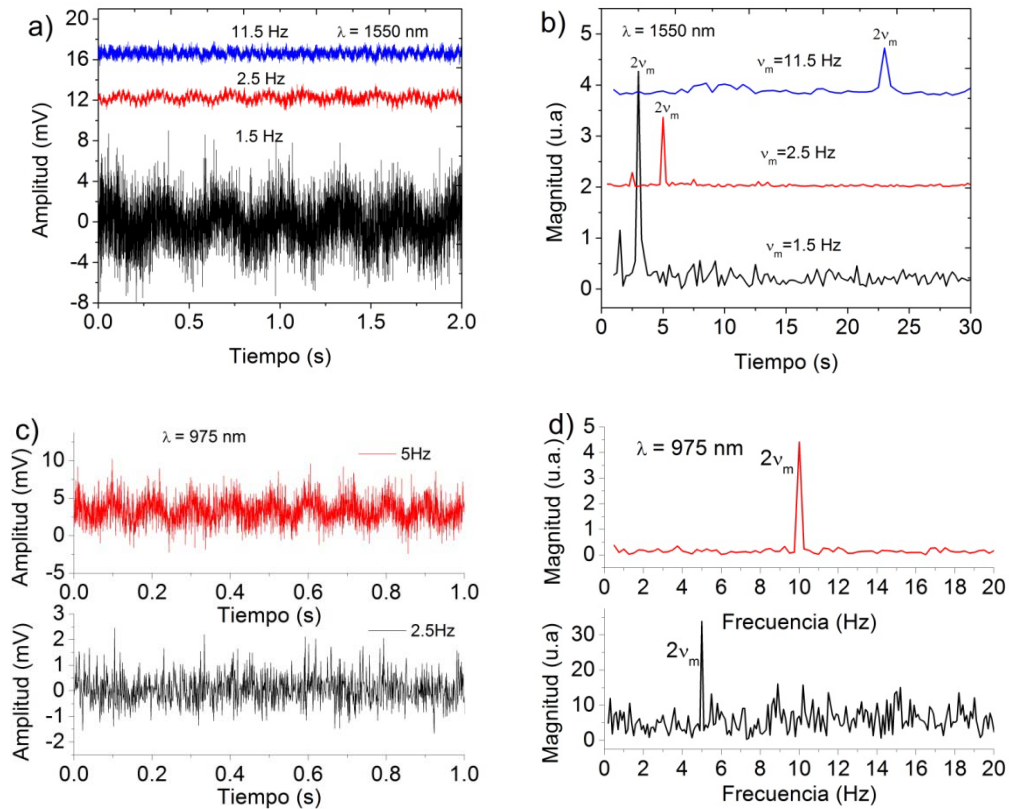


Figura 3.22. a) Señal medida utilizando 11.2 V de amplitud de polarización y frecuencias de 1.5 Hz, 2.5 Hz y 11.5 Hz, utilizando una longitud de onda de 1550 nm y b) las TRF obtenidas de las señales; c) Señales medidas utilizando un láser de longitud de onda de 975 nm, y d) TRF de las señales de c).

Ya se ha mostrado que la temperatura es el parámetro relevante que produce los cambios en la transmitancia óptica; por lo que es importante conocer cómo varía la temperatura sobre la muestra con los diferentes métodos de calentamiento, por ejemplo, cuando el calentamiento es vía efecto Joule aplicando un voltaje de polarización, aparece como se muestra en la figura 3.23a y cuando se calienta con un láser de alta intensidad, se muestra en la figura 3.23b; para estas mediciones se utilizó una cámara termográfica marca Fluke modelo Ti300 cuya frecuencia de muestreo es de 9 Hz.

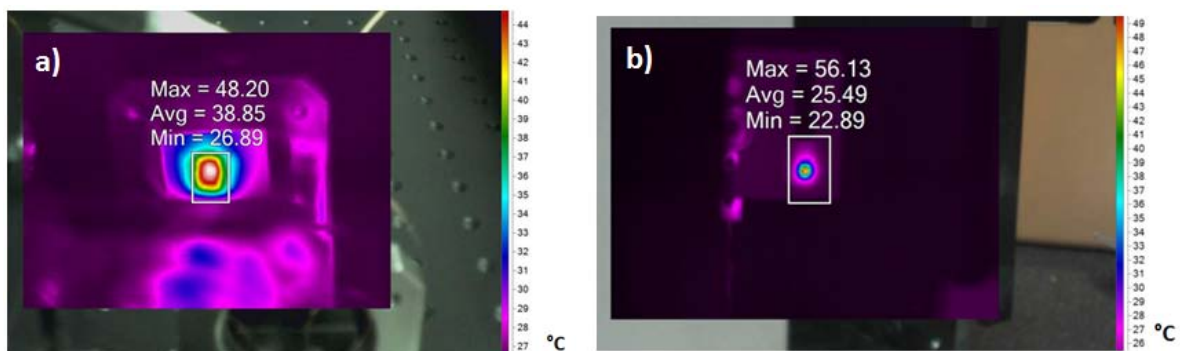


Figura 3.23. Distribución de temperatura en colores falsos para la distribución de la temperatura cuando: a) se polariza con una amplitud de voltaje de 11 V; b) cuando se calienta con un láser, aplicando una potencia de 200 mW a una distancia de 15 cm.

Con la ayuda de la cámara termográfica se midió la temperatura en las MG cuando se polarizaban utilizando corriente directa, a la par se medía la intensidad de la luz transmitida por las MG sobre vidrio utilizando un multímetro óptico marca ILX Lightwave modelos OMM-6810B, que proporciona una medición directa de la transmitancia óptica de las MG como se muestra en la figura 3.24a.

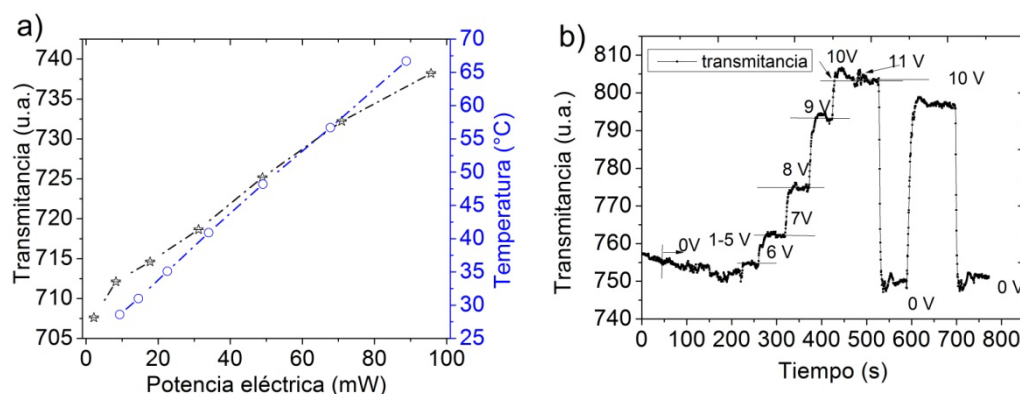


Figura 3.24. a) Transmitancia y temperatura en función de la potencia eléctrica suministrada entre los dos electrodos; b) Transmitancia óptica de las MG en función del tiempo. En estas mediciones se utilizó como fuente de luz un láser de 975 nm.

En la figura 3.24a se muestra la variación de la transmitancia óptica de las MG en función de la potencia eléctrica suministrada entre los dos electros coplanares de la muestra, en la misma también se grafica la temperatura generada por el efecto Joule. En la figura 3.24b, se muestran los cambios de la transmitancia cuando las MG son polarizadas a diferentes voltajes.

### 3.2.4. Modulación mediante un láser continuo asistido por un *chopper*.

Los experimentos anteriormente descritos en esta subsección, se hicieron con la finalidad de mostrar que la temperatura es el parámetro importante para el control de la transmitancia óptica y también para comprobar que se podía modular la transmitancia óptica en el IR. Para estos nuevos experimentos se utilizaron las mismas muestras de MG usadas anteriormente y el montaje experimental empleado se presenta en la figura 3.21b, este experimento es similar al anterior, como se puede apreciar en el diagrama, la diferencia es que ahora el calentamiento se introduce mediante un láser de alta intensidad. El láser utilizado, un láser continuo con una longitud de onda de 532 nm (LASEVER Modelo LS532NL500) y su intensidad de luz era modulado mediante la ayuda de un *chopper*. La potencia suministrada del láser que se utilizó para calentar fue de 245.5 mW, las potencias de los láseres infrarrojos: para 1550 nm fue de 832  $\mu$ W y para 975 nm fue de 876  $\mu$ W. Los resultados obtenidos se pueden mostrar en la figura 3.25, en la que se observa muy bien la modulación debido al calentamiento, es importante notar que las frecuencias observadas en la intensidad transmitida por las MG no es el doble como los casos anteriores.

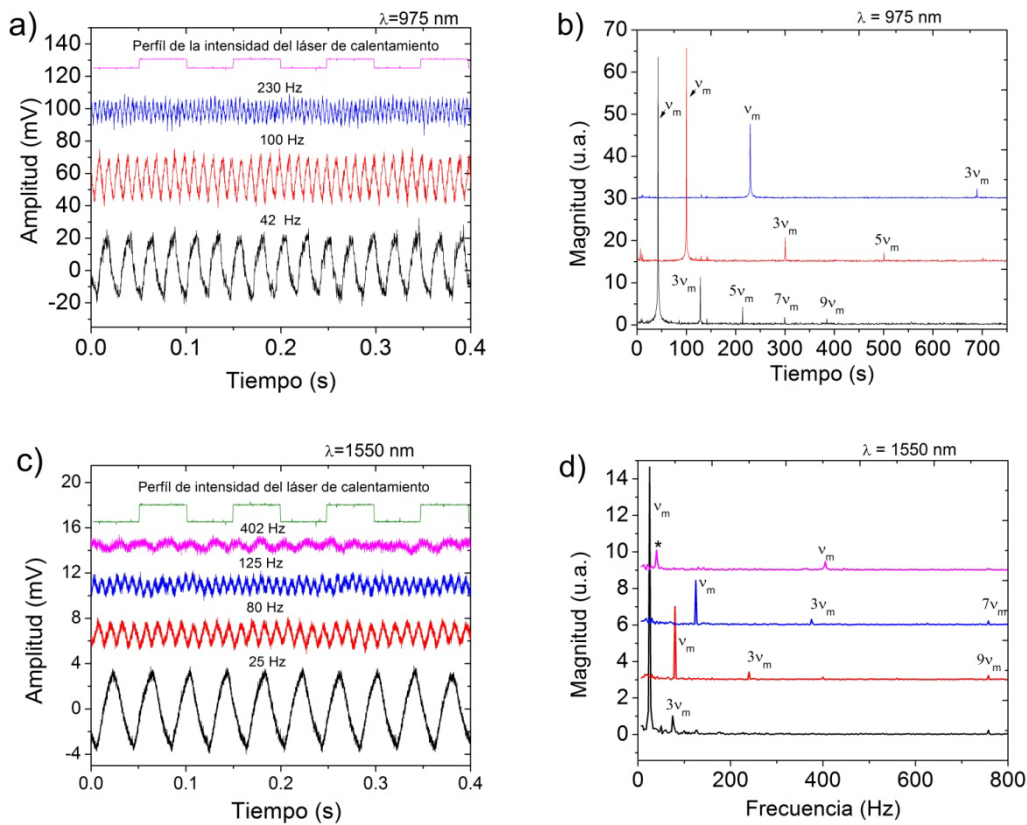


Figura 3.25. a) Señales de transmitancia óptica obtenidas para una intensidad de  $159.6 \text{ mW/cm}^2$  en el láser de calentamiento, para el láser de prueba de  $975 \text{ nm}$ , b) TRF obtenidas de las señales anteriores; c) Señales medidas para el láser de prueba de  $1550 \text{ nm}$  y c) TRF obtenidas de las señales de la figura c). En las figura a) y c) se muestran el perfil de la intensidad del láser con que se calienta la muestra a una frecuencia de chopper de  $10 \text{ Hz}$ .

Los resultados que aparecen en la figura 3.25 muestran que con este método empleado para calentar las MG, los efectos de modulación en la transmitancia óptica de las MG son mucho mejor. Como se había mencionado previamente, la frecuencia más significativa observada al obtener la TRF, es igual a la frecuencia de modulación para ambas longitudes de onda y los armónicos observados todos son impares. Además, utilizando este método es posible modular la transmitancia óptica hasta los kHz, como se muestra en la figura 3.26a. Otro resultado importante es la forma como decae la amplitud en la TRF obtenida de la señal transmitida conforme aumenta la frecuencia de la señal de modulación, ver figura 3.26b. También es de vital importancia conocer la temperatura que alcanzan las MG en función de la potencia del láser porque, como ya hemos demostrado, la temperatura es la causante de la modulación óptica en las MG.

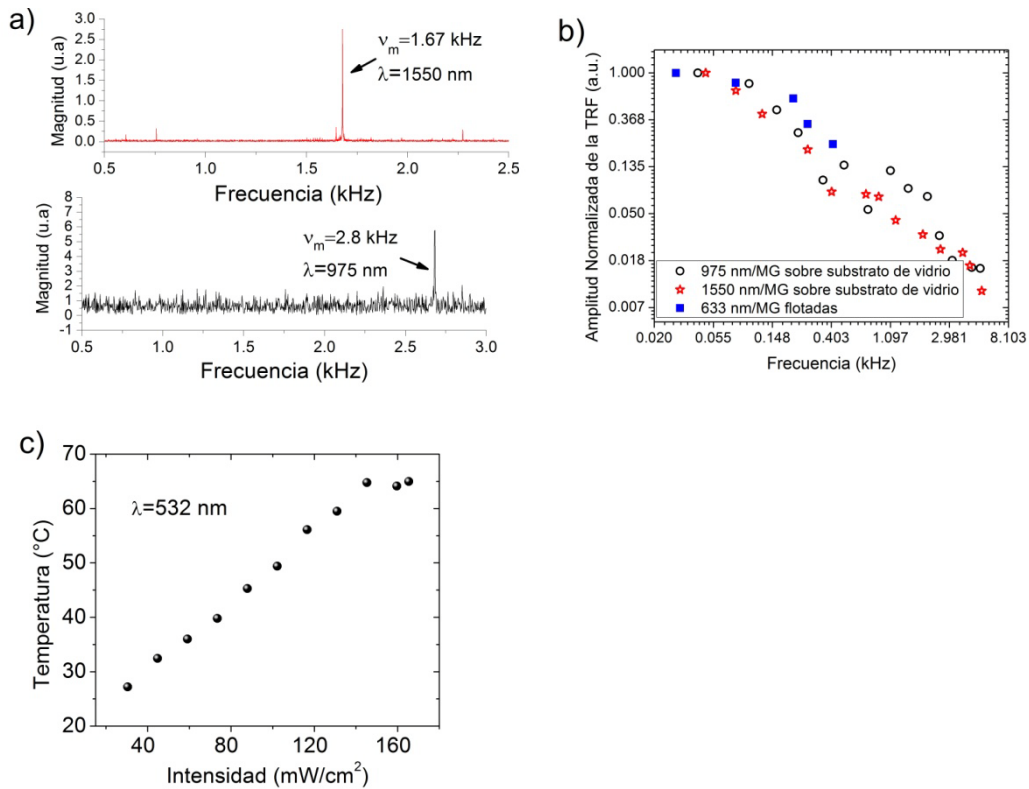


Figura 3.26. a) Espectro de frecuencias obtenidas para señales medidas a frecuencia de modulación de 1.67 kHz y 2.8 kHz en 1550 nm y 975 nm, respectivamente; b) Magnitud de la frecuencia de modulación normalizada en función de la frecuencia de modulación y c) temperatura alcanzada por las MG en función de la intensidad de iluminación del láser continuo.

Habiendo hecho todos los experimentos anteriores, se podría especular mucho sobre los efectos del substrato en la que está depositada la muestra de MG. Para descartar los efectos del substrato se procedió a fabricar muestras flotadas en las mismas condiciones anteriores, además, para evitar posibles cambios en el índice de refracción en la vecindad de la muestra debido al calentamiento, estas mediciones se hicieron en vacío. El sistema utilizado para estos experimentos es el de la figura 3.17b; para calentar la muestra se utilizó el láser de alta intensidad modulado por el *chopper* en la configuración mostrado en el diagrama de la figura 3.21b, en la que la muestra se encuentra en la cámara de vacío y se calienta con láser de alta intensidad. Debido a que la configuración del sistema experimental para las fuentes IR tiene limitaciones espaciales que hacen imposible los experimentos en vacío, estas mediciones se hicieron en el visible utilizando el láser de He-Ne de 633nm.

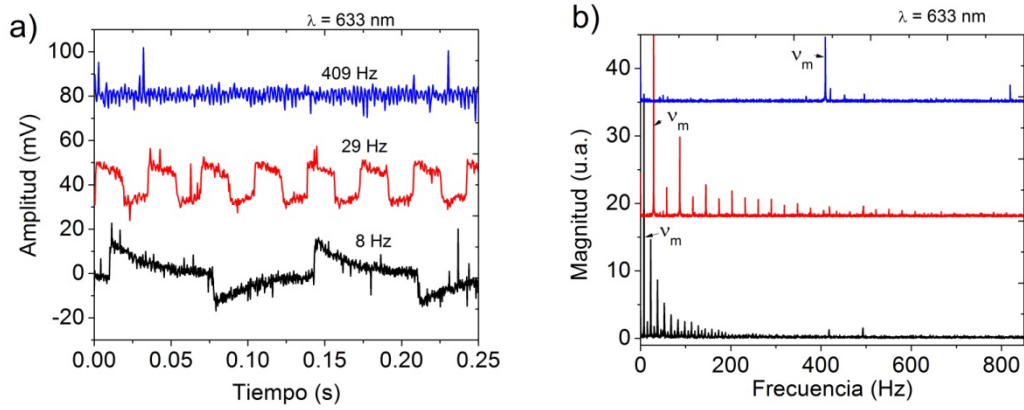


Figura 3.27. a) Señales medidas de la transmitancia óptica en una muestra de MG flotada en vacío y b) espectros de frecuencias obtenidas de las señales de transmitancia óptica mediante la TRF, en esta imagen aparecen más armónicos tanto impares como pares.

Los resultados mostrados en la figura 3.27 muestran de manera contundente que las variaciones en la transmitancia óptica solamente son debidas a las MG, ya que en estos experimentos las muestras se encuentran flotadas y además en vacío.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### Sobre el estudio de los portadores de carga y movilidad electrónica de las MG.

Al estudiar las propiedades de transporte de las multicapas de grafeno mediante el transistor de efecto de campo (TEC) fue posible calcular la movilidad electrónica para un voltaje entre los electrodos fuente-drenador de 1.53 V, la concentración de portadores y la energía de Fermi, se muestran en la tabla D1.

Concentración de portador	$n$	$3.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$
Movilidad electrónica	$\mu$	$428 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Energía de Fermi	$\epsilon_F$	$246 \text{ meV}$

Tabla 3.3. Propiedades de transporte extraídas de las curvas de la figura 3.15. Utilizando las ecuaciones (35), (36) y (45).

Los valores para la velocidad de Fermi utilizados para hacer el cálculo de la tabla 3.3, son  $1.09 \times 10^6 \text{ m/s}$  [108]. Para calcular la energía de Fermi, se utilizó la ecuación [109]

$$\epsilon_F = \hbar v_F \sqrt{\pi n} \quad (45)$$

En donde  $n = \frac{C_{ox} V_g}{e}$ , con  $C_{ox}$  la capacitancia del óxido de silicio,  $e$  la carga del electrón y  $V_g$  el voltaje de compuerta en el punto de Dirac; donde  $C_{ox} = 1.128 \times 10^{-8} \frac{F}{\text{cm}}$  y  $V_g = 53.22 \text{ V}$ . Hay que hacer una observación respecto a la ecuación (45), debido a que es aplicable para grafeno y en nuestro caso se tiene MG, pero para tener una idea de los valores de la energía de Fermi esta ecuación brinda una buena aproximación.

Como se podrá apreciar la concentración de portadores está dentro de lo que se reporta en la literatura [49], así como el valor obtenido para movilidad y la energía de Fermi [110]. Hay que reconocer que el valor de la movilidad en muchos de los casos reportados están muy por encima del valor de la tabla 3.3. Esa discrepancia se puede deber a la calidad estructural de la muestra, es decir, al haber muchas imperfecciones en la muestra la movilidad electrónica se verá afectada y la mayoría de la conducción de portadores de carga se daría por percolación entre las hojuelas de grafeno.

Otro dato muy importante que se obtuvo al hacer la caracterización por el TEC, es que se puede decir de manera inequívoca es que en las MG el tipo de portadores de carga mayoritario es de tipo p, es decir, de huecos.

#### Del análisis de emisión de sonido.

Como se mostró; utilizando las MG es posible generar sonido mediante el efecto termoacústico (ET), de antemano, se sospechaba que este efecto podría ser observado en las MG, pues de acuerdo a lo reportado en nanotubos de carbono con ellos es posible generar sonido cuando se les aplica una corriente alterna (CA). De igual manera, en las MG el sonido se genera debido al efecto Joule, ya que cuando se aplica una CA, el aire circundante a la superficie de las MG cambia su densidad en función a las variaciones de la temperatura. Cómo recordaremos la frecuencia con que se disipa de energía cuando se aplica una CA por efecto Joule es justamente el doble de la frecuencia de la CA, de aquí que la frecuencia en la



temperatura y el sonido emitido por el ET siempre será el doble de la frecuencia de la CA. De acuerdo a lo reportado por Arnold y Crandall en 1917 [92] (como se describió en el marco teórico), el ET en las MG era de esperarse debido a las propiedades físicas únicas que posee el grafeno. Para poder validar lo mencionado anteriormente fue necesario hacer pruebas donde se midió el sonido emitido por las MG así como las variaciones de temperatura en las mismas. Se observó que en ambos casos la frecuencia es el doble de la frecuencia del voltaje de polarización entre dos electrodos coplanares que previamente se habían colocado a las MG. Es importante mencionar que las mediciones de estos experimentos se realizaron empleando diferentes sustratos en los que se colocaron las MG. En los resultados obtenidos no se observaron diferencias significativas, esto se debe a que las capas superiores de las multicapas de grafeno no interactúan con la superficie del material, por lo que la transferencia de calor de la superficie al aire circundante se da como si el sustrato no estuviera presente.

Mostramos que un dispositivo muy simple es capaz de generar sonido hasta los 100 KHz, de tal modo este sistema brinda la posibilidad de fabricar dispositivos que emitan sonido basados en el ET, además serían dispositivos transparentes y aún más, si las MG se colocan en sustratos flexibles se tendrían dispositivos flexibles. Cuando se hace el modelado de los resultados experimentales, se obtiene que la ecuación (38) se ajusta muy bien a lo observado, como se puede apreciar en la figura 3.28.

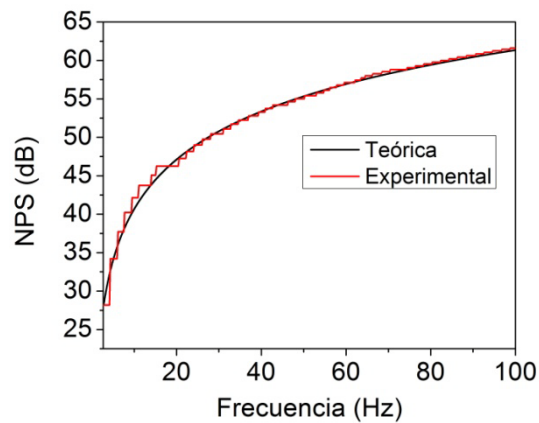


Figura 3.28. Resultados experimental y teórico del nivel de la presión de sonido (NPS) emitido por las MG cuando se encontraban sobre alúmina. El ajuste teórico se hizo tomando los siguientes valores: para el aire  $\alpha = 71.21 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\rho_0 = 0.616 \text{ kg}/\text{m}^3$ , a una distancia muestra-micrófono de  $r = 0.1 \text{ m}$ .

Para hacer los cálculos teóricos de la figura 3.28, los parámetros que se utilizan solamente son los del aire y de las multicapas de grafeno, el sustrato no interviene en el cálculo. En la ecuación (38) dependen de dos frecuencias que están definidas como  $f_1 = (\alpha\beta_0^2/\pi\kappa^2)$  y  $f_2 = (\beta_0/\pi c_s)$ , en donde  $\beta_0$  y  $c_s = d\rho c_p$  son el la pérdida de calor por unidad de área y la capacidad calorífica por unidad de área para las MG, respectivamente. La línea teórica de la gráfica 3.28 se hizo al variar los parámetros  $c_s$  y  $\beta_0$ , del mejor ajuste se obtuvieron los valores para  $\beta_0 = 417 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$  y  $c_s = 19.56 \times 10^{-4} \text{ J}/\text{m}^2\text{K}$ . Si se compara el valor calculado de  $\beta_0$  con lo reportado para nanotubos de carbono de  $28\text{-}66 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$  y para el platino de  $25 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$  [93] es un número muy grande, que es un indicativo que las MG son excelentes para

disipar calor. Por otro lado, es posible estimar la  $c_p$  para las MG si se considera la densidad del grafito  $\rho = 2.21 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  y el grosor de las MG para 5 capas, se obtiene  $c_p(MG) = 520.68 \text{ J/kgK}$  que es muy próximo a lo reportado para los nanotubos de carbono  $500 \text{ J/kgK}$  [111]. A partir de los ajustes anteriores, se obtuvo los valores para  $f_1$  y  $f_2$   $1914.10 \text{ Hz}$  y  $67860.54 \text{ Hz}$  respectivamente, estas frecuencias muestran el ancho de banda en que las MG pueden emitir sonido por el efecto termoacústico, cubriendo completamente la región audible; aunque las MG pueden emitir sonido a frecuencias más grandes.

En las mediciones acústicas se tuvo la limitante de los transductores, debido a que el ancho de banda de detección está limitado a unos cuantos kHz. Ya que era de nuestro interés medir en un ancho de banda más amplio, para ello se recurrió a la técnica fotoacústica con la que se observó que las muestras de MG pueden emitir en ultrasonido. Teniendo en cuenta que las MG se encontraban flotadas, los efectos del sustrato se pueden descartar, debido a que la onda acústica se propaga a través del aire el cual queda encerrado en la cavidad del sustrato y no a través del mismo que está muy bien adherido al micrófono. Al hacer una resta entre la señal de referencia (micrófono sin muestra) y la proveniente de las MG flotadas, se obtiene una señal que le puede atribuir al sonido emitido por las MG, ver figura 3.14. Ahora bien, cuando se hace la TRF de las señales provenientes de las MG flotadas así como la de referencia y al comparar los espectros de frecuencias, se observa que dos picos asociados a las MG flotadas son muy claros y no coinciden con la señal de referencia; estos resultados nos aseguran que las MG pueden emitir sonido en la región de los MHz.

#### **Referente a la modulación de la transmitancia óptica de las multicapas de grafeno.**

Otro fenómeno que se estudió, fue la modulación de la transmitancia óptica de las MG, se observó que cuando se le hacía pasar un voltaje oscilante de polarización entre dos electrodos a las MG y al mismo tiempo eran iluminadas con un láser, se tenía como consecuencia que la intensidad de luz transmitida era modulada. Cuando se analizaban las señales de la transmitancia óptica de los experimentos mediante la TRF, se obtenía que la frecuencia de modulación de la transmitancia óptica siempre era el doble de la frecuencia de oscilación del voltaje de polarización, además, que aparecían armónicos superiores.

Los experimentos se hicieron tanto a presión atmosférica como en vacío, en muestras de MG sobre un sustrato y flotadas, las muestras flotadas se fabricaron con la finalidad de eliminar efectos de los sustratos y así dejar en claro que el fenómeno se debía solamente a las MG. Las pruebas se hicieron utilizando fuentes láser en la región del visible como en el infrarrojo, siendo ambas de luz monocromática y altamente polarizada, también se hicieron pruebas utilizando una fuente de luz blanca no polarizada. Todos estos experimentos se llevaron a cabo con la finalidad de mostrar que la modulación de la transmitancia óptica en las MG se presentaba independientemente si la fuente de luz era monocromática o polarizada. En el transcurso de los experimentos, se observó que la temperatura era la que afectaba las propiedades ópticas de las MG; para confirmar que la temperatura era la causante, se tenía que hacer un arreglo experimental en que la muestra se calentara de manera directa, es decir, mediante un calefactor externo, fue por ello que se fabricaron muestras flotadas soportadas sobre un sustrato metálico, la idea de colocar las MG en un sustrato metálico se llevó a cabo

para que la transferencia de calor fuera lo más eficiente posible; se observó que la transmitancia óptica en efecto cambia con el calentamiento.

Finalmente, se utilizó un láser continuo de alta intensidad para calentar la muestra y mediante la ayuda un *chopper* se modulaba la intensidad, modulando de ese modo la temperatura con que se calentaba a la muestra. Los experimentos se hicieron utilizando fuentes de luz en el visible como en el infrarrojo y mediante una cámara infrarroja, se pudo constatar el calentamiento que se tenía, las frecuencias de modulación en la transmitancia óptica de las MG obtenidas mediante fue mucho mayor que cuando se modulaba a través de un voltaje de polarización, llegando a obtener frecuencias de modulación de unos cuantos kHz.

### **Modelado de la dependencia de la transmitancia óptica de las MG como función de la temperatura.**

En las secciones 2.4 y 2.9 del marco teórico, se describió que es posible calcular la transmitancia óptica de multicapas de grafeno utilizando la conductividad óptica del grafeno, que a la vez dependen de la temperatura y el nivel de Fermi<sup>2</sup> (ver ecuaciones 23 y 24). También es posible expresar al nivel de Fermi como función de la temperatura, como se muestra en la ecuación 46 [112].

$$\epsilon_F(T) = \epsilon_{F0} - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{D'(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)} \quad (46)$$

En donde  $D(\epsilon_F)$  es la densidad de estados a nivel de Fermi, de tal manera que haciendo los cálculos correspondientes utilizando la ecuación (20), se obtiene para el nivel de Fermi

$$\epsilon_F(T) = \epsilon_{F0} - \frac{(\pi k_B T)^2}{6 \epsilon_{F0}} \quad (47)$$

Si graficamos la ecuación (47) nos podremos percatar que los cambios más significativos en el nivel de Fermi causados por la temperatura, se aprecian para valores menores a  $\epsilon_{F0} = 100 \text{ meV}$ , por que cuando este valor se va incrementando los cambios se van haciendo más pequeños, como se observa en la gráfica 3.29.

---

<sup>2</sup> Hay que mencionar que estrictamente el nivel de Fermi se define a 0 K, a temperatura diferentes a 0 K se denomina como el potencial químico, pero por nomenclatura lo seguiremos llamando como nivel de Fermi.

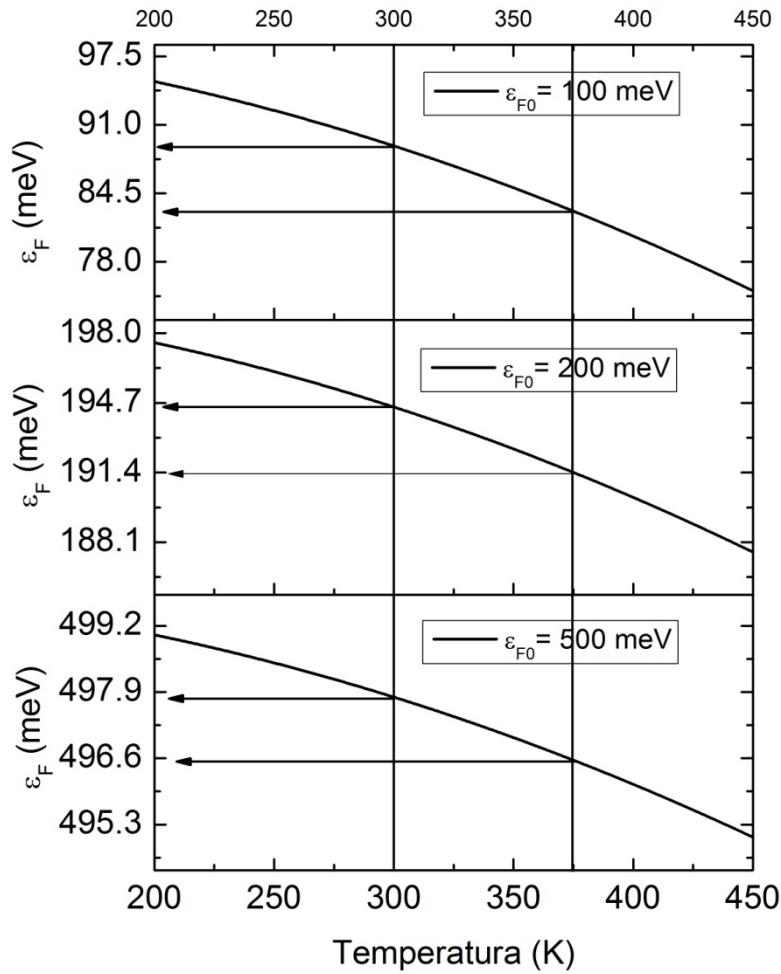


Figura 3.29. Curvas del nivel de fermi en función de la temperatura para diferentes valores de  $\epsilon_{F0}$ .

Los cambios en el nivel de Fermi según la figura 3.29 son pequeños en el intervalo de 300 K a 350 K, siendo este el intervalo donde se encuentran las temperaturas utilizadas para modular la transmitancia óptica de las MG.

Como ya se ha descrito, las propiedades ópticas de las MG pueden ser definidas por la conductividad óptica y como se describió en la sección 2.4, es función tanto del nivel de Fermi como la temperatura. Dado que la ecuación para calcular la transmitancia óptica (ecuación 44) es función de la conductividad óptica y los demás parámetros son constantes, por lo tanto la transmitancia también quedará definida por la temperatura y el nivel de Fermi; es por ello que utilizando las ecuaciones (23), (44) y (47) se puede hacer una estimación de la transmitancia óptica, cuando a las MG se le aplica un voltaje de polarización. Las variaciones en la temperatura se pueden introducir utilizando la ecuación (48) donde se toma en cuenta que el calentamiento se genera por el efecto Joule debido al voltaje de polarización[48]:

$$T(K) = T_0 + T_m \text{sen}^2(\nu_m t) = 310 + 40 \text{sen}^2(\nu_m t) \quad (48)$$

En donde  $T_0$  es la temperatura inicial y  $T_m$  es la amplitud de la temperatura de modulación, de tal manera que haciendo el cálculo numérico; tomando en cuenta el valor para 5 capas de grafeno se obtiene las gráfica de la figura 3.30.

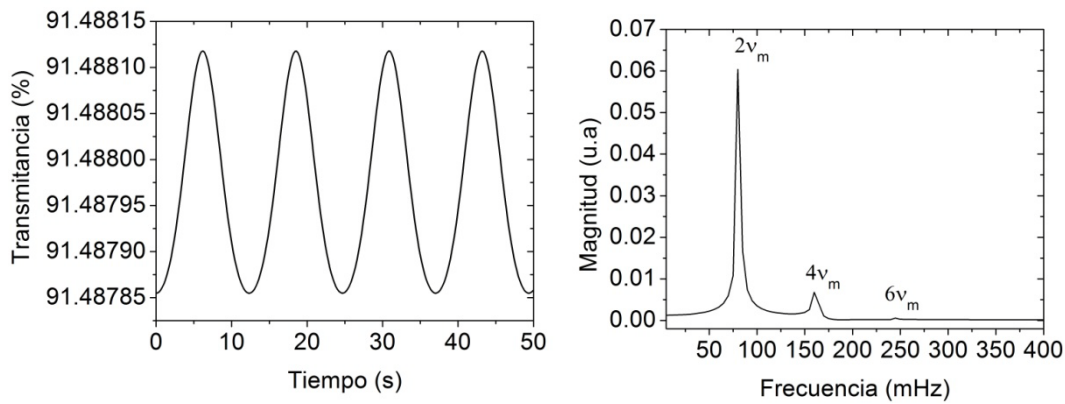


Figura 3.30. a) Transmitancia como función del tiempo obtenida utilizando  $E_{F0} = 0.5 \text{ eV}$ ,  $\nu_m = 40.5 \text{ mHz}$  y  $\lambda = 785 \text{ nm}$  y b) transformada rápida de Fourier obtenida del cálculo de transmitancia de la figura (a).

Como se puede apreciar utilizando el modelo simple de la conductividad óptica es posible reproducir el doble de la frecuencia obtenido en los resultados experimentales, además de también obtener los armónicos pares.

Como se puede apreciar en la figura 3.31, la transmitancia óptica de las MG se incrementa en función de la temperatura y en la misma se grafica el ajuste utilizando las ecuaciones (23), (44) y (47), se puede observar que el modelo reproduce cualitativamente el comportamiento experimental de la transmitancia en función de la temperatura. Aunque estos cálculos se hicieron para el infrarrojo, en la región del visible el comportamiento es similar. La imagen de infrarrojo que se coloca en el recuadro es para mostrar que la muestra se calienta de forma uniforme.

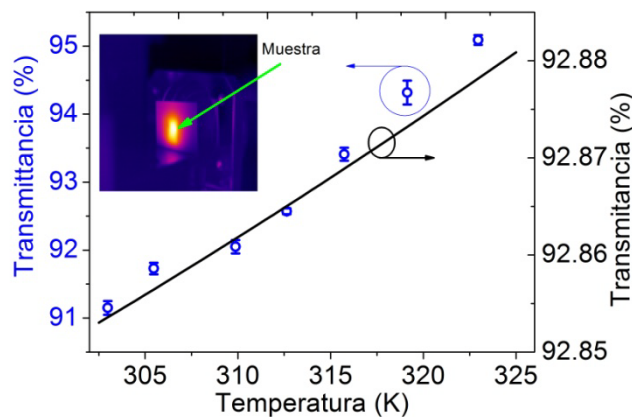


Figura. 3.31. Medidas de transmitancia óptica de MG en función de la temperatura (círculos azules) y la línea continua es el ajuste utilizando la ecuación 44 tomando los siguientes datos:  $N=4$  capas,  $\epsilon_{F0} = 520 \text{ meV}$  y  $\lambda = 975 \text{ nm}$ .

Cuando se moduló la transmitancia óptica de las MG mediante un voltaje de polarización, solamente fue posible obtener frecuencias de modulación de unos cuantos Hz y cuando se utilizó el láser continuo de alta intensidad se pudieron alcanzar frecuencias del orden de kHz. En estos últimos experimentos se observó que la amplitud en el espectro de frecuencias obtenido decae conforme aumenta la frecuencia, como se observa en la figura 3.26b.

Para tener una idea de la rapidez con la que se puede calentar o enfriar las MG, es posible hacer una estimación del tiempo de respuesta térmica, que se define con la siguiente relación:

$$\tau = \frac{\rho C d^2}{\kappa} = d^2 / D \quad (49)$$

En donde  $\rho$  es la densidad,  $C$  el calor específico,  $d$  el grosor de la película delgada,  $\kappa$  la conductividad térmica y  $D$  la difusividad térmica. Teniendo en cuenta que en trabajos de colaboración ya se había estudiado la difusividad térmica para 4 capas en las que se obtuvo  $D = 6.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ , introduciendo estos valores en la ecuación (49) se obtiene que el valor para el tiempo de respuesta térmica para las MG es de  $\tau = 3 \times 10^{-15} \text{ s}$  [113]. Este es un tiempo de respuesta muy pequeño; pero debido al acoplamiento de las MG con el sustrato y el medio que los rodea, la constante de tiempo puede ser más grande.

En todos los experimentos descritos anteriormente se emplearon detectores de intensidad de luz con área efectiva muy pequeña ( $5.1 \text{ mm}^2$ ); por lo que podría existir la posibilidad de que debido a deflexiones producidas por el calentamiento local del medio, el haz de luz oscilara y saliera parcialmente fuera del área efectiva del detector y así se generara la modulación observada. Para explorar esta posibilidad se montó un experimento en el que se alargó el recorrido del haz de luz con espejos, con la finalidad de observar (si es que los había) las posibles deflexiones. El experimento se realizó tomando en cuenta el área efectiva del detector (obteniendo un radio de  $1.27 \text{ mm}$ ); si el haz de luz se saliera de radio de detección formaría un ángulo de  $0.072^\circ$  (considerando la distancia en las que se hacían los experimentos, que es de  $1 \text{ m}$ ). Al aumentar la longitud de camino óptico a una distancia de  $5 \text{ metros}$  y aplicar una señal de modulación a las MG, como en cualquier experimento de calentamiento por efecto Joule descrito anteriormente, no se observó deflexión alguna. Por comparación, la distancia antes mencionada y una posible deflexión del haz de luz de  $0.072$  grados, se esperaría que el haz del láser se desviara  $6.3 \text{ mm}$  (considerando los  $5 \text{ m}$ ); la longitud de la desviación estimada puede ser fácilmente detectada a simple vista. El efecto del sustrato de vidrio y del aire circundante quedó totalmente descartado cuando se hicieron experimentos en muestras flotadas y en condiciones de vacío. Con lo anterior queda completamente demostrado que el efecto de la modulación en la transmitancia óptica de las MG es un efecto intrínseco y se debe a los cambios de temperatura del material.

Todos los resultados anteriores muestran que las multicapas de grafeno pueden ser utilizadas en diferentes dispositivos ópticos, en las que intervenga un efecto de modulación de la transmitancia óptica de la MG mediante temperatura, por ejemplo, se abre la posibilidad de transportar información de una manera muy simple empleando a las MG como moduladores ópticos.

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo fue posible realizar la síntesis de las multicapas de grafeno, aunado a esto fue posible caracterizar las MG (Multicapas de Grafeno) mediante las diferentes técnicas como lo son espectroscopias UV-Vis y Raman con la que se pudo analizar el número de capas obtenidas en la síntesis, además fue posible utilizar el transistor de efecto de campo (TEC) para estudiar el tipo de carga mayoritaria. Además, se estudiaron las propiedades térmicas, acústicas y ópticas de las MG y habiendo analizados todos y cada uno de los resultados obtenidos se llegó a las siguientes conclusiones.

- 1.- Utilizando el método de CVD, en las condiciones descritas en el desarrollo experimental, fue posible obtener 4 a 5 capas de grafeno.
- 2.- Es posible fabricar muestras de MG flotadas sobre hoyos cuyo diámetro sea menor o igual a 0.8 mm.
- 3.- Al utilizar el transistor de efecto de campo (TEC) se encontró que el tipo de portador de carga mayoritario son huecos.
- 4.- Las MG presentan el efecto termoacústico cuando se polarizan mediante una CA a través de dos electrodos, logrando generar sonido hasta los 100 kHz.
5. Mediante la técnica fotoacústica se encontró que las MG tienen la capacidad de emitir sonidos hasta los MHz.
- 6.- Es posible modular la transmitancia óptica de las MG mediante temperatura.
- 7.- Se puede modular la transmitancia óptica de las MG, utilizando un voltaje de polarización entre dos electrodos, desde los mHz hasta unos cuantos Hz en la región del visible.
- 8.-Es posible modular la transmitancia óptica de las MG mediante un láser continuo de alta intensidad modulado por un *chopper*. Las frecuencias de modulación que se pueden llegar a obtener son del orden de kHz. Este es un método que podría ser útil para enviar información por una técnica óptica, su funcionamiento se basaría en modular la transmitancia óptica de las MG, de tal manera que la información se introduciría a través de las MG.
- 9.- Fue posible hacer un modelado de la modulación de la transmitancia óptica de las MG, utilizando la contribución interbanda de la conductividad óptica del grafeno (ecuación 23). Aunque los valores no reproducen del todo los datos experimentales, el modelo es capaz de reproducir de forma cualitativa los resultados experimentales.

## APÉNDICE A

### SÍNTESIS DE LAS MULTICAPAS DE GRAFENO MEDIANTE EL MÉTODO DE CVD

El sistema empleado en la síntesis de las multicapas de grafeno consta de un horno tubular marca LINDBERG, a este horno se le puede colocar un tubo de cuarzo de 1 pulgada de diámetro. Sus temperaturas de operación es de 200 a 1200 °C, este horno es muy estable cuando se le coloca la temperatura de trabajo, su margen de error es de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Antes de hacer pasar los gases para la síntesis, se regula la presión de los cilindros a 12 psi, con la intención de trabajar a la misma presión. Posteriormente, los flujos de gas se regulan mediante flujómetros de balines.

Las características de estos flujómetros son las siguientes:

- El flujómetro conectado al gas hidrógeno solamente consta de un balín siendo un dosificador de gas que no es muy fino, por así llamarlo.
- El flujómetro conectado al gas metano, consta de dos balines, con los que se puede regular con más fineza el gas que fluye por éste.

De la salida de los flujómetros, se conectan mediante tubines a una sola válvula, que permite regular el flujo de gas que se hace pasar en la síntesis, y también ayuda a recombinar los gases de entrada al horno; de la salida de gas de la válvula, se conectan al tubo de cuarzo mediante un tapón de polímero resistente a la temperatura, que permite sellar el extremo del tubo. Del otro extremo, se coloca otro tapón de polímero con un tubín y éste se coloca a un recipiente con agua, este recipiente permite la salida de los gases y además regula la presión del sistema, como se muestra en la figura 1.

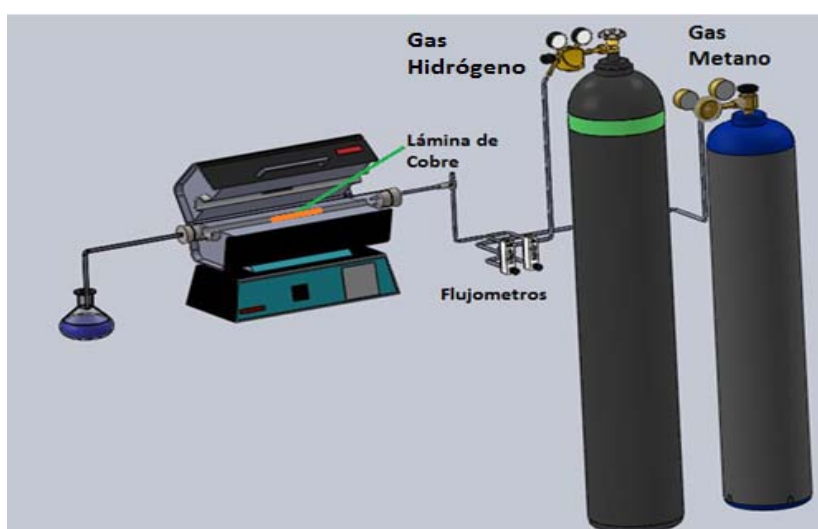


Figura 1. Dibujo esquemático del sistema de CVD, utilizado para sintetizar las multicapas de grafeno.

Como sustrato sobre el cual se crecieron las MG se emplearon láminas de cobre; dos tipos de láminas de cobre fueron utilizadas:



1. Láminas de cobre comercializadas por la compañía Alfa Aesar con 99.999% de pureza y 25 micras de espesor.
2. Láminas de cobre con grosor de 100 micras, usualmente utilizadas para fabricación de artesanía decorativa conocida como repujado (comúnmente es comercializada por la compañía LUMEN), estas láminas son mucho más económicas que las Alfa Aesar. Análisis de EDX muestra que, dentro del límite de resolución de esta técnica, sólo aparece cobre y no otro elemento (ver. Figura 2); por lo que son una buena opción para la fabricación de las MG.

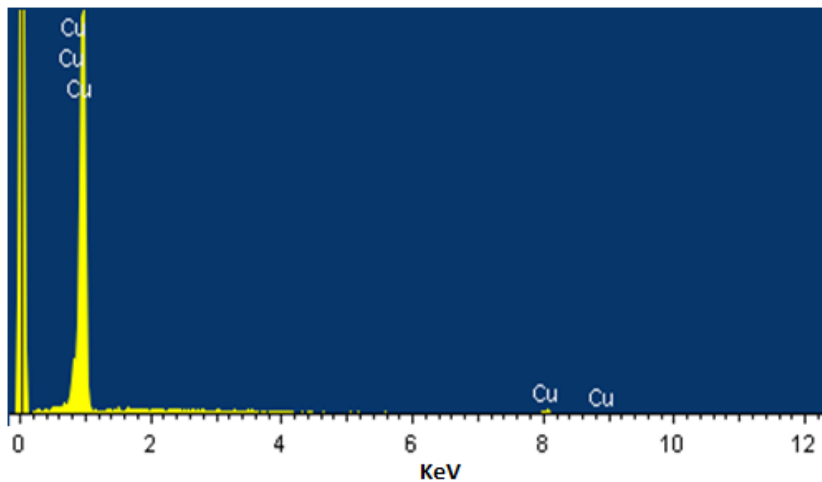


Figura 2. Espectro de EDX obtenido de una muestra de una lámina de cobre de 100 micras

Se observó que las muestras de MG obtenidas utilizando las láminas de cobre mencionadas anteriormente no mostraron diferencias en los resultados obtenidos en comparación con las láminas de Alfa Aesar.

Para extraer las MG crecidas sobre las láminas de cobre, es necesario primero de todo cortar los bordes de las láminas, a fin de seccionar en dos caras las MG, debido a que las MG crecen cubriendo uniformemente ambas caras de las láminas de cobre. Posteriormente, las láminas sin los bordes, se colocan en una solución de nitrato férrico, con la finalidad de disolver el cobre. Una condición importante para la disolución del cobre es que las láminas con las MG deben estar suspendidas en la solución de nitrato férrico y no sumergidas, figura 3(a), esto con el propósito de que al disolver la lámina de cobre sea más fácil la recuperación de las MG, siendo las MG de la cara superior las de interés para su uso, figura 3(b). Las MG de la cara inferior de la lámina se van al fondo de la solución. El quitar una de las caras de MG evita posibles contaminantes como cobre sin disolver y/o nitrato férrico.

Ya que se tienen a las MG libres de cobre, se captura y colocan sobre un portaobjeto de vidrio u otro sustrato que sirva para transportarla a un recipiente con agua desionizada, con la finalidad de quitar los residuos de nitrato férrico. Este proceso hay que hacerlo repetidamente hasta dejar completamente limpia las MG, como se muestran en la figura 3c.

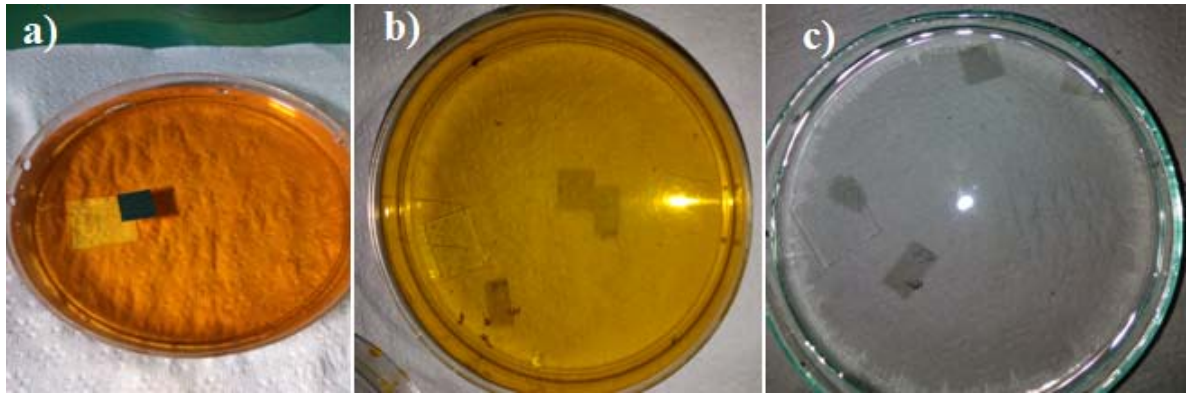


Figura 3. a) Lámina de cobre con MG en una solución de nitrato férrico, b) MG después de disolver el cobre en nitrato férrico y c) MG ya limpias en agua desionizada.

Después del proceso de limpieza, las MG se pueden colocar prácticamente en cualquier sustrato que uno desee. En el caso de sustratos pulidos, como el silicio, la tensión superficial del agua impide la colocación de las MG sobre ellos. Una manera de solucionar el problema es fabricar una mascarilla de papel como se muestra en figura 4, ideando las geometrías requeridas para cada experimento, el papel ayuda a que las MG se adhieran a él, lo que facilita que las MG se queden en un lugar deseado del sustrato. Otra manera de solucionar el problema, es añadir acetona al agua en una razón de 1:3 (agua: acetona), este método ayuda a solucionar el problema en gran manera para los sustratos pulidos. Hacer una combinación de agua: acetona ayuda también a colocar las MG en sustratos más complicados, por ejemplo para las MG flotadas.

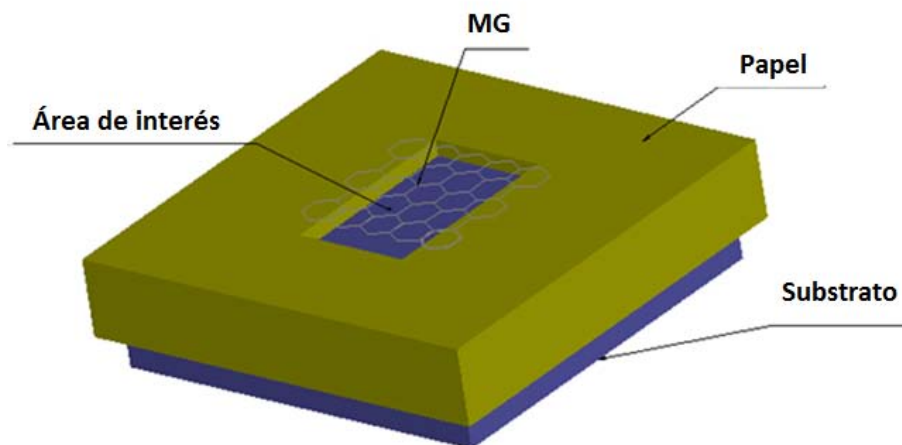


Figura 4. Dibujo esquemático para fabricar mascarillas de papel para transferir MG a sustratos.

Para evitar efectos de sustratos en algunos experimentos, se tuvieron que fabricar muestras de MG flotadas. Para poner una muestra de MG flotada, se utilizaron sustratos aislantes (celoron, baquelita) y metálicos acero inoxidable. A los sustratos antes mencionados, se les hicieron perforaciones de 300 micras a 1 mm de diámetro. Posteriormente, se pulieron a espejo utilizando el mismo método descrito para las láminas de cobre, con la finalidad de quitar rebabas y defectos de la superficie que aumentarían tensiones de las muestras flotadas. Para poder colocar las MG flotadas en los hoyos, se utilizó la mezcla de agua: acetona en 1:3

respectivamente, las MG se colocan con mucho cuidado en los sustratos con los hoyos, figura 5 (a). Luego, se deja secar al ambiente, como se muestra en la figura 5 (b). Es muy importante no tocar la muestra hasta que esté totalmente seca, tratar de hacer todo el proceso en un lugar en que se pueda evitar corrientes de aire, debido a que cualquier movimiento es posible que la rompa.

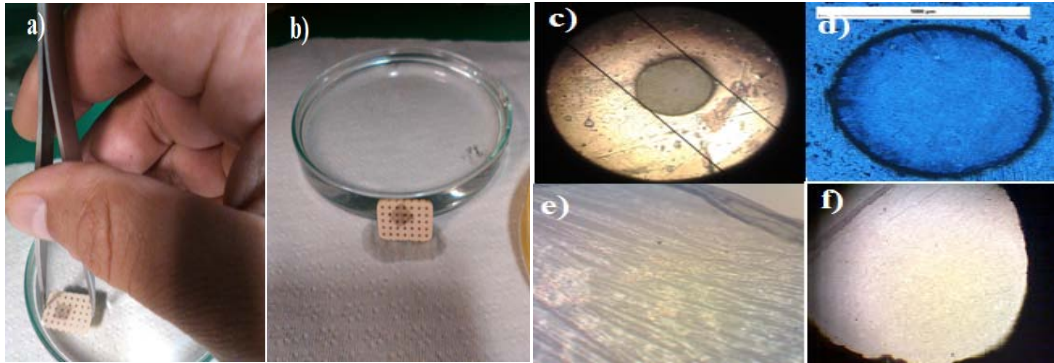


Figura 5. a) Proceso de transferencia de la MG sobre el sustrato con hoyos, b) secado de la muestra MG flotadas en diferentes sustratos: c) acero inoxidable, d) baquelita, e) baquelita, estas MG se rompieron, pero se observan como pliegues y se observan trazas de cobre y f) celoron.

Las imágenes de la figura 5 pueden constatar que es posible colocar MG flotadas en hoyos de hasta 1 mm de diámetro; lo que ha sido justamente unos de los logros en este trabajo de tesis, aunque se tienen varias capas, es todo un reto obtener muestras flotadas con áreas flotadas muy grandes.

### Proceso de pulido de las láminas de cobre

En el proceso de pulido, se utilizó una pulidora marca unipol-810, ver figura 6a, en la cual se utilizan lijas de agua para dejar uniforme la superficie (cobre de 100 micras de grosor) y para el acabado final se utilizaran paños especiales MICROCLOTH FOR 8" BUELER, y alúmina en polvo de 1 y 0.3 micras de diámetro respectivamente. Las láminas de cobre se cortaron en cuadros con un área aproximada de 1 cm<sup>2</sup>, fueron pegadas a una masa de acero utilizando kola loka, en la figura 6b se muestra el montaje mencionado, con la finalidad que el proceso de pulido sea lo más uniforme posible.

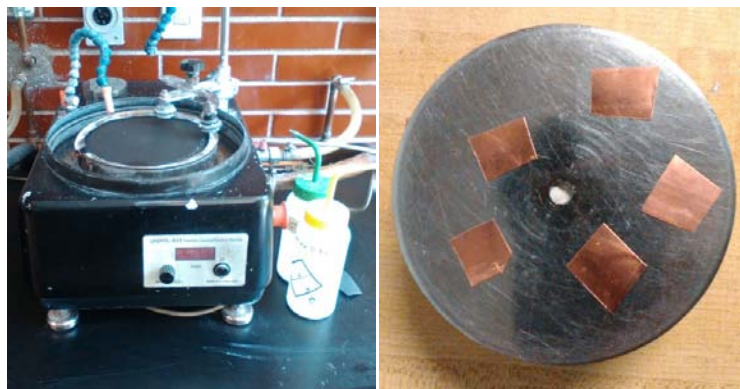


Figura 6. a) Pulidora mecánica y b) láminas de cobre pegadas sobre una masa de acero.

Para pulir las láminas de cobre de 25 micras de espesor, sólo se utilizó el paño y alúmina de 0.3 micras de diámetro, a razón de una revolución por segundo en la pulidora.

Para pulir las láminas de cobre lumen, inicialmente se desbastaron con lijas de carburo de silicio en el siguiente orden 600, 1000 y 1500 a razón de una revolución por segundo hasta dejar uniforme la superficie; dejando una superficie uniforme pero no lustrosa. Para dejar en acabado espejo, las láminas se pulieron utilizando el paño con alúmina de 1 micra, a una razón de de 3 vueltas por segundo durante 2 minutos, posteriormente se aplicó alúmina de 0.3 micras a un tiempo de 3 a 5 minutos. Finalmente, se puso agua con un poco de jabón líquido, para eliminar el exceso de alúmina y limpiar las muestras. Ya pulidas las láminas, se despegan de la masa metálica cuidadosamente utilizando un bisturí o alguna pequeña navaja, para el caso de las láminas de cobre de 25 micras es mejor utilizar aire comprimido. Para quitar los residuos de la kola loka, se lavaron con acetona y colocaron en un baño ultrasónico durante 5 minutos, se hizo un segundo lavado con acetona, hasta dejar completamente limpia las láminas de residuos de pegamento. En la figura 7, se puede observar la diferencia entre una lámina pulida y una no pulida de cobre de 100 micras de espesor.

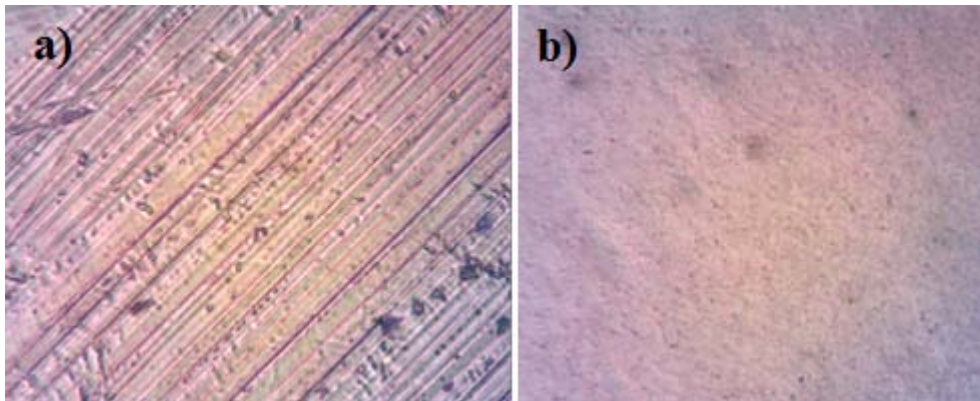


Figura 7. Imágenes tomadas con un microscopio con una lente objetivo de 40X, a) Lámina de cobre Lumen antes de pulir y b) Lámina de cobre Lumen después de pulir.

Como se puede observar en la figura 7, se obtuvo una evidente mejora en la uniformidad de la superficie, ya que en la lámina no pulida se aprecia una topografía con un rayado en el cual no se observa en la lámina pulida.

## APÉNDICE B

### DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN PARA LA ESTRUCTURA DE BANDAS DE ENERGÍA DEL GRAFENO.

Tomando el diagrama para el grafeno en 2D.

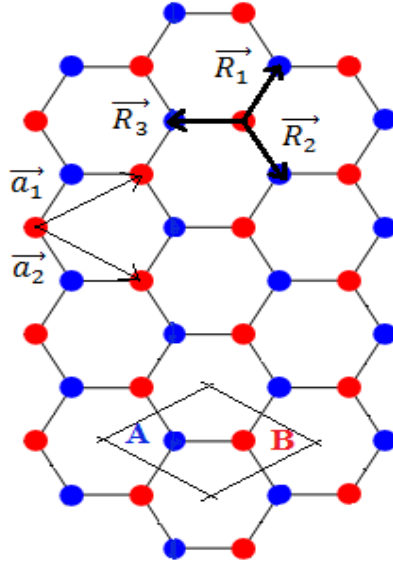


Figura 1. Estructura del grafeno, en ella se define su celda unidad en la que se encuentran dos átomos

$$\vec{a}_1 = a_0 \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{i} + \frac{a_0}{2} \hat{j} \quad \text{y} \quad \vec{a}_2 = a_0 \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{i} - \frac{a_0}{2} \hat{j} \quad (1)$$

De (1) se puede encontrar los vectores recíprocos mediante la regla  $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_i = 2\pi\delta_{ij}$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0} \hat{i} + \frac{2\pi}{a_0} \hat{j} \quad \text{y} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0} \hat{i} - \frac{2\pi}{a_0} \hat{j} \quad (2)$$

Donde  $a_0 = 1.43 \text{ \AA}$ , la celda unitaria contiene dos átomos, a los que se marcan en el diagrama de la figura 1, como A y B. Para calcular las propiedades electrónicas del sistema, se puede hacer mediante el método de amarre fuerte a primeros vecinos [36], para ellos se consideran las funciones de Bloch correspondientes a las dos subredes del grafeno.

$$|\psi_A(\vec{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} |A(\vec{r} - \vec{R}_i)\rangle \quad (3)$$

$$|\psi_B(\vec{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} |B(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle \quad (4)$$

Donde N denota el número de átomos dentro de la celda que se quiera considerar, k el vector de onda,  $|A(\vec{r} - \vec{R}_i)\rangle$  y  $|B(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle$  representa los orbitales  $p_z$  de los átomos de carbono en A y B respectivamente. La función de onda del sistema, se construye a partir de la combinación lineal de las dos funciones de Bloch.

$$|\psi(\vec{r})\rangle = \lambda_1 |\psi_A(\vec{r})\rangle + \lambda_2 |\psi_B(\vec{r})\rangle \quad (5)$$

Para encontrar la función de dispersión hay que resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo  $H|\psi\rangle = \epsilon|\psi\rangle$ .

$$\lambda_1 H|\psi_A\rangle + \lambda_2 H|\psi_B\rangle = \epsilon\lambda_1|\psi_A\rangle + \epsilon\lambda_2|\psi_B\rangle \quad (6)$$

Y multiplicar a (6) por  $\langle\psi_A|$  y  $\langle\psi_B|$

$$\lambda_1\langle\psi_A|H|\psi_A\rangle + \lambda_2\langle\psi_A|H|\psi_B\rangle = \epsilon\lambda_1\langle\psi_A|\psi_A\rangle + \epsilon\lambda_2\langle\psi_B|\psi_B\rangle \quad (7)$$

$$\lambda_1\langle\psi_B|H|\psi_A\rangle + \lambda_2\langle\psi_B|H|\psi_B\rangle = \epsilon\lambda_1\langle\psi_B|\psi_A\rangle + \epsilon\lambda_2\langle\psi_B|\psi_B\rangle \quad (8)$$

De las funciones de Bloch se obtiene que

$$\langle\psi_A|H|\psi_A\rangle = \frac{1}{N}\sum_i\sum_j e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)}\langle A(\vec{r}-\vec{R}_i)|H|B(\vec{r}-\vec{R}_j)\rangle \quad (9)$$

$$\langle\psi_A|H|\psi_B\rangle = \frac{1}{N}\sum_i\sum_j e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)}\langle A(\vec{r}-\vec{R}_i)|H|B(\vec{r}-\vec{R}_j)\rangle \quad (10)$$

Las ecuaciones anteriores tienen una doble suma, pero si tomamos un átomo de referencia, nos queda

$$\begin{aligned} \langle\psi_A|H|\psi_A\rangle &= \frac{1}{N}\sum_j e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_0-\vec{R}_0)}\langle A(\vec{r}-\vec{R}_0)|H|A(\vec{r}-\vec{R}_0)\rangle = \frac{1}{N}\langle A(\vec{r}-\vec{R}_0)|H|A(\vec{r}-\vec{R}_0)\rangle \\ &= H_{AA} = H_{BB} \\ \langle\psi_A|H|\psi_B\rangle &= \frac{1}{N}\sum_j e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_0)}\langle A(\vec{r}-\vec{R}_0)|H|B(\vec{r}-\vec{R}_j)\rangle = H_{AB} = H_{BA}^* \end{aligned} \quad (11)$$

Se define la integral de salto  $\beta$  y la energía de sitio  $\alpha$  como sigue

$$\beta = \langle A(\vec{r}-\vec{R}_i)|H|B(\vec{r}-\vec{R}_j)\rangle \quad \text{y} \quad \langle A(\vec{r}-\vec{R}_i)|H|A(\vec{r}-\vec{R}_i)\rangle = \alpha \quad (12)$$

El término la información de la red la definiremos como

$$\chi_{ij} = \sum_j e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} \quad (13)$$

Por lo tanto

$$H_{AB} = \beta\chi_{AB} = \beta\chi_{BA}^* \quad (14)$$

y el traslape entre orbitales

$$\langle A(\vec{r}-\vec{R}_i)|B(\vec{r}-\vec{R}_j)\rangle = s \quad (15)$$

$$\langle A(\vec{r}-\vec{R}_i)|A(\vec{r}-\vec{R}_j)\rangle = \langle B(\vec{r}-\vec{R}_i)|B(\vec{r}-\vec{R}_j)\rangle = \delta_{ij} \quad (16)$$

Por lo tanto

$$\langle\psi_A|\psi_A\rangle = \langle\psi_B|\psi_B\rangle = 1 \quad (17)$$

$$\langle\psi_A|\psi_B\rangle = s\chi_{AB} = s\chi_{BA}^* \quad (18)$$

Tomando todas las consideraciones anteriores, se puede reescribir las ecuaciones (7) y (8), como sigue

$$\lambda_1 \alpha + \lambda_2 \beta \chi_{AB} = \epsilon \lambda_1 + \epsilon \lambda_2 s \chi_{AB} \quad (19)$$

$$\lambda_1 \beta \chi_{BA}^* + \lambda_2 \alpha = \epsilon \lambda_1 s \chi_{BA}^* + \epsilon \lambda_2 \quad (20)$$

Reacomodando

$$\lambda_1 (\alpha - \epsilon) + \lambda_2 \chi_{AB} (\beta - s\epsilon) = 0$$

$$\lambda_1 \chi_{BA}^* (\beta - \epsilon s) + \lambda_2 (\alpha - \epsilon) = 0$$

Para encontrar los eigenvalores asociados a esas ecuaciones, se tiene que resolver el siguiente determinante.

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \chi_{AB} (\beta - s\epsilon) \\ \chi_{BA}^* (\beta - \epsilon s) & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (21)$$

Cuyo resultado es el siguiente

$$(\alpha - \epsilon)^2 - \chi_{AB} \chi_{BA}^* (\beta - \epsilon s)^2 = 0 \quad (22)$$

Obteniendo la expresión para la energía

$$\epsilon_{\pi-\pi^*} = \frac{\alpha \pm \beta \sqrt{\chi_{AB} \chi_{BA}^*}}{1 \pm s \sqrt{\chi_{AB} \chi_{BA}^*}} \quad (23)$$

Para encontrar los valores de las  $\chi_{AB}$  y  $\chi_{BA}^*$  se evalúan los vectores de los primeros vecinos (tendiendo en cuenta que  $\mathbf{a} = \sqrt{3} \mathbf{a}_0$ ), quedan definidos por

$$\vec{R}_1 = \frac{a}{2\sqrt{3}} \hat{i} + \frac{a}{2} \hat{j} \quad \vec{R}_2 = \frac{a}{2\sqrt{3}} \hat{i} - \frac{a}{2} \hat{j} \quad \vec{R}_3 = -\frac{a}{\sqrt{3}} \hat{i} \quad (24)$$

$$\chi_{AB} = \sum_j e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_0)} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_3} \quad (25)$$

$$\chi_{AB} = e^{i(k_x, k_y) \cdot \left(\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2}\right)} + e^{i(k_x, k_y) \cdot \left(\frac{a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2}\right)} + e^{i(k_x, k_y) \cdot \left(-\frac{a}{\sqrt{3}}, 0\right)}$$

$$\chi_{AB} = e^{i\frac{ak_x}{2\sqrt{3}} + i\frac{a}{2}} + e^{i\frac{ak_x}{2\sqrt{3}} - i\frac{a}{2}} + e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}}$$

$$\chi_{AB} = e^{i\frac{ak_x}{2\sqrt{3}}} \left( e^{i\frac{ak_y}{2}} + e^{-i\frac{ak_y}{2}} \right) + e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}}$$

De la relación de Euler se tiene que

$$\cos(x) = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2}$$

se llega rápidamente al siguiente resultado

$$\chi_{AB} = 2e^{i\frac{ak_x}{2\sqrt{3}}} \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}} \quad (26)$$

Por lo tanto

$$\chi_{BA}^* = 2e^{-i\frac{ak_x}{2\sqrt{3}}}\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + e^{i\frac{ak_x}{\sqrt{3}}}$$

Al hacer el producto de  $\chi_{AB}\chi_{BA}^*$

$$\chi_{AB}\chi_{BA}^* = \left(2e^{i\frac{ak_x}{2\sqrt{3}}}\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + e^{-i\frac{ak_x}{\sqrt{3}}}\right)\left(2e^{-i\frac{ak_x}{2\sqrt{3}}}\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + e^{i\frac{ak_x}{\sqrt{3}}}\right)$$

$$\chi_{AB}\chi_{BA}^* = 4\cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 2e^{ik_x\left(\frac{a}{2\sqrt{3}} + \frac{a}{\sqrt{3}}\right)}\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 2e^{-ik_x\left(\frac{a}{2\sqrt{3}} + \frac{a}{\sqrt{3}}\right)}\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 1$$

$$\chi_{AB}\chi_{BA}^* = 4\cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 2\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right)\left(e^{i\frac{\sqrt{3}k_x}{2}} + e^{-i\frac{\sqrt{3}k_x}{2}}\right) + 1 \quad (27)$$

Resultando la siguiente expresión

$$\chi_{AB}\chi_{BA}^* = 1 + 4\cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4\cos\left(\frac{a\sqrt{3}k_x}{2}\right)\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) \quad (28)$$

Entonces la ecuación (23) se puede reescribir como

$$\epsilon_{\pi-\pi^*} = \frac{\alpha \pm \beta \sqrt{\chi_{AB}\chi_{BA}^*}}{1 + s\sqrt{\chi_{AB}\chi_{BA}^*}} = \frac{\alpha \pm \beta \sqrt{1 + 4\cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4\cos\left(\frac{a\sqrt{3}k_x}{2}\right)\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right)}}{1 + s\sqrt{1 + 4\cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4\cos\left(\frac{a\sqrt{3}k_x}{2}\right)\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right)}} \quad (29)$$

Para hacer una aproximación de la ecuación (29), se puede suponer que no hay traslape entre orbitales moleculares, es decir,  $s = 0$  y tomando a la energía de sitio  $\alpha = 0$ , teniendo en cuenta que  $\alpha$  corresponde a un simple cambio a cero energía, nos queda.

$$\epsilon(k_x, k_y)_{\pi-\pi^*} = \pm \beta \sqrt{1 + 4\cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4\cos\left(\frac{a\sqrt{3}k_x}{2}\right)\cos\left(\frac{ak_y}{2}\right)} \quad (30)$$



## BIBLIOGRAFIA

1. Pan, L.S. and D.R. Kania, *Diamond: Electronic Properties and Applications*. 2013: Springer US.
2. Dresselhaus, M.S. and G. Dresselhaus, *Intercalation compounds of graphite*. *Advances in Physics*, 2002. **51**(1): p. 1-186.
3. Kroto, H.W., et al., *C60: Buckminsterfullerene*. *Nature*, 1985. **318**(6042): p. 162-163.
4. Kratschmer, W., et al., *Solid C-60 - a New Form of Carbon*. *Nature*, 1990. **347**(6291): p. 354-358.
5. Dresselhaus, M.S. and G. Dresselhaus, *FULLERENES AND FULLERENE-DERIVED SOLIDS AS ELECTRONIC MATERIALS*. *Annual Review of Materials Science*, 1995. **25**: p. 487-523.
6. Prinzbach, H., et al., *Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, C20*. *Nature*, 2000. **407**(6800): p. 60-63.
7. David, W.I.F., et al., *Structural Phase Transitions in the Fullerene C 60*. *EPL (Europhysics Letters)*, 1992. **18**(3): p. 219.
8. McGhie, A.R., et al., *Phase transitions in solid C70: Supercooling, metastable phases, and impurity effect*. *Physical Review B*, 1994. **49**(18): p. 12614-12618.
9. Izotov, A.N., et al., *Features of the optical absorption of crystals of the fullerene C60 in the region of the orientational phase transition*. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1998. **87**(6): p. 1205-1213.
10. Núñez-Regueiro, M., et al., *Polymerized Fullerite Structures*. *Physical Review Letters*, 1995. **74**(2): p. 278-281.
11. Alvarez-Zauco, E., et al., *Polymerization of C60 fullerene thin films by UV pulsed laser irradiation*. *Applied Surface Science*, 2005. **248**(1-4): p. 243-247.
12. Cornett, D.S., et al., *Laser desorption mass spectrometry of photopolymerized fullerene (C60) films*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993. **97**(19): p. 5036-5039.
13. Saito, S. and A. Oshiyama, *Cohesive mechanism and energy bands of solid C60*. *Physical Review Letters*, 1991. **66**(20): p. 2637-2640.
14. Zhou Weiga, X.S., Quian Shengta, Zhou Tang, Zhao Ri'an, Wang Gang, Quian Luxi and Li Wenzhi, *Absorption spectra of C60 and C70 thin films* *Science in China (serie A)*. **39**(8): p. 864-875.
15. Zhou, W.y., et al., *Optical absorption spectra of C70 thin films*. *Journal of Applied Physics*, 1996. **80**(1): p. 459-463.
16. Shinar, J., *Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene-Based Materials*. 1999: Taylor & Francis.
17. Catalan, J. and J. Elguero, *Fluorescence of fullerenes (C60 and C70)*. *Journal of the American Chemical Society*, 1993. **115**(20): p. 9249-9252.
18. Palewska, K., et al., *A photoluminescence study of fullerenes: total luminescence spectroscopy of C60 and C70*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993. **97**(47): p. 12167-12172.
19. Mort, J., et al., *Photoconductivity in solid films of C60/70*. *Chemical Physics Letters*, 1991. **186**(2-3): p. 281-283.
20. Bautista-Flores, C., R.Y. Sato-Berrú, and D. Mendoza, *Charge transfer in the fullerene C60-few layer graphene system and the existence of negative photoconductivity*. *Applied Physics Letters*, 2014. **105**(19): p. 191116.
21. Mendoza, D. and R. Escudero, *The exponent  $\gamma$  in the photoconductivity of C60 films*. *Solid State Communications*, 1996. **100**(7): p. 507-511.
22. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. *Nature*, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
23. Prasek, J., et al., *Methods for carbon nanotubes synthesis-review*. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. **21**(40): p. 15872-15884.
24. R. Saito, G.D., M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. 1998, London: Imperial Collage Press.

25. Charlier, J.-C., X. Blase, and S. Roche, *Electronic and transport properties of nanotubes*. Reviews of Modern Physics, 2007. **79**(2): p. 677-732.
26. Bandaru, P.R., *Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2007. **7**(4-1): p. 1239-1267.
27. Yu, M.-F., et al., *Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties*. Physical Review Letters, 2000. **84**(24): p. 5552-5555.
28. Slonczewski, J.C. and P.R. Weiss, *Band Structure of Graphite*. Physical Review, 1958. **109**(2): p. 272-279.
29. Wallace, P.R., *The Band Theory of Graphite*. Physical Review, 1947. **71**(9): p. 622-634.
30. Yamazaki, M., *Electronic Band Structure in Graphite*. The Journal of Chemical Physics, 1957. **26**(4): p. 930-934.
31. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
32. Novoselov, K.S., et al., *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature, 2005. **438**(7065): p. 197-200.
33. Fox, M.A. and J.K. Whitesell, *Química orgánica*. 2000: Alhambra Mexicana, Editorial, S.A. de C.V.
34. Castro Neto, A.H., et al., *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, 2009. **81**(1): p. 109-162.
35. Kittel, C., *Introducción a la física del estado sólido*. 1995: Reverté.
36. Sutton, A.P., *Electronic Structure of Materials*. 1993: Clarendon Press.
37. Orlita, M. and M. Potemski, *Dirac electronic states in graphene systems: optical spectroscopy studies*. Semiconductor Science and Technology, 2010. **25**(6): p. 063001.
38. Ando, T., *The electronic properties of graphene and carbon nanotubes*. NPG Asia Mater, 2009. **1**: p. 17-21.
39. Molitor, F., et al., *Electronic properties of graphene nanostructures*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2011. **23**(24): p. 243201.
40. Enoki, T. and T. Ando, *Physics and Chemistry of Graphene: Graphene to Nanographene*. 2013: Pan Stanford.
41. Edward, M. and K. Mikito, *The electronic properties of bilayer graphene*. Reports on Progress in Physics, 2013. **76**(5): p. 056503.
42. Gong, J.R., *Graphene- Synthesis, Characterization, Properties and Applications*. 2011. 141-160.
43. Koshino, M. and T. Ando, *Orbital diamagnetism in multilayer graphenes: Systematic study with the effective mass approximation*. Physical Review B, 2007. **76**(8): p. 085425.
44. Mak, K.F., et al., *The evolution of electronic structure in few-layer graphene revealed by optical spectroscopy*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010. **107**(34): p. 14999-15004.
45. Nair, R.R., et al., *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*. Science, 2008. **320**(5881): p. 1308-1308.
46. Bae, S., et al., *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nat Nano, 2010. **5**(8): p. 574-578.
47. Wang, F., et al., *Gate-Variable Optical Transitions in Graphene*. Science, 2008. **320**(5873): p. 206-209.
48. Benítez, J.L. and D. Mendoza, *Modulation of the optical transmittance in multilayer graphene by an electrical signal*. Applied Physics Letters, 2013. **103**(8): p. 083116.
49. Bautista-Flores, C., R.Y. Sato-Berrú, and D. Mendoza, *Doping Graphene by Chemical Treatments Using Acid and Basic Substances*. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2015. **03**(10): p. 17-21.
50. Gusynin, V.P., S.G. Sharapov, and J.P. Carbotte, *On the universal ac optical background in graphene*. New Journal of Physics, 2009. **11**(9): p. 095013.

51. Rouhi, N., et al., *Terahertz graphene optics*. Nano Research, 2012. **5**(10): p. 667-678.
52. Ziegler, K., *Minimal conductivity of graphene: Nonuniversal values from the Kubo formula*. Physical Review B, 2007. **75**(23): p. 233407.
53. Mak, K.F., et al., *Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet*. Solid State Communications, 2012. **152**(15): p. 1341-1349.
54. Mak, K.F., J. Shan, and T.F. Heinz, *Seeing Many-Body Effects in Single- and Few-Layer Graphene: Observation of Two-Dimensional Saddle-Point Excitons*. Physical Review Letters, 2011. **106**(4): p. 046401.
55. Singh, V., et al., *Graphene based materials: Past, present and future*. Progress in Materials Science, 2011. **56**(8): p. 1178-1271.
56. Hernandez, Y., et al., *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. Nat Nano, 2008. **3**(9): p. 563-568.
57. Zhou, M., et al., *Few-layer graphene obtained by electrochemical exfoliation of graphite cathode*. Chemical Physics Letters, 2013. **572**: p. 61-65.
58. Warner, J.H., et al., *Chapter 4 - Methods for Obtaining Graphene*, in *Graphene*, J.H.W.S.B.H. Rummeli, Editor. 2013, Elsevier. p. 129-228.
59. Claudia Bautista Flores, R.Y.S.B.y.D.M.L., *Observación de capas de grafeno mediante contraste óptico y dispersión Raman*. Mundo nano, 2013. **6**(11).
60. Reina, A. and J. Kong, *Graphene Growth by CVD Methods*, in *Graphene Nanoelectronics*, R. Murali, Editor. 2012, Springer US. p. 167-203.
61. Banerjee, B.C., T.J. Hirt, and P.L. Walker, *Pyrolytic Carbon Formation from Carbon Suboxide*. Nature, 1961. **192**.
62. Huang, L., et al., *Synthesis of high-quality graphene films on nickel foils by rapid thermal chemical vapor deposition*. Carbon, 2012. **50**(2): p. 551-556.
63. An, X., et al., *Large-Area Synthesis of Graphene on Palladium and Their Raman Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(31): p. 16412-16420.
64. Sutter, P.W., J.-I. Flege, and E.A. Sutter, *Epitaxial graphene on ruthenium*. Nat Mater, 2008. **7**(5): p. 406-411.
65. Alpha, T.N.D., et al., *Structure of epitaxial graphene on Ir(111)*. New Journal of Physics, 2008. **10**(4): p. 043033.
66. Gupta, P., et al., *A facile process for soak-and-peel delamination of CVD graphene from substrates using water*. Scientific Reports, 2014. **4**.
67. Mattevi, C., H. Kim, and M. Chhowalla, *A review of chemical vapour deposition of graphene on copper*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(10): p. 3324-3334.
68. Claudia Bautista Flores, D.M.L., *Multilayer Graphene Synthesized by CVD Using Liquid Hexane as the Carbon Precursor*. World Journal of Condensed Matter Physics, 2011. **1**: p. 157-160.
69. Ruan, G., et al., *Growth of Graphene from Food, Insects, and Waste*. ACS Nano, 2011. **5**(9): p. 7601-7607.
70. Choubak, S., et al., *Graphene CVD: Interplay Between Growth and Etching on Morphology and Stacking by Hydrogen and Oxidizing Impurities*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(37): p. 21532-21540.
71. Kasry, A., et al., *Chemical Doping of Large-Area Stacked Graphene Films for Use as Transparent, Conducting Electrodes*. ACS Nano, 2010. **4**(7): p. 3839-3844.
72. L. Colombo, M.D., D.A. Long, V.D. Luu, S. Montero, M.Rodriguez, J.A. De Saja, L. Tosi, N. Toury, *La espectroscopia Raman en los sólidos*. 1982, Universidad de Valladolid. 5-417.
73. Ferraro, J.R. and K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*. 2012: Elsevier Science.
74. Bube, R.H., *3 - Lattice Waves*, in *Electrons in Solids (Third Edition)*, R.H. Bube, Editor. 1992, Academic Press: San Diego. p. 25-40.

75. Lazzeri, M., et al., *Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite*. Physical Review B, 2008. **78**(8): p. 081406.
76. Ferrari, A.C., *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Communications, 2007. **143**(1-2): p. 47-57.
77. Tuinstra, F. and J.L. Koenig, *Raman Spectrum of Graphite*. The Journal of Chemical Physics, 1970. **53**(3): p. 1126-1130.
78. Malard, L.M., et al., *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, 2009. **473**(5-6): p. 51-87.
79. Thomsen, C. and S. Reich, *Double Resonant Raman Scattering in Graphite*. Physical Review Letters, 2000. **85**(24): p. 5214-5217.
80. Malard, L.M., et al., *Group-theory analysis of electrons and phonons in  $N$ -layer graphene systems*. Physical Review B, 2009. **79**(12): p. 125426.
81. Perkampus, H.H., H.C. Grinter, and T.L. Threlfall, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. 2013: Springer Berlin Heidelberg.
82. Owen, T., *Fundamentals of Modern UV-visible Spectroscopy: A Primer*. 1996: Hewlett-Packard.
83. Clark, B.J., T. Frost, and M.A. Russell, *UV Spectroscopy: Techniques, instrumentation and data handling*. 1993: Springer Netherlands.
84. Viñas, L.P. and J.C. Cardona, *Dispositivos electrónicos y fotónicos. Fundamentos*. 2005: Universitat Politecnica de Catalunya. Iniciativa Digital Politecnica.
85. Sze, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*. 1981: John Wiley & Sons.
86. Lin, Y.M., et al., *100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene*. Science, 2010. **327**(5966): p. 662-662.
87. Liao, L., et al., *High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate*. Nature, 2010. **467**(7313): p. 305-308.
88. Leck, J.H., *CHAPTER 10 - THE FIELD EFFECT TRANSISTOR (F.E.T.)*, in *Theory of Semiconductor Junction Devices*, J.H. Leck, Editor. 1967, Pergamon. p. 153-159.
89. Schwierz, F., *Graphene transistors*. Nat Nano, 2010. **5**(7): p. 487-496.
90. Xu, H., et al., *Contact length scaling in graphene field-effect transistors*. Applied Physics Letters, 2012. **100**(10): p. 103501.
91. Lee, K.H., et al., *Large-Scale Synthesis of High-Quality Hexagonal Boron Nitride Nanosheets for Large-Area Graphene Electronics*. Nano Letters, 2012. **12**(2): p. 714-718.
92. Arnold, H.D. and I.B. Crandall, *The Thermophone as a Precision Source of Sound*. Physical Review, 1917. **10**(1): p. 22-38.
93. Xiao, L., et al., *Flexible, Stretchable, Transparent Carbon Nanotube Thin Film Loudspeakers*. Nano Letters, 2008. **8**(12): p. 4539-4545.
94. Tian, H., et al., *Graphene-on-Paper Sound Source Devices*. ACS Nano, 2011. **5**(6): p. 4878-4885.
95. Tam, A.C., *Applications of photoacoustic sensing techniques*. Reviews of Modern Physics, 1986. **58**(2): p. 381-431.
96. Vera-Medina, G., et al., *A method for heat capacity measurement by photoacoustics*. Measurement, 2013. **46**(3): p. 1208-1211.
97. Charpentier, P., F. Lepoutre, and L. Bertrand, *Photoacoustic measurements of thermal diffusivity description of the "drum effect"*. Journal of Applied Physics, 1982. **53**(1): p. 608-614.
98. Wakita, K., *Semiconductor Optical Modulators*. 2013: Springer US.
99. Yariv, A. and P. Yeh, *Optical Waves in Crystals: Propagation and Control of Laser Radiation*. 2002: Wiley.

100. Bass, M. and O.S.o. America, *Devices, measurements, and properties*. 1995: McGraw-Hill.
101. Sensale-Rodriguez, B., et al., *Broadband graphene terahertz modulators enabled by intraband transitions*. Nat Commun, 2012. **3**: p. 780.
102. Liu, M., et al., *A graphene-based broadband optical modulator*. Nature, 2011. **474**(7349): p. 64-67.
103. Hass, J., et al., *Why Multilayer Graphene on  $\text{SiC}$  Behaves Like a Single Sheet of Graphene*. Physical Review Letters, 2008. **100**(12): p. 125504.
104. Dawlaty, J.M., et al., *Measurement of the optical absorption spectra of epitaxial graphene from terahertz to visible*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(13): p. 131905.
105. Baek, I.H., et al., *Terahertz transmission and sheet conductivity of randomly stacked multi-layer graphene*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(19): p. 191109.
106. Ghosh, S., et al., *Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(15): p. 151911.
107. Benítez, J.L., et al., *Few layers graphene as thermally activated optical modulator in the visible-near IR spectral range*. Optics Letters, 2016. **41**(1): p. 167-170.
108. Knox, K.R., et al., *Spectromicroscopy of single and multilayer graphene supported by a weakly interacting substrate*. Physical Review B, 2008. **78**(20): p. 201408.
109. DasA, et al., *Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor*. Nat Nano, 2008. **3**(4): p. 210-215.
110. Nayfeh, O.M., S. Kilpatrick, and M. Dubey. *Majority and minority carrier mobility behavior and device modeling of doped CVD monolayer graphene transistors*. in *Device Research Conference (DRC), 2010*. 2010.
111. Yi, W., et al., *Linear specific heat of carbon nanotubes*. Physical Review B, 1999. **59**(14): p. R9015-R9018.
112. Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, *Solid state physics*. 1976: Saunders College.
113. Cabrera, H., et al., *Thermal diffusivity of few-layers graphene measured by an all-optical method*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2015. **48**(46): p. 465501.

**TRABAJOS QUE SE DERIVARON DE LA INVESTIGACIÓN PRESENTADA EN EL  
MANUSCRITO.**

Claudia Bautista Flores, José Luis Benítez Benítez y Doroteo Mendoza López, *Grafeno: un material con potencial para la tecnología electrónica del futuro*, Materiales Avanzados, #9, 2010. <http://www.iim.unam.mx/revista/pdf/numero19.pdf>

J.L Benitez and D. Mendoza, *Modulation of the optical transmittance in multilayer graphene by an electrical signal*, Appl.Phys.Lett. **103**, 083116 (2013); <http://dx.doi.org/10.1063/1.4819466>

H. Cabrera, D. Mendoza , J. L. Benítez , C. Bautista Flores, S. Alvarado, E. Marín, *Thermal diffusivity of few-layers graphene measured by an all-optical method*, J. Phys. D: Appl. Phys. **48**, 465501 (2015).  
<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/48/46/465501>

J. L. Benítez, Juan Hernández-cordero, S. Muhl, and D. Mendoza, *Few layers graphene as thermally activated optical modulator in the visible-near IR spectral range*, Opt. Lett. **41**, 167-170 (2016), doi: [10.1364/OL.41.000167](https://doi.org/10.1364/OL.41.000167)