



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

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELECTRÓNICO EN
SISTEMAS GRAFENO-FULLERENO C₆₀**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

Fis. Erick Benítez Flores

TUTOR PRINCIPAL

Dr. Doroteo Mendoza López
Instituto de Investigaciones en Materiales

COMITÉ TUTOR

Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón
Instituto de Investigaciones en Materiales

Dra. Rosalba Castañeda Guzmán
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico

Ciudad de México, septiembre 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.

Dedicatoria

A Luisa, mi madre, porque gracias a ella he llegado hasta aquí, por preocuparse por mí, por creer en mí siempre, por mantener una sonrisa a pesar de los problemas, por todos los cuidados que me procuró, por que hizo hasta lo imposible por verme feliz, por hacerme una mejor persona y sobre todo por el amor incondicional que me tuvo, siempre vivirás en mis pensamientos y mi corazón, eres mi Ángel.

A Ernesto, mi Padre, por todos los consejos que me dio, por preocuparse por mí, por siempre querer lo mejor para mí, por ser mi mas grande ejemplo de vida, por ser tan sabio, por el amor incondicional y sobre todo por enseñarme a no rendirme a pesar de cualquier dificultad, eres mi héroe.

A Edgar, mi hermano, por ser mi gran amigo, mi confidente, mi compañero, por enseñarme a que se puede lograr lo que uno se propone, me has enseñado mucho sin tener la intención, espero pueda seguir siendo tu ejemplo. A mi hermano Ivan una dedicatoria especial, gracias por las alegrías que nos hiciste pasar cuando estuviste aquí.

A Jaquet, el amor de mi vida, por llegar sin avisar y convertirse en la más grata sorpresa, por ser mi mejor amiga, mi compañera de vida, mi apoyo moral, mis ganas de seguir, mi motivación y sobre todo por ese amor que me transmites y esa paz que me provocas, por todo eso y mucho más, te amo.

A mi familia por ser mi motor para seguir, por la ayuda brindada en tiempos difíciles y sobre todo por su apoyo incondicional, en especial a mi tía Lupe y a mi prima Gaby, gracias por tanto que han hecho por nosotros. Una dedicatoria especial a mi abuelo José y mi tío Carlos, va por ustedes.

Finalmente quiero agradecer a mis verdaderos amigos por los ratos tan agradables que he pasado con ellos, por el apoyo y la confianza, son parte de mi familia.

¡GRACIAS!

Agradecimientos

A los miembros de mi comité tutor el Dr. Juan C. Alonso Huitrón y a la Dra. Rosalba Castañeda Guzmán por su apoyo y disposición a lo largo de mi estadía en el posgrado.

A Quim. Miguel A. Canseco Martínez por facilitarme el uso del espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu U-2600.

A Fís. Lázaro Huerta Arcos por facilitarme el uso del equipo Raman-Luminiscent Microscope Rammics M532.

Al Dr. Jose L. Benítez Benítez por su apoyo en la automatización de la toma de datos, por sus atinados comentarios, sugerencias y su valiosa opinión.

A la Dra. Claudia Bautista Flores por su apoyo en el aprendizaje del proceso de evaporación y mediciones, además de sus prácticos consejos, paciencia y buena disposición.

A la Dra. Elsi V. Mejía Uriarte, el Dr. Francisco Morales Leal, la Dra. Laura N. Serkovic Loli y a la Dra. Mirna Villavicencio Torres por aceptar formar parte de mi jurado y tomarse el tiempo de revisar mi tesis.

Al Fís. Abraham F. Campos Contreras por su apoyo en el proceso de síntesis de las muestras de grafeno.

Al M. en C. Juan G. Flores Hernández por su apoyo en el proceso de síntesis y evaporación de las juntas.

A mi tutor el Dr. Doroteo Mendoza López por permitirme trabajar con él, por su disposición a la hora de resolver problemas y dudas que tuve, por su paciencia y en especial por todo el apoyo durante mi estancia en éste posgrado.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM por todas las facilidades otorgadas durante toda mi estadía en éste posgrado.

Al CONACYT por apoyarme económicamente durante toda mi estadía en el posgrado.

Resumen

En esta tesis se estudia el comportamiento eléctrico de sistemas bicapa y tricapa en configuración cruz y coplanar, estos sistemas se componen de multicapas de grafeno (MG), fullereno C_{60} y Ag intercaladas en diferentes combinaciones: MG/MG, MG/ C_{60} /Ag, Ag/ C_{60} /Ag y MG/ C_{60} /MG con grosores de 200 y 400 Å de las películas de C_{60} , observando las curvas características de conductancia en función de la temperatura y de la intensidad de iluminación. Nuestros resultados muestran una transición metal-aislante en las curvas de conductancia vs temperatura, donde se puede observar un máximo en la conductancia a temperaturas cercanas a los 360 K. Esta transición se atribuye a los charcos de carga y a la interacción electrón-fonón.

Así mismo las curvas de conductancia vs intensidad de iluminación disminuyen a intensidades bajas y vuelven a aumentar a intensidades altas donde se observa un mínimo en la conductancia y la presencia de fotoconductividad negativa como se ha reportado anteriormente en la literatura científica. Además se muestra una notable diferencia con los sistemas que solo contienen C_{60} y Ag, ya que en estos no se observa el fenómeno de fotoconductividad negativa ni el máximo en la conductancia al aumentar la temperatura; lo que demuestra la importancia de la interfaz C_{60} -MG en la existencia de los mencionados fenómenos. Por último se ha encontrado un comportamiento fotoconductor inesperado en el sistema MG/MG, del cual no se tiene alguna referencia anterior en la literatura.

Abstract

In the present work we studied the conductance vs temperature and conductance vs light intensity characteristic curves of junctions which contains multi layer graphene (MLG), Fullerene C_{60} and Ag in four different combinations: MLG/MLG, MLG/ C_{60} /Ag, Ag/ C_{60} /Ag and MLG/ C_{60} /MLG with 200 and 400 Å of thickness for C_{60} films. We found a metal-insulator transition in conductance vs temperature curves where we can see a maximum for conductance about 360 K. This transition is attributed to the electron-hole puddles, induced by randomly distributed charged impurities in MLG.

We observed a minimum for conductance as a function of light intensity and the presence of negative photoconductivity for low light intensities as it has been previously reported. We also observed a unusual photoconductive behavior in conductance vs light intensity curves of MLG/MLG junctions which we do not know precedent.

Objetivos generales:

- Estudiar el comportamiento eléctrico de los sistemas bicapa y tricapa.

Objetivos particulares:

- Estudiar las curvas características de la conductancia en función de la temperatura y de la intensidad de iluminación para los sistemas bicapa y tricapa.
- Comparar el comportamiento de las curvas en función del grosor de la película de C_{60} .
- Sustituir las capas de Mg por Ag y estudiar los cambios en el comportamiento de las curvas.
- Estudiar el sistema bicapa MG/MG para identificar el efecto de la inclusión de C_{60} .
- Proponer las interacciones físicas que se llevan a cabo en las juntas.
- De ser posible, proponer un modelo físico que describa dichas interacciones.

Índice general

Dedicatoria	I
Agradecimientos	II
Resumen	III
Abstract	IV
Objetivos	V
I Antecedentes	1
1. El carbono y sus alótopos	2
1.1. Introducción	2
1.2. El carbono	3
1.2.1. Orbitales híbridos	3
1.2.2. Fullerenos y nanotubos de carbono	4
1.2.2.1. Fullerenos C_{60}	4
1.2.2.2. Nanotubos de carbono	5
1.3. El grafeno	5
1.3.1. Estructura cristalina	6
1.3.2. Estructura electrónica	7
1.3.3. Aplicaciones	7
1.3.4. Métodos de Síntesis	8
1.3.4.1. Exfoliación mecánica	8
1.3.4.2. Depósito térmico de vapores (CVD)	8
1.3.4.3. Exfoliación química	9
2. Técnicas de caracterización	10
2.1. Radiación electromagnética e interacción con la materia	10
2.2. Transiciones electrónicas	11
2.3. Espectroscopía Raman	11
2.3.1. Fundamento teórico	12
2.3.2. Espectroscopía Raman en el grafeno	13
2.3.2.1. Banda G	13
2.3.2.2. Banda de defecto D	14
2.3.2.3. La banda 2D	14
2.4. Espectrofotometría UV-Vis	15
2.4.1. Fundamento teórico	15
2.4.2. UV-Vis en el grafeno	16

II	Sección Experimental	17
3.	Síntesis y caracterización de juntas de MG y C₆₀	18
3.1.	Síntesis de MG por CVD	18
3.1.1.	Depósito térmico de vapores (CVD)	18
3.1.2.	Transporte de MG a sustratos de vidrio	19
3.2.	Proceso de evaporación para películas delgadas de C ₆₀ y Ag	19
3.3.	Sistemas eléctricos	20
3.3.1.	Mediciones eléctricas	21
3.3.2.	Medición de la conductancia	21
3.4.	Caracterización	22
3.4.1.	Espectroscopía Raman	22
3.4.2.	Espectrofotometría UV-Vis	23
3.5.	Determinación del número de capas	23
3.5.1.	Espectroscopía Raman	23
3.5.2.	Espectrofotometría UV-Vis	23
III	Resultados y Conclusiones	25
4.	Resultados y Análisis	26
4.1.	Conductancia en función de la temperatura	26
4.2.	Conductancia en función de la intensidad de iluminación	32
4.3.	Conductancia en oscuridad y bajo iluminación	36
4.4.	Consideraciones finales	37
4.5.	Conclusiones	38
	Bibliografía	39

Parte I

Antecedentes

Capítulo 1

El carbono y sus alótropos

1.1. Introducción

El carbono es uno de los elementos más abundantes en el universo, específicamente es el cuarto después del Hidrógeno, Helio y Oxígeno. No sólo es básico en las moléculas que forman a los seres vivos, sino que además tiene muchas aplicaciones tecnológicas. La razón de esto es la gran cantidad de moléculas compuestas de carbono encontradas en condiciones termodinámicas estándar en la Tierra, lo que significa una ventaja al momento de su obtención.

Una de las principales características que hacen a este elemento muy especial es la diversidad de enlaces químicos que puede formar debido a la hibridación que sufren sus orbitales s y p.

Entre las formas cristalográficas más comunes del carbono puro se encuentran el diamante y el grafito. Ambos materiales están formados a partir del mismo tipo de átomos (carbono) pero con diferente estructura atómica (a estos materiales se les conoce como alótropos), debido a esta diferencia el diamante es aislante eléctrico, transparente, con una gran dureza y un material caro a diferencia del grafito que es metálico, opaco, blando y su costo es significativamente menor al del diamante.

El carbono ha revelado numerosas aplicaciones en el campo de la ciencia y la industria electrónica desde el descubrimiento y síntesis de 3 de sus alótropos nanométricos. En 1985, los químicos Robert Curl, Richard Smalley y Harry Kroto encontraron la molécula de carbono en forma de balón de fútbol que posteriormente se le dio el nombre de fullereno^[1]. La segunda forma alótropa fue descubierta, en 1991 por Sumio Iijima quien identificó una red de panel cilíndricamente ensamblada formada por átomos de carbono, material que se conoció como nanotubo de carbono^[2].

Finalmente, trece años después, en el 2004, Geim y Novoselov lograron obtener por primera vez una red de panel bidimensional formada por átomos de carbono a la que se le denomina grafeno^[3], nombre derivado del grafito debido a que este último no es más que un apilamiento sucesivo de estas redes bidimensionales. Lo interesante de este material son algunas de sus características únicas entre las cuales están las de ser un material con el grosor de un átomo^[4], con una movilidad del orden de $200000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ^[3, 5], capaz de soportar densidades de corriente de 10^8 A/cm^2 ^[6], con una transmitancia del 97 % de la luz visible^[7], con una gran conductividad de calor del orden de $5 \times 10^3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ^[8].

También se ha visto que puede ser tan denso que incluso ni una molécula pequeña como la de Helio lo puede atravesar^[9], es altamente sensible a las moléculas que se depositen sobre él^[10] y que se puede usar como un multiplicador de frecuencias^[11].

La idea de usar materiales para el desarrollo de sistemas electrónicos a nanoescala fue puesta en práctica por Aviram y Ratner, quienes publicaron un artículo en 1974 bajo el concepto de «electrónica molecular»^[12], en el que proponen por primera vez moléculas como la base para sistemas electrónicos (en este caso un rectificador). El interés en el campo de la nanoelectrónica ha aumentado considerablemente desde entonces, cosa que con la síntesis de los nanoalótropos del carbono no ha sido la excepción, ya que se han convertido en uno de los más grandes pilares en este campo. Estos materiales y principalmente el grafeno son los candidatos más viables hasta el momento para sustituir al silicio (material que se ocupa actualmente en la industria) debido a su bajo costo, flexibilidad y versatilidad.

Las propiedades asombrosas que se le atribuyen al grafeno lo han hecho acreedor a llamarse «el material del futuro», pero todas estas propiedades se han visto solo en muestras de alta pureza principalmente con las técnicas de exfoliación mecánica^[13] y para grafeno depositado en sustratos como el nitruro de boro con estructura

hexagonal^[14]. Aunque estas características también se han podido encontrar en muestras preparadas con otras técnicas de caracterización que rápidamente se han ido desarrollando y perfeccionando.

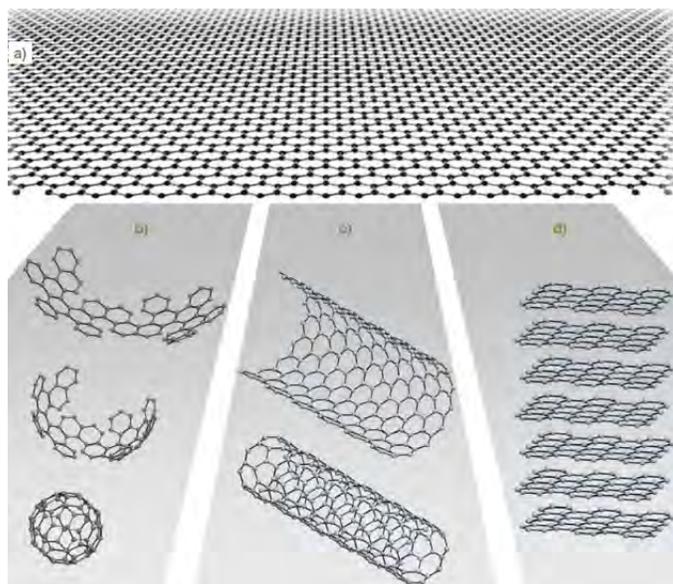


Figura 1.1: Algunos alotropos del carbono. a) Grafeno, 2D. Estructura básica de la que se derivan todos los alotropos de carbono. b) Fullerenos C_{60} 0D. Se forma al tomar una parte de la malla de grafeno estructurándola en forma de icosaédro truncado. c) Nanotubo de carbono, 1D. Se forma al enrollar una lámina de grafeno. d) Grafito en configuración ABAB, 3D. Consta de apilamientos de capas de grafeno por interacciones de Van der Waals^[4].

1.2. El carbono

El carbono es la base de toda la química orgánica, debido a que las moléculas biológicas más importantes contienen carbono. Tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$. Esta configuración, de acuerdo al modelo de capas, nos dice que hay seis electrones orbitando alrededor del núcleo y dos de ellos se encuentran en la capa más externa (orbital $2p$). Estos electrones, conocidos como electrones de valencia, presentan la facilidad de formar enlaces, lo que le permite al carbono conectarse entre sí de muchas maneras y dar lugar a diversas estructuras tanto moleculares como cristalinas. Tales estructuras son denominadas comúnmente formas alotropas del carbono, y aquí se ubican el grafito y el diamante.

1.2.1. Orbitales híbridos

De acuerdo con la configuración electrónica del átomo de carbono, se tiene que solo los dos electrones que ocupan el orbital de la última capa $2p$ están disponibles para formar enlaces, debido a que la diferencia de energía entre el orbital $2s$ y $2p$ es muy pequeña, se pueden obtener distintos tipos de hibridación en el momento en que se produce una interacción del átomo de carbono con otros átomos cercanos. El proceso de hibridación comienza cuando uno de los electrones del orbital $2s$ salta a un orbital $2p$, esto ocurre debido a que el átomo de carbono se encuentra en un estado excitado (antes de la hibridación). Gracias a esto se produce una mezcla de orbitales sencillos y orbitales en un estado excitado. Esta mezcla permite formar orbitales híbridos equivalentes, este proceso puede cambiar dependiendo de la cantidad de orbitales que participen en la mezcla y en consecuencia habrá distintos tipos de hibridación. Estos orbitales híbridos resultantes poseen orientaciones espaciales bien definidas que dan lugar a fuertes enlaces covalentes llamados σ .

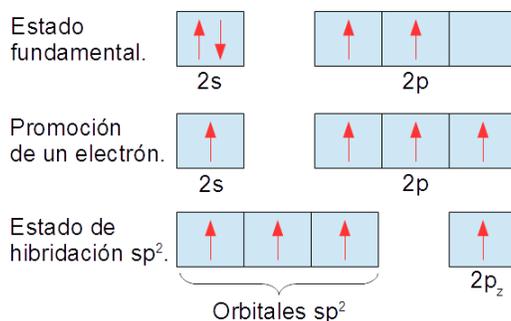


Figura 1.2: Hibridación sp^2 del átomo de carbono. El orbital $2s$ se mezcla con solo dos orbitales $2p$ para formar tres orbitales híbridos sp^2 equivalentes. Este proceso deja un electrón en el orbital $2p_z$ que no participó en la hibridación^[15].

En la hibridación sp^3 o tetragonal, que se obtiene al combinar los orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$, se forman cuatro orbitales híbridos orientados en el espacio, dispuestos en una estructura con forma de tetraedro. Esta hibridación es la base de la estructura del diamante.

Otro tipo de hibridación es la que se conoce como hibridación sp^2 o trigonal, que se obtiene a partir de las combinaciones de orbitales $2s$, $2p_x$ y $2p_y$, en esta se involucra la formación de tres orbitales híbridos en el plano x-y con una separación angular de 120° entre sí (Fig. 1.2). Esta hibridación da lugar a la estructura hexagonal de los átomos de cada una de las capas de las que se forma el grafito. En este tipo de hibridación hay un orbital perpendicular al plano x-y que permanece sin hibridar, el $2p_z$. Este orbital se encuentra disponible para la formación de un enlace con otro átomo.

Finalmente se tiene la hibridación sp o diagonal, que se obtiene al combinar los orbitales $2s$ y $2p$, el cual produce dos orbitales híbridos formando entre sí un ángulo de 180° . Esto hace que las moléculas que se forman sean de una sola dimensión, es decir, lineales. Además de los orbitales hibridados también posee dos orbitales libres que no entran en el proceso de hibridación, el ejemplo más común lo encontramos en la molécula CO_2 .

1.2.2. Fullerenos y nanotubos de carbono

Se les llama fullerenos a la familia de moléculas compuestas únicamente por Carbono, con estructura de jaula cerrada que presentan sólo caras hexagonales y pentagonales. Éstas contienen exactamente 12 pentágonos y un número arbitrario de hexágonos (dependiendo del fullereno,) combinados de tal manera que no tienen caras pentagonales adyacentes entre sí para evitar gran curvatura local y excesiva tensión (Regla del pentágono aislado)^[16, 17]. El menor de los fullerenos que satisface la regla es el C_{60} .

Por otra parte como se mencionó en la introducción, Iijima observó en 1991 por TEM¹ nanotubos de carbono^[2] que constituyen una nueva forma alótropa del carbono. Entre las diversas posibilidades que han sido estudiadas, los nanotubos de carbono (*carbon nano tubes*, CNT por sus siglas en inglés) son los que han despertado mayor interés puesto que constituyen un tipo de material más próximo a modelos teóricos ideales y también constituyen los materiales carbonosos más simples con morfología tubular. Los CNT pueden considerarse como originados por el plegamiento de una lámina de grafeno en torno a un eje.

1.2.2.1. Fullereno C_{60}

El fullereno C_{60} es una molécula que consta de 60 átomos de carbono los cuales forman 12 pentágonos y 20 hexágonos^[18]. La forma es la misma que la de una pelota de fútbol, debido a esto eran llamados *buckyballs*.

La propiedad más importante de la molécula C_{60} es su alta simetría. En ésta hay 120 operaciones de simetría, como rotaciones de eje o reflexiones en el plano. Esto hace que la molécula C_{60} sea la molécula más simétrica, ya que tiene el número más grande de operaciones de simetría. Para la molécula C_{60} hay tres tipos de ejes de rotación C_2 , C_3 y C_5 .

La molécula de fullereno C_{60} , tiene una configuración de enlace sp^2 y todos los átomos dentro de este fullereno son equivalentes (Fig. 1.1-a), aunque los tres enlaces de cada carbono no lo son debido a que dos son enlaces

¹Microscopio electrónico de transmisión: técnica de microscopía en la cual un haz de electrones es transmitido a través de una película delgada.

simples pobres en electrones y el tercero es un enlace doble rico en electrones. La estructura de enlaces alternos que se localiza alrededor de los hexágonos del C_{60} se denomina de *Kekulé* y se caracteriza por hacer a esta molécula estable.

Las esferas de fullereno tienen diámetro de 7 a 15 Å, el cual es de 6 a 10 veces mayor que el diámetro de un átomo típico. Si se les compara con un átomo son enormes, pero en realidad son pequeños en comparación con muchas moléculas orgánicas. Como los fullerenos son moléculas muy estables, para destruirlos se necesitan temperaturas mayores de 1000°C. A temperaturas más bajas, se subliman sin destrucción de las estructuras. Esta propiedad se usa en el crecimiento de cristales y películas finas de fullerenos^[19].

Se ha observado que las moléculas de C_{60} se combinan formando un sólido cristalino con propiedades interesantes. Este sólido tiene una estructura cúbica, y es aislante eléctrico (con un brecha prohibida de energía de alrededor de 2.3 eV).

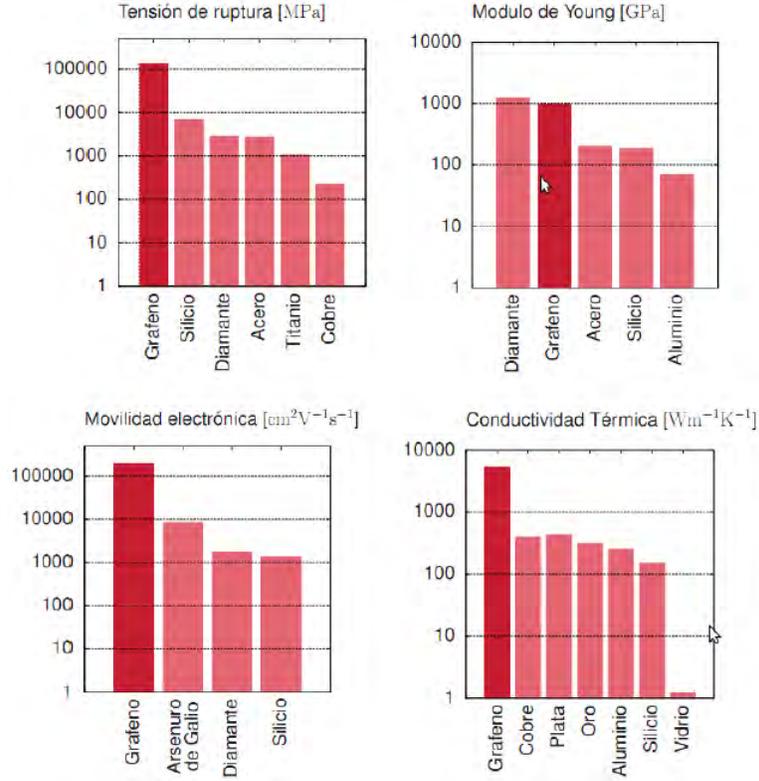
Químicamente la molécula C_{60} es muy electronegativa y forma fácilmente compuestos con átomos donadores de electrones. Una combinación muy típica es la de una molécula de C_{60} y un metal alcalino, ya que los metales alcalinos son muy electropositivos, o como en el caso de esta tesis que se combina con grafeno que también es muy electropositivo bajo ciertos procesos, dando lugar a sistemas con interesantes comportamientos^[20]. La molécula C_{60} es un polvo negro que se torna de color rosa cuando se disuelve en solventes definidos como el tolueno. El hecho de que la molécula C_{60} cambie sus propiedades al ser expuesta a la luz la hace fotosensible^[21], incluso se ha reportado superconductividad en metales que contienen esta molécula como el K_3C_{60} ^[22].

1.2.2.2. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNT) son hojas de grafeno enrolladas para formar un tubo (Fig. 1.1-b), en estas estructuras el carbono se enlaza por medio de hibridación sp^2 ; estos nanotubos pueden presentar pared simple o pared múltiple. Un nanotubo de carbono de pared simple (SWCNT) es una sola hoja de grafeno enrollada, mientras que un nanotubo de carbono de pared múltiple (MWCNT) no son más que un grupo de SWCNT coaxiales.

1.3. El grafeno

El grafeno es un material nanométrico de dos dimensiones. Consiste en átomos de carbono arreglados en forma de una red hexagonal (Fig. 1.1-a). Es la base con la que se construyen los demás materiales gráfiticos alótropos a este. Puede ser envuelto en fullerenos (0D), enrollados en nanotubos (1D) o apilado para formar grafito (3D) (Fig. 1.1). Posee propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas y ópticas nunca antes descubiertas para un solo material.


 Figura 1.3: Comparación del grafeno con otros materiales^[23].

1.3.1. Estructura cristalina

Los vectores base de la red hexagonal plana son^[24]:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}) \quad (1.1)$$

donde $a \approx 1.42\text{\AA}$ es la distancia que hay de separación entre átomos de carbono. Los vectores de los primeros vecinos para los átomos de tipo A son:

$$\boldsymbol{\delta}_1 = \frac{a}{2} (1, \sqrt{3}), \quad \boldsymbol{\delta}_2 = \frac{a}{2} (1, -\sqrt{3}), \quad \boldsymbol{\delta}_3 = -a (1, 0) \quad (1.2)$$

mientras que los vectores de los primeros para el átomo B son $\{-\boldsymbol{\delta}_1, -\boldsymbol{\delta}_2, -\boldsymbol{\delta}_3\}$ (Fig. 1.2-a).

La primera zona de Brillouin (1BZ) (Fig.1.3-b) tiene asociados los siguientes vectores en la red recíproca:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}) \quad (1.3)$$

Las direcciones cristalográficas en el espacio recíproco están dadas por:

$$\boldsymbol{\Gamma} = (0, 0), \quad \mathbf{M} = \left(\frac{2\pi}{3a}, 0 \right), \quad \mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (1.4)$$

donde a \mathbf{K} junto con el punto $\mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right)$, se les conoce como puntos de Dirac. Todas las propiedades eléctricas que dan al grafeno ese carácter especial se centran principalmente en torno a estos puntos, ya que su particular estructura de bandas electrónicas el famoso cono de Dirac, formado por la banda de valencia y la banda de conducción, se juntan en estos puntos a una energía conocida como energía de Fermi.

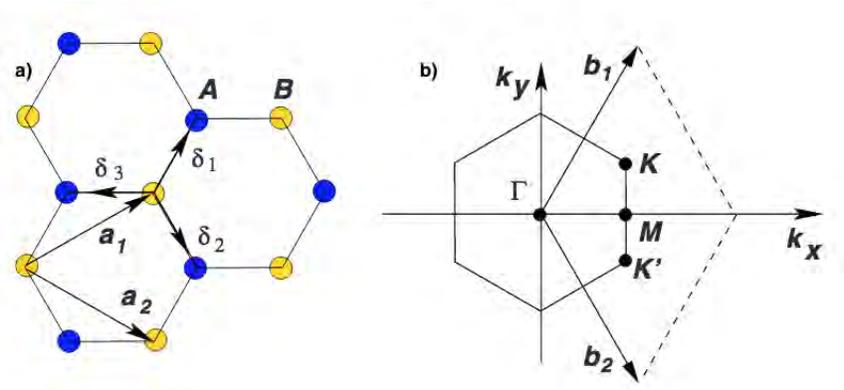


Figura 1.4: a) Esquema de una celda hexagonal la cual tiene asociada una celda unitaria formada por dos átomos, etiquetados por A y B. \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 representan los vectores de celda y δ_i , $i = 1, 2, 3$ representan los vectores a los primeros vecinos. b) Primera zona de Brillouin asociada a la red. También se bosquejan los vectores de la red recíproca \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 y la localización de las direcciones cristalográficas Γ , M y K^[24].

1.3.2. Estructura electrónica

El grafeno posee una hibridación sp^2 . Dado que tres de los electrones de carbono se usan para el amarre covalente en el plano de la red hexagonal, el cual da la solidez a la estructura reticular, se tiene que el responsable de las propiedades electrónicas es el electrón débilmente ligado en el enlace.

Haciendo uso del ente matemático conocido como hamiltoniano de enlace fuerte (*tight binding*) aplicado al electrón del enlace π , se llega a que la relación entre la energía (E) y vector momento \mathbf{k} es^[24]:

$$E_{\pm} = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}), \quad (1.5)$$

con $f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) + 2 \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1))$.

El signo «+» en esta ecuación representa a la banda superior (o banda de conducción), conocida como la banda π y el signo «-» indica la banda inferior (o banda de valencia), conocida como la banda π^* ; de la estructura de banda del grafeno. El parámetro $t = \gamma_0 \approx 3eV$ ^[25] es la energía de salto al primer vecino y t' es la energía de salto al segundo vecino. En la Fig. 1.5 se muestra como las bandas se tocan en los puntos de Dirac, exactamente a la energía de Fermi, que en este caso especial coincide con la energía cero. Al grafeno se le considera un material semiconductor con banda prohibida de energía de tamaño cero debido a que cuando t' es cero, el espectro es simétrico alrededor de la energía de Fermi, mientras que para un valor t' diferente de cero y finito la simetría se rompe.

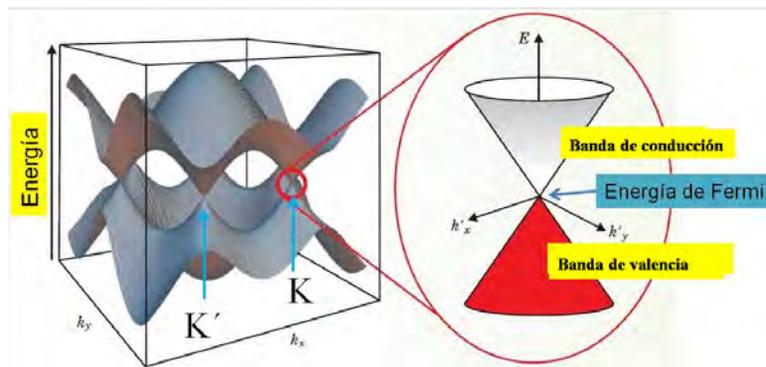


Figura 1.5: Estructura de banda completa para el grafeno^[24].

1.3.3. Aplicaciones

Las propiedades que exhibe el grafeno ha despertado el interés de la industria por producirlo dadas sus potenciales aplicaciones en el área tecnológica. Como se mencionó anteriormente la investigación en este material se ha centrado

en las futuras aplicaciones en nanodispositivos^[26, 27, 28]. Algunos artículos publicados han sido acerca de transistores, fotodetectores y sensores^[29, 30, 31]. De todas las aplicaciones sugeridas de grafeno, el uso de grafeno como un electrodo delgado parece el más cercano a emerger. Ésto se debe a las propiedades eléctricas (es un excelente conductor de la electricidad) y a la alta transparencia óptica en la región del visible. Los electrodos transparentes se requieren en una gran variedad de aplicaciones, tales como pantallas táctiles y pantallas de cristal líquido.

1.3.4. Métodos de Síntesis

Durante mucho tiempo el grafeno fue considerado termodinámicamente inestable, pero gracias a que se pudo aislar sobre sustratos de SiO_2 y a la identificación mediante contraste de interferencia óptica^[3], desencadenó la búsqueda de técnicas de producción de grafeno por diferentes medios. Algunas de estas técnicas se detallan a continuación.

1.3.4.1. Exfoliación mecánica

Como se mencionó anteriormente los enlaces entre las capas de grafeno que forman al grafito son de tipo Van der Waals, estos enlaces al ser muy débiles se pueden romper de forma sencilla aplicando fuerza mecánica (como ocurre con el grafito en los lápices), así es como esta técnica de síntesis explota esta propiedad, la cual consiste en aislar una o algunas capas de grafeno del grafito en bulto usando cinta adhesiva. La secuencia es la siguiente^[32]: primero se colocan pequeñas piezas de grafito monocristalino en la cinta adhesiva, posteriormente la cinta se pega sobre si misma y se despega para obtener ahora dos piezas de grafito pero esta vez más delgado, este proceso se repite las veces que sea necesario, se ha reportado que pueden existir capas individuales de tamaños de hasta $10\mu\text{m}$ y multicapas (dos o más capas de grafeno) de alrededor de $100\mu\text{m}$ ^[33].

Estas hojas son visibles en un microscopio óptico debido a los contrastes que surgen de las interferencias ópticas al iluminar las capas con distintas longitudes de onda y usando un sustrato de SiO_2/Si , este método ha demostrado ser muy fiable y se ha utilizado para diversas investigaciones^[3, 34, 35]. Aunque el rendimiento de estos métodos es muy bajo ya que se obtienen unas pocas monocapas de grafeno por mm^2 de la superficie del sustrato.

La investigación sobre la mejora de la producción de capas individuales exfoliadas ha llevado a muchas variantes de la técnica de exfoliación^[36, 37].

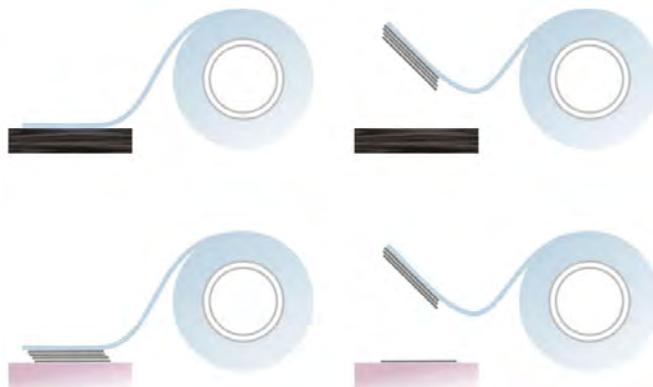


Figura 1.6: Diagrama esquemático del proceso de exfoliación mecánica. Arriba: exfoliación de las capas de grafito usando la cinta adhesiva. Abajo: Se pega la cinta adhesiva y posteriormente se presiona para que algunas capas del grafeno se queden adheridas al sustrato elegido^[38].

1.3.4.2. Depósito térmico de vapores (CVD)

El crecimiento de grafeno sobre superficies de metales de transición ha atraído un gran interés en el pasado reciente. El depósito térmico de vapores (*Chemical Vapor Deposition*, CVD por sus siglas en inglés) como proceso para hacer crecer grafeno y otros de sus nanoalótropos ha mostrado ser muy efectiva, en particular en la producción de nanotubos de alta calidad (con una pureza muy alta) y alto rendimiento^[39, 40].

La técnica básica para la fabricación de una sola capa de grafeno utilizando CVD es similar a la de estos nanotubos de carbono, el proceso es el siguiente: se necesita un sustrato de algún metal de transición (Ni, Cu, Ru, Ir) y un precursor de carbono apropiado (como el metano o etileno). El sustrato metálico desempeña el papel de catalizador,

este sustrato se coloca en un horno y se une a un sistema de suministro de gas. Las moléculas precursoras se ponen en contacto con la superficie del sustrato, cuando el precursor se encuentra en forma gaseosa. El contacto con la superficie del sustrato hace que las moléculas del precursor se rompan para formar átomos de carbono y algunas otras especies gaseosas. El grafeno se forma cuando los átomos de carbono se difunden por el sustrato y empiezan a formar enlaces con otros átomos de carbono adyacentes. Este proceso se hace bajo un control preciso de la cantidad de flujo del gas precursor que entra al horno, así como de la temperatura a la que se somete.

Las primeras observaciones de crecimiento de grafeno por CVD se hicieron en los elementos Ir(111)^[41] y Ru(111)^[42] utilizando etileno como gas precursor en vacío ultra alto.

La optimización de este método de síntesis sigue en desarrollo, enfocándose principalmente en el que se hace sobre sustratos relativamente baratos como Ni policristalino^[43, 44, 45] y Cu^[46].

1.3.4.3. Exfoliación química

Un problema común que se presenta en las técnicas de CVD es el uso de sustratos metálicos que a menudo hace necesario la transferencia a sustratos aislantes, como el vidrio. Por otra parte, la técnica de exfoliación mecánica no proporciona un gran rendimiento de monocapas de grafeno. Una posible solución para evitar estos problemas es el uso de técnicas de soluciones químicas para separar las capas de grafito. Ha habido numerosos enfoques explorados en este sentido, pero todos estos siguen el mismo principio el cual es la exfoliación en fase líquida tratando de debilitar los enlaces Van der Waals que se forman entre las capas del grafito.

Se ha encontrado por ejemplo, que solventes como el N-metilpirrolidona (NMP) logran romper estos enlaces débiles y se han obtenido monocapas de grafeno aunque con muy bajo rendimiento^[47]. Aunque cabe mencionar que a pesar de que las muestras se secan a una temperatura de 400°C, el residuo de NMP en las capas de grafeno no se ha podido remover del todo, últimamente se han realizado numerosos esfuerzos en la producción de solventes estables para producir grafeno^[48, 49].

Capítulo 2

Técnicas de caracterización

2.1. Radiación electromagnética e interacción con la materia

La radiación es una forma de energía, que se manifiesta de muchas maneras por ejemplo con los rayos del sol. Esta se propaga a través del espacio en forma de movimiento ondulatorio, donde λ es la longitud entre dos picos sucesivos de dicha onda. La frecuencia ν es el número de picos que pasan por un punto dado por segundo. Estas dos cantidades están relacionadas entre sí por la ecuación:

$$c = \lambda\nu \quad (2.1)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío.

Como se sabe de la física cuántica, la radiación también se puede ver como un conjunto de partículas conocidas como fotones. Los átomos y moléculas existen únicamente en ciertos estados de energía y los cambios en estos estados requieren de la absorción o emisión de un número entero de unidades de energía llamados cuantos, o en este contexto, fotones.

La energía de un fotón absorbido o emitido durante la transición de un estado molecular de energía a otro está dado por la ecuación:

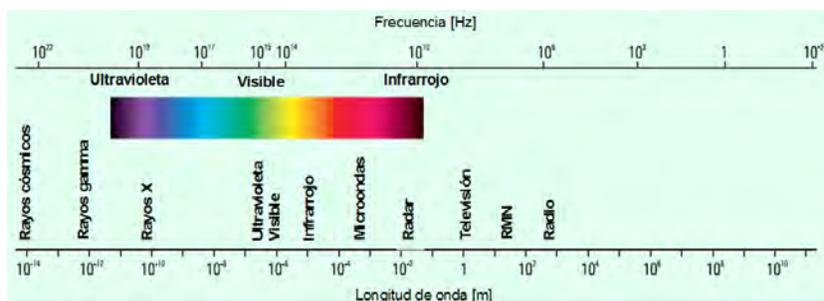
$$E = h\nu \quad (2.2)$$

donde h es conocida como la constante de Planck y ν es la frecuencia del fotón. Usando la ecuación 2.1 obtenemos que $E = hc/\lambda$, es decir mientras la longitud de onda sea pequeña en magnitud la energía del fotón será grande y *vice versa*.

Los estados energéticos de las moléculas simples están ampliamente separados, energéticamente hablando y comúnmente solo la absorción de un fotón con alta energía o longitud de onda corta puede excitar la molécula de un estado a otro.

En las moléculas más complejas esta separación se reduce y los fotones con energías cercanas al ultravioleta y el visible pueden provocar una transición. Por lo tanto estas moléculas pueden absorber luz en estos rangos de energía también.

Los estados de energía de vibración de las moléculas están más juntos entre sí que los estados electrónicos y por lo tanto los protones con menor energía (longitudes de onda grandes) son suficientes para provocar cambios vibracionales. La absorción de la luz debida solo a cambios vibracionales ocurre en la región del infrarrojo. Lo mismo ocurre con los estados rotacionales de energía, haciendo que las regiones del infrarrojo y microondas del espectro electromagnético tengan suficiente energía para causar cambios en dichos estados.

Figura 2.1: Espectro electromagnético^[50].

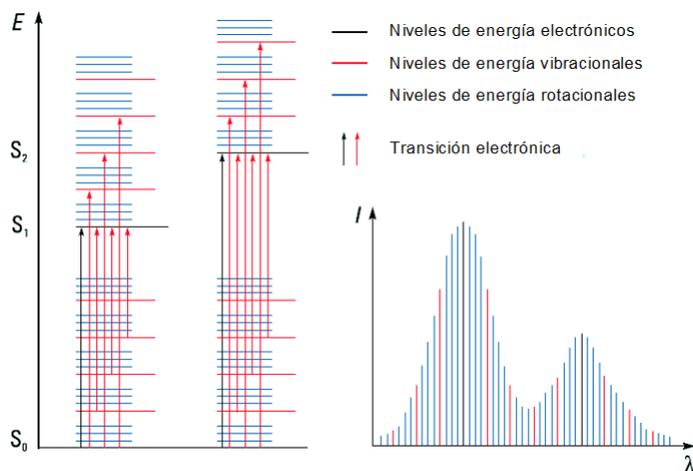
2.2. Transiciones electrónicas

La energía total de la molécula generalmente es representada como la suma de las energías electrónica, vibracional y rotacional:

$$E_{total} = E_{electrónica} + E_{vibracional} + E_{rotacional} \quad (2.3)$$

La cantidad de energía que posee una molécula no es continua, sino mas bien una serie de niveles o estados discretos. La diferencia de energía entre los 3 estados de los que se compone la energía total son: $E_{electrónica} > E_{vibracional} > E_{rotacional}$, en algunas moléculas y átomos, fotones del ultravioleta (UV) y luz visible del espectro tienen suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles electrónicos.

Sin embargo para las moléculas, los niveles de energía vibracionales y rotacionales se superponen a los niveles de energía electrónicos, debido a que muchas transiciones con diferentes energías pueden ocurrir ocasionando que las bandas de energía se ensanchen. (ver Fig 2.2).

Figura 2.2: Transiciones electrónicas y espectro UV-visible en moléculas^[51].

2.3. Espectroscopía Raman

Al ser altamente sensible a las propiedades físicas y químicas de los materiales, esta espectroscopia ha evolucionado y se ha convertido en una de las herramientas mas importantes para la nanociencia y la nanotecnología. En contraste con las otras técnicas habituales relacionadas con la microscopia, las ventajas de utilizar técnicas ópticas esta en el hecho de que utilizan como herramienta a los fotones, partículas sin masa y sin carga, debido a esto es como se pueden usar sin dañar la muestra o alterar alguna propiedad física o química. Experimentalmente las técnicas están ampliamente disponibles, son relativamente simples de realizar, se pueden llevar a cabo en temperatura ambiente, y las muestras requieren poca o nula preparación especial.

En esta espectroscopia se aprovecha el efecto Raman para inferir diferentes propiedades de un material, tanto químicas (detectar la presencia de diferentes compuestos químicos), como estructurales (por ejemplo, el grado de desorden cristalino en un material grafitico). Proporciona información de primera mano de las interacciones electrón-fonón, lo cual la hace ser muy sensible a la estructura cristalográfica y electrónica de la muestra. La profundidad del análisis se extiende solo a unos pocos nanómetros, por lo que se le considera como una técnica de caracterización superficial.

La espectroscopia Raman ha jugado un rol importante en el estudio y caracterización de materiales grafiticos^[52, 53, 54], siendo usada en las ultimas décadas para caracterizar al carbono, fibras de carbono^[55], fullerenos^[56], nanotubos de carbono^[57] y grafeno^[58, 59].

Para los nanocarbonos con enlaces sp^2 , la espectroscopia Raman puede dar información acerca del tamaño de la red cristalina, presencia de hibridaciones sp^3 e impurezas químicas, densidad de masa, brecha de energía óptica, constantes de elasticidad, dopamientos, defectos, numero de capas en el grafeno y diámetro de los nanotubos, entre otros.

2.3.1. Fundamento teórico

Los cambios de energía que se detectan en la espectroscopia vibracional son los necesarios para causar movimiento en los núcleos de los átomos en el sólido. Si solo la nube electrónica esta involucrada en la dispersión, los fotones serán dispersados con cambios de frecuencia muy pequeños, debido a que los electrones son relativamente pequeños comparándolos con el núcleo. Este proceso de dispersión se considera como una dispersión elástica. Para moléculas es llamada dispersión de Rayleigh. Sin embargo si se induce movimiento nuclear durante el proceso de dispersión, la energía se transferirá ya sea, desde el fotón incidente a la molécula o de la molécula al fotón dispersado. En estos casos el proceso es inelástico y la energía del fotón dispersado es diferente a la del fotón incidente. A este proceso se le conoce como efecto Raman^[60].

Este efecto es el que menos se repite ya que uno de cada 10^6 - 10^8 fotones sufre esta dispersión. Pero esto no lo hace un efecto que no se pueda observar, ya que con los láseres y microscopios modernos, densidades muy grandes de fotones se pueden enviar en muestras muy pequeñas. A temperatura ambiente la mayoría de las moléculas, aunque no todas, se encuentran en el nivel mas bajo de energía vibracional. Dado que los estados virtuales no son estados reales de la molécula pero se crean cuando el láser interactúa con los electrones y hace que se polaricen, la energía de estos estados se determina por la frecuencia de la fuente de luz usada. La dispersión de Rayleigh será el proceso mas intenso ya que la mayoría de los fotones se dispersan de esta forma, debido a que no implica algún cambio de energía y en consecuencia la luz vuelve al mismo estado de energía. El fenómeno de dispersión Raman en el que la molécula absorbe energía para pasar del estado vibracional base m a un estado excitado n es el que se conoce como dispersión de Stokes. Sin embargo debido a la energía térmica, algunas moléculas pueden estar en un estado excitado n . Cuando la energía es liberada y transferida al fotón dispersado para que la molécula pueda pasar a un estado base m , es el proceso que se conoce como dispersión anti-Stokes.

Sin embargo no todos los estados vibracionales son Raman activos debido a la existencia de una serie de reglas de selección impuestas por la mecánica cuántica. De esta manera, solo los modos de vibración que producen un cambio en la polarizabilidad son Raman activos.

En un espectro Raman ordinario se representa la intensidad de fotones dispersados por la muestra en función del cambio en la frecuencia (o energía) que han experimentado (normalmente se emplea el numero de onda $\bar{\nu}$, en unidades de cm^{-1}). En general, en estos espectros se representa tan solo la parte correspondiente a las dispersiones Stokes, debido al hecho de que el espectro Raman es simétrico respecto a la banda de Rayleigh (aparecen las mismas bandas en la zona anti-Stokes que en la Stokes) y la prevalencia de las dispersiones Stokes frente a las anti-Stokes.

Para la investigación del grafeno esta técnica da información de otras propiedades como lo son defectos^[60, 61, 62, 63, 64], tensiones^[65, 66, 67] o concentración de portadores de carga^[68].

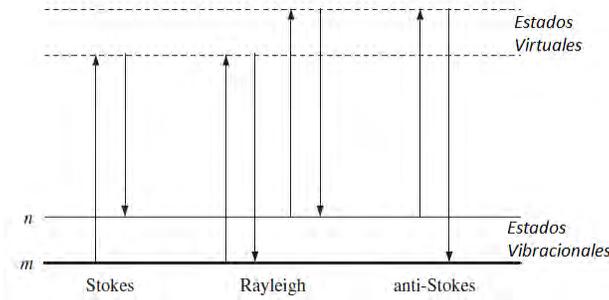


Figura 2.3: Diagrama del proceso de dispersión Raman y Rayleigh. La energía vibracional del estado base m se muestra en la parte inferior con los estados de energía mas altos hacia arriba^[69].

2.3.2. Espectroscopía Raman en el grafeno

En el grafeno, el desplazamiento de energías que ocurre en una dispersión de Stokes es causada por la excitación del láser (2.41 eV y 532 nm) que crea dos bandas principales en el espectro Raman: G (1580 cm^{-1}) y la 2D (2690 cm^{-1}) (una tercera banda la D puede aparecer en el grafeno con defectos en su estructura cristalina). Estas diferencias proporcionan información muy importante cuando se analizan cuidadosamente. Por lo que el espectro Raman tiene la habilidad de diferenciar entre una sola capa de grafeno o una apilación masiva de ellas como sucede en el grafito (Fig. 2.2). Sin embargo la utilidad de esta técnica radica en la capacidad de determinar el grosor de la o las capas de grafeno (hasta cuatro), con una resolución muy buena.

Debido a las fuerzas de interacción entre las capas apiladas de grafeno, conforme este numero de capas aumenta el espectro cambia, ocurriendo una alteración de la banda 2D que se puede combinar para dar lugar a una mas gruesa, mas corta o mas larga^[62]. La banda G también experimenta un desplazamiento pequeño a medida que el numero de capas aumenta^[70]. Información detallada acerca de las bandas se muestra a continuación.

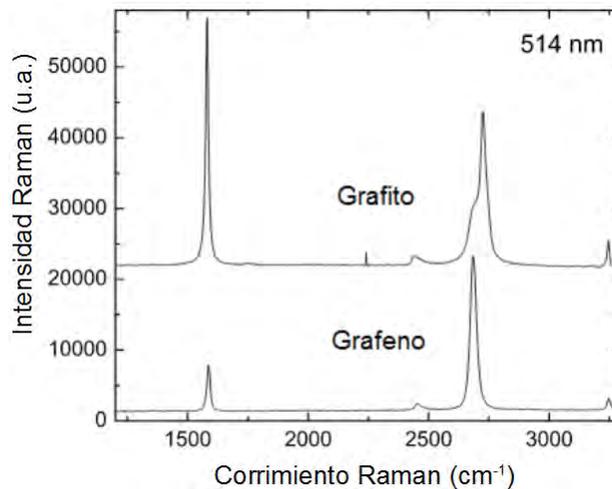


Figura 2.4: Comparación del espectro Raman con un laser de 514 nm para grafito y grafeno^[62].

2.3.2.1. Banda G

La banda G, o Banda del grafito aparece en la posición de 1587 cm^{-1} y corresponde al modo vibracional E_{2g} de un cristal con simetría D_{6h}^4 ^[71], es decir, a la vibración dentro de las capas aromáticas en la estructura del grafito. La magnitud de esta banda corresponde a la vibración de estiramiento de enlaces hibridizados de carbono tipo sp^2 ^[72]. La presencia de esta banda es característica de materiales gráfiticos que han alcanzado un grado de cristalinidad, es decir, ésta es la banda que caracteriza al grafito como mineral. Cuando se cambia la morfología del grafito, la banda se hace más aguda y aumenta su intensidad o lo opuesto cuando el material se desordena^[73]. La posición de la banda G es muy sensible al numero de capas presentes en la muestra y es un método para determinar el espesor

de capa. A medida que el espesor de la capa aumenta la posición de la banda cambia hacia una de menor energía, representando un ligero ablandamiento en los enlaces con cada capa de grafeno que se agrega. Empíricamente la posición de la banda se puede relacionar con el número de capas atómicas presentes, con la siguiente relación^[74]:

$$\omega_G = 1581.6 + 11 / (1 + n^{1.6}) \quad (2.4)$$

donde ω_G es la posición de la banda en número de ondas y n es el número de capas presentes en la muestra.

Además la posición de esta banda se puede ver afectada por la temperatura, dopamiento e incluso pequeñas tensiones presentes en la muestra. Por lo que al determinar el número de capas con esta banda se debe tener cuidado en el manejo del grafeno.

2.3.2.2. Banda de defecto D

Esta banda es conocida como la banda de desorden o la banda de defectos. Esta banda es típicamente muy débil en el grafito, lo mismo para grafeno de alta calidad. Si la banda D es grande significa que hay muchos defectos en el material. La intensidad de la banda D es directamente proporcional al nivel de defectos en la muestra. Por otro lado la banda D también se caracteriza por ser una banda resonante que permite observar los nodos más débiles de la banda, y estos cambian dependiendo de la excitación del láser. Por lo que la posición y la forma de la banda puede cambiar significativamente dependiendo de la frecuencia del láser que se use.

2.3.2.3. La banda 2D

La banda 2D es la banda de segundo orden de la banda D. Es el resultado de dos procesos vibracionales presentes en la red, pero a diferencia de la banda D, esta no tiene que ser activada por defectos en el material, como consecuencia la banda 2D siempre es una banda visible en el grafeno incluso cuando la banda D no está presente. Esta banda también es usada para determinar el grosor de la capa de grafeno, la diferencia que tiene con la banda D es que esta no solo se basa en como cambia la posición, si no también en la forma de la banda.

Para una sola capa de grafeno la banda 2D tiene una forma simétrica con un ancho de $\sim 30 \text{cm}^{-1}$. Añadiéndole capas sucesivas al grafeno ocasiona que la banda 2D se vaya dividiendo y las bandas resultantes se superponen una con otra para generar una banda mucho más ancha y amorfa. Las diferencias entre las formas para cada capa de grafeno permiten que se puedan usar como un método muy efectivo para diferenciar entre una y muchas capas de grafeno, hasta 4 capas de grafeno^[62], usando una relación entre el número de lorentzianas ajustadas al pico 2D y el número de capas, como se muestra a continuación^[58]:

- 1 capa: 1 lorentziana
- 2 capas: 4 lorentzianas
- 3 capas: 6 lorentzianas
- 4 capas: 3 lorentzianas

Al igual que la banda D, la 2D es una banda resonante y muestra comportamientos dispersivos fuertes, así que la posición y forma de la banda puede ser significativamente diferente dependiendo de que excitación de láser se use.

Además una sola capa de grafeno se puede identificar analizando la intensidad de los picos de las bandas 2D y G. El cociente I_{2D}/I_G de las dos bandas para grafeno monocapa de alta calidad será siempre mayor a 1. Así que este método es usado para confirmar que se posee grafeno monocapa sin defectos.

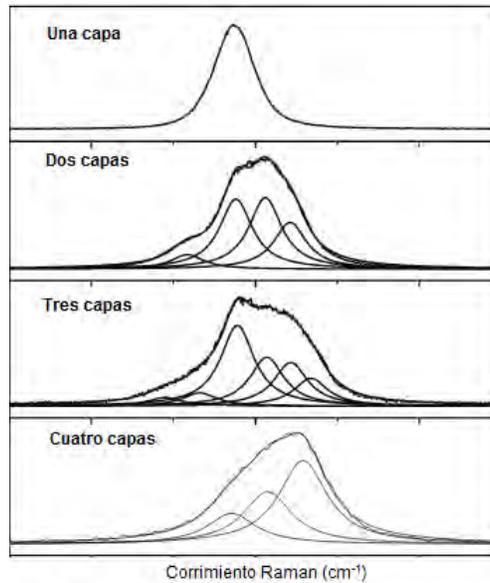


Figura 2.5: Se muestra la banda 2D con una energía del láser de 2.41 eV. Esta exhibe diferencias en su forma dependiendo del número de capas presentes^[58].

2.4. Espectrofotometría UV-Vis

Se denomina espectrofotometría a la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación, y a las mediciones a una determinada longitud de onda. Como se mencionó anteriormente la teoría ondulatoria de la luz propone la idea de que un haz de luz es un flujo de cuantos de energía llamados fotones; la luz de una cierta longitud de onda está asociada con los fotones, cada uno de los cuales posee una cantidad definida de energía.

Las espectrometrías ultravioleta y visible se han convertido en uno de los instrumentos analíticos más importantes para la ciencia contemporánea. En muchas aplicaciones otras técnicas se han usado pero ninguna es tan simple, versátil, rápida, precisa y de bajo costo como las espectrometrías ópticas de la región del ultravioleta y el visible.

2.4.1. Fundamento teórico

Si 100 fotones de luz atraviesan una superficie y solo 50 pasan a través de ella la transmitancia es de 0.5 o 50%. Si ahora se hacen pasar 50 fotones sobre la misma superficie entonces solo 25 la atravesarán, a este fenómeno se le conoce como transmitancia y la expresión matemática formulada por Lambert^[51], establece que:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-kb} \quad (2.5)$$

donde I_0 es la intensidad incidente, I es la intensidad transmitida, k el coeficiente de extinción y b es la longitud de camino óptico.

La ley de Beer, es idéntica a la de Lambert, excepto que ésta se presenta en términos de la concentración. La cantidad de luz que se absorbe es proporcional al número de moléculas a través de las cuales pasa la luz.

Un haz de luz con una intensidad constante I se refleja o pasa a través de una muestra, dependiendo de las características ópticas de esta. La luz absorbida por la muestra obedece la ley combinada de Lambert-Beer:

$$A = \text{Log}_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (2.6)$$

donde I_0 es la intensidad de un haz de luz referencia. De tal manera se obtiene la fracción de intensidad de luz absorbida por la muestra.

Esta técnica se basa en la absorción de la luz, pero cuando un haz de luz golpea cualquier objeto este puede ser además, transmitido, dispersado o puede contribuir en la fluorescencia. Cuando es dispersado se puede considerar

que primero el objeto absorbe la radiación y luego casi instantáneamente se reemite uniformemente en todas las direcciones. Con la fluorescencia un fotón primero es absorbido y excita a las moléculas a un estado mayor de energía, pero las moléculas regresan a un estado intermedio de energía, reemitiendo el fotón. Debido a que parte de la energía del fotón incidente es absorbida por la molécula, el fotón emitido tiene menos energía y por lo tanto una longitud de onda mayor que el fotón absorbido. Así como la dispersión, la fluorescencia es emitida uniformemente en todas las direcciones. Aunque con esta técnica solamente se considera la parte absorbida por la muestra. Es importante considerar las diferencias entre esta técnica y la discutida anteriormente: la espectrometría Raman, en esta última las interacciones que se estudian son las vibracionales mientras que en la espectrofotometría UV-Vis las interacciones a considerar son electrónicas.

2.4.2. UV-Vis en el grafeno

Al igual que en la espectroscopia Raman esta técnica de caracterización tiene una ventaja mayor, que es la de identificar el número de capas, debido a que cada capa de grafeno solo absorbe el 2.3% de la luz visible (380nm-780nm) incidente. Usando la curva de transmitancia óptica contra longitud de onda se puede obtener un estimado de la cantidad de luz visible absorbida por el grafeno (Fig. 2.6), el rango más confiable para la determinación de la transmitancia va de los 500 a los 700 nm aproximadamente. La disminución de la curva de transmitancia a longitudes de onda menores a 500 nm generalmente muestra los defectos en la muestra, como la contaminación por hidrocarburos^[7].

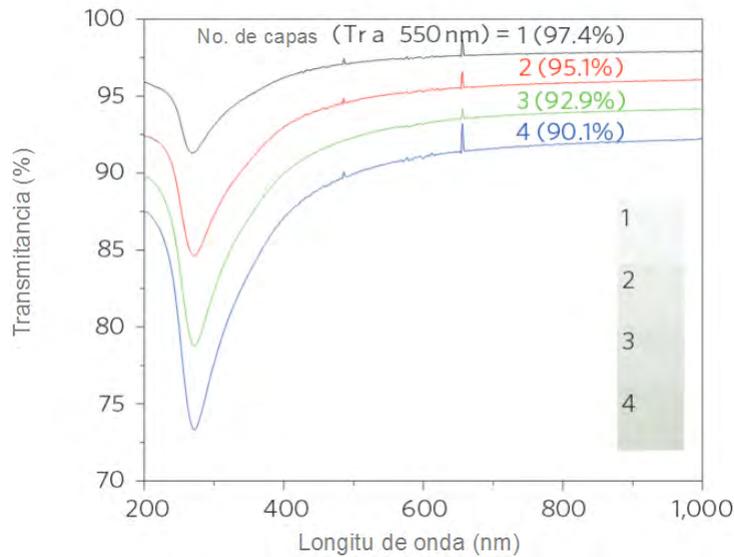


Figura 2.6: Espectro UV-Vis para algunas capas de grafeno (hasta 4 capas)^[75].

Parte II

Sección Experimental

Capítulo 3

Síntesis y caracterización de juntas de MG y C₆₀

3.1. Síntesis de MG por CVD

3.1.1. Depósito térmico de vapores (CVD)

El sistema empleado para obtener el multigrafeno (MG) utiliza dos gases precursores, el primero es hidrógeno (H₂) de alta pureza y el segundo es una mezcla de argón (Ar) y metano (CH₄), con una concentración de 99:1. Se considera el uso de esta mezcla debido a que en sistemas CVD de bajas presiones se necesitan pequeñas cantidades del hidrocarburo, en este caso el sistema CVD opera bajo condiciones de presión cercanas a las del ambiente y la dilución del metano al 1 % facilita la síntesis y evita el sobredepósito de carbono.

En el proceso de síntesis de MG utilizando esta técnica es imprescindible el uso del gas H₂ ya que se ha comprobado experimentalmente que al crear una atmósfera con este gas a altas temperaturas (~1000°C), se logra eliminar el óxido de la superficie de los sustratos de cobre y también algunos residuos de carbono que pueda llegar a tener; a esta etapa que es anterior a la de crecimiento se le conoce como recocido.

Este sistema consta de dos flujómetros que son los que dosifican el flujo de ambos gases, los cuales están conectados a un reactor donde se coloca el sustrato de cobre, mismo que se introduce en el horno (ver Fig. 3.1).

El proceso de síntesis para obtener el MG sobre los sustratos de cobre se enlista a continuación:

1. Purga del tubo de cuarzo durante 5 minutos con flujo de 100.5 sccm (*standard cubic centimeter per minute*) de H₂.
2. Se lleva la temperatura del horno hasta los 1000°C en un intervalo de tiempo de 20 minutos, con el flujo de H₂.
3. La temperatura se mantiene a 1000°C durante 60 minutos, aun con flujo de H₂.
4. Se cierra gradualmente el flujo de H₂ mientras se abre el flujo de CH₄ a 31.70 sccm. Todo este proceso aún a 1000°C.
5. Durante 20 minutos se mantiene el flujo de CH₄, de nuevo a 1000°C en el horno.
6. De nuevo se abre el flujo de H₂ a 100.5 sccm, mientras gradualmente se cierra el flujo de CH₄.
7. Se continua con el mismo flujo de H₂ hasta que el tubo de cuarzo se enfría a una temperatura a la cual se pueda manipular para su posterior extracción. (no es necesario esperar a que el horno alcance una temperatura ambiente, por lo que el proceso de enfriado es mucho mas eficiente que en otros hornos)

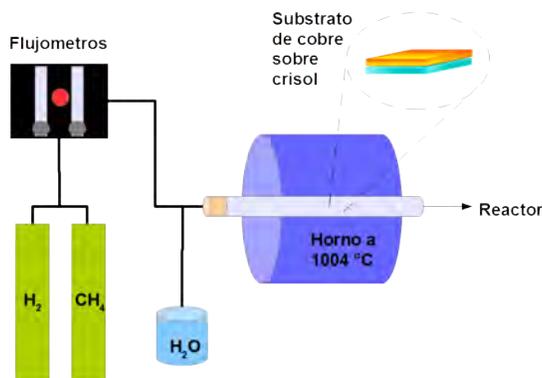


Figura 3.1: Diagrama esquemático del dispositivo experimental. El reactor es un tubo de cuarzo donde se coloca el sustrato de cobre, dicho reactor se sella con un tapón de silicón que da paso a la entrada y salida de gas para éste.

3.1.2. Transporte de MG a sustratos de vidrio

Una vez que el MG se depositó sobre los sustratos de cobre se procede a disolver el sustrato, para esto se utiliza una solución de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en agua des-ionizada con una relación de 100 mg: 20ml, los sustratos con MG quedan suspendidos sobre la solución. Una vez disuelto el cobre y con el MG suspendido sobre la solución se transfiere hacia un recipiente con agua des-ionizada. Esto se hace principalmente para limpiar el exceso de nitrato férrico sobre la solución, después de unos segundos se transfiere hacia otro recipiente con una solución de agua des-ionizada y ácido nítrico (HNO_3) con una concentración de 2:1 durante 5 minutos, posteriormente el MG se transfiere a otro recipiente el cual contiene agua des-ionizada por unos segundos y finalmente se transfiere a un sustrato de vidrio limpio¹.

El proceso de limpieza previamente descrito tiene como objetivo principal evitar que las muestras de MG queden con residuos de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ya que las propiedades físicas que se busca medir de estas muestras son principalmente eléctricas y dichas propiedades podrían verse alteradas de manera significativa. Sin embargo, el solo hecho de que el MG se sintetice usando técnicas térmicas como lo es CVD supone que generalmente tendrá un exceso de portadores de carga positivos, es decir estará dopado positivamente^[76]. Además, se ha demostrado también que la transmitancia óptica del grafeno se ve afectada por los residuos de HNO_3 ^[5].

El proceso de transferencia es delicado debido a que las fuerzas aplicadas sobre el MG y la tensión superficial del agua pueden ocasionar que éste se rompa o se fisure.

3.2. Proceso de evaporación para películas delgadas de C₆₀ y Ag

Se depositaron películas delgadas de C₆₀ de 200 y 400 Å de espesor sobre las muestras de MG previamente transferidas a los sustratos de vidrio, de tal forma que la película delgada de C₆₀ cubre a la de MG, es decir un sistema C₆₀/MG. Para obtener las juntas que se utilizan para medir a este sistema aun se le debe añadir una capa mas de MG que cubra a la película de C₆₀, de tal forma que al finalizar el proceso se tenga una capa intermedia de C₆₀ y dos exteriores de MG (MG/C₆₀/MG).

Un proceso similar se llevó a cabo para la evaporación de las películas de Ag, en este caso dicha película se deposita sobre un sustrato de vidrio, posteriormente se deposita una de C₆₀ y finalmente se depositaba una última de Ag, al final, la junta que se obtiene contiene una película intermedia de C₆₀ y dos externas de Ag (Ag/C₆₀/Ag).

Evaporación de C₆₀ y Ag

Para el depósito del C₆₀ se utilizó una evaporadora la cual consta de una campana de vacío y un sistema de bombeo que consta de una bomba mecánica, la cual realiza un pre vacío en la campana que alcanza una presión del

¹El sustrato de vidrio se lava con jabón y etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) y se seca con aire comprimido.

orden de 10^{-2} Torr y una bomba difusora la cual se encarga de llegar al alto vacío con una presión que puede llegar a los 10^{-6} Torr. Para comprobar las presiones dentro de la campana, el sistema cuenta también con un medidor de vacío marca Pirani y un medidor de cátodo frío (953 Gauge Controller HPS Division). En la campana se encuentran dos electrodos, a los cuales se les puede manipular el voltaje y la corriente lo que tiene como ventaja el poder evaporar diferentes materiales, a estos electrodos los une una resistencia, la cual puede variar en geometría y forma para que sea capaz de soportar las canastillas de cuarzo en las cuales se deposita la materia prima. Al alcanzar la temperatura adecuada dependiendo del material (Para el C₆₀ y Ag $\sim 1000^{\circ}\text{C}$), las partículas de éste comienzan a dispersarse en todas las direcciones, las que ascienden logran depositarse en el sustrato que se tiene dispuesto por encima de la canastilla. Para saber el grosor de la película que se está depositando en el sustrato se usa un oscilador de cuarzo (sensor de espesor) TM-100 MAXTEK, INC., el cual se coloca justo a un lado del sustrato para una lectura más confiable.

Se utiliza polvo de C₆₀ (marca MER Corporation, $>99.5\%$) como materia prima para el depósito de las películas de C₆₀. Éste polvo se colocó dentro de una canastilla de cuarzo, la cual se sostenía sobre la resistencia de tungsteno (W), como puente entre los electrodos.

Para el depósito de las películas de Ag se utilizan gránulos de 3 a 4 mm de diámetro (marca ESPI, pureza de 3N), dichos gránulos se colocan dentro de una resistencia, la cual de la misma forma que la de tungsteno sirve como puente para los dos electrodos.

Una vez que se alcanzaba un vacío de aproximadamente 3×10^{-6} Torr dentro de la campana se aumenta el voltaje entre los electrodos (60 V para C₆₀ y 70 V para Ag, ambas con 3 A) lo que ocasiona que la resistencia se caliente al rojo vivo y la materia se evapore, una vez que se llegaba al espesor deseado se colocaba una barrera metálica entre el sustrato y la canastilla para evitar el sobredepósito en la muestra.

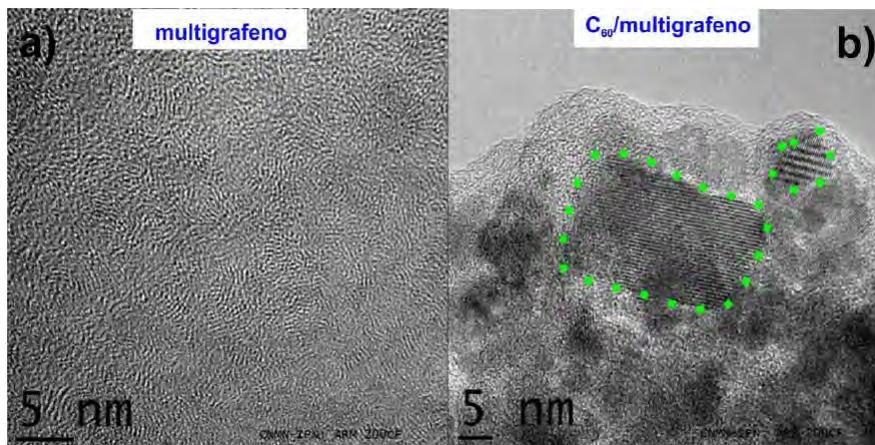


Figura 3.2: a) Imágen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (*High Resolution Transmission Electronic Microscopy*, HRTEM por sus siglas en inglés) de multicapas de grafeno. b) Imágen HRTEM del sistema C₆₀ y MG, se observan los planos atómicos con líneas punteadas. Muestras sintetizadas por C. Bautista^[77].

3.3. Sistemas eléctricos

Los sistemas tricapa que se obtuvieron después de realizar el proceso de síntesis y evaporación son llamados juntas, donde se incluyen las juntas de MG/C₆₀/MG, Ag/C₆₀/Ag, MG/C₆₀/Ag y MG/MG.

Las juntas se realizaron en dos configuraciones, configuración en cruz (Fig. 3.3-a) y configuración coplanar (Fig. 3.3-b).

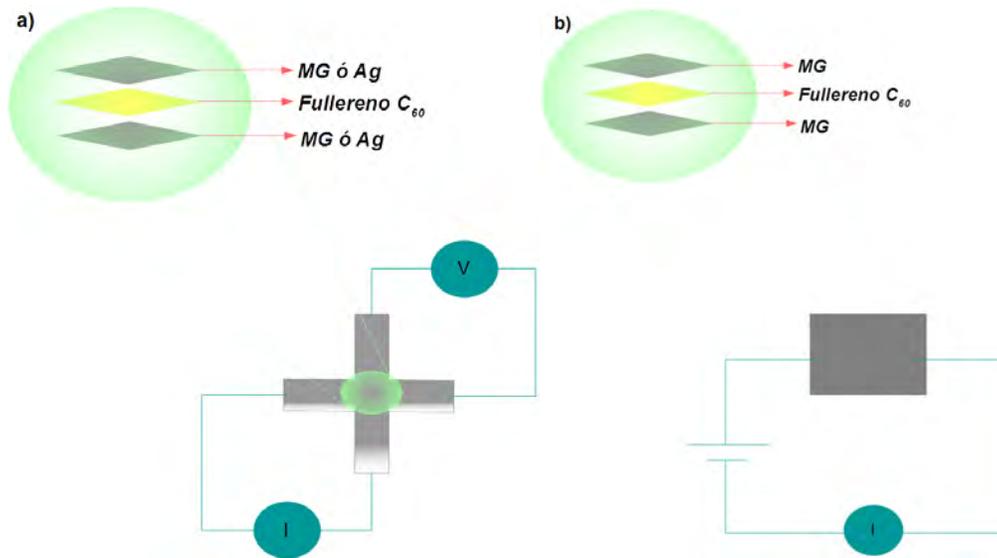


Figura 3.3: Diagrama experimental de las conexiones eléctricas. a) junta cruz: Al sistema se le aplica una corriente I y un voltaje de salida V se mide en los brazos opuestos. b) junta coplanar: Al sistema se le aplica un voltaje V sobre la capa exterior de MG y se mide la corriente que pasa a través de la junta.

A estas juntas se les dibujó electrodos ohmicos con pintura de plata (pasta condensada de plata marca SEM) que sirven de conectores entre el material y los cables de los equipos eléctricos, posteriormente se colocaron dentro de una cámara de vacío, que cuenta con una ventana transparente para la iluminación de la muestra, también con una resistencia la cual calienta la muestra y un termopar para medir la temperatura aproximada a la que se encuentra la junta (~ 300 a 400 K). El vacío fue generado por una bomba turbo molecular (marca Alcatel drytel, modelo: Cfv100D).

3.3.1. Mediciones eléctricas

Para las juntas cruz, se hizo pasar una corriente I a través de dos brazos perpendiculares y se midió la caída de potencial en los brazos opuestos (Fig. 3.3-a), para medir conductancia contra temperatura y contra intensidad de iluminación se aplicó una corriente constante mientras la muestra se calentaba o se iluminaba² y se registró su caída de potencial usando un multímetro digital marca Keithley 2110, el cual se programó usando el software LabView.

Para el caso de las juntas coplanares, un voltaje V era inyectado en el circuito y se midió la corriente que se establecía a través de la junta (Fig 3.3-b), esta vez para medir conductancia contra temperatura y contra intensidad de iluminación se aplicó un voltaje constante mientras la muestra se calentaba o se iluminaba y se midió la corriente usando un electrómetro marca Keithley 6514, también programado usando LabView.

3.3.2. Medición de la conductancia

Para elegir los valores de la corriente y voltaje aplicados a los sistemas y posteriormente para medir la conductancia, se usó la curva I - V de las juntas como referencia, usando la ley de ohm $V = RI$ y sabiendo que la conductancia es el inverso de la resistencia $G = 1/R$, se puede saber el valor de la conductancia en términos del voltaje y la corriente que pasaban a través de la junta con la siguiente ecuación:

$$G = \frac{I}{V} \quad (3.1)$$

²Con un diodo Láser marca LASEVER INC. LSR650NL-600

3.4. Caracterización

3.4.1. Espectroscopía Raman

Para la realización de los espectros Raman se empleó un equipo *Raman-Luminiscent Microscope Rammics M532* con un diodo láser de longitud de onda de 532 nm y 20-30 mW de potencia, las muestras a analizar se depositaron en sustratos de óxido de Silicio (SiO₂/Si) y la espectroscopía empleada fue de reflexión.

Las muestras A y B de MG fueron tomadas de manera aleatoria de un conjunto de 10 muestras sintetizadas independientemente.

Las bandas G y D características del grafeno se observan en la Fig 3.4, las intensidades de éstas bandas son altas comparándolas con un espectro Raman de grafeno monocapa, debido a que a medida que aumenta el número de capas de grafeno éstas bandas aumentan su intensidad^[75]. La banda D que se observa en ambas muestras se debe a los defectos del MG.

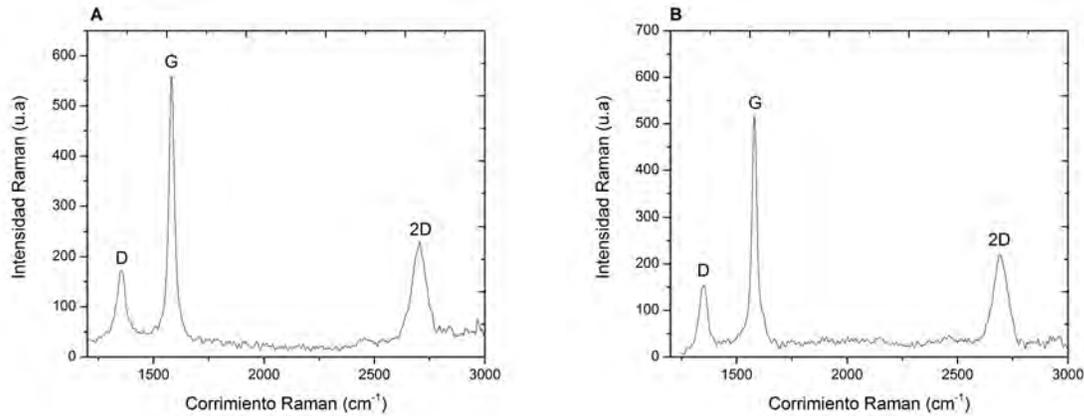


Figura 3.4: Espectro Raman de las muestras A y B de MG en la región de 1200 cm⁻¹ a 3000 cm⁻¹.

En la Figura 3.5 se observa la banda G en las muestras que contienen grafeno: MG y MG/C₆₀/MG, se observa también una disminución de la intensidad del pico 2D en la tricapa debido a la inclusión del C₆₀. El espectro Raman del C₆₀ muestra la banda característica para este material entre las bandas D y G del grafeno^[78].

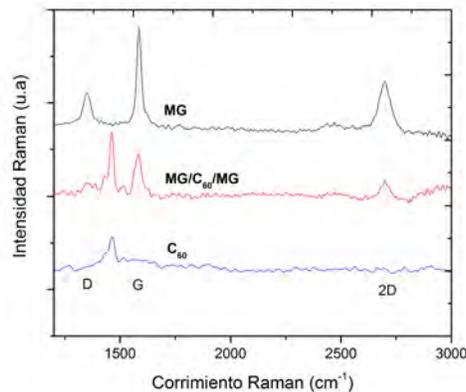


Figura 3.5: Comparación de los espectros Raman de MG, C₆₀ (400 Å), MG/C₆₀/MG.

3.4.2. Espectrofotometría UV-Vis

Para la realización de los espectros UV-Vis se empleó un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu U-2600, las muestras se colocaron en un sustrato de cuarzo.

En la Fig. 3.6 la transmitancia disminuye para longitudes de onda bajas (500nm) y también se observan dos picos en 540 y 380 nm aproximadamente, ésto se debe a que existe una contaminación de hidrocarburos o dopamiento en las muestras de MG, dopamiento que también se observa en los espectros Raman debido a la presencia del pico D, confirmando el exceso de portadores de carga positivos debido al proceso de síntesis y limpieza con HNO₃^[75].

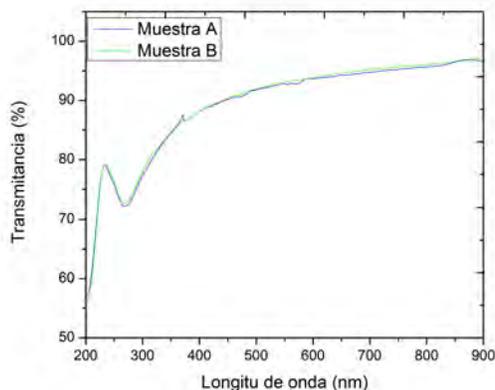


Figura 3.6: Espectro UV-Vis de las muestras A y B de MG.

3.5. Determinación del número de capas

3.5.1. Espectroscopía Raman

Usando la banda 2D y ajustándola como se menciona en la sección 2.2, se obtuvieron tres lorentzianas, como se puede observar en la Fig. 3.7, por lo que el número de capas en el MG es igual a 4.

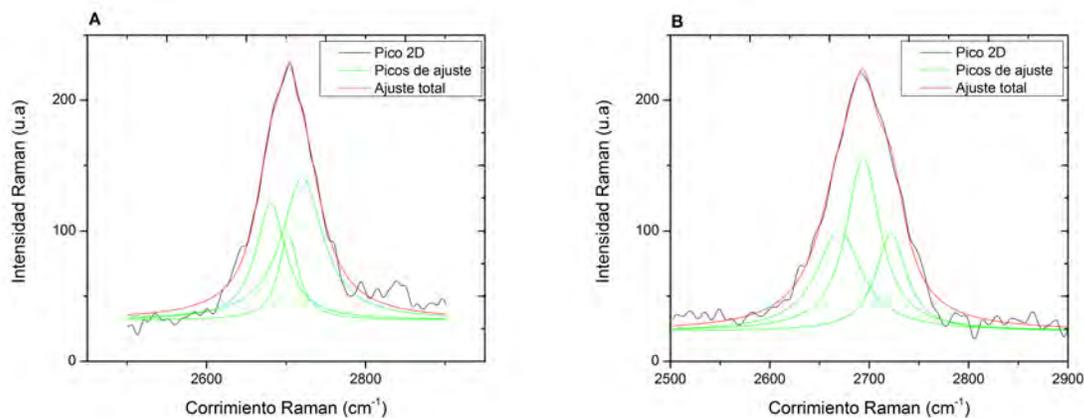


Figura 3.7: Ajuste de las bandas 2D para las muestras A y B, se observan 3 lorentzianas.

3.5.2. Espectrofotometría UV-Vis

Para determinar el número de capas se obtuvo el promedio de las curvas de transmitancia contra longitud de onda en un intervalo de 500 a 700 nm (Fig 3.5), como se menciona en la sección 2.3. Con esto se obtiene un promedio

en la transmitancia óptica de 90.47 para la muestra A y 89.07 para la muestra B, lo cual da como aproximación 4 capas de grafeno. Congruente con lo resultados usando espectrometría Raman.

Parte III

Resultados y Conclusiones

Capítulo 4

Resultados y Análisis

4.1. Conductancia en función de la temperatura

Se presentan los resultados experimentales de conductancia en función de la temperatura para las juntas en configuración cruz y coplanar de MG/C₆₀/MG con un grosor de la película de C₆₀ de 200 y 400 Å.

La conductancia aumenta con la temperatura hasta los 360 K aproximadamente, que es cuando se observa el máximo (Fig. 4.1), posteriormente la conductancia comienza a disminuir a medida que la temperatura sigue aumentando, es decir se observa una transición metal-aislante en el comportamiento eléctrico de la junta en dependencia de la temperatura. Todas las juntas fueron enfriadas durante la toma de datos para descartar ciclos de histéresis.

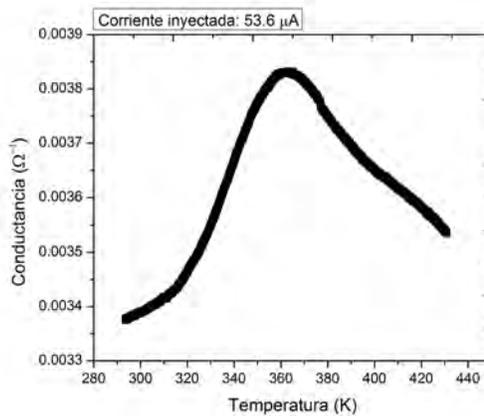


Figura 4.1: Conductancia de la junta cruz de MG/C₆₀/MG con un grosor de 200 Å para la película de C₆₀ como función de la temperatura con una corriente inyectada de 53.6 μA .

En la Figura 4.2 nuevamente se observa un máximo al rededor de los 370 K y la transición metal aislante, en esta ocasión se puede observar un mínimo al rededor de los 415 K, aún no se posee información acerca de la presencia de este pico que se observa solo en la configuración coplanar de la junta de MG/C₆₀/MG con un grosor para la película de C₆₀ de 200 Å.

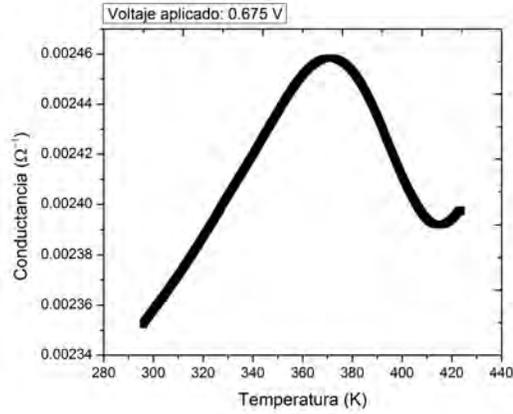


Figura 4.2: Conductancia de la junta coplanar de MG/C₆₀/MG con un grosor de 200 Å para la película de C₆₀ como función de la temperatura con un voltaje aplicado de 0.675 V.

Al aumentar el grosor de la película de C₆₀ a 400 Å para la configuración cruz, se observa de nuevo que la conductancia aumenta con la temperatura y como esta alcanza un máximo al rededor de los 370 K para posteriormente disminuir, se presenta la transición metal-aislante, como se puede observar en la Fig. 4.3, el máximo aumentó 10 K comparándolo con la junta cruz de 200 Å de espesor para la película de C₆₀ (Fig 4.1).

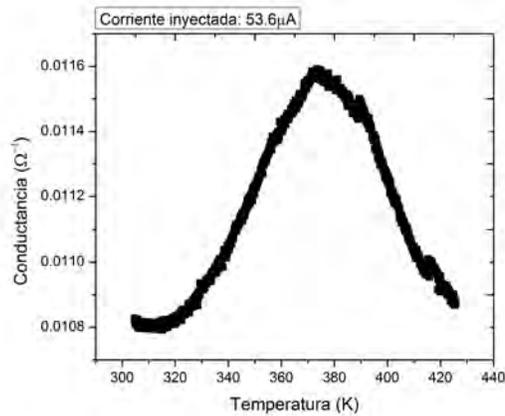


Figura 4.3: Conductancia de la junta cruz de MG/C₆₀/MG con un grosor de 400 Å para la película de C₆₀ como función de la temperatura con una corriente inyectada de 53.6 μA .

Cuando se cambia el grosor a 400 Å para la película de C₆₀ en la configuración coplanar, la transición metal-aislante se continua observando pero en éste caso el máximo está al rededor de los 390 K (Fig. 4.4), incrementó 20 K comparándolo con el máximo para la configuración coplanar con 200 Å de espesor para la película de C₆₀ (Fig. 4.2), el mínimo que se observa en la Fig. 4.2 no está presente al aumentar el grosor de la película de C₆₀.

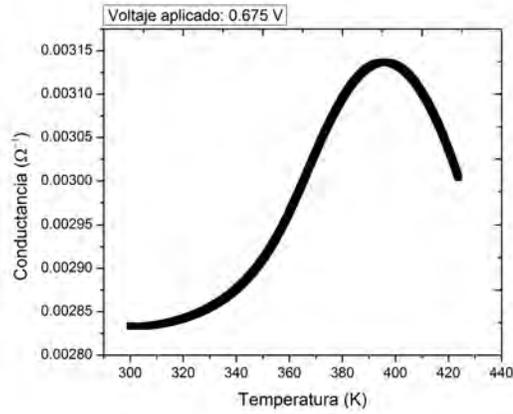


Figura 4.4: Conductancia de la junta coplanar de MG/C₆₀/MG con un grosor de 400 Å para la película de C₆₀ como función de la temperatura con un voltaje aplicado de 0.675 V.

El aumento de la conductancia como función de la temperatura obedece a un comportamiento de tipo semiconductor, lo que es de esperarse debido a que el grafeno es considerado un material semiconductor con brecha de energía igual a cero, pero debido a que para temperaturas altas (~ 370 K) se observa un máximo este comportamiento obedece a una transición metal-aislante atípica en el grafeno y en el C₆₀.

Al aumentar el grosor de la película de C₆₀ no parece haber algún cambio en el comportamiento de la curva para ambas configuraciones, aunque sí un notorio cambio en la conductividad ya que para las juntas con 400 Å (Figs. 4.3 y 4.4), la conductividad es mayor que para las de 200 Å (Figs. 4.1 y 4.2). Este cambio puede deberse a que al aumentar el grosor de la capa de C₆₀ aumenta su volumen, en consecuencia aumenta el número de portadores de carga que ésta aporta hacia el grafeno, provocando el aumento en la conductividad.

La transición metal-aislante que se observa puede deberse a las cargas eléctricas que quedan confinadas en el grafeno debido a las impurezas que hay en éste o a los iones del mismo sustrato, estas impurezas atraen portadores de carga libres que se encuentran sobre el grafeno, huecos o electrones dependiendo del signo de la impureza atrapada. Estos portadores de carga se mueven en regiones cercanas a la impureza, creando una distribución de portadores inhomogénea en el grafeno, formando charcos de carga (traducción libre de la palabra en inglés, *puddle*)^[79].

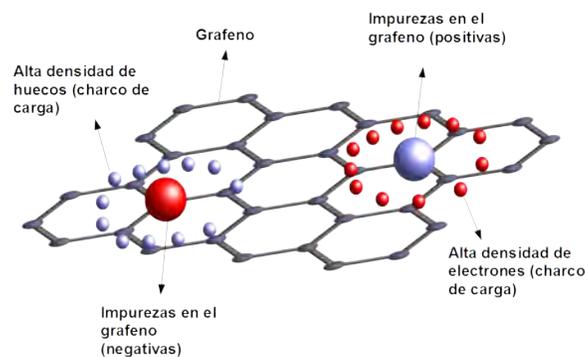


Figura 4.5: Diagrama esquemático de los charcos de carga.

Al aumentar la temperatura éstas cargas atraídas por los charcos comienzan a fluir por el MG y en consecuencia la conductancia aumenta (como en un aislante), pero mientras la temperatura sigue aumentando las vibraciones de la red del MG (fonones) comienzan a interactuar con mayor intensidad con un mayor número de portadores libres. Es decir, al aumentar la temperatura la interacción electrón-fonón cobra mayor relevancia y la conductividad

eléctrica empieza a disminuir, tal como sucede en un metal. Esta transición del tipo metal-aislante ya ha sido reportada para el caso del grafeno pero donde los portadores de carga se inyectan a través de una configuración de transistor de efecto de campo^[80, 81, 82, 83, 84]; en el presente trabajo los portadores de carga son generados en el C₆₀ y transferidos hacia el grafeno.

Se ha reportado que para altas densidades de carga (zonas con charcos de carga) en el MG, la resistividad como función de la temperatura obedece la siguiente expresión^[85]:

$$R(T) = R_f \exp(-T/T_f) + R_0 + aT + bT^5 \quad (4.1)$$

Donde $R_f \exp(-T/T_f)$ es el término que se le atribuye a las fluctuaciones en la resistencia que se observan en el grafeno y que adquieren relevancia a temperaturas altas debido a las inhomogeneidades en la distribución espacial de carga o charcos de carga^[84, 85], R_0 es el término que se le atribuye a la resistencia residual generada por los defectos en el material, aT viene de la interacción electrón-fonón y bT^5 de los fonones de alta energía. La expresión original de la referencia^[85] contiene un término exponencial en cuyo argumento se encuentra la energía de activación térmica dada por la expresión $-E_c/k_B T$, pero ésta se usa para zonas con bajas densidades de carga donde el comportamiento de la conductancia es distinto al que se observa en las juntas de MG y C₆₀, para altas densidades se agrega el término bT^5 , como se puede observar en la ecuación (4.1).

Haciendo uso de la ecuación (4.1) y de las Figs. 4.3 y 4.4 se obtuvieron las siguientes curvas de ajuste.

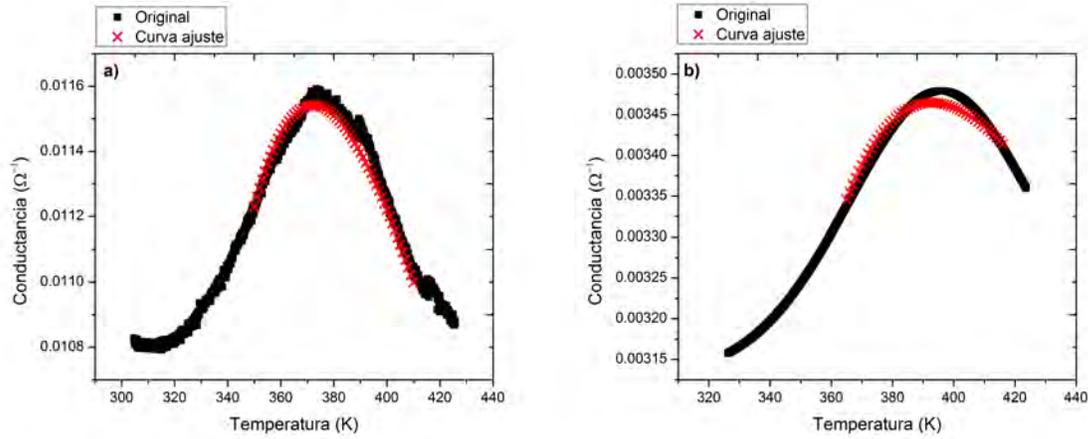


Figura 4.6: Conductividad en función de la temperatura con su curva ajuste para las juntas de MG/C₆₀/MG con un grosor de 200 Å para la película de C₆₀, el intervalo de temperatura en el cual se realizó el ajuste al rededor del máximo entre 350 y 410 K, para las configuraciones a) cruz y b) coplanar.

Si bien el ajuste no es muy bueno, como se puede observar en la Fig. 4.6, el ajuste parece predecir el máximo, pero este ajuste es mucho mejor en la junta cruz (Fig. 4.6-a), acerca de la diferencia entre ambas configuraciones se hablará más adelante en este trabajo. Por lo que la ecuación (4.1) describe de manera cualitativa el comportamiento de las juntas, por lo menos en la vecindad del máximo. Los parámetros obtenidos para el ajuste se muestran en la Tabla 4.1, donde se puede observar que la presencia de inhomogeneidades en las muestras es alta debido al valor tan grande que tiene el parámetro R_f , en adición al valor que toma T_f del orden de 34 K, que es aproximadamente el doble del reportado (16 K)^[85].

Parámetros	a) configuración cruz	b) configuración coplanar
R_f	470136.920 Ω	2258220 Ω
T_f	34.085 K	34.192 K
R_0	2.905 Ω	0.603 Ω
a	0.19 Ω/K	0.673 Ω/K
b	6.28034×10^{-13} Ω/K	2.201×10^{-14} Ω/K

Tabla 4.1: Parámetros determinados para los ajustes de la Fig. 4.6.

Diferencias entre juntas de MG yAg

Para tener una noción más clara de las interacciones que se llevan a cabo en las juntas tricapa de MG/C₆₀/MG, se realizaron experimentos usando configuraciones diferentes.

Junta de MG/MG

Para identificar mejor el efecto de la interacción de las películas de C₆₀ con el MG se realizaron experimentos en donde se excluía ésta película, y se media usando únicamente con dos capas de MG. La curva de conductancia contra temperatura en configuración cruz para la junta MG/MG, muestra un incremento de la conductancia con la temperatura como se puede observar en la Fig. 4.7.

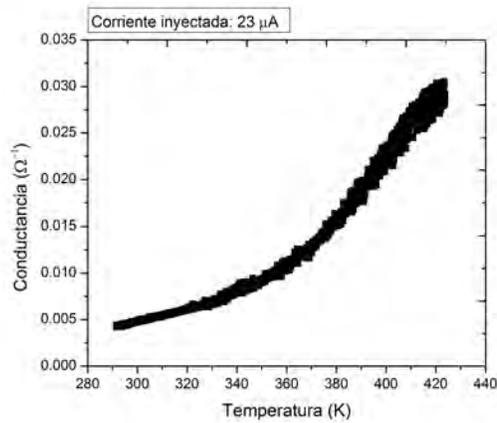


Figura 4.7: Conductancia de la junta cruz de MG/MG como función de la temperatura con una corriente inyectada de $23\mu A$.

Para el caso de la configuración coplanar la conductancia también aumenta con la temperatura, pero en este caso la magnitud de la conductancia aumenta en comparación a la de la curva en configuración cruz (Fig. 4.7), como se puede observar en la curva de la Figura 4.8.

Éstas curvas muestran un comportamiento reportado anteriormente para el MG^[86], un comportamiento de tipo semiconductor.

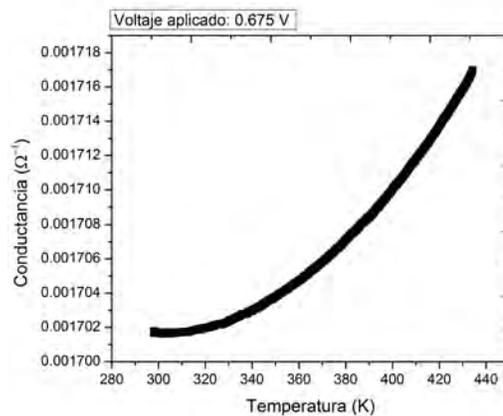


Figura 4.8: Conductancia de la junta coplanar de MG/MG como función de la temperatura con un voltaje aplicado de 0.675 V.

Junta de MG/C₆₀/Ag

Para comprobar si la transición metal-aislante proviene de la interacción entre el MG y el C₆₀ se substituyó una capa de MG de la junta (la externa) por una película de Ag con un grosor de 500 Å.

Se observa que, como ocurría en las juntas con MG y C₆₀, la conductancia aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo al rededor de los 400 K, donde la conductancia disminuye de nuevo, en esta ocasión se observa una histéresis entre la medida de aumento de temperatura y la de enfriamiento (Fig. 4.9), comportamiento que se debe a la inclusión de Ag. El máximo aumentó 30 K comparándolo con la junta de MG/C₆₀/MG con el mismo grosor que se observa en la Fig. 4.3.

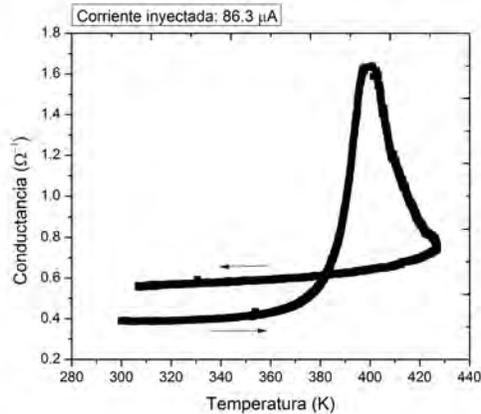


Figura 4.9: Conductancia de la junta cruz de MG/C₆₀/Ag con un grosor de 400 Å para la película de C₆₀ como función de la temperatura con una corriente inyectada de 86.3 μA .

Junta de Ag/C₆₀/Ag

Siguiendo el proceso anterior en esta ocasión se substituyeron ambas capas de MG de la junta por películas de Ag con un grosor de 500 Å.

La conductancia disminuye con el aumento de temperatura como se puede observar en la Fig. 4.10, además en éste sistema desaparece el efecto que se observaba en las juntas que contienen MG, quiere decir que la transición metal-aislante que se observa en las juntas anteriores (Figs. 4.1-4.4 y 4.9) depende del grafeno que éstas contienen, al eliminarlo el máximo desaparece y el comportamiento de la conductancia en dependencia de la temperatura cambia a la característica para los metales al exponerse al aumento de temperatura.

La histéresis que se observa en las Figs. 4.9 y 4.10 puede deberse a una posible difusión de los átomos de Ag que alcanzