



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MODULACIÓN DE LA TRANSMITANCIA ÓPTICA EN EL BISISTEMA
GRAFENO-FULERENO C₆₀ POR UNA SEÑAL ELÉCTRICA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:
JUAN GERARDO FLORES HERNÁNDEZ

DR. DOROTEO MENDOZA LÓPEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. FRANCISCO MORALES LEAL
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. JUAN SALVADOR ARELLANO PERAZA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA AZCAPOTZALCO

CIUDAD UNIVERSITARIA, MAYO DE 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos

Quisiera agradecer a todas las personas que de alguna manera estuvieron involucradas en la realización del proyecto que aquí presento.

En primer lugar a mis padres por el sustento incondicional.

Al Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila, antiguo coordinador del PCeIM por guiarme durante el proceso de inscripción al posgrado.

A J.L. Benítez por su gran ayuda en la parte técnica y experimental de mi proyecto.

A C. Bautista por sus explicaciones y ayuda.

A A. Campos por su ayuda en el proceso de CVD.

A E. Benítez por su ayuda en el proceso de evaporación.

A mi comité tutor Dr. Doroteo Mendoza López, Dr. Francisco Morales Leal y Dr. Juan Salvador Arellano Peraza por todo su apoyo.

A mis verdaderos amigos que estuvieron presentes en todo momento.

A mis compañeros de posgrado con los que compartí experiencias inolvidables.

Al CONACYT por el apoyo económico.

A los técnicos y secretarias que su ayuda fue fundamental porque contribuyen a que el IIM funcione de manera adecuada.

Resumen

En esta tesis se reporta el fenómeno de la modulación de la transmitancia óptica en el sistema multicapas de grafeno y multicapas de grafeno-fulereno C_{60} por una señal eléctrica en una configuración simple de electrodos copla- nares. Nuestros resultados muestran que el fenómeno encargado de la mo- dulación de la transmitancia óptica en el sistema de multicapas de grafeno y multicapas de grafeno-fulereno C_{60} obedece al hecho que la temperatura de la muestra cambia vía calentamiento por el efecto Joule. Donde la diferencia del comportamiento, únicamente de modulación entre ambos sistemas, es prácticamente nula. Ambos sistemas no se comportan de manera idéntica puesto que también se reporta la conductancia eléctrica como función de la intensidad de iluminación de muestras de multicapas de grafeno-fulereno C_{60} y el posible uso de esta bicapa como detector de luz. Siendo ésta última la diferencia entre ambos sistemas.

Índice

1. Introducción	5
2. Nanoalótropos de carbono	7
2.1. Nanoalótropos de carbono 2D	7
2.2. Nanoalótropos de carbono 1D	8
2.3. Nanoalótropos de carbono 0D	9
3. Métodos de preparación de grafeno	10
3.1. Exfoliación mecánica (método de la cinta adhesiva)	10
3.2. Exfoliación líquida de grafito	11
3.3. Reducción de Óxido de Grafeno	11
3.4. CVD sobre sustratos metálicos	11
4. Métodos espectroscópicos de caracterización de grafeno	12
4.1. Espectroscopía Raman	12
4.2. Espectroscopía UV-Vis	12
5. Antecedentes	14
5.1. Modulación de la transmitancia óptica en multigrafeno por una señal eléctrica	14
5.1.1. Variación de la permitividad eléctrica en el grafeno	14
5.1.2. Variación de la conductividad óptica	14
5.2. Transferencia de carga en el sistema MG-fulereno C_{60} y la existencia de fotoconductividad negativa	15
6. Desarrollo experimental	16
6.1. Síntesis de material	16
6.2. Caracterización	17
6.2.1. Raman	17
6.2.2. UV-Vis	17
6.3. Experimentación	17
6.3.1. Modulación de la transmitancia óptica en MG por una señal eléctrica	17
6.3.2. Modulación de la transmitancia óptica en el sistema MG- C_{60} por una señal eléctrica	18
6.3.3. Conductancia en el sistema MG- C_{60} y modulación de la transmitancia óptica por una señal eléctrica en puntos críticos	19
6.3.4. Conductancia en el sistema MG- C_{60} por un haz de luz pulsado (detección óptica por el sistema MG- C_{60})	19
7. Resultados y análisis	20
7.1. Espectroscopía de las muestras de MG	20
7.1.1. Raman	20
7.1.2. UV-Vis	22
7.2. Detección de modulación	22
7.2.1. Modulación de la transmitancia óptica en el sistema MG por una señal eléctrica	23
7.2.2. Modulación de la transmitancia óptica en el sistema MG- C_{60} por una señal eléctrica	23
7.2.3. Conductancia en el sistema MG- C_{60} y modulación de la transmitancia óptica por una señal eléctrica en puntos críticos.	23
7.2.4. Conductancia en el sistema MG- C_{60} por un haz de luz pulsado (detección óptica por el sistema MG- C_{60})	29
8. Discusión	30
8.1. Diferencia entre sistemas	30
8.2. Modelo teórico del cambio de la transmitancia óptica como función de la temperatura	32
8.3. Conductancia en el bisistema	35
9. Conclusiones	36

1. Introducción

La habilidad única de los átomos de carbono para participar en enlaces covalentes, con otros átomos de carbono en diversos estados de hibridación (hibridación sp , hibridación sp^2 , hibridación sp^3) les permite formar una gran variedad de estructuras con diversas características como dureza, conductividad eléctrica, transmitancia óptica, entre otras.

Se entiende hibridación como una construcción de nuevos estados de una combinación lineal de estados atómicos sobre el mismo átomo, de manera específica en este caso, consiste en una combinación lineal de estados s y estados p . Estos estados híbridos sp permiten mayor estabilidad de la estructura de un cristal en particular que si sólo se trabajara directamente con los estados atómicos. La construcción de los estados híbridos sp está basada en dos puntos:

1. El enlace es optimizado cuando el grado en que los orbitales en sitios adyacentes espacialmente sobrepuestos se maximiza.
2. Los orbitales híbridos a un centro atómico dado deben ser ortogonales (principio de ortogonalidad).

Se pueden formar hibridaciones de los siguientes tipos:

1. *Hibridación sp* . Se mezcla un orbital s con un orbital p , dejando los otros dos orbitales p sin cambios y se forman *dos* híbridos equivalentes.

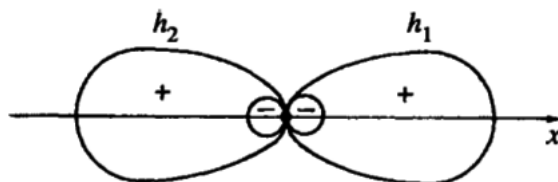


Figura 1: *Hibridación sp* apuntando en direcciones opuestas a lo largo del mismo eje x (i -ésimo híbrido h_i) [1].

2. *Hibridación sp^2* . Se mezcla un orbital s con dos orbitales p , dejando el tercer orbital p sin cambios, y forma *tres* híbridos equivalentes.

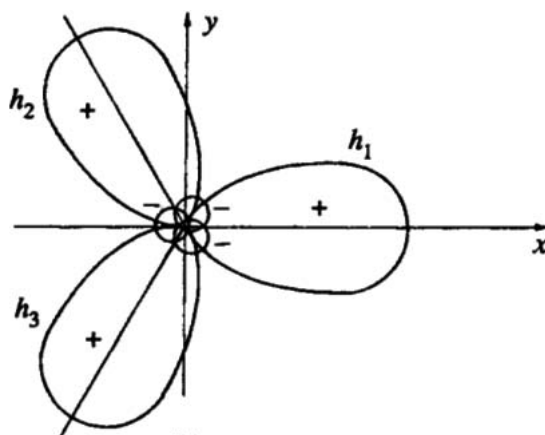


Figura 2: *Hibridación sp^2* a 120° uno de otro, en un mismo plano (i -ésimo híbrido h_i) [1].

3. *Hibridación sp^3* . Se mezcla un orbital s con los *tres* orbitales p y forma *cuatro* híbridos equivalentes.

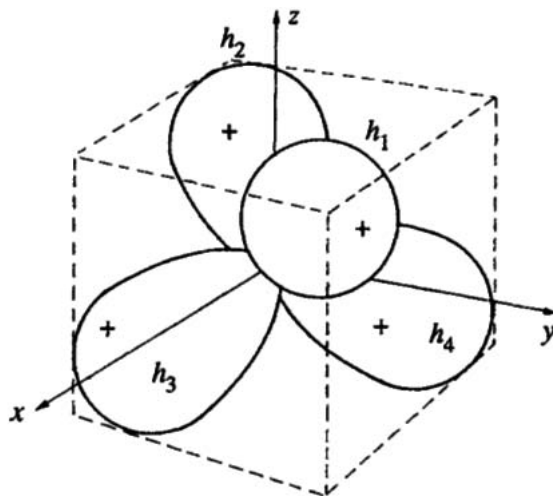


Figura 3: Hibridación sp^3 , híbridos a $\cos(-1/3) \approx 109^\circ$ uno de otro, apuntando hacia las esquinas de un tetraedro (i-ésimo híbrido h_i) [1].

El significado de la disposición angular de las hibridaciones es que favorece geometrías de enlace las cuales maximizan el traslape de híbridos en la vecindad de los átomos. Por ejemplo, la *hibridación sp^2* favorece estructuras planas en el cual cada átomo es el vértice de tres enlaces a 120° uno de otro, formando una red hexagonal. Por otro lado, la *hibridación sp^3* favorece enlaces tetrahedrales, como los que se encuentran en estructuras cúbica diamante burcita y esfalerita [1].

Su habilidad para formar enlaces covalentes con elementos no metálicos les da la posibilidad de formar una amplia gama de estructuras, desde pequeñas moléculas hasta largas cadenas.

Existen diferentes alótropos del carbono, tales como carbono amorfo, diamante y grafito. Aunque están hechos sólo de átomos de carbono tienen propiedades muy diferentes. Tanto el diamante como el carbono amorfo son muy buenos aislantes eléctricos; sin embargo, el primero es transparente y el material más duro conocido. Por otro lado, el grafito es un material opaco y suave con notable conductividad eléctrica. Estas diferencias estriban en la manera en que los átomos de carbono están enlazados en cada caso.

De manera reciente se han identificado otros tipos de materiales a base de carbono con sorprendentes propiedades y potencialmente aplicables en la tecnología, estas son pues, por sus dimensiones, nanoalótropos del carbono. Estos nuevos materiales han sido estudiados extensamente y muchos reportes recientes han descrito superestructuras de carbono generadas por la combinación de diferentes nanoestructuras de carbono.

La primera de estas nanoestructuras de carbono que fue descubierta fue la molécula C_{60} , la cual es conocida como *fulereno* y fue inicialmente reportada en 1985 [2, 3]. Más fulerenos fueron subsecuentemente descubiertos, tales como: C_{20} , C_{70} y más.

Seis años más tarde se reportó un conjunto de estructuras de nanomateriales de carbono con una forma diferente, la de “pequeños tubos”. Estos fueron los nanotubos de carbono (CNTs por sus siglas en inglés) reportados por Iijima [4, 5, 6].

El descubrimiento de estos dos materiales clave, fulerenos y CNTs, fue seguido por el desarrollo de estructuras a base de carbono con figuras únicas como nanocuernos de pared sencilla de carbono (SWNHs por sus siglas en inglés), esferas de carbono tipo cebolla (OLC por sus siglas en inglés) y nanotubos tipo bambú.

Finalmente, la estructura a base de carbono más recientemente aislada es el grafeno, el bloque de construcción del grafito. La familia del grafeno incluye nanoestructuras muy similares que consisten en una sólo capa de grafeno o algunas monocapas de grafeno.

Todos estos conjuntos presentan propiedades completamente diferentes debido a su forma y tamaño; sin embargo, todos estos nanoalótropos del carbono pueden ser considerados como de la misma familia puesto que consisten principalmente de átomos de carbono en hibridación sp^2 dispuestos en una red hexagonal por lo que, a pesar de la diferencia de sus propiedades debidas a su forma y tamaño, tienen ciertas propiedades en común tales como niveles similares de conductividad eléctrica¹, resistencia mecánica, reactividad química y propiedades ópticas.

¹Exceptuando la conductividad eléctrica del fullereno C_{60} , punto que será descrito en la sección correspondiente.

Por tanto, las nanoestructuras a base de carbono pueden ser consideradas como puentes entre la nanociencia y las microarquitecturas que son usadas en el desarrollo de electrónica, fotónica y microdispositivos optoelectrónicos.

2. Nanoalótropos de carbono

Los nanoalótropos de carbono se pueden clasificar dependiendo de la “dimensionalidad” de las estructuras:

- Nanoalótropos de carbono de dimensión 0 (0D) como los fulerenos, estructuras OLC y nanodiamantes.
- Nanoalótropos de carbono de dimensión 1 (1D) como CNTs, nanofibras de carbono y nanocuernos de pared sencilla (SWNHs por sus siglas en inglés).
- Nanoalótropos de carbono de dimensión 2 (2D) como grafeno, nanocintas de grafeno y algunas capas de grafeno (FLG por sus siglas en inglés).

Así mismo, diferentes nanoalótropos se han combinado para producir avanzados alótropos híbridos [7].

2.1. Nanoalótropos de carbono 2D

Grafeno.

Antes del estudio del grafeno, se pensaba que el grafeno monocapa no existía en la naturaleza. De acuerdo al teorema Mermin-Wagner [8], fluctuaciones de largo alcance en la posición de los átomos puede ser creada con un pequeño costo de energía en dimensiones menores o iguales a 2; es decir, fonones de baja energía térmicamente activados resultan en el desplazamiento de átomos de sus posiciones de equilibrio, un efecto que aumenta de manera logarítmica con el tamaño del sistema. Lo que desemboca en la inestabilidad de cristales bidimensionales [9]. Como resultado, el grafeno, un cristal bidimensional perfecto, podría ser fácilmente arrugado, descompuesto o segregado, lo que en la práctica se traduciría en transformarse en carbono amorfo [10]; sin embargo, fue la exfoliación mecánica [11] la que verificó la estabilidad del grafeno en la naturaleza.

El grafeno es un material muy abundante puesto que es el bloque de construcción del grafito. En él se encuentra que cada átomo de carbono, en hibridación sp^2 , está conectado a tres átomos de carbono vecinos por enlaces covalentes *sigma* creando una red de panal de abeja. Desde un punto de vista teórico, el grafeno es el bloque de construcción de algunos otros nanoalótropos. Por ejemplo, un pedazo de hoja de grafeno puede envolverse a manera de formar algún fullereno, también puede enrollarse para formar CNTs o apilarse para obtener grafito.

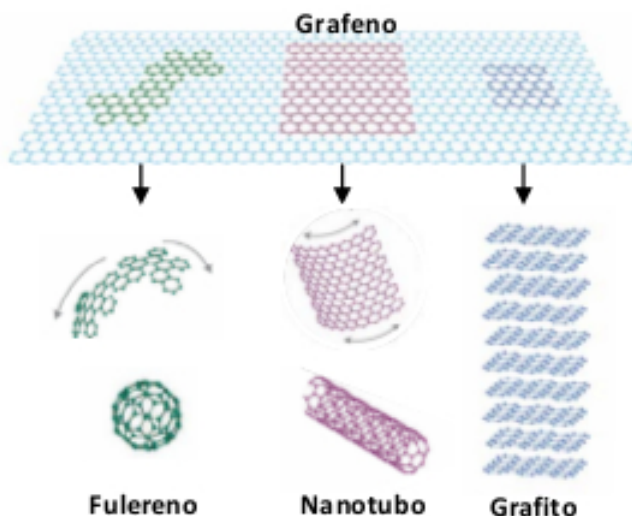


Figura 4: Formación de nanoalótropos de carbono usando grafeno como bloque principal. Modificado de [12].

Los orbitales p no hibridizados de los átomos de carbono están perpendicularmente orientados con respecto a la estructura planar de la hoja de grafeno e interactúan con el próximo orbital p para formar una banda π medio llena, lo que produce, como en química se llama, una estructura aromática.

El grafeno es actualmente el material más duro conocido debido a la gran fuerza de enlace covalente C=C entre átomos de carbono hibridizados sp^2 . Sin embargo, cuenta con tendencia a hibridación sp^3 en todo aquel defecto que altere su estructura planar.

Su módulo de Young se encontró que es aproximadamente 1.0 Tpa [13]. Adicionalmente, cuenta con propiedades mecánicas no lineales como flexibilidad, y resistencia a la fractura [14, 15].

Desde el punto de vista electrónico el grafeno es caracterizado como un semiconductor de ancho de banda (o brecha) prohibida cero o semimetal pues su densidad de estados es cero en el nivel de energía de Fermi.

La estructura de bandas del grafeno consiste en dos bandas que se intersectan en dos puntos equivalentes, K y K' , en la red recíproca²[16, 17]; es decir, las bandas de conducción y de valencia se tocan la una a la otra en las seis esquinas de la primera zona de Brillouin. La brecha prohibida del grafeno puede ser convertida de 0 a 0.25 eV aplicando un voltaje a través de su estructura. La alta conductividad eléctrica de las monocapas de grafeno y su capacidad para conducir grandes corrientes a temperatura ambiente son sus propiedades mejor estudiadas [18]. La movilidad de carga intrínseca de monocapas de grafeno ha sido medida: $200000 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ [19]. Esta alta conductividad eléctrica es frecuentemente explicada en términos de la baja densidad de defectos en la red cristalina del grafeno [16, 17].

Los portadores de carga en el grafeno se comportan como partículas relativistas sin masa con las propiedades de fermiones de Dirac [16, 17], esto debido a la estructura lineal de bandas [18]. Además, el grafeno muestra un efecto ambipolar, un efecto mediante el cual sus portadores de carga se pueden cambiar de electrones a hoyos bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado [16, 17].

Se ha reportado que el grafeno absorbe el 2.3 % de la luz visible [20]. Así mismo, que el grafeno modula un haz de luz por medio de una señal eléctrica [21, 90].

Las propiedades electrónicas del multigrafeno se han encontrado estrechamente relacionadas con el número de capas y posiciones relativas de los átomos (orden de apilamiento).

Conforme aumenta el número de hojas de grafeno, las bandas de conducción y de valencia se traslapan notablemente con la aparición de varios portadores de carga.

2.2. Nanoalótropos de carbono 1D

Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono fueron descubiertos y caracterizados varios años antes que el aislamiento del grafeno [4, 5, 6]. Nanotubo de carbono es un término general que se utiliza para referirse a un amplio conjunto de nanoestructuras tubulares con estructuras similares y formas. Idealmente están basados en una red hexagonal de átomos de carbono en hibridación sp^2 (al igual que el grafeno). Sin embargo en los nanotubos, los bordes de la hoja de grafeno se fusionan para formar un tubo cilíndrico. El más simple CNT tiene una sola pared grafénica. Los nanotubos de pared sencilla (SWNTs por sus siglas en inglés) tienen diámetros de entre 0.4nm y 2nm, y tienen una longitud de algunos micrómetros, con un espacio interior vacío. Los CNTs pueden ser de pared doble (DWNTs por sus siglas en inglés) o múltiple (MWNTs por sus siglas en inglés) dependiendo del número de capas grafénicas en las paredes de la estructura cilíndrica [22, 23]. En la siguiente figura se observan ejemplos ilustrativos de nanotubos de carbono.

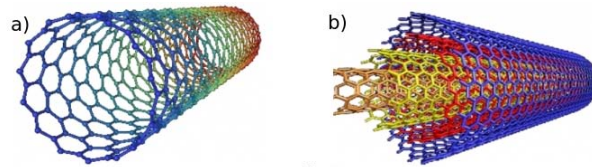


Figura 5: Ejemplos de nanotubos de carbono a) CNT; b) MWNT [Escobar http://www.nanotubo.com.ar/images/ico_jpg.png]

Al igual que sucede con el grafeno, debido a la fuerza de sus enlaces, comparte varias propiedades, por ejemplo, son unos de los materiales más fuertes conocidos con una alta flexibilidad. Los SWNTs han mostrado una impresionante superplasticidad, convirtiéndose casi 280 % más largos y 15 veces más estrechos antes de romperse, lo cual se explica en términos de nucleación y del movimiento de torsión en la estructura [24, 25]. El módulo de Young de los

² K y K' son conocidos como puntos de Dirac, donde las bandas de valencia y conducción están degeneradas

MWNTs ha sido medido en 1.8 TPa [26] y 1.9 TPa [27], aunque valores más pequeños de 270 a 950 GPa [28] han sido obtenidos usando diferentes técnicas y para SWNTs fue determinado en 1.25 TPa [29].

Las propiedades de conductividad eléctrica de los CNTs están determinadas por la manera en que las monocapas de grafeno se enrollan para formar el cilindro; es decir, las características eléctricas de los nanotubos de carbono están íntimamente regidas por el diámetro y quiralidad de los nanotubos. Nanotubos tipo brazo de silla (aquellos donde $n = m$; ver figura 6) se espera que muestren un comportamiento metálico; tienen una densidad finita de estados al nivel de Fermi. Sin embargo, pueden convertirse en semiconductores si su diámetro cae por debajo de un valor umbral porque las brechas de energía en los nanotubos de carbono escala con $1/d$ (donde d es el diámetro del nanotubo). La quiralidad de los nanotubos donde $m \neq n$ y $m - n$ es un múltiplo de 3 (ver figura 6), son semiconductores.

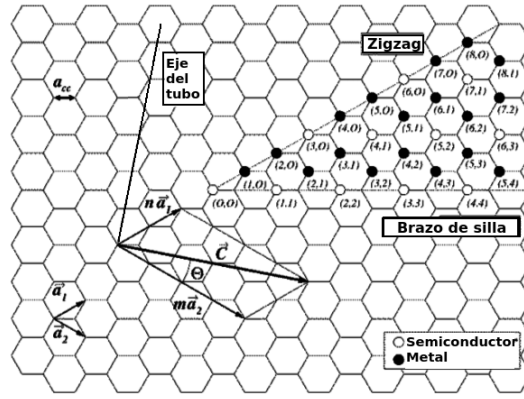


Figura 6: Definición del vector quiral de un nanotubo, $\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, donde n y m son enteros y \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 son los vectores de la celda unidad de la hoja bidimensional de grafeno. El ángulo quiral se define como el ángulo que el vector quiral genera con el eje zigzag. Por la manera en que se pueden enrollar los nanotubos de carbono, los círculos rellenos y vacíos corresponden a nanotubos metálicos y semiconductores respectivamente. Modificada de [30].

La estructura de bandas de tales tubos cuenta con una brecha prohibida menor a 2 eV [30] con una densidad de estados cero dentro de la brecha debido al modesto grado de hibridación sp^2 a sp^3 inducido por la naturaleza no plana de hexágonos sobre las paredes del nanotubo.

2.3. Nanoalótropos de carbono 0D

Fulerenos

El estudio de las nanoestructuras de carbono inició con el descubrimiento de los fulerenos. En general, los fulerenos son mallas huecas cerradas hechas de átomos de carbono en hibridación sp^2 organizados en pentágonos y hexágonos que dependen del número total de átomos de carbono. La presencia de estos pentágonos es esencial para introducir la curvatura necesaria y hacer que se cierre sobre sí mismo para formar la esfera hueca. Los fulerenos se clasifican dependiendo del número de átomos de carbono del que están compuestos (por ejemplo C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{82}).

El C_{60} es el tipo de fullereno más abundante y por tanto el más estudiado y con el que más se ha experimentado. Toma la forma de un icosaedro truncado formado por 12 pentágonos y 20 hexágonos. Como el arreglo de sus átomos no es planar, sino piramidalizado, sus enlaces tienen tendencia a hibridación sp^3 .

En su estado sólido el C_{60} existe o como agregados o forma una red cristalina de la forma fcc (cúbica centrada en las caras por sus siglas en inglés). El C_{60} tiene una estructura estable; la destrucción de la estructura esférica ocurre a temperaturas por encima de los 1000°C [31, 33, 32].

Debido a su naturaleza, pueden ser considerados moléculas y carecen de muchas de las propiedades fundamentales de otras nanoestructuras de carbono como la conductividad y resistencia mecánica, pero a pesar de esa carencia de propiedades, su estructura los convierte en un útil eliminador de radicales. En el caso concreto del C_{60} , gracias a su forma esférica y su carácter de deficiencia de electrones con 30 enlaces $C=C$, reacciona fácilmente con toda clase de radicales libres y ha sido caracterizado como una “esponja de radicales” y con un uso potencial en la protección de polímeros o antioxidante en sistemas biológicos y cosméticos [34, 35, 36].

Otra propiedad fundamental del C_{60} es su habilidad de actuar como aceptor de electrones [18, 38]. Esta habilidad está conectada a su gran afinidad electrónica y baja energía de reorganización. Un largo número de diadas donantes-aceptoras de electrones se han preparado y estudiado, usualmente con C_{60} y un donador de electrones [7, 39, 40, 41].

Películas de C_{60} presentan un efecto de fotoconductividad, donde se entiende por fotoconductividad como el cambio de la conductividad eléctrica de un material debido a la incidencia de luz sobre él [42].

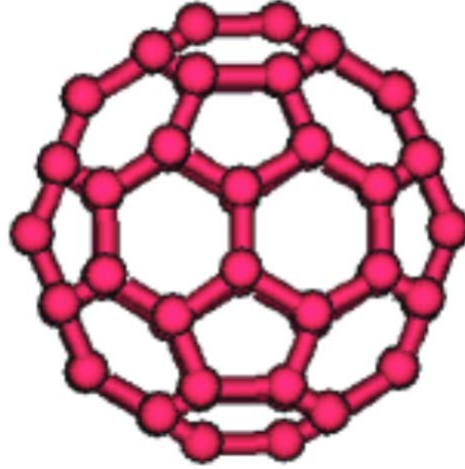


Figura 7: Imagen esquemática de C_{60} , cada vértice representa un átomo de carbono. [Tomado de K. R. S. Chandrakumar and Swapan K. Ghosh, *Nano Lett.*, 2008, 8 (1), 13]

3. Métodos de preparación de grafeno

Muchas de las nanoestructuras de carbono son construidas de redes hexagonales bidimensionales de carbono (ver figura 4). Sin embargo, en la práctica, construir los diferentes nanoalótropos de carbono utilizando una red de carbono como punto de partida no es del todo posible. De hecho, aparte de nanoplaquetas de grafeno y de nanohojas de grafeno que pueden ser aisladas a partir de grafito de origen natural, las nanoestructuras a base de carbono son generalmente producidas de diferentes fuentes de carbono tales como grafito, gases orgánicos, compuestos orgánicos volátiles usando técnicas instrumentales que reorganicen los átomos de carbono. Las más comunes son CVD, ablación láser y descargas de arco.

3.1. Exfoliación mecánica (método de la cinta adhesiva)

La exfoliación mecánica es muy común en la fabricación de dispositivos a base de grafeno, que son comúnmente usados en investigación de propiedades fundamentales del grafeno. Este método [43] puede producir grafeno de alta calidad con tamaños laterales menores a una décima de milímetro; sin embargo, controlar el tamaño y posición del producto final es casi imposible.

El proceso consiste en colocar una hojuela de grafito (aproximadamente 1 milímetro de lado) sobre el lado adhesivo de la cinta, se dobla la cinta a manera de emparedar la hojuela de grafito y se aprieta firmemente. Se despega la cinta lentamente, de manera que las hojuelas de grafito resultantes se encuentre pegada en ambos lados de la cinta y se repite el proceso de emparedado y separado sobre diferentes puntos de la cinta a manera de que no se sobrepongan las hojuelas resultantes hasta que las hojuelas esten repartidas por toda la cinta.

Preparar un sustrato de silicio con una capa de dióxido de silicio sobre la superficie y pegarle la parte adhesiva de la cinta con las hojuelas de grafito y frotar gentilmente sobre la cinta para remover cualquier burbuja de aire entre el sustrato y la cinta. Lentamente despegar la cinta del sustrato (por ejemplo, tardar más de 2 minutos por centímetro de sustrato) y se obtiene sobre el sustrato, además de pegamento, grafito y grafeno en multicapas, monocapas de grafeno.

A pesar del áspero proceso, la calidad resultante de grafeno es bastante alta [44].

3.2. Exfoliación líquida de grafito

Monocapas de grafeno pueden ser aisladas por exfoliación líquida de grafito utilizando ultrasonido en solventes orgánicos específicos [3]. En algunos casos, moléculas surfactantes son usadas para estabilizar el grafeno en suspensiones líquidas [45, 46]. Cai et al. [47] han revisado los diferentes métodos de exfoliación de grafito. El material de carbono dispersado generado de esta manera usualmente incluye monocapas de grafeno, pero en su mayoría nanohojas de grafeno en multicapas. Comparando con el método micromecánico utilizado por Novoselov [43], estos métodos habilitan la producción de grandes cantidades de grafeno. Este proceso da dos ventajas clave:

1. El rendimiento del material con pocas o nulas impurezas tales como nanopartículas catalíticas o carbono amorfo.
2. Las nanoplaquetas de grafeno resultantes son libres de defecto y de alta calidad.

La mayor desventaja es la formación simultánea de nanoestructuras de carbono de varias capas junto con monocapas de grafeno, lo cual implica el uso de técnicas especializadas para aislar monocapas de grafeno relativamente puras. El pequeño tamaño de las nanoplaquetas de grafeno generadas por este método (pudiendo llegar a ser menor que 1 micrómetro) es otra importante debilidad.

3.3. Reducción de Óxido de Grafeno

Nanoplaquetas de grafeno pueden ser también preparadas por reducción de óxido de grafeno (GO por sus siglas en inglés) [48]. GO es producido oxidando grafito usando agentes oxidantes fuertes [49]. La oxidación añade grupos epoxilos, carboxilos e hidroxilos a la superficie del grafeno. Las nanoplaquetas de GO son fácilmente exfoliadas en agua y pueden ser después parcialmente reducidas y transformadas en nanoplaquetas de grafeno. La reducción puede ser lograda por calentamiento dentro de una atmósfera inerte [50]. A pesar de que se han hecho muchas investigaciones sobre la formación y reducción del GO [51, 52], las diferentes reacciones de reducción no pueden reducir completamente el GO; además, el proceso de reducción produce defectos en la capa de grafeno que no pueden ser totalmente reparados. En consecuencia, el material final obtenido por reducción de GO es de una calidad menor que la de grafeno puro y es usualmente referido como óxido de grafeno reducido [53]. Esta baja calidad es la principal desventaja de la reducción de GO; por otro lado, su mayor ventaja es la gran proporción de monocapas de grafeno en el producto final.

3.4. CVD sobre sustratos metálicos

Considerables esfuerzos se han realizado para desarrollar métodos para crecer películas de grafeno grandes y de gran calidad, uno de esos métodos es la deposición química de vapores (CVD por sus siglas en inglés).

Desde la década de los de 1970 ha sido conocido que el CVD de hidrocarburos sobre metales catalíticos (Ni, Pt, Pd, Cu, etc.) produce delgadas capas grafiticas e incluso monocapas de grafeno [54, 55, 56, 57]. Y fue por primera vez reportado en 2008 y 2009 usando sustratos de níquel y cobre [58, 59, 60, 61].

El proceso requiere de un horno o reactor para elevar la temperatura del sustrato y de un mecanismo para suministrar flujos de gas. Durante el proceso, se alimenta con gas de hidrocarburos el reactor, donde los hidrocarburos se descomponen en radicales de carbono en la superficie del sustrato de metal y después se forman mono y multicapas de grafeno. Durante la reacción, el sustrato de metal no sólo funciona como catalítico para bajar la barrera de energía de la reacción, sino que determina el mecanismo de deposición del grafeno que finalmente afecta la calidad del grafeno.

Se han probado muchos sustratos metálicos para sintetizar grafeno por CVD [62, 63, 64, 65]; sin embargo el que atrajo más la atención fue el reportado por Ruoff et al. [62] por sus ventajas en el control del número de capas, bajo costo y habilidad para transferir el producto final.

En el método de crecimiento de Ruoff et al., las películas de grafeno fueron crecidas sobre láminas de cobre en un horno de pared caliente [62], las láminas de cobre fueron primero recocidas en una atmósfera de hidrógeno a 1000°C y después una mezcla de metano con hidrógeno fue introducida al sistema para comenzar el crecimiento del grafeno. Después de que una capa continua de grafeno fue formada sobre la lámina de cobre, el sistema fue enfriado a temperatura ambiente.

El cobre presenta una ultra baja solubilidad al carbono³ [66]. Por lo tanto la mayor parte de la fuente para formar el grafeno viene del hidrocarburo que es catalíticamente descompuesto sobre la superficie del cobre.

³La solubilidad del carbono en cobre es $\sim 0.001\%$ a 900°C comparada a la del níquel $\sim 0.1\%$ a la misma temperatura.[10]

4. Métodos espectroscópicos de caracterización de grafeno

Cuando la radiación interactúa con la materia, diversos procesos pueden ocurrir, incluyendo reflexión, dispersión, absorción, fluorescencia/fosforescencia (absorción y reemisión), reacción fotoquímica, entre otros [68]. Estas interacciones varían dependiendo del material que se utiliza, llegando a ser únicas para ciertos materiales, por lo que estas técnicas resultan muy útiles para la caracterización de los materiales, incluyendo al grafeno. Existen dos métodos que por las propiedades del grafeno son ideales para determinar el número de capas de grafeno que una muestra tiene: espectroscopía Raman [69] y espectroscopía UV-Vis [68]; donde, por sus métodos, la primera da características puntuales y la segunda globales de la muestra.

4.1. Espectroscopía Raman

Cuando un material es iluminado con luz monocromática con una frecuencia ν_0 , la luz dispersada incluye no sólo la frecuencia ν_0 sino también $\nu_0 \pm \nu$. El proceso por el cual sucede lo primero es llamado dispersión Rayleigh y lo segundo es llamado dispersión Raman. El desplazamiento de frecuencias ν incluye información acerca de los modos fonónicos (rotación, vibración y más) en el material. La espectroscopía Raman es una herramienta poderosa para la caracterización de materiales, incluyendo el grafeno [70, 71, 72].

En un espectro Raman, el eje x se define como la diferencia del número de onda entre la luz incidente y la luz dispersada en unidades de centímetros inversos (cm^{-1}). Existen tres picos característicos en el grafeno llamados banda D ($\sim 1350\text{cm}^{-1}$), la banda G ($\sim 1580\text{cm}^{-1}$) y la banda 2D ($\sim 2700\text{cm}^{-1}$) la cual también es llamada banda G' o D'. [10]

La banda G es debida a vibraciones de la red hexagonal del grafito, que se degeneran en el centro de la zona de Brillouin. Este pico es característico de los enlaces carbono-carbono con hibridación sp^2 y es observado comunmente en materiales gráfiticos; sin embargo, la posición del pico depende ligeramente de la detallada estructura del material [10].

Las bandas D y 2D son procesos de doble resonancia. Para la banda 2D, la luz del láser incidente excita un par electrón-hueco y después de dos eventos de dispersión electrón-fonón involucrando fonones con momento opuesto, ocurre recombinación electrón hueco [71]. Cuando hay un defecto, uno de los eventos de dispersión electrón-fonón ocurre elásticamente, permitiendo la creación de la banda D. Entonces, la magnitud del pico D depende fuertemente de la cantidad de desorden en el material gráfitico. Un pico D es también visto en los bordes del grafeno, lugares para los cuales la simetría traslacional se rompe.

Ferrari et al. [73] mostraron que es posible usar la banda 2D del espectro de grafeno para determinar el número de capas en la muestra de grafeno. Dependiendo del número de lorentzianas que se le pueden ajustar al pico [74]:

- Monocapa se ajusta a 1 lorentziana.
- Bicapa se ajusta a 4 lorentzianas.
- Tricapa se ajusta a 6 lorentzianas.
- Tetracapa se ajusta a 3 lorentzianas.
- Pentacapa o más⁴ se ajusta a 2 lorentzianas.

4.2. Espectroscopía UV-Vis

Cuando se hacen mediciones de espectro UV-Vis el efecto que ocurre es sólo absorción del material a analizar. Al radiar la materia con luz causa que la cantidad de energía de las moléculas o átomos de ésta se incremente. En la espectroscopía UV-Vis se radia la muestra con luz que va de una longitud de onda de 200 a 900 nm^5 [75].

Para algunas moléculas y átomos, los fotones de luz UV y visible que llegan a la muestra tienen la suficiente energía para causar transiciones entre diferentes niveles electrónicos de energía. La longitud de onda de la luz absorbida es aquella que tiene la energía necesaria y suficiente para mover un electrón de un estado de energía menor a uno mayor.

Estas transiciones resultan en bandas de absorción muy estrechas en longitudes de onda altamente características de la diferencia en niveles de energía de las especies absorbentes.⁶

⁴desde 5 capas hasta llegar a grafito no se encuentra una diferencia

⁵Representa desde una longitud de onda perteneciente al ultra violeta (UV) hasta una longitud de onda perteneciente al rojo.

⁶Esto es cierto para átomos como se muestra en la figura 8.

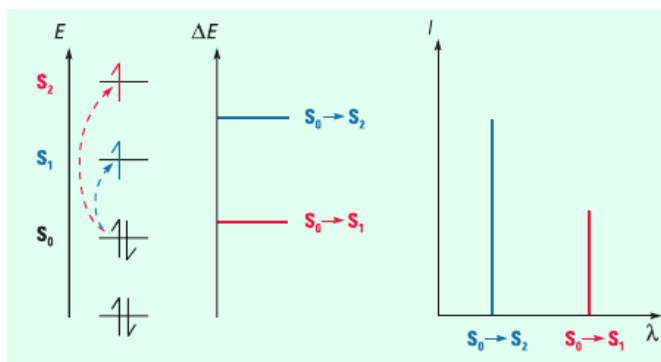


Figura 8: Transiciones electrónicas y espectro de átomos donde las transiciones resultan en bandas de absorbanca muy estrechas características de la diferencia en niveles de energía. Tomada de [68].

Sin embargo, para moléculas, los niveles de energía rotacional y vibracional están superpuestos sobre los niveles de energía electrónicos. Como muchas transiciones con diferentes energías pueden ocurrir, las bandas están ampliadas, como se muestra en la siguiente figura 9.

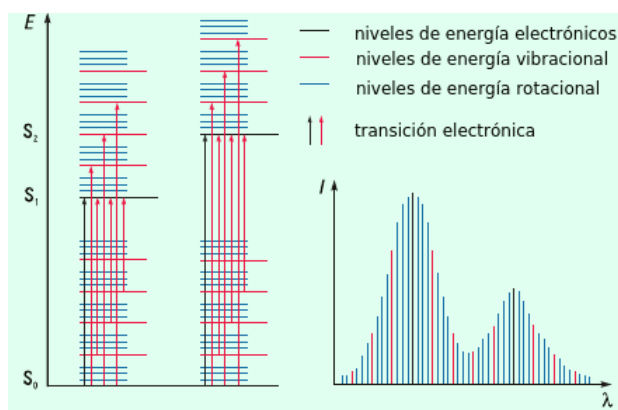


Figura 9: Transiciones electrónicas y espectro UV-Visible en moléculas, donde a diferencia de la figura anterior los niveles de energía están superpuestos formando bandas más amplias. Modificada de [68].

En el caso de semiconductores, con cierta brecha prohibida, la luz se absorbe hasta que la energía del fotón es igual a la brecha; entonces la luz se absorbe pasando electrones desde la banda de valencia hasta la de conducción creando pares electrón-hueco.

Cuando la luz atraviesa o es reflejada por una muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente y la transmitida. La transmitancia es la razón entre la radiación transmitida y la incidente; y la absorbancia es el logaritmo negativo de la transmitancia.

La espectroscopía UV-Vis generalmente muestra sólo unas pocas bandas de absorbanca anchas y proporciona una cantidad limitada cualitativa de información. La mayoría de la absorción en compuestos orgánicos es debida a la presencia de enlaces tipo π .

La absorción óptica del grafeno surge de dos diferentes tipos de contribuciones, aquellos intrabanda y aquellos de transiciones ópticas interbanda [76, 77]. La importancia relativa de las dos contribuciones, interbanda y transiciones ópticas, depende ampliamente del rango espectral de interés. En el lejano infra rojo, la respuesta óptica es dominada por la respuesta de portadores libres (o intrabanda) [76, 77]. Esta contribución puede ser descrita con una buena aproximación por el modelo de Drude [78]. Fabricando estructuras sub-longitud de onda en el grafeno, se pueden crear respuestas sintonizables en la región del lejano infra rojo que es dominada por las excitaciones plasmónicas asociadas a estos portadores libres [79]. En la región del mediano y cercano infra rojo, la absorbancia óptica es atribuible principalmente a transiciones interbanda [77]. Esta respuesta es casi independiente de la frecuencia. En el rango del UV, la absorción óptica interbanda se incrementa más allá del valor “universal” y muestra respuestas de efectos excitónicos [80, 81].

Monocapas de grafeno absorben 2.3 % de luz visible en un amplio rango de frecuencias [20] y experimentalmente ha sido establecido que para N capas, la absorción es N veces del valor fundamental [20, 82].

5. Antecedentes

5.1. Modulación de la transmitancia óptica en multigrafeno por una señal eléctrica

Benítez y Mendoza [21, 90] reportan la observación experimental de la modulación de la transmitancia óptica en múltiples capas de grafeno (MG) por una señal eléctrica. El experimento consistió en luz pasando a través de MG al mismo tiempo que se aplicaba un voltaje sinusoidal entre dos electrodos sobre la muestra y se detectó la luz transmitida.

Los resultados obtenidos consistieron de una señal de fondo con pequeñas variaciones producidas por la señal de modulación, el valor de las variaciones sobre la señal total fue una variación entre 1 % a 5 %. Utilizando transformada de Fourier sobre los datos arrojó que la señal del segundo armónico sobre todas las demás y la de los armónicos pares parecen ser más gruesas comparadas con las de los impares; además, en algunos experimentos únicamente los armónicos pares son visibles.

Propusieron dos posibles escenarios: uno en el que la permitividad eléctrica en el grafeno varía como función del campo eléctrico y la segunda donde la conductividad óptica depende de la temperatura de la muestra.

En ambos modelos sólo los armónicos pares de la frecuencia fundamental de modulación se pueden reproducir pero el origen de los armónicos impares no está aún claro. Una posibilidad podría estar relacionada con la existencia de una respuesta no lineal de las cargas eléctricas bajo la presencia de un campo electromagnético [83, 84].

5.1.1. Variación de la permitividad eléctrica en el grafeno

Por medio de primeros principios Santos y Kaxiaras realizaron cálculos electrónicos que mostraron que la permitividad eléctrica estática puede ser sintonizada por un campo eléctrico externo debido al cambio de polarización [85]. Encontraron que las componentes, fuera y dentro del plano, de la permitividad cambian en multicapas y monocapas.

5.1.2. Variación de la conductividad óptica

Este escenario está basado en el hecho de que la muestra se calienta por efecto Joule, cuando ésta es polarizada con la señal de modulación. La temperatura de la muestra es modulada en tiempo al doble de la frecuencia de la señal de modulación y en las condiciones apropiadas, el efecto termoacústico es observado [86]. Recientemente se determinó que el modelo teórico del cambio en la transmitancia es el siguiente [90].

Modelo teórico del cambio de la transmitancia óptica como función de la temperatura Se elige entonces el modelo térmico que se propone en [21, 90] que postula que la transmitancia óptica se expresa como [91, 92]:

$$Tr = \frac{1}{\left(1 + \frac{NZ\sigma(\nu, T)}{1+n}\right)^2} \quad (1)$$

Donde N es el número de capas, Z la impedancia resistiva de la muestra, n el índice de refracción del sustrato y $\sigma(\nu, T)$ la conductividad óptica, la cual está dada por [93, 94]:

$$\sigma(\nu, T) = \frac{e^2}{4\hbar} \frac{\sinh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}{\cosh\left(\frac{E_F}{k_B T}\right) + \cosh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right)} \quad (2)$$

Donde e es la carga del electrón, k_B la constante de Boltzman, $h\nu$ es la energía del fotón. La energía de Fermi con dependencia en la temperatura para el grafeno está dada por:

$$E_F(T) = E_{F0} - \frac{\pi^2}{6} \frac{(k_B T)^2}{E_{F0}} \quad (3)$$

Donde E_{F0} es la energía de Fermi a temperatura 0. En este caso de calentamiento Joule, la temperatura es proporcional a la potencia eléctrica disipada en la muestra y se escribe como (por ser una señal sinusoidal):

$$T = T_0 + T_m \text{sen}^2(\nu_{mt}) \quad (4)$$

Donde T_0 representa la temperatura ambiente y T_m el aumento en la temperatura que puede alcanzar la muestra.

5.2. Transferencia de carga en el sistema MG-fulereno C_{60} y la existencia de fotoconductividad negativa

Bautista et al. [7] reportan un incremento en la conductancia eléctrica de MG durante la evaporación térmica de fulereno C_{60} y un tipo de fotoconductividad negativa⁷ cuando el bisistema, o bicapa, (MG- C_{60}) se encontraba bajo iluminación. Observaron que a bajas intensidades de luz el MG está dopado de tipo p y propusieron que este comportamiento cambia a tipo n para intensidades más altas de luz.

La resistencia eléctrica de la bicapa disminuye como función del grosor de C_{60} y se mantiene constante después de un grosor aproximado de 75 \AA , que podría indicar una longitud característica para la difusión de portadores de carga en C_{60} . El decremento de la resistencia prueba que el C_{60} afecta la concentración de portadores de MG. La bicapa aumenta su conductancia conforme aumenta la temperatura del sistema.

Para explicar el comportamiento observado, proponen el siguiente escenario. Debido al hecho de que el C_{60} tiene una alta electronegatividad, es un buen aceptor de electrones [87]. Entonces, bajo contacto directo del C_{60} y MG, electrones se difunden al C_{60} creando huecos en el grafeno. Siendo grafeno inicialmente tipo p , el incremento de la población de hoyos produce que su conductividad aumente. Por otro lado, cuando el sistema fue iluminado, pares electrón-hueco fueron creados en la capa de C_{60} , y proponen que algunos de estos fotoelectrones se difunden a la película de MG destruyendo huecos; este proceso produce que la población de huecos en MG disminuya.

El resultado final es que bajo iluminación la conductividad del grafeno decrece; lo que puede ser clasificado como fotoconductividad negativa [88].

Para un grosor específico de C_{60} , la fotocunductividad del bisistema cambia como función de la intensidad de iluminación. Para bajas intensidades la fotoconductividad es negativa y cambia a un régimen positivo a mayores intensidades.

La adición de portadores de carga produce un cambio en el nivel de Fermi (E_F) [89]. En el MG producido por CVD es un grafeno, normalmente tipo p , debido a residuos del proceso de lavado y transferencia. Entonces E_F esta por debajo del punto de Dirac. Cuando el C_{60} es puesto en contacto con grafeno, la conductancia de este último se incrementa, este efecto puede ser explicado si E_F cambia por debajo del caso prístino por CVD porque a menores energías la densidad de estados es mayor. Bajo iluminación los electrones foto-generados en el C_{60} se difunden al grafeno produciendo un aumento del E_F a energías donde la densidad de estados disminuye en la banda de valencia; lo que produce que la conductancia eléctrica decrezca. Si la intensidad de iluminación es suficiente, los electrones inyectados al grafeno hacen que E_F ascienda a la banda de conducción, y entonces la conductancia pase por un mínimo y finalmente se incremente. Esto significa que bajo iluminación el grafeno se convierte de tipo p para bajas intensidades a tipo n para altas intensidades. La siguiente imagen muestra un diagrama esquemático del cambio de E_F .

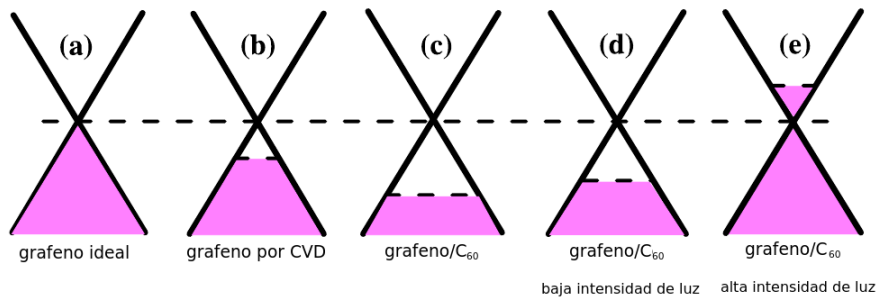


Figura 10: Esquema de las bandas de energía y del nivel de Fermi en grafeno. Modificado de [7].

⁷Es decir que la conductividad eléctrica del sistema disminuye al aumentar la luz radiada al sistema.

6. Desarrollo experimental

En este apartado se presentan todas las figuras salidas del desarrollo experimental, además de una descripción breve y concisa de cada experimento.

El desarrollo experimental se dividió en tres secciones:

- Síntesis de material. Consistió en la producción de todo el material necesario para poder realizar los experimentos.
- Caracterización del material. Se caracterizó por medio de espectroscopía Raman y UV-Vis el grosor de las muestras de MG.
- Experimentación. Donde, utilizando todo el material antes sintetizado, se realizaron diversos montajes experimentales que fueron: Modulación de la transmitancia óptica en MG por una señal eléctrica, Modulación de la transmitancia óptica en el sistema MG- C_{60} por una señal eléctrica, Conductancia en el sistema MG- C_{60} y modulación de la transmitancia óptica por una señal eléctrica en puntos críticos y Detección óptica por el sistema MG- C_{60} .

6.1. Síntesis de material

Se generó todo el material necesario para trabajar, que fue MG y bisistema MG- C_{60} . A partir del sistema MG se generó el bisistema MG- C_{60} evaporando una capa de C_{60} sobre la muestra de MG por lo que se comenzó con mismo proceso para los dos tipos de sistemas.

Se pulieron muestras de lámina de cobre de 100 micras de grosor de un área aproximada de 3 cm². Una vez pulidas se les depositó grafeno por el método de CVD. Las muestras de cobre se colocaron dentro de un tubo de cuarzo de un diámetro de 2.5 cm, y éste dentro del horno⁸. El horno se calentó a 1000°C con un flujo de 150 ccpm de H_2 a presión ambiente. Estas condiciones se matuvieron durante ochenta minutos para recocer el cobre, después de este tiempo se cambió el flujo, de gas H_2 por metano diluido en argón al 1 % con un flujo de 130 ccpm y se mantuvo así por 20 minutos. Finalmente se cortó el flujo de gas y el horno fue apagado para que llegara a temperatura ambiente en una atmósfera de hidrógeno. Con estas condiciones se obtuvieron películas de carbono que son una mezcla de grafeno de una y varias capas, que denominamos como MG. Una vez enfriadas las muestras de MG depositadas sobre cobre se recortaron los 4 bordes para separar la capa de grafeno superior de la inferior (donde la capa superior se considera como la capa depuesta sobre la cara pulida de la lámina de cobre y la inferior la que se depuso sobre la cara no pulida de la lámina de cobre) y se suspendieron en un recipiente con una mezcla de agua desionizada y nitrato férrico para lograr disolver el sustrato de metal. Una vez disuelto el metal, por medio de un cubreobjetos de vidrio, se transportó la muestra de grafeno a un recipiente con agua desionizada, enseguida a uno con una solución de ácido nítrico⁹, en la cual se dejó por 5 minutos y de nuevo se transportó la muestra a otro recipiente con agua desionizada; finalmente se capturó la muestra y se dejó secar sobre el cubreobjetos, el resultado se muestra en la siguiente figura.



Figura 11: Muestra de MG, que corresponde a la parte de color gris, sobre cubreobjetos de vidrio de aprox 1.2 cm x 0.6 cm de área de MG.

⁸GSL-1100K MTI Corp.

⁹Solución 2:1 de agua desionizada con ácido nítrico al 63 %

Ya seco se le colocan 2 electrodos con pintura de plata para formar contactos óhmicos. Así se obtuvieron muestras de MG.

Algunas muestras de MG fueron capturadas sobre sustrato de $SiO_2(306\text{ nm})/Si$ para caracterización por espectroscopía Raman.

Para obtener muestras de $MG-C_{60}$ se tomaron muestras de MG y, de una por vez, se colocaron dentro de una cámara de vacío a una presión $\sim 3 \times 10^{-6}$ Torr. Dentro de la cámara se colocó polvo de C_{60} ¹⁰ sobre un crisol de cuarzo sujeto a un filamento de tungsteno. El polvo se evaporó sobre las muestras de MG. Por medio de un detector de grosor, dentro de la cámara de vacío, se determinó el grosor de la película de C_{60} , el resultado se muestra en la siguiente figura.



Figura 12: Muestra de $MG-C_{60}$, la parte gris corresponde a MG, la rojiza a C_{60} y las tiras plateadas corresponden a los electrodos de pintura de plata.

6.2. Caracterización

Al capturar cada muestra de MG queda adherida al sustrato y no fue posible separarla sin dañar la muestra. Por este motivo no se utilizaron las mismas muestras para cada método de caracterización.

6.2.1. Raman

Se utilizó el equipo *Raman Enspectr R532* con un láser de longitud de onda de 532 nm, las muestras se colocaron, una a una, sobre un sustrato de óxido de Silicio¹¹ y se realizó espectroscopía de reflexión.

6.2.2. UV-Vis

Se utilizó el aparato FILMETRICS F10-RT-UV con un rango de frecuencias de 200nm a 1100nm. Las muestras se colocaron, una a una, sobre un sustrato de vidrio y se realizó espectroscopía de transmisión. También se realizó espectroscopía de transmisión al sustrato para poder determinar cuál es la absorción de sólo la muestra. El equipo elimina automáticamente la absorción debida al sustrato (previa calibración es necesaria).

6.3. Experimentación

La resistencia de todas las muestras fue medida con un multímetro *Steren MUL-600*, todos los datos capturados con una computadora¹² empleando un programa de adquisición de datos elaborado en LabView.

6.3.1. Modulación de la transmitancia óptica en MG por una señal eléctrica

El experimento consiste en hacer pasar un haz de luz en la dirección perpendicular al MG, mientras se le hace pasar a la muestra una señal eléctrica usando un generador de funciones con un voltaje de la forma $V = V_0 \text{sen}(\nu_m t)$. La muestra fue iluminada con un diodo láser de potencia variable¹³ que emite una longitud de onda de 650 nm. La

¹⁰Polvo de fullereno C_{60} con una pureza $> 99.5\%$, MER Co.

¹¹ $SiO_2(306\text{ nm})/Si$

¹²DELL LATITUDE E6420

¹³LASEVER INC. LSR650NL-600

luz transmitida fue detectada con un fotodiodo ¹⁴ y un electrómetro¹⁵, que proporcionó una medición física directa de la transmitancia. El diagrama se muestra en la siguiente figura.

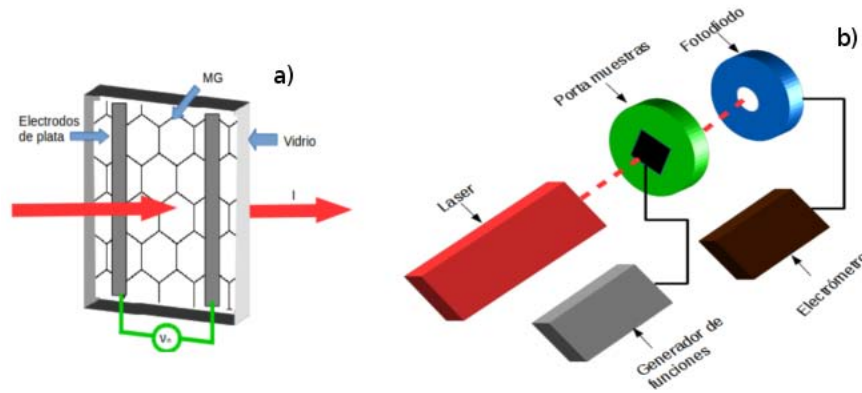


Figura 13: a) Esquema de las conexiones eléctricas; b) esquema de la configuración para las mediciones experimentales.

La frecuencia de modulación se varió en un rango de 50 mHz a 100 mHz y la potencia del láser fue de 5 mW.

6.3.2. Modulación de la transmitancia óptica en el sistema MG- C_{60} por una señal eléctrica

El experimento consiste en hacer pasar un haz de luz a través del MG- C_{60} , mientras se le hace pasar a la muestra una señal eléctrica usando un generador de funciones con un voltaje de la forma $V = V_0 \text{sen}(\nu_m t)$. La muestra fue iluminada con un diodo láser. La luz transmitida fue detectada con un fotodiodo y un electrómetro, que proporcionó una medición física directa de la transmitancia. El diagrama se muestra en la siguiente figura.

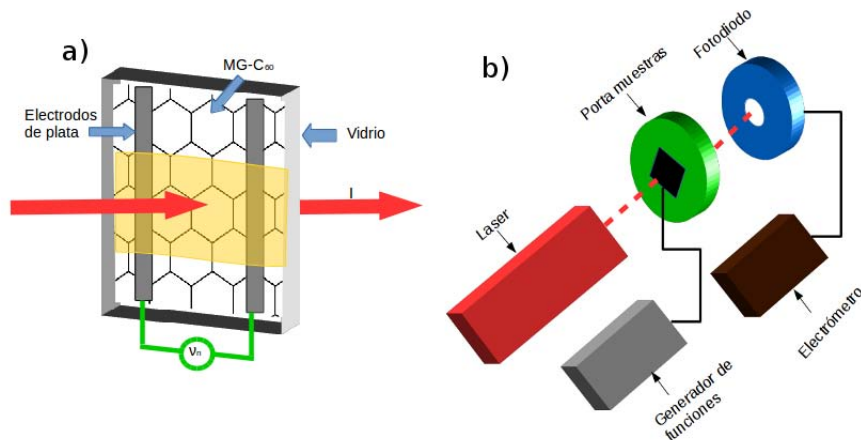


Figura 14: a) Esquema de las conexiones eléctricas; b) esquema de la configuración para las mediciones experimentales

La frecuencia de modulación se varió en un rango de 50 mHz a 100 mHz y la potencia del láser fue de 5 mW.

¹⁴Infrared In., numero de serie 9002.

¹⁵Keithley 619.

6.3.3. Conductancia en el sistema MG- C_{60} y modulación de la transmitancia óptica por una señal eléctrica en puntos críticos

Finalmente, con una serie de muestras MG- C_{60} de un grosor de fullereno determinado, se le hizo pasar un haz de luz de intensidad variable a través de la muestra mientras ésta se encontraba polarizada a un voltaje constante V dado, el cambio de corriente en el sistema MG- C_{60} fue detectado por un electrómetro. El diagrama se muestra en la siguiente figura.

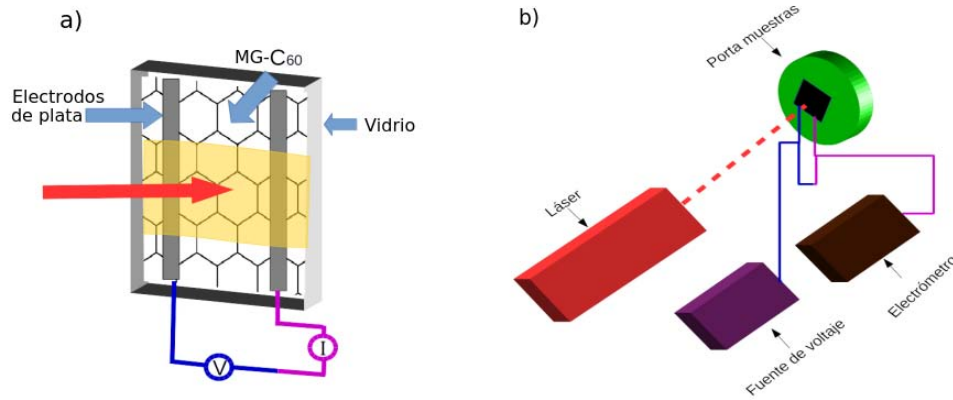


Figura 15: a) Esquema de las conexiones eléctricas; b) esquema de la configuración para las mediciones experimentales.

Se espera un comportamiento decreciente de la fotocorriente a intensidades bajas de iluminación y creciente a intensidades altas, por lo que una vez determinada la conductancia se elegirán tres valores de potencia de iluminación significativos¹⁶, los cuales corresponden al valor para el cual la conductancia del bisistema es mínima y un valor de mayor y menor potencia con respecto a éste donde la conductancia será, por tanto, mayor, para realizar experimentos idénticos a la subsección inmediata anterior.

6.3.4. Conductancia en el sistema MG- C_{60} por un haz de luz pulsado (detección óptica por el sistema MG- C_{60})

El siguiente experimento consistió en utilizar el sistema MG- C_{60} como detector de luz, se hizo pasar un haz de luz pulsado a una frecuencia ν_m al sistema MG- C_{60} con un máximo de 13.27 mW mientras se encontraba polarizado a un voltaje V dado, el cambio de corriente en el MG- C_{60} producido por el cambio de intensidad de la luz fue detectada por un electrómetro, que proporcionó una medición directa de de la fotocorriente. El diagrama se muestra en la siguiente figura.

¹⁶ Donde significativos se refiere a dos puntos en donde la pendiente de la curva cambia de sentido y en el mínimo de esta.

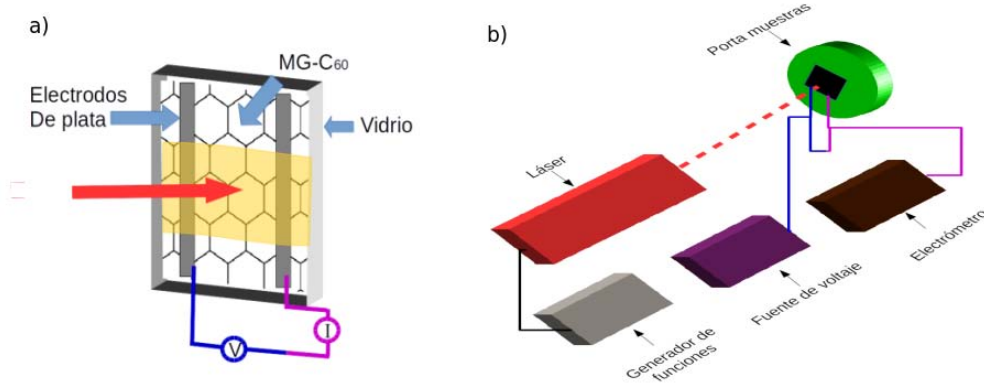


Figura 16: a) Esquema de las conexiones eléctricas; b) esquema de la configuración para las mediciones experimentales. A diferencia de la figura anterior se conectó un generador de funciones al dispositivo láser para tener un haz de luz pulsado.

7. Resultados y análisis

En la siguiente sección se muestran los resultados obtenidos del desarrollo experimental y se analizan los resultados para determinar el número de capas de grafeno en las muestras de MG, frecuencias de modulación y de detección.

7.1. Espectroscopía de las muestras de MG

Por medio de espectrometría se determinó el número de capas de grafeno en las muestras de MG utilizadas.

7.1.1. Raman

El resultado de la espectroscopía Raman se muestra en las siguientes curvas. Se eligieron tres muestras al azar, de un total de 26 muestras, para realizar el análisis espectroscópico.

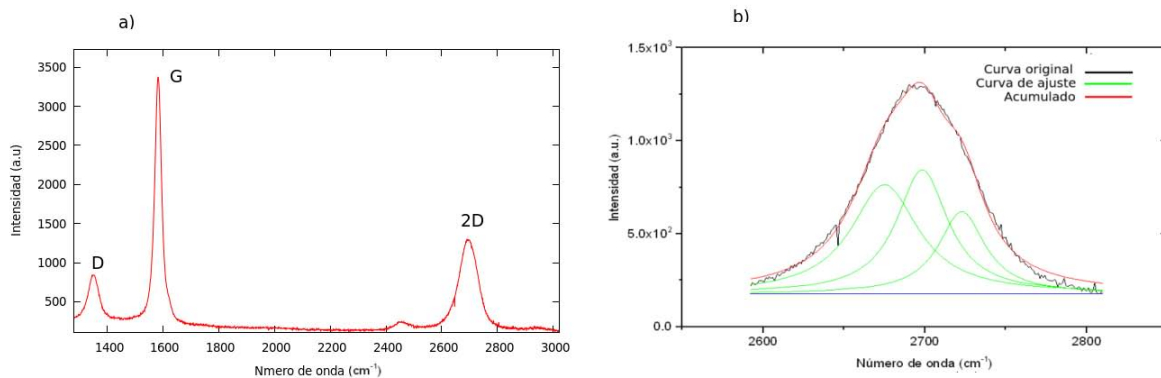


Figura 17: a) Espectro Raman de muestra "T" de MG en la región de 1300 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} ; b) Ajuste del pico 2D por medio de lorentzianas con $R^2=0.9943$ en la curva acumulada.

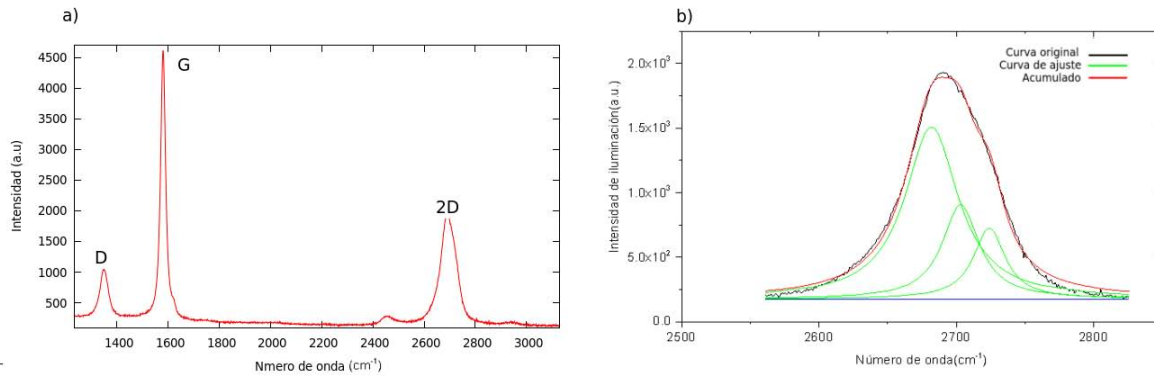


Figura 18: a)Espectro Raman de muestra “II” de MG en la región de 1300 cm⁻¹ a 3000 cm⁻¹; b)Ajuste del pico 2D por medio de lorentzianas con $R^2=0.9957$ en la curva acumulada.

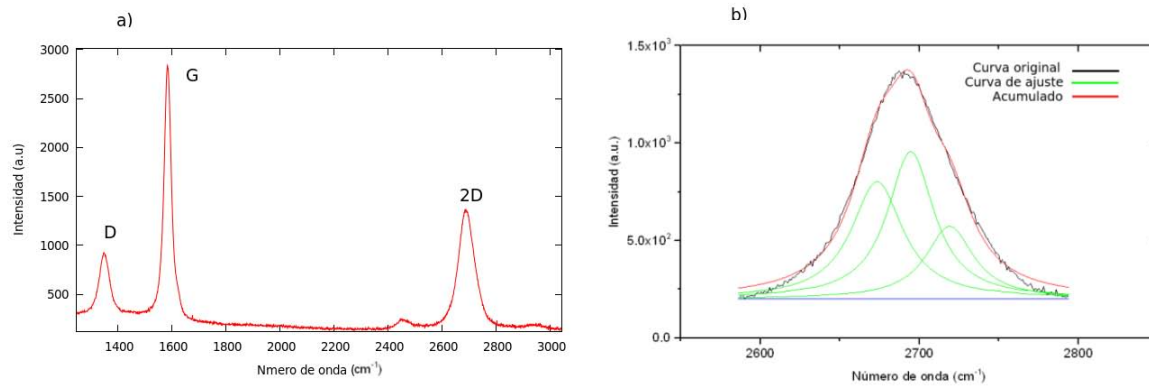


Figura 19: a)Espectro Raman de muestra “III” de MG en la región de 1300 cm⁻¹ a 3000 cm⁻¹; b)Ajuste del pico 2D por medio de lorentzianas con $R^2=0.9963$ en la curva acumulada.

Para determinar el número de capas se utilizó el ajuste del pico 2D por medio de lorentzianas. El número de lorentzianas necesarias para ajustar cada pico 2D fue de tres, por lo que el número de capas de grafeno en las muestras fue 4.

7.1.2. UV-Vis

El resultado de la espectroscopía UV-Vis se muestra en la siguiente curva. Dentro de todas las 26 muestras preparadas se eligieron tres al azar.

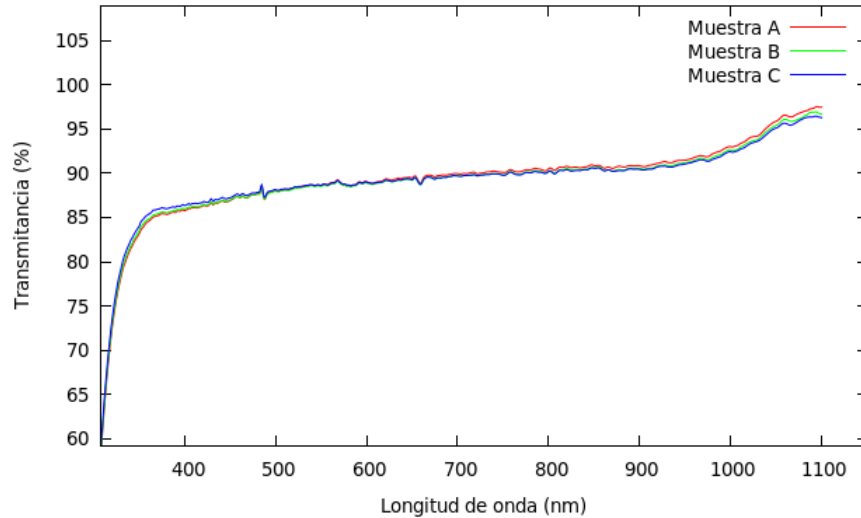


Figura 20: Espectro UV-Vis de las tres distintas muestras de MG ya calibrado con un sustrato de vidrio idéntico al usado para capturar cada muestra.

Para determinar el número de capas de grafeno se obtuvo el promedio de cada curva de transmitancia de un rango de 400 a 1000 nm y se dividió entre 2.3 para determinar el número de capas¹⁷. Los valores se presentan en el siguiente cuadro.

	Transmitancia	Capas
Muestra A	91.07 %	3.88 ± 0.39
Muestra B	90.46 %	4.14 ± 0.23
Muestra C	89.86 %	4.40 ± 0.19

Cuadro 1: Valores de la transmitancia promedio para cada curva en un rango de 400 a 1000 nm y el número de capas al que corresponde cada transmitancia.

Al promediar y redondear se obtuvo el valor de 4, que es entonces el número de capas de grafeno que tenemos, en promedio, en las muestras de MG.

7.2. Detección de modulación

Se presentan cuadros que contienen los valores de la frecuencia de modulación y sus respectivos máximos armónicos de la transformada de Fourier (TF) de la señal detectada. La potencia utilizada del láser fue 5 mW, el voltaje empleado fue de 11.2 V.

En todos los casos la frecuencia detectada fue el doble que la de modulación no importando la presencia ni grosor del C_{60} en los sistemas¹⁸.

Las curvas de la frecuencia detectada y TF se encuentran en la parte correspondiente del anexo de imágenes

¹⁷Recuérdese la regla empírica de que se absorbe 2.3 % por capa de grafeno en la región visible (ver sección 4.2).

¹⁸Al igual que la variación de la señal fue del 1 % para ambos sistemas con respecto a la señal de fondo.

7.2.1. Modulación de la transmitancia óptica en el sistema MG por una señal eléctrica

Frecuencia de modulación	Señal del armónico dominante
99.8 mHz	0.205 Hz
74.8 mHz	0.154 Hz
51.1 mHz	0.105 Hz

Cuadro 2: Frecuencia de modulación y señal del armónico dominante en muestras de MG.

La señal del armónico dominante ($\nu_{A.D.}$) es el doble que la frecuencia de modulación (ν_m); es decir, $\nu_{A.D.} = 2\nu_m$ para MG.

7.2.2. Modulación de la transmitancia óptica en el sistema MG- C_{60} por una señal eléctrica

MG- C_{60} con grosor de $C_{60} \sim 100\text{Å}$

Frecuencia de modulación	Señal del armónico dominante
100.9 mHz	0.207 Hz
76.0 mHz	0.156 Hz
51.0 mHz	0.105 Hz

Cuadro 3: Frecuencia de modulación y señal del armónico dominante en muestras de MG- $C_{60} \sim 100\text{Å}$.

La señal del armónico dominante ($\nu_{A.D.}$) es el doble que la frecuencia de modulación (ν_m); es decir, $\nu_{A.D.} = 2\nu_m$ para MG- $C_{60} \sim 100\text{Å}$.

MG- C_{60} con grosor de $C_{60} \sim 80\text{Å}$

Frecuencia de modulación	Señal del armónico dominante
100.1 mHz	0.206 Hz
75.1 mHz	0.154 Hz
50.0 mHz	0.104 Hz

Cuadro 4: Frecuencia de modulación y señal del armónico dominante en muestras de MG- $C_{60} \sim 80\text{Å}$.

La señal del armónico dominante ($\nu_{A.D.}$) es el doble que la frecuencia de modulación (ν_m); es decir, $\nu_{A.D.} = 2\nu_m$ para MG- $C_{60} \sim 80\text{Å}$.

7.2.3. Conductancia en el sistema MG- C_{60} y modulación de la transmitancia óptica por una señal eléctrica en puntos críticos.

Se presentan los resultados experimentales de la fotocorriente detectada como función de la potencia del haz de luz (ver figuras 21, 23 y 25).

Dependiendo del grosor de la capa de C_{60} el mínimo de conductancia cambió; sin embargo no hubo cambio en el fenómeno de modulación debido a esto, sino a la potencia del láser que llegó a ser de hasta 230 mW. Se utilizó un voltaje de polarización de 0.3 V.

MG- C_{60} con grosor de $C_{60} \sim 80\text{\AA}$

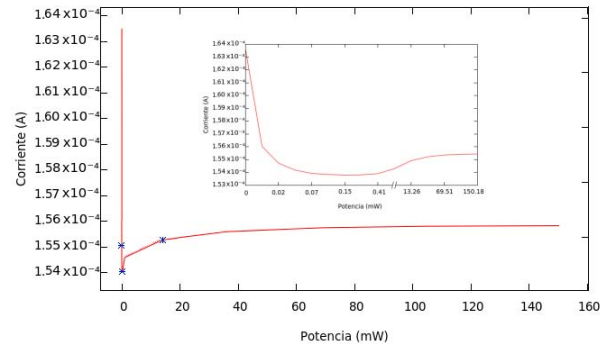


Figura 21: Fotocorriente del sistema MG- C_{60} con grosor de 80\AA como función de la intensidad de luz.

El mínimo se encuentra en una potencia de 0.16 mW. Entonces los puntos elegidos (ver asteriscos en la figura 21) fueron 0.16 mW, 0.03 mW (una potencia menor) y 13.27 mW (una potencia mayor). Las siguientes curvas muestran el resultado del experimento de modulación en estos tres puntos.

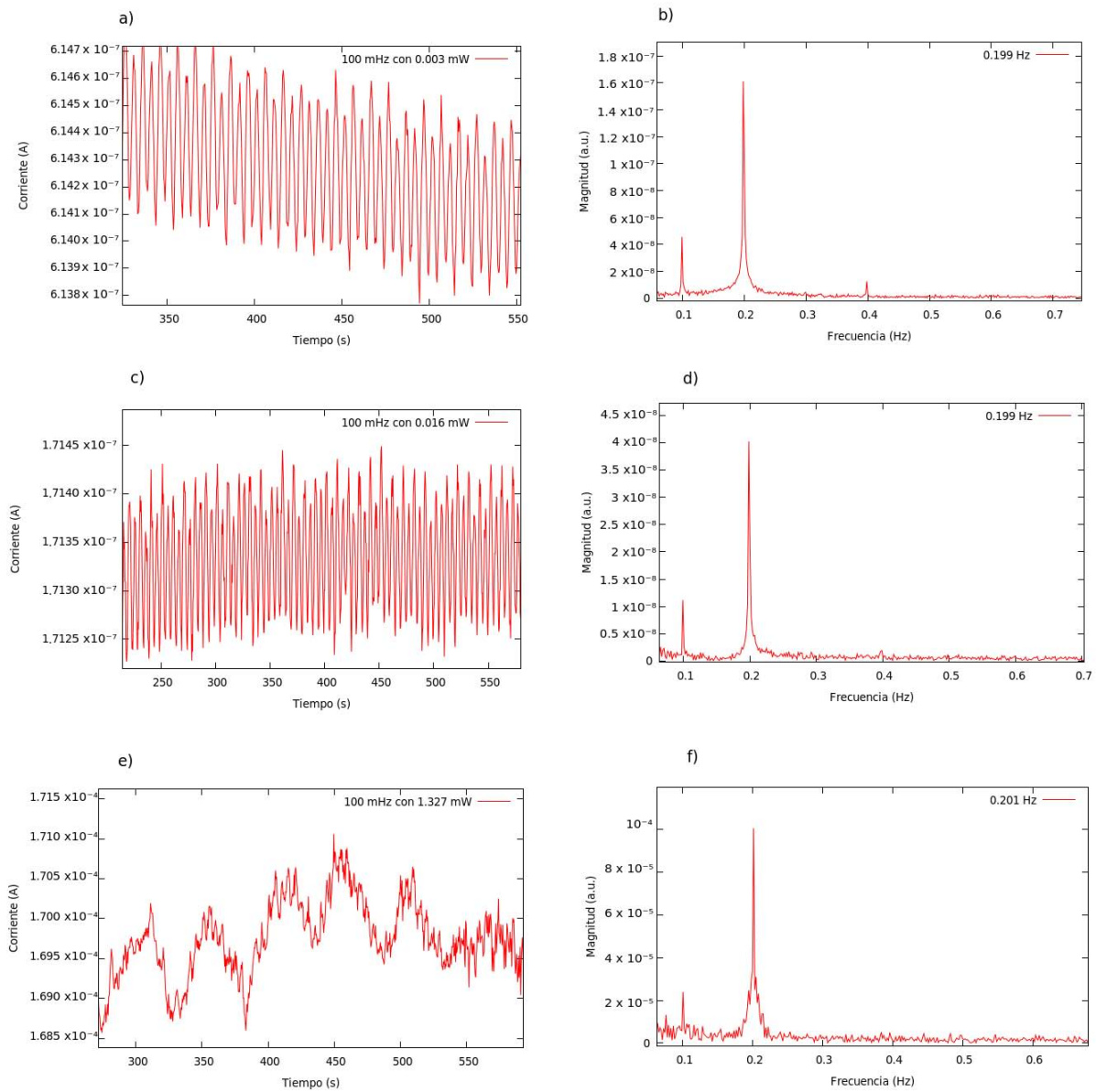


Figura 22: Intensidad de la luz transmitida modulada usando una amplitud de 11.2 V y una frecuencia de modulación de $\nu_m = 100$ mHz a una potencia del láser de: a) 0.003 mW, c) 0.016 mW y e) 1.327 mW; TF obtenida de la medida de la transmitancia con armónico dominante en b) $\nu_m = 0.199$ Hz, d) $\nu_m = 0.199$ Hz y f) $\nu_m = 0.201$ Hz

MG- C_{60} con grosor de $C_{60} \sim 200\text{\AA}$

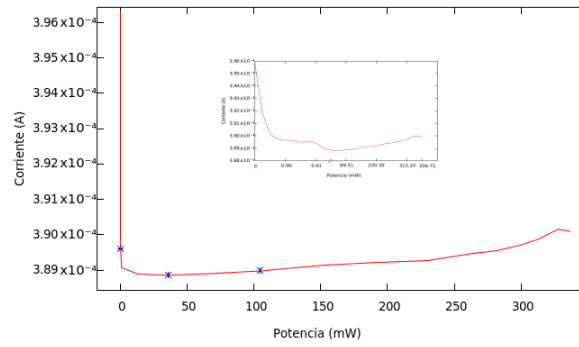


Figura 23: Conductancia del sistema MG- C_{60} con grosor de 200\AA como función de la intensidad de luz.

El mínimo se encuentra en una potencia de 36.13 mW . Entonces los puntos elegidos (ver asteriscos en la figura 23) fueron 36.13 mW , 0.16 mW (una potencia menor) y 104.85 mW (una potencia mayor). Las siguientes curvas muestran el resultado del experimento de modulación en estos tres puntos.

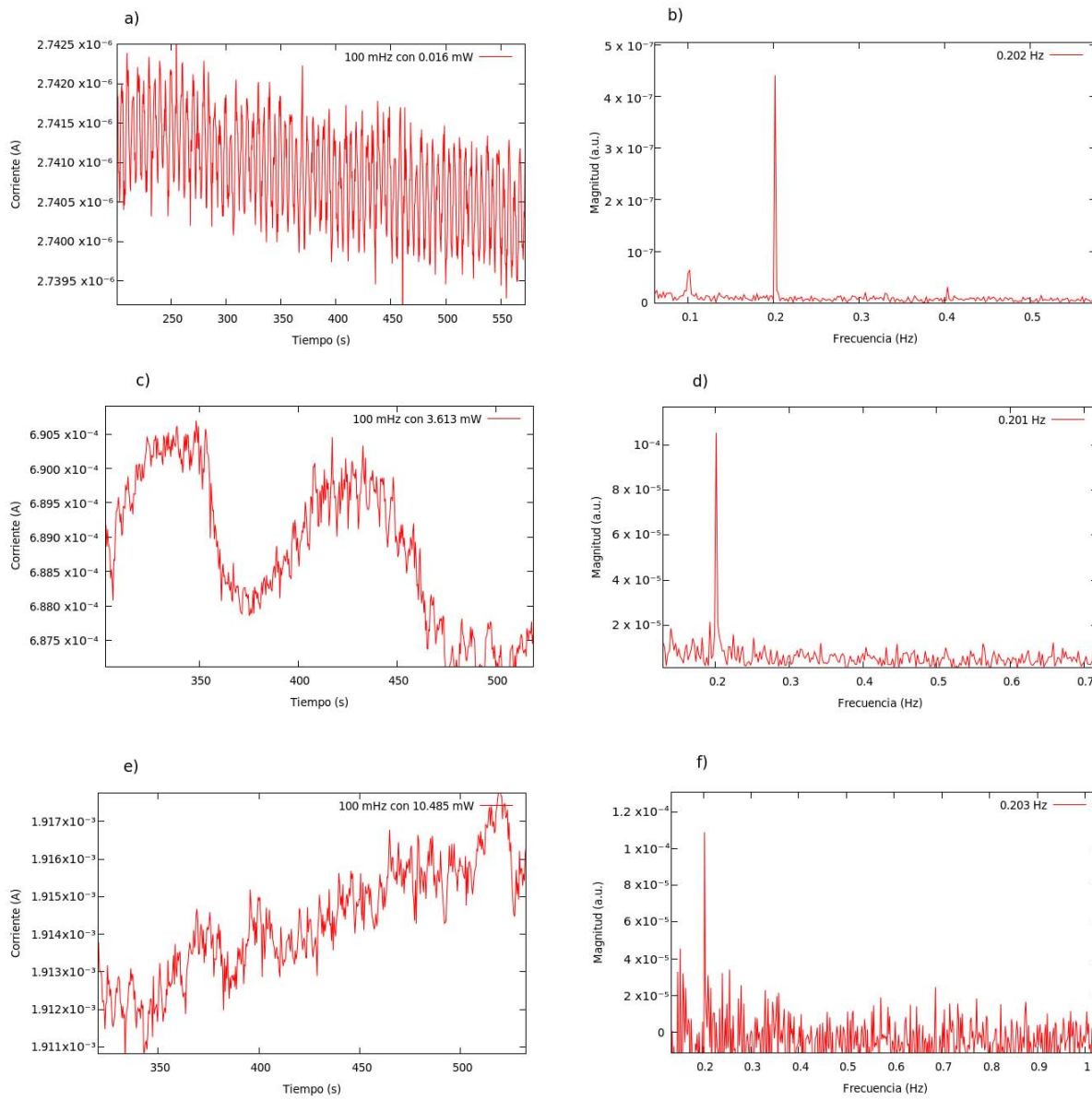


Figura 24: Intensidad de la luz transmitida modulada usando una amplitud de 11.2 V y una frecuencia de modulación de $\nu_m = 100$ mHz a una potencia del láser de: a) 0.16 mW, c) 36.13 mW y e) 104.85 mW; TF obtenida de la medida de la transmitancia con armónico dominante en b) $\nu_m = 0.202$ Hz, d) $\nu_m = 0.201$ Hz y f) $\nu_m = 0.203$ Hz

MG- C_{60} con grosor de $C_{60} \sim 400\text{\AA}$

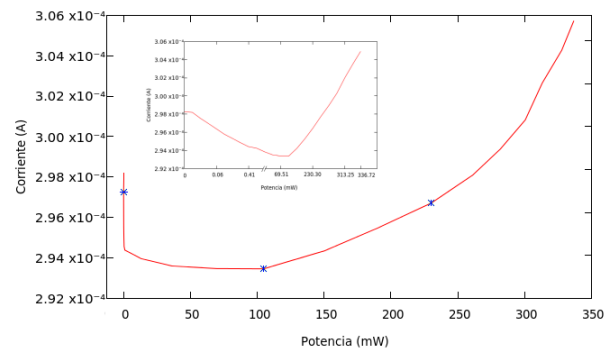


Figura 25: Conductancia del sistema MG- C_{60} con grosor de 400\AA como función de la intensidad de luz.

El mínimo se encuentra en una potencia de 104.85 mW. Entonces los puntos elegidos (ver asteriscos en la figura 25) fueron 104.85 mW, 0.41 mW (una potencia menor) y 230.30 mW (una potencia mayor). Las siguientes curvas muestran el resultado del experimento de modulación en estos tres puntos.

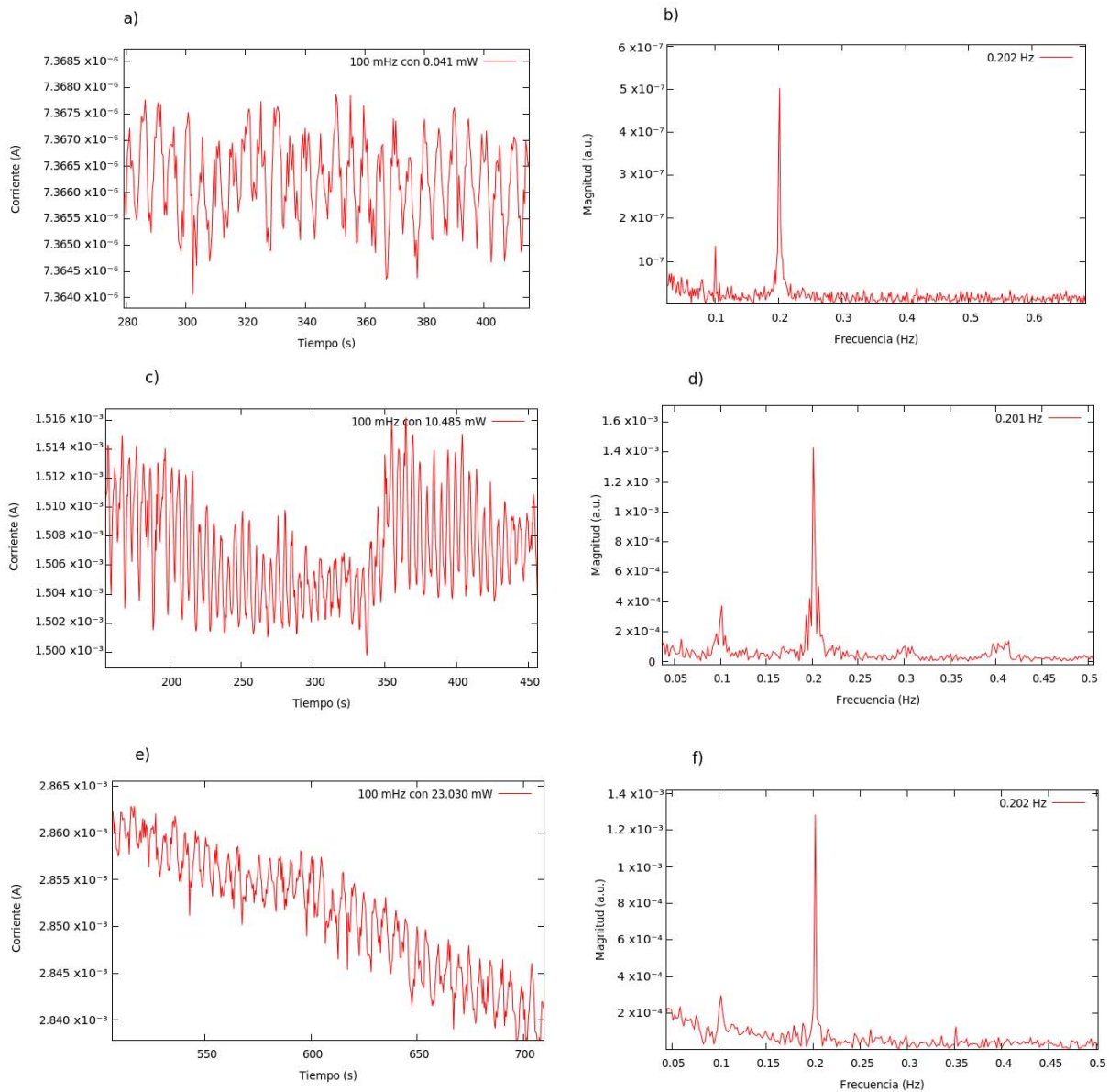


Figura 26: Intensidad de la luz transmitida modulada usando una amplitud de 11.2 V y una frecuencia de modulación de $\nu_m = 100$ mHz a una potencia del láser de: a) 0.41 mW, c) 104.85 mW y e) 230.30 mW; TF obtenida de la medida de la transmitancia con armónico dominante en b) $\nu_m = 0.202$ Hz, d) $\nu_m = 0.201$ Hz y f) $\nu_m = 0.202$ Hz

7.2.4. Conductancia en el sistema MG- C_{60} por un haz de luz pulsado (detección óptica por el sistema MG- C_{60})

Se presentan cuadros que contienen los valores de la frecuencia de modulación de haz de luz y sus respectivos máximos armónicos de la transformada de Fourier (TF) de la señal detectada por el sistema MG- C_{60} (el montaje experimental se muestra en la figura 16). Las curvas representativas de corriente vs tiempo y TF vs frecuencia se encuentran en la parte correspondiente del apéndice. El voltaje de polarización empleado fue de $0.3V$ ¹⁹.

A continuación se presenta las curvas de detección para los dos grosores empleados a diferentes frecuencias de modulación del haz. Cada curva se encontrará por separado con su respectiva TF en la sección de detección óptica por el sistema MG- C_{60} del apéndice.

¹⁹Elegido de manera experimental, donde se pudo observar la mayor diferencia en la modulación detectada.

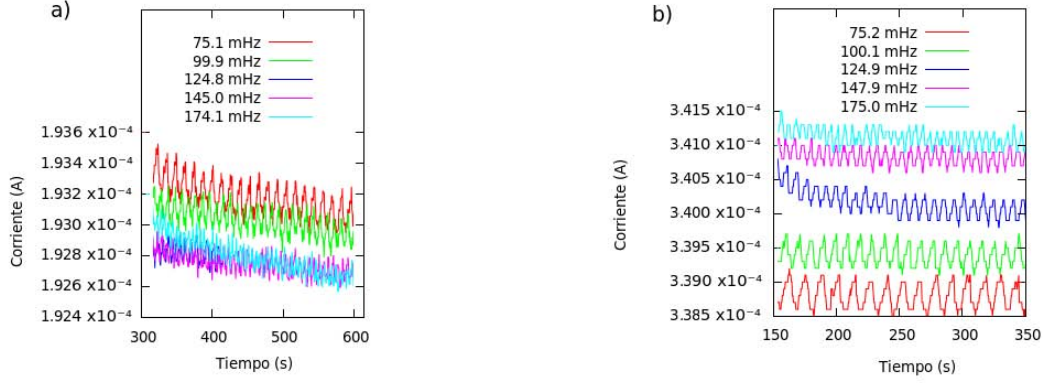


Figura 27: Corriente contra tiempo de la luz detectada por el sistema MG- C_{60} en muestras con un grosor de MG de cuatro capas y de fulereno de a) 80\AA y b) 200\AA a una potencia de láser de 5 mW

MG- C_{60} con grosor de $C_{60} \sim 200\text{\AA}$

Frecuencia de modulación	Señal del armónico dominante
75.2 mHz	0.077 Hz
100.1 mHz	0.103 Hz
124.9 mHz	0.128 Hz
147.9 mHz	0.153 Hz
175.0 mHz	0.180 Hz

Cuadro 5: Frecuencia de modulación y señal del armónico dominante en muestras de MG- $C_{60} \sim 200\text{\AA}$.

La señal del armónico dominante ($\nu_{A.D.}$) es casi idéntica a la frecuencia de modulación del haz de luz (ν_m); es decir, $\nu_{A.D.} = \nu_m$ para MG- $C_{60} \sim 200\text{\AA}$.

MG- C_{60} con grosor de $C_{60} \sim 80\text{\AA}$

Frecuencia de modulación	Señal del armónico dominante
75.1 mHz	0.077 Hz
99.9 mHz	0.103 Hz
124.8 mHz	0.127 Hz
145.0 mHz	0.149 Hz
174.1 mHz	0.178 Hz

Cuadro 6: Frecuencia de modulación y señal del armónico dominante en muestras de MG- $C_{60} \sim 80\text{\AA}$.

La señal del armónico dominante ($\nu_{A.D.}$) es casi idéntica a la frecuencia de modulación del haz de luz (ν_m); es decir, $\nu_{A.D.} = \nu_m$ para MG- $C_{60} \sim 80\text{\AA}$.

8. Discusión

8.1. Diferencia entre sistemas

Para determinar de manera contundente si existe cambio alguno entre MG y la bicapa se realizaron experimentos de modulación para una muestra de MG y se le añadió una capa de 200\AA de C_{60} para volver a realizar experimentos de modulación. Se utilizaron dos potencias del láser (0.15 y 0.58 mW) a una misma frecuencia. A continuación se presentan ambos casos comparando entre ambas capas.

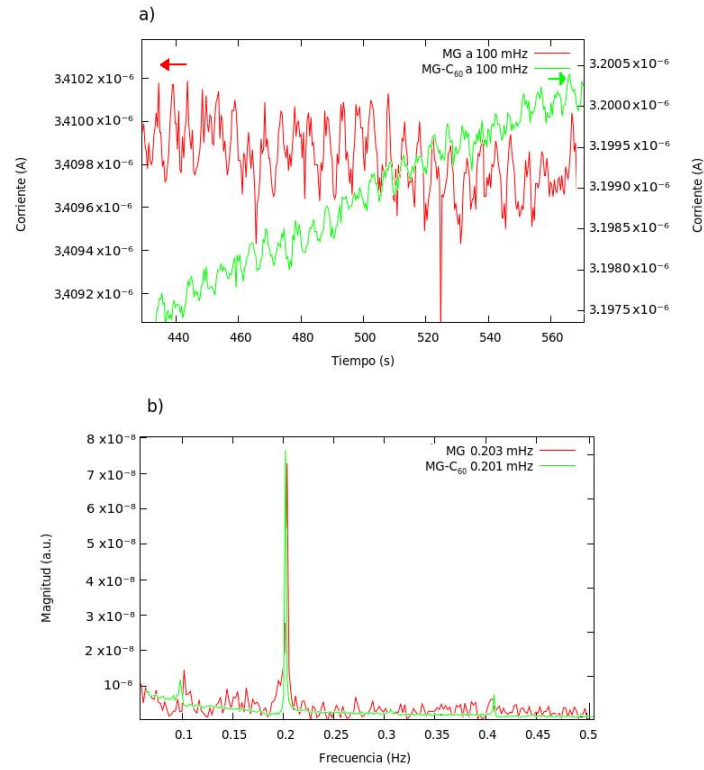


Figura 28: a) Intensidad de la luz transmitida modulada usando una amplitud de 11.2 V con una frecuencia de modulación de $\nu_m = 100.0$ mHz y una potencia de 0.15 mW para la muestra de MG y la bicapa; b) TF obtenida de la medida de la corriente con armónico dominante en $\nu_m = 0.203$ Hz y $\nu_m = 0.201$ Hz para la muestra de MG y la bicapa respectivamente.

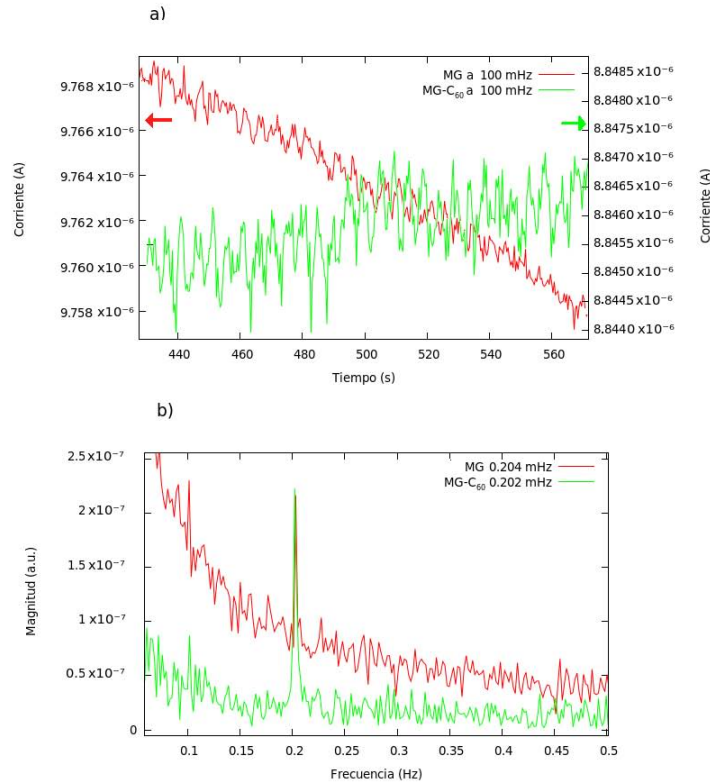


Figura 29: a) Intensidad de la luz transmitida modulada usando una amplitud de 11.2 V con una frecuencia de modulación de $\nu_m = 100.0$ mHz y una potencia de 0.58 mW para la muestra de MG y la bicapa; b) TF obtenida de la medida de la transmitancia con armónico dominante en $\nu_m = 0.204$ Hz y $\nu_m = 0.202$ Hz para la muestra de MG y la bicapa respectivamente.

A pesar de que son diferentes las corrientes detectadas (la obtenida por modulación de MG es mayor que la del sistema MG-C₆₀), la magnitud del armónico dominante de la TF de la señal es prácticamente igual para ambos sistemas con una ligera desviación en la posición de dichos picos; sin embargo, se puede deber a que se realizaron los experimentos en días consecutivos.

Tampoco la amplitud de la corriente detectada es determinante puesto que la amplitud de la corriente de la bicapa es prácticamente la misma que la de MG.

En las curvas b), d) y f) de las figuras 22 y 26 es apreciable la frecuencia fundamental, curvas que corresponden a la transmitancia en el bisistema y podrían significar una diferencia con respecto a MG puesto que no aparecen en la TF; sin embargo Benítez y Mendoza[21] también reportan este comportamiento.

8.2. Modelo teórico del cambio de la transmitancia óptica como función de la temperatura

Al sustituir los datos de las muestras empleadas se obtuvieron las siguientes curvas de transmitancia contra temperatura y transmitancia contra tiempo con su TF.

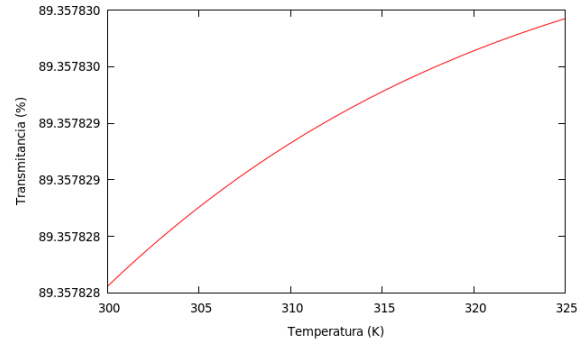


Figura 30: Transmitancia contra temperatura resultado de los cálculos usando ecuaciones (1) y (2) para $E_{F0} = 0.52$ eV, $N = 4$ y $\lambda = 650$ nm

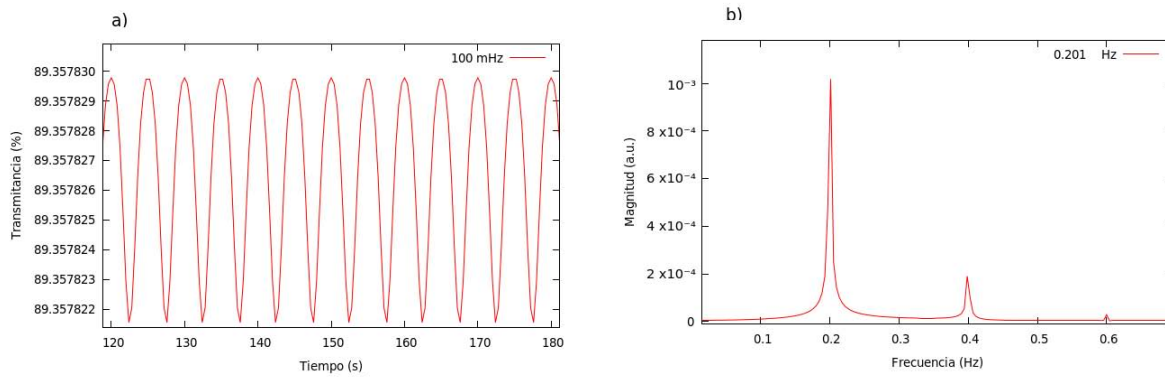


Figura 31: a) Transmitancia contra tiempo obtenida para $E_{F0} = 0.52$ eV [21], $\nu_m = 100$ mHz, $N = 4$ y $\lambda = 650$ nm; b) TF de la transmitancia dada en a).

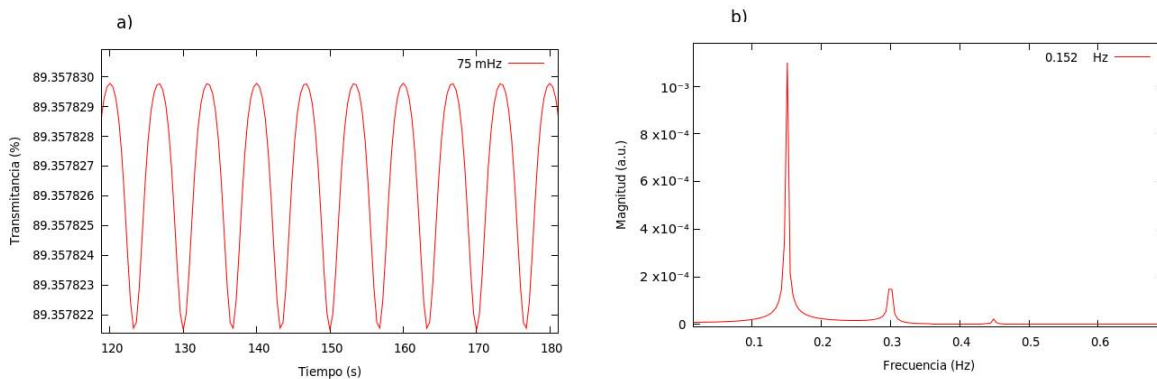


Figura 32: a) Transmitancia contra tiempo obtenida para $E_{F0} = 0.52$ eV [21], $\nu_m = 75$ mHz, $N = 4$ y $\lambda = 650$ nm; b) TF de la transmitancia dada en a).

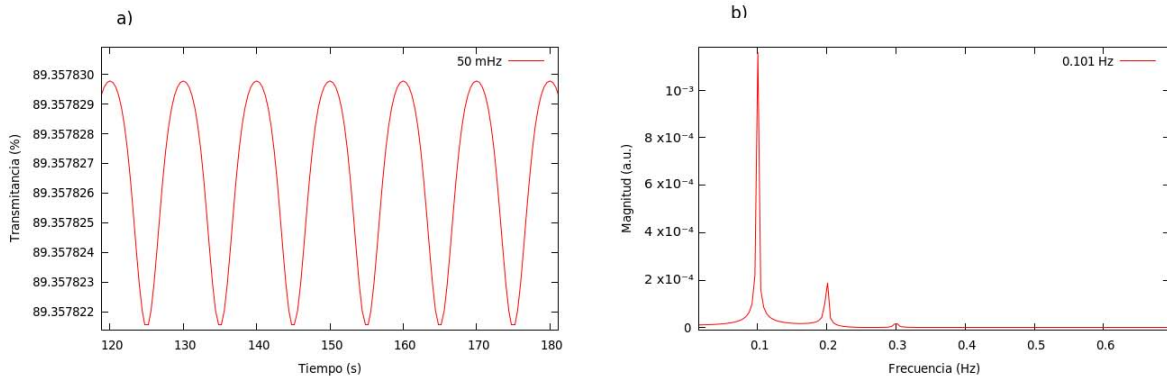


Figura 33: a) Transmitancia contra tiempo obtenida para $E_{F0} = 0.52$ eV [21], $\nu_m = 50$ mHz, $N = 4$ y $\lambda = 650$ nm; b) TF de la transmitancia dada en a).

A las mediciones experimentales presentadas por Benítez et al. [90] corroboran los cálculos hechos y presentados como curva en la figura 30, donde la transmitancia óptica aumenta con la temperatura de la muestra.

Existe un ligero corrimiento de milésimas de Hz en la TF de las curvas de transmitancia (modulación de 100 mHz y máximo armónico de TF al rededor de 0.2 Hz; es decir, prácticamente el doble de la frecuencia de modulación) el cual es reproducido del comportamiento analítico del fenómeno (figuras 31 a 33) y se reproduce casi idéntico en el sistema MG- C_{60} con la diferencia de que la transmitancia tendría que ser menor y por tanto se considera necesario agregar un término donde intervenga la capa de fullereno.

Para comparar el modelo teórico del cambio en la transmisión óptica con ambos sistemas (MG y MG- C_{60}) a una misma frecuencia de modulación se presenta la siguiente figura.

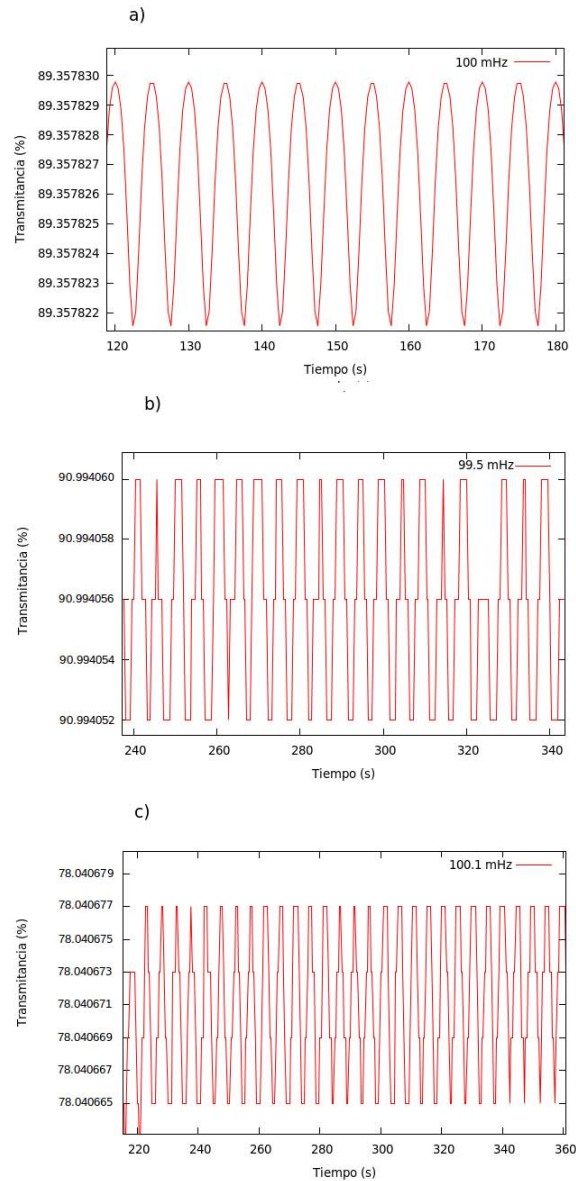


Figura 34: Transmitancia contra tiempo obtenida a) Del modelo teórico para $E_{F0} = 0.52$ eV, $\nu_m = 100$ mHz, $N = 4$ y $\lambda = 650$ nm; b) De MG a una modulación de $\nu_m = 99.5$ mHz, potencia de láser 5 mW y $\lambda = 650$ nm; c) De MG- C_{60} a una modulación de $\nu_m = 100.1$ mHz, potencia de láser 5 mW y $\lambda = 650$ nm

8.3. Conductancia en el bisistema

Por las curvas de corriente en función de la potencia en el bisistema (figuras 21, 23 y 25) se observa que conforme aumenta el grosor de la película de C_{60} la posición del mínimo también lo hace. Por lo que existe una relación cualitativa entre la potencia de iluminación y el mínimo de conductancia; es decir, se necesita una mayor potencia del haz de luz para que los fotoelectrones del fullereno llenen la banda del grafeno (producido por CVD) y produzcan el cambio en el tipo de semiconductor. Se considera necesario un análisis experimental y teórico más profundo para poder encontrar el término que modifique la ecuación (1) $Tr = \frac{1}{(1 + \frac{NZ\sigma(\nu, T)}{1+n})^2}$ donde la transmitancia no sólo dependa de la conductividad óptica, sino también del grosor de la capa de C_{60} . No sólo el mínimo cambia su posición, sino que también lo hace el comportamiento de la curva, tanto la figura 21 como 23 son parecidas, que corresponden a 80Å y 200Å respectivamente, pero en la curva de la figura 24, con una grosor de fullereno de 400Å, el comportamiento a altas intensidades es más pronunciado. Con ésto se refuerza la necesidad de realizar un análisis

experimental más exhaustivo empleando grosores de fullereno más variados.

9. Conclusiones

El material obtenido (MG) consta, en promedio, de 4 capas de grafeno por muestra.

Tanto el sistema MG como el sistema MG- C_{60} comparten la propiedad de modulación de la transmitancia óptica por una señal eléctrica.

En ambos casos la señal detectada, en su máximo armónico obtenido por TF de cada corrida de datos obtenida, es el doble de la frecuencia aplicada a la muestra. Por lo que se propone que el sistema MG- C_{60} tiene el mismo modelo analítico que el sistema MG.

Al no encontrar diferencias cambiando la potencia del haz de luz, salvo la corriente que cambia por el cambio en la intensidad del haz y la gran similitud entre las curvas experimentales comparadas con el modelo teórico (figura 34), se concluye que el efecto es meramente térmico. Entonces cuando el voltaje de polarización era variado a una frecuencia ν_m , la temperatura de la muestra variaba a una frecuencia de $2\nu_m$ debido al efecto Joule, por lo que el espectro de cada señal óptica modulada mostró un pico principal centrado en el doble de la frecuencia de modulación.

Aunque ambos sistemas comparten el mismo comportamiento, no son totalmente iguales puesto que entre ellos sólo el sistema MG- C_{60} presenta un fenómeno de fotoconductividad y se puede utilizar para detectar cambios de intensidad de un haz de luz. Eventualmente esta configuración de bicapa se podría emplear como un fotodetector con ventajas a los dos materiales por separado ya que en primer lugar el MG por sí sólo no es fotoconductor y en segundo lugar, aunque el C_{60} sí lo es, es lo suficientemente resistivo como para que se tenga que usar un electrómetro para medir la fotocorriente generada. Pero en la bicapa, si se aplica el voltaje de polarización adecuado, la fotocorriente que se genere puede ser de algunos miliamperes, corriente que puede medirse con un multímetro convencional.

Al irradiar el C_{60} con luz, electrones son difundidos hacia el MG provocando un cambio en la conductividad del grafeno y al apagar la fuente de luz los electrones se recombinan quedando el sistema como originalmente se tenía. Esta respuesta es lo suficientemente rápida como para detectar cambios en el rango de mHz; es decir, utilizar una fuente de luz modulada por una frecuencia ν_m y obtener la misma frecuencia por el sistema (a diferencia del caso anterior que se obtuvo el doble).

Dependiendo del grosor de C_{60} sobre las muestras de MG cambia el mínimo de conductancia. Se propone que este fenómeno es debido a que, al llegar los fotones a la película de C_{60} , se da el fenómeno de fotoconductividad y entonces los fotoelectrones generados tienen que atravesar una distancia diferente que depende del grosor de la película de C_{60} para llegar a la capa de MG. Entonces al aumentar el grosor de la película de C_{60} , a una misma potencia de iluminación, es necesario aumentar la potencia del haz de iluminación para que los fotoelectrones generados alcancen la capa de MG y produzcan un cambio en la conductividad de la muestra.

Pese a que los experimentos fueron realizados en el rango de mHz, se cree que es posible elevar el rango de frecuencias.

Apéndice de curvas

Se muestra la curva de calibración del láser de potencia variable empleado, el eje x representa el valor de la corriente en el display del láser²⁰ y el eje y el valor de potencia detectado.

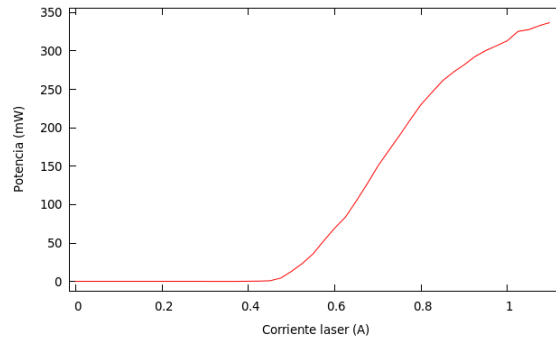


Figura 35: Potencia detectada contra corriente aplicada al láser modelo LASEVER INC. LSR650NL-600.

Detección de modulación

Se presentan curvas del resultado de una parte representativa de cada experimento de la luz transmitida y su correspondiente TF en el dominio de las frecuencias.

Modulación de la transmitancia óptica en el sistema MG por una señal eléctrica.

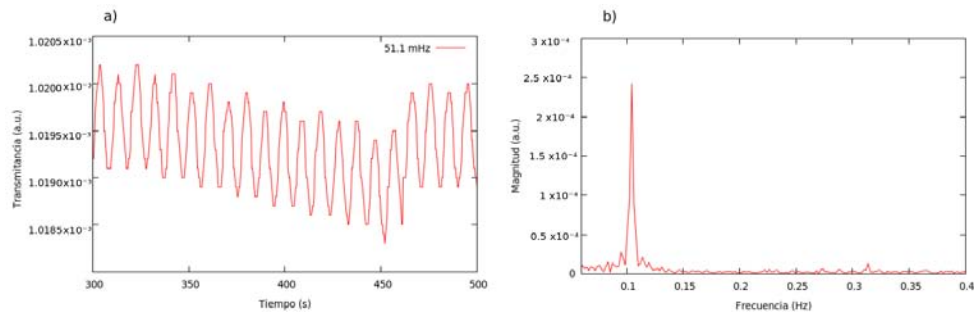


Figura 36: a) Intensidad de la luz transmitida modulada usando una amplitud de 11.2 V con una resistencia de la muestra de 683Ω y una frecuencia de modulación de $\nu_m = 51.1$ mHz; b) TF obtenida de la medida de la transmitancia con armónico dominante en $\nu_m = 0.105$ Hz.

²⁰El sistema del láser (LASEVER INC. LSR650NL-600) tiene una fuente de poder la cual posee un display y una perilla, al girar dicha perilla aumenta la corriente que se aplica al láser.

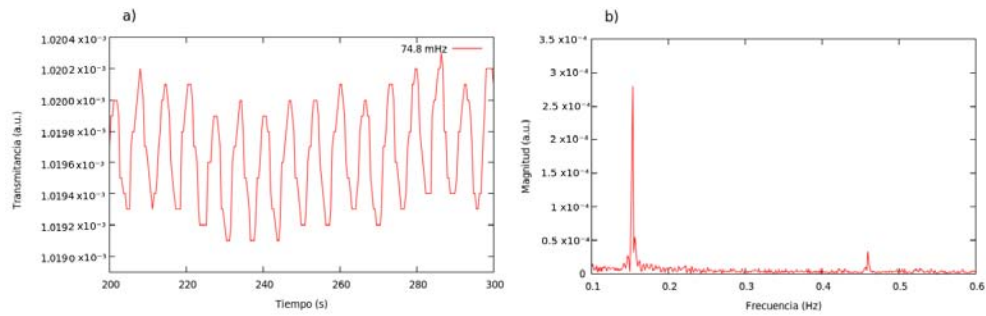


Figura 37: a) Intensidad de la luz transmitida modulada usando una amplitud de 11.2 V con una resistencia de la muestra de 727Ω y una frecuencia de modulación de $\nu_m = 74.8$ mHz; b) TF obtenida de la medida de la transmitancia con armónico dominante en $\nu_m = 0.154$ Hz.

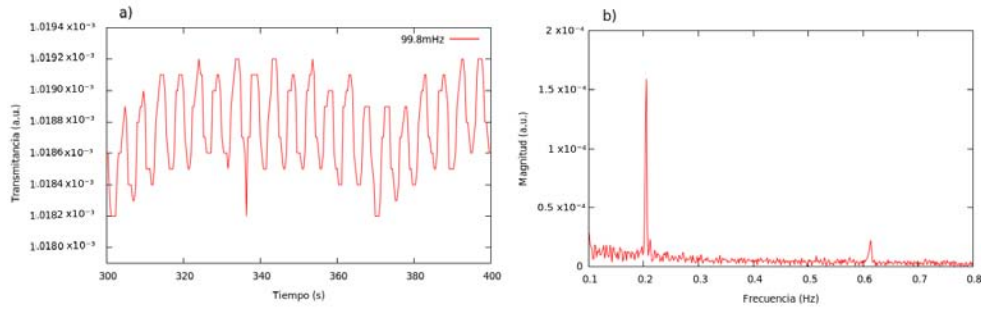


Figura 38: a) Intensidad de la luz transmitida modulada usando una amplitud de 11.2 V con una resistencia de la muestra de 727Ω y una frecuencia de modulación de $\nu_m = 99.8$ mHz; b) TF obtenida de la medida de la transmitancia con armónico dominante en $\nu_m = 0.205$ Hz

Modulación de la transmitancia óptica en el sistema MG- C_{60} por una señal eléctrica.

MG- C_{60} con grosor de $C_{60} \sim 100 \text{ \AA}$

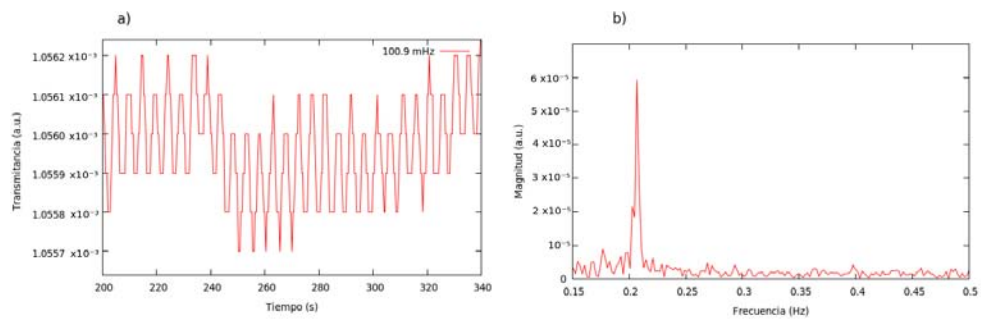


Figura 39: a) Intensidad de la luz transmitida modulada usando una amplitud de 11.2 V con una resistencia de la muestra de 476Ω y una frecuencia de modulación de $\nu_m = 100.9$ mHz; b) TF obtenida de la medida de la transmitancia con armónico dominante en $\nu_m = 0.207$ Hz.

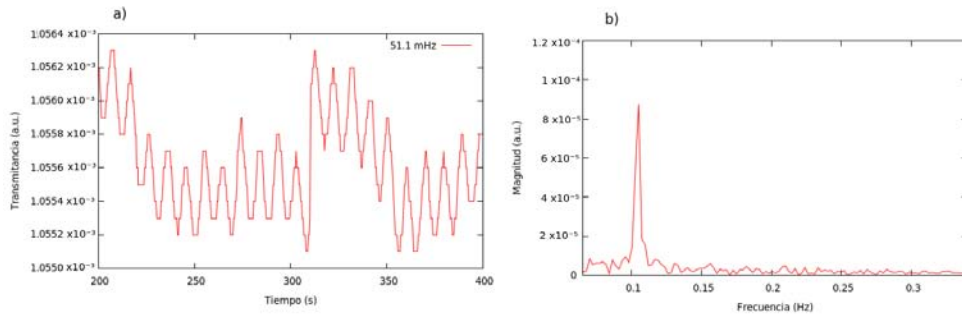


Figura 40: a) Intensidad de la luz transmitida modulada usando una amplitud de 11.2 V con una resistencia de la muestra de 416Ω y una frecuencia de modulación de $\nu_m = 51.0$ mHz; b) TF obtenida de la medida de la transmitancia con armónico dominante en $\nu_m = 0.105$ Hz.

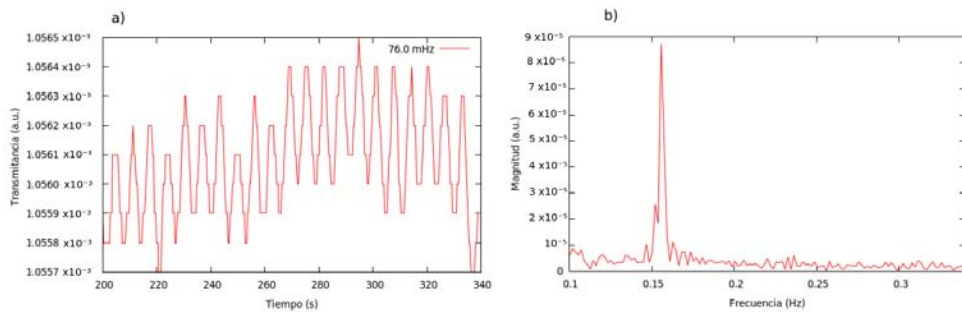


Figura 41: a) Intensidad de la luz transmitida modulada usando una amplitud de 11.2 V con una resistencia de la muestra de 466Ω y una frecuencia de modulación de $\nu_m = 76.0$ mHz; b) TF obtenida de la medida de la transmitancia con armónico dominante en $\nu_m = 0.156$ Hz.

MG- C_{60} con grosor de $C_{60} \sim 80 \text{ \AA}$

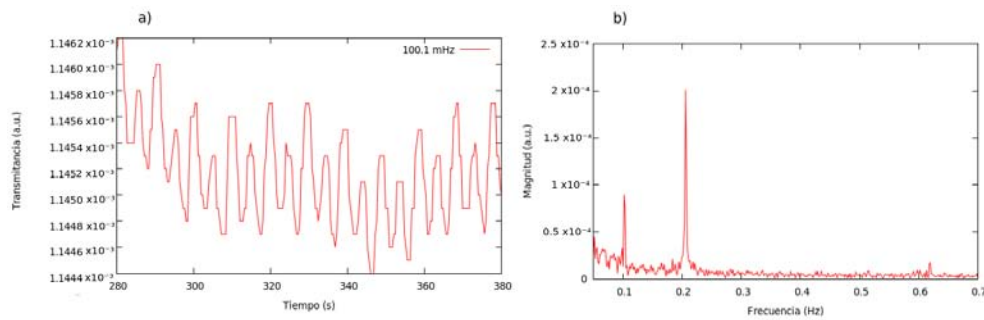


Figura 42: a) Intensidad de la luz transmitida modulada usando una amplitud de 11.2 V con una resistencia de la muestra de $1.35 K\Omega$ y una frecuencia de modulación de $\nu_m = 100.1$ mHz; b) TF obtenida de la medida de la transmitancia con armónico dominante en $\nu_m = 0.206$ Hz.

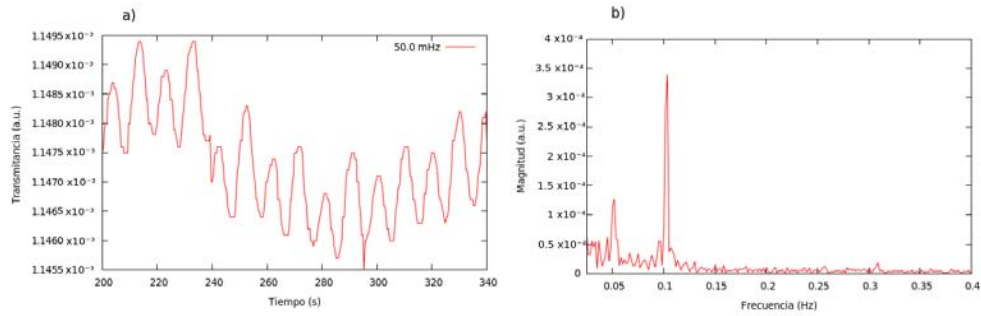


Figura 43: a) Intensidad de la luz transmitida modulada usando una amplitud de 11.2 V con una resistencia de la muestra de $1.38 K\Omega$ y una frecuencia de modulación de $\nu_m = 50.0$ mHz; b) TF obtenida de la medida de la transmitancia con armónico dominante en $\nu_m = 0.104$ Hz.

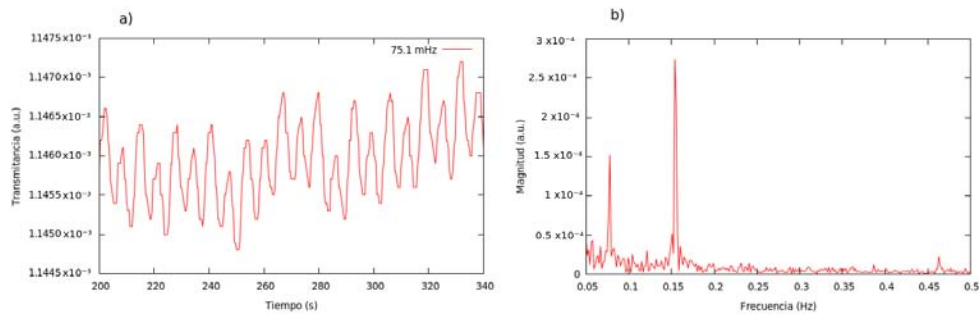


Figura 44: a) Intensidad de la luz transmitida modulada usando una amplitud de 11.2 V con una resistencia de la muestra de $1.35 K\Omega$ y una frecuencia de modulación de $\nu_m = 75.1$ mHz; b) TF obtenida de la medida de la transmitancia con armónico dominante en $\nu_m = 0.154$ Hz.

Detección óptica mediante el sistema MG- C_{60}

Se presentan curvas del resultado de una parte representativa de cada experimento de la variación de luz detectada y su correspondiente TF en el dominio de las frecuencias.

MG- C_{60} con grosor de $C_{60} \sim 200\text{\AA}$

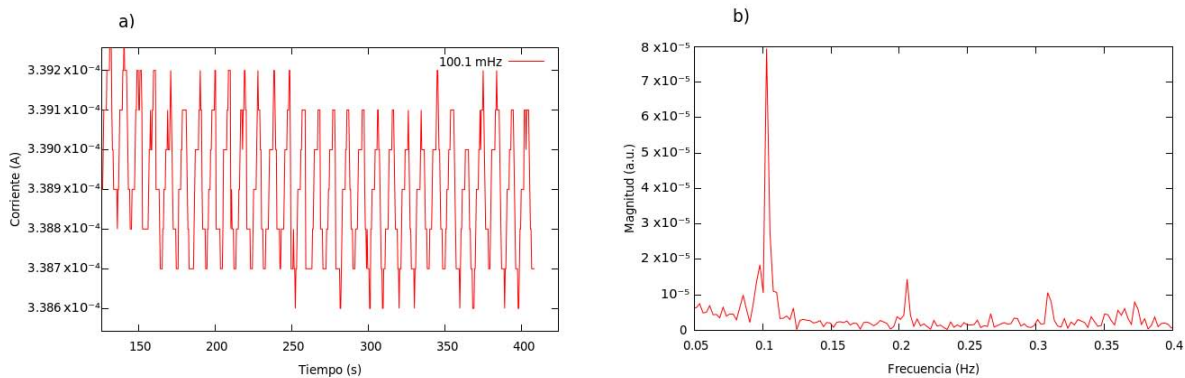


Figura 45: a) Corriente detectada por la muestra debido a la intensidad de la luz modulada; muestra con resistencia de $1.32 K\Omega$, frecuencia de modulación de $\nu_m = 100.1$ mHz y polarización de 0.3 V; b) TF obtenida de la medida de la corriente con armónico dominante en $\nu_m = 0.103$ Hz.

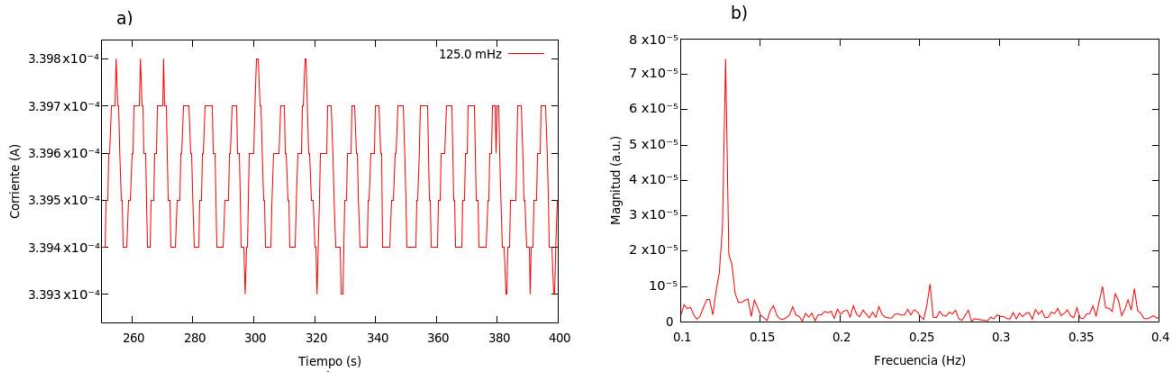


Figura 46: a) Corriente detectada por la muestra debido a la intensidad de la luz modulada; muestra con resistencia de $1.30 K\Omega$, frecuencia de modulación de $\nu_m = 125.0$ mHz y polarización de 0.3 V; b) TF obtenida de la medida de la corriente con armónico dominante en $\nu_m = 0.128$ Hz.

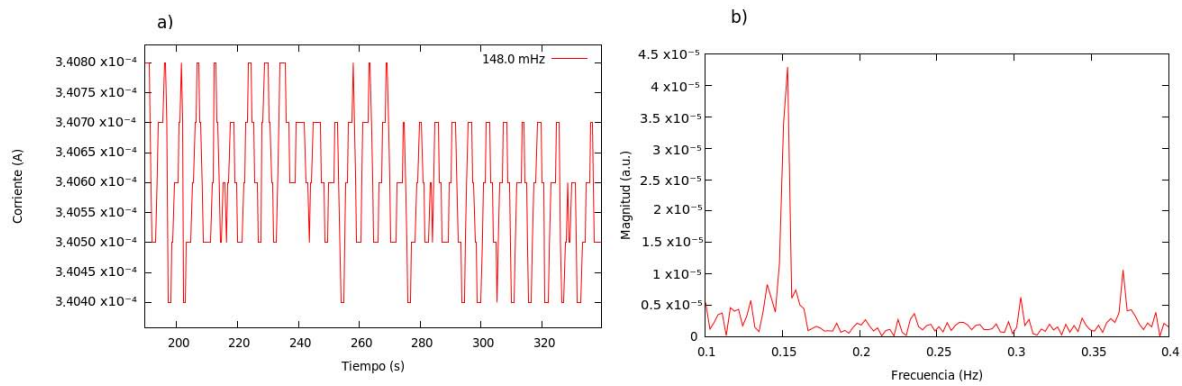


Figura 47: a) Corriente detectada por la muestra debido a la intensidad de la luz modulada; muestra con resistencia de $1.27 K\Omega$, frecuencia de modulación de $\nu_m = 148.0$ mHz y polarización de $0.3V$; b) TF obtenida de la medida de la corriente con armónico dominante en $\nu_m = 0.153$ Hz.

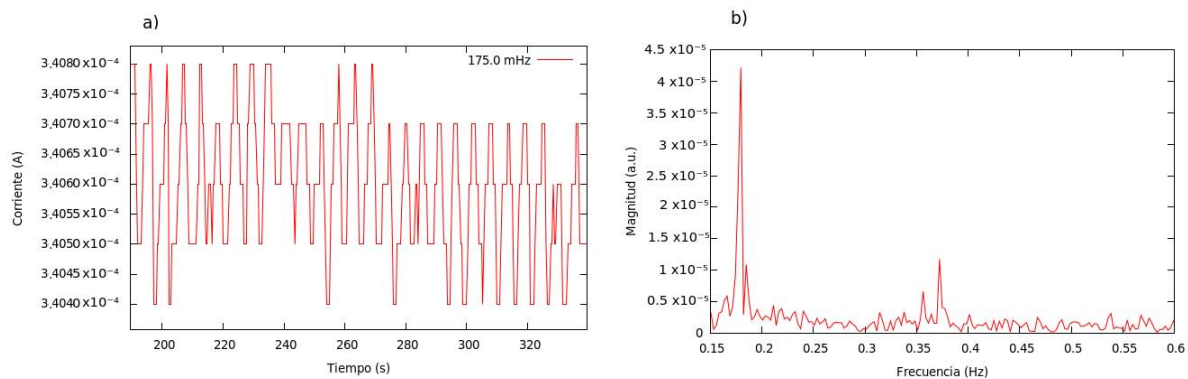


Figura 48: a) Corriente detectada por la muestra debido a la intensidad de la luz modulada; muestra con resistencia de $1.30 K\Omega$, frecuencia de modulación de $\nu_m = 175.0$ mHz y polarización de $0.3V$; b) TF obtenida de la medida de la corriente con armónico dominante en $\nu_m = 0.180$ Hz.

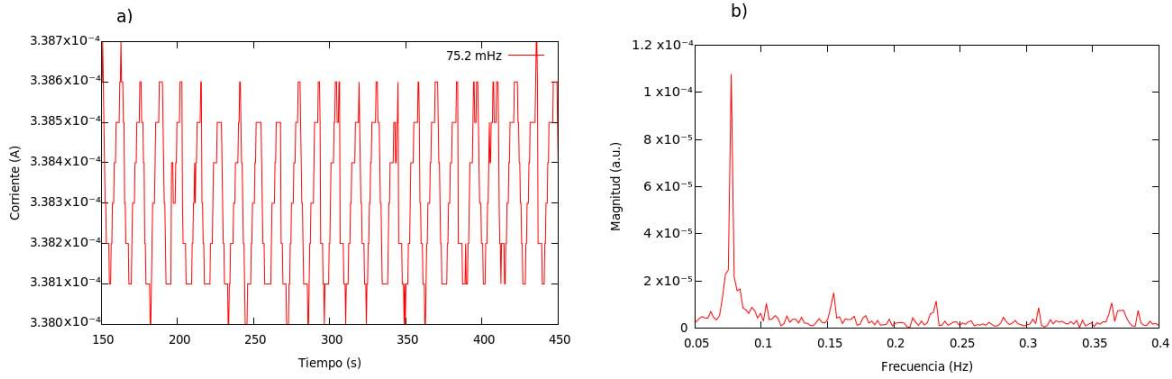


Figura 49: a) Corriente detectada por la muestra debido a la intensidad de la luz modulada; muestra con resistencia de $1.01\text{ K}\Omega$, frecuencia de modulación de $\nu_m = 75.2\text{ mHz}$ y polarización de 0.3 V ; b) TF obtenida de la medida de la corriente con armónico dominante en $\nu_m = 0.077\text{ Hz}$.

MG- C_{60} con grosor de $C_{60} \sim 80\text{ \AA}$

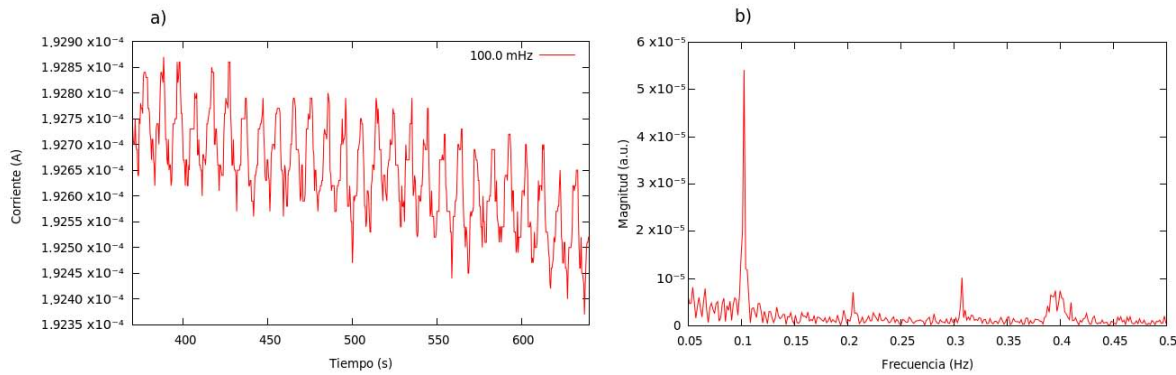


Figura 50: a) Corriente detectada por la muestra debido a la intensidad de la luz modulada; muestra con resistencia de $1.27\text{ K}\Omega$, frecuencia de modulación de $\nu_m = 100.0\text{ mHz}$ y polarización de 0.3 V ; b) TF obtenida de la medida de la corriente con armónico dominante en $\nu_m = 0.103\text{ Hz}$.

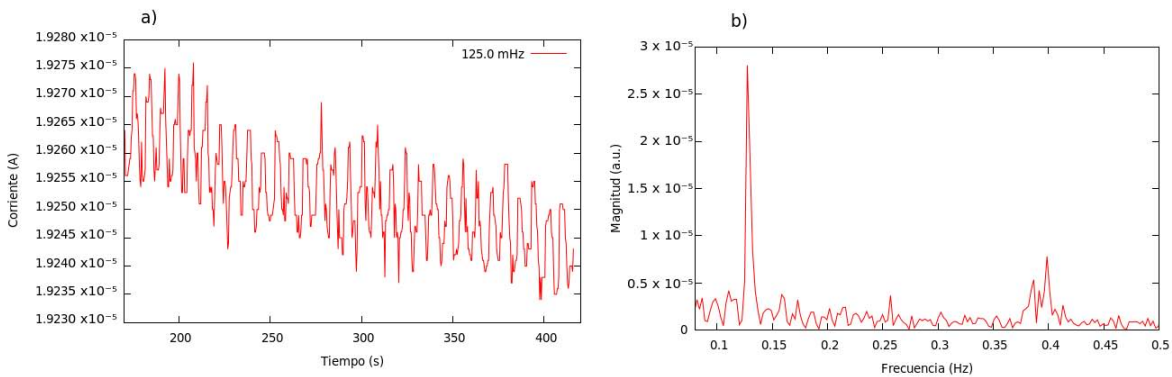


Figura 51: a) Corriente detectada por la muestra debido a la intensidad de la luz modulada; muestra con resistencia de $1.31\text{ K}\Omega$, frecuencia de modulación de $\nu_m = 125.0\text{ mHz}$ y polarización de 0.3 V ; b) TF obtenida de la medida de la corriente con armónico dominante en $\nu_m = 0.127\text{ Hz}$.

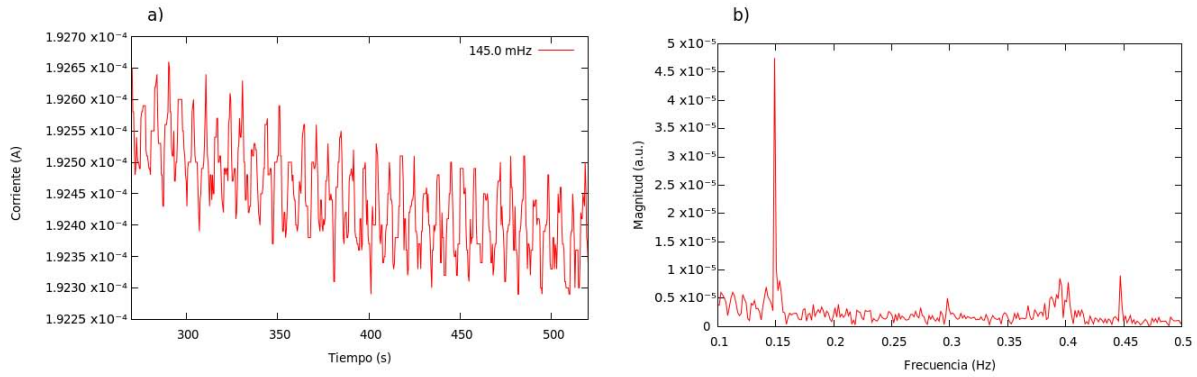


Figura 52: a) Corriente detectada por la muestra debido a la intensidad de la luz modulada; muestra con resistencia de $1.35\text{ K}\Omega$, frecuencia de modulación de $\nu_m = 145.0\text{ mHz}$ y polarización de 0.3 V ; b) TF obtenida de la medida de la corriente con armónico dominante en $\nu_m = 0.149\text{ Hz}$.

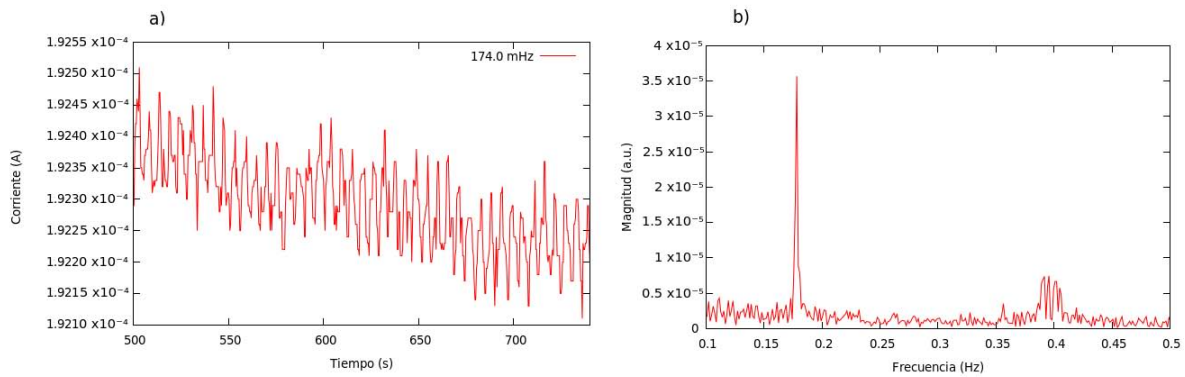


Figura 53: a) Corriente detectada por la muestra debido a la intensidad de la luz modulada; muestra con resistencia de $1.20\text{ K}\Omega$, frecuencia de modulación de $\nu_m = 174.0\text{ mHz}$ y polarización de 0.3 V ; b) TF obtenida de la medida de la corriente con armónico dominante en $\nu_m = 0.178\text{ Hz}$.

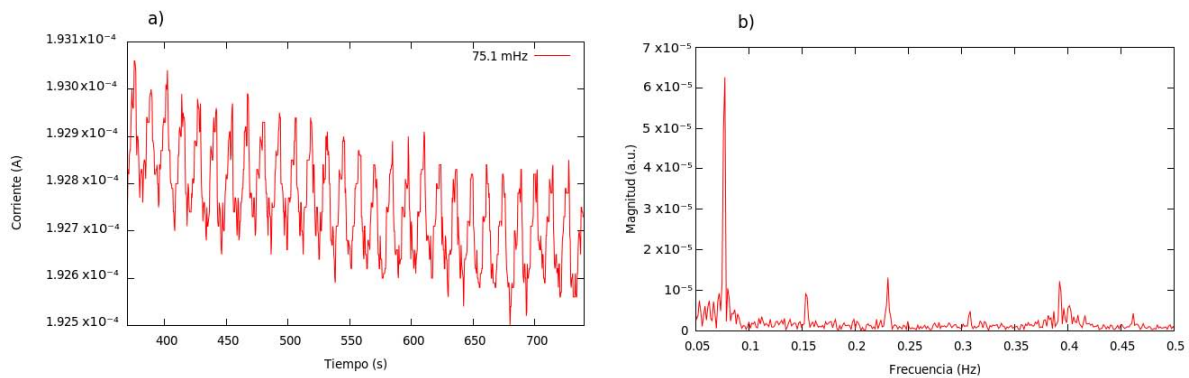


Figura 54: a) Corriente detectada por la muestra debido a la intensidad de la luz modulada; muestra con resistencia de $1.15\text{ K}\Omega$, frecuencia de modulación de $\nu_m = 75.1\text{ mHz}$ y polarización de 0.3 V ; b) TF obtenida de la medida de la corriente con armónico dominante en $\nu_m = 0.077\text{ Hz}$.

Referencias

- [1] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*, Oxford Science Publications (1993).
- [2] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., *Nature* **318**, 162 (1985).
- [3] Kratschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R., *Nature* **347**, 354, (1990).
- [4] Iijima, S. *Nature* **354**, 56 (1991).
- [5] Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* **363**, 603 (1993).
- [6] Bethune, D. S.; Klang, C. H.; de Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vasquez, J.; Beyers, R. *Nature* **363**, 605 (1993).
- [7] Bautista-Flores, C.; Sato-Berru, R. Y.; Mendoza, D. *Appl. Phys. Lett.* **105** 191116 (2014).
- [8] N. D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966).
- [9] R. E. Peierls, *Helv. Phys. Acta.* **7**, 81 (1934).
- [10] A. Tsuneya, *Physics and Chemistry of Graphene*. Pan Stanford Publishing (2014).
- [11] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **102**, 10451 (2005).
- [12] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials* **6**, 183 (2007).
- [13] Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **321**, 385 (2008).
- [14] Yakobson, B. I.; Brabec, C. J.; Bernholc, J. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2511 (1996).
- [15] Dumitrica, T.; Hua, M.; Yakobson, B. I. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103**, 6105 (2006).
- [16] Zhu, Y. W.; Murali, S.; Cai, W. W.; Li, X. S.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. *Adv. Mater.* **22**, 3906 (2010).
- [17] Rao, C. N. R.; Sood, A. K.; Subrahmanyam, K. S.; Govindaraj, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 7752 (2009).
- [18] Geim, A. K.; Novoselov, A. K. *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- [19] Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P. *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008).
- [20] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, *Science* **1308**, 320 (2008).
- [21] J. L. Benitez and D. Mendoza, *Appl. Phys. Lett.* **083116**, 103 (2013).
- [22] Kim, Y. A.; Muramatsu, H.; Hayashi, T.; Endo, M.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S. *Chem. Vap. Deposition* **12**, 327 (2006).
- [23] Pfeiffer, R.; Pichler, T.; Kim, Y. A.; Kuzmany, H. In *Carbon Nanotubes*; Jorio, A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Eds.; Topics in Applied Physics, Vol. 111 (2008), Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, Germany.
- [24] Huang, J. Y.; Chen, S.; Wang, Z. Q.; Kempa, K.; Wang, Y. M.; Jo, S. H.; Chen, G.; Dresselhaus, M. S.; Ren, Z. F. *Nature* **439**, 281 (2006).
- [25] Ding, F.; Jiao, K.; Lin, Y.; Yakobson, B. I. *Nano Lett.* **7**, 681 (2007).
- [26] Treacy, M. M. J.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M. *Nature* **381**, 678 (1996).
- [27] Wong, E. W.; Sheehan, P. E.; Lieber, C. M. *Science* **277**, 1971 (1997).
- [28] Yu, M. F., Lourie, O.; Dyer, M. J.; Moloni, K.; Kelly, T. F.; Ruoff, R. S. *Science* **287**, 637 (2000).

- [29] Krishnan, A.; Dujardin, E.; Ebbesen, T. W.; Yianilos, P. N.; Treacy, M. M. J. *Phys. Rev.* **58**, 14013 (1998).
- [30] Belin, T.; Epron, F. *Mater. Sci. Eng., B: Adv. Funct. Solid-State Mater.* **119**, 105 (2005).
- [31] Lieber, C. M.; Chen, C. C. *Solid State Phys.* **48**, 109 (1994).
- [32] Parker, D. H.; Wurz, P.; Chatterjee, K.; Lykke, K. R.; Hunt, J. E.; Pellin, M. J.; Hemminger, J. C.; Gruen, D. M.; Stock, L. M. J. *Am. Chem. Soc.* **113**, 7499 (1991).
- [33] Cox, D. M.; Behal, S.; Disko, M.; Gorun, S. M.; Greaney, M.; Hsu, C. S.; Kollin, E. B.; Millar, J.; Robbins, J.; Robbins, W.; Sherwood, R. D.; Tindall, P. J. *Am. Chem. Soc.* **113**, 2940 (1991).
- [34] Zeinalov, E. B.; Kořmehl, G. *Polym. Degrad. Stab.* **71**, 197 (2001).
- [35] Zeynalov, E. B.; Allen, N. S.; Salmanova, N. I. *Polym. Degrad. Stab.* **94**, 1183 (2009).
- [36] Xiao, L.; Takada, H.; Maeda, K.; Haramoto, M.; Miwa, N. *Biomed. Pharmacother.* **59**, 351 (2005).
- [37] Wudl F.; *Mater. J. Chem.* **12**, 1959 (2002).
- [38] S. Morita, A. A. Zakhidov, and K. Yoshino, *Solid State Commun.* **82**, 249 (1992).
- [39] Bonifazi, D.; Enger, O.; Diederich, F. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 390 (2007).
- [40] Imahori, H. J. *Phys. Chem. B.* **108**, 6130 (2004).
- [41] Guldi, D. M.; Aminur Rahman, G. M.; Sgobba, V.; Ehli, C. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 471 (2006).
- [42] D. Mendoza and R. Escudero, *Solid State Commun.* **100**, 507 (1996).
- [43] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **306**, 666 (2004).
- [44] E. Stolyarova, K. T. Rim, S. Ryu, J. Maultzsch, P. Kim, L. E. Brus, T. F. Heinz, M. S. Hybertsen, and G. W. Flynn, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **104**, 9209 (2007).
- [45] De, S.; King, P. J.; Lotya, M.; O'Neill, A.; Doherty, E. M.; Hernandez, Y.; Duesberg, G. S.; Coleman, J. N. *Small* **6**, 458 (2010).
- [46] Hao, R.; Qian, W.; Zhang, L. H.; Hou, Y. L. *Chem. Commun.* **48**, 6576 (2008).
- [47] Cai, M.; Thorpe, D.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C. J. *Mater. Chem.* **22**, 24992 (2012).
- [48] Park, S.; An, J. H.; Jung, I. W.; Piner, R. D.; An, S. J.; Li, X. S.; Velamakanni, A.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **9**, 1593 (2009).
- [49] Brodie, B. *Ann. Chim. Phys.* **45**, 351 (1855).
- [50] Eda, G.; Chhowalla, M. *Adv. Mater.* **22**, 2392 (2010).
- [51] Chua, C. K.; Pumera, M. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 291 (2014).
- [52] Kuila, T.; Mishra, A. K.; Khanra, P.; Kim, N. H.; Lee, J. H. *Nanoscale* **5**, 52 (2013).
- [53] Li, D.; Muller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 101 (2008).
- [54] C. Shelton, H. R. Patil, and J. M. Blakely, *Surf. Sci.* **43**, 493 (1974).
- [55] C. Oshima, E. Bannai, T. Tanaka, and S. Kawai, *Appl. Phys.* **16**, 965 (1977).
- [56] . J. C. Hamilton and J. M. Blakely, *Surf. Sci.* **91**, 199 (1980).
- [57] P. Sutter, J. I. Flege, and E. Sutter, *Nature Mater.* **7**, 406 (2008).
- [58] Yu, Q. K.; Lian, J.; Siriponglert, S.; Li, H.; Chen, Y. P.; Pei, S. S. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 113103 (2008).

- [59] De Arco, L. G.; Zhang, Y.; Kumar, A.; Zhou, C. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **8**, 135 (2009).
- [60] Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J. *Nano Lett.* **9**, 30 (2009).
- [61] Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J.-H.; Kim, P.; Choi, J. Y.; Hong, B. H. *Nature* **457**, 706 (2009).
- [62] Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Science* **324**, 1312 (2009).
- [63] Sutter, P. W.; Flege, J.-I.; Sutter, E. A. *Nat. Mater.* **7**, 406 (2008).
- [64] Wang, S. M.; Pei, Y. H.; Wang, X.; Wang, H.; Meng, Q. N.; Tian, H. W.; Zheng, X. L.; Zheng, W. T.; Liu, Y. C. *J. Phys. D, Appl. Phys.* **43**, 455402 (2010).
- [65] Miniussi, E.; Pozzo, M.; Baraldi, A.; Vesselli, E.; Zhan, R. R.; Comelli, G.; Montes, T. O.; Nino, M. A.; Locatelli, A.; Lizzit, S. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 135501 (2011).
- [66] X. S. Li, W. W. Cai, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **9**, 4268 (2009).
- [68] T. Owen, *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy*, Agilent Technologies (2000).
- [69] Chen, C. F. et al. *Nature* **471**, 617 (2011).
- [70] Z. H. Ni, H. M. Wang, J. Kasim, H. M. Fan, T. Yu, Y. H. Wu, Y. P. Feng, and Z. X. Shen, *Nano Lett.* **7**, 2758 (2007).
- [71] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2007).
- [72] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold and L. Wirtz, *Nano Lett.* **7**, 238 (2007).
- [73] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, M. Mauri, S. Piscanec, Da Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [74] L. M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.* **473**, 51 2009.
- [75] A. Oudhia, *Sci. and Tech.* **4**, 109 (2012).
- [76] V.P. Gusynin, S.G. Sharapov, J.P. Carbotte, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 256802 (2006).
- [77] N. M. R. Peres, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2673 (2010).
- [78] J. Horng, C.-F. Chen, B. Geng, C. Girit, Y. Zhang, Z. Hao, H.A. Bechtel, M. Martin, A. Zettl, M.F. Crommie, Y.R. Shen, F. Wang, *Phys. Rev. B.* **83**, 165113 (2011).
- [79] L. Ju, B.S. Geng, J. Horng, C. Girit, M. Martin, Z. Hao, H.A. Bechtel, X.G. Liang, A. Zettl, Y.R. Shen, F. Wang, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 630 (2011).
- [80] K.F. Mak, J. Shan, T.F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 046401 (2001).
- [81] V.G. Kravets, A.N. Grigorenko, R.R. Nair, P. Blake, S. Anissimova, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Phys. Rev. B.* **81**, 155413 (2011).
- [82] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 063124 (2007).
- [83] S. A. Mikhailov, *Eur. Phys. Lett.* **79**, 27002 (2007).
- [84] F. J. López-Rodríguez and G. G. Naumis, *Phys. Rev. B.* **78**, 201406 (2008).
- [85] E. J. G. Santos and E. Kaxiras, *Nano Lett.* **13**, 898 (2013).

- [86] J. L. Benítez, R. Castañeda, S. J. Pérez, and D. Mendoza, in *Proceedings of the 5th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy*, Santa Fe, New Mexico, 45 (2013).
- [87] H. Kuzmany, P. Pfeiffer, M. Hulman, and C. Kramberger, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **362**, 2375 (2004).
- [88] A. Rose, *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*, Interscience, New York, 64 (1963).
- [89] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. K. Sood, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 210 (2008).
- [90] J. L. Benítez, Jaun Hernández-Cordero, S: Muhl and D. Mendoza, *Opt. Lett.* **41**, 167 (2016).
- [91] J. M. Dawlaty, S. Shivaraman, J. Strait, P. George, M. Chandrashekar, F. Rana, M. G. Spencer, D. Veksler, and Y. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 131905 (2008).
- [92] I. H. Baek, K. J. Ahn, B. J. Kang, S. Bae, B. H. Hong, D.-I. Yeom, K. Lee, Y. U. Jeong, and F. Rotermund, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 191109 (2013).
- [93] L. A. Falkovsky, *Phys. Usp.* **51**, 887 (2008).
- [94] V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, and J. P. Carbotte, *New J. Phys.* **11**, 095013 (2009).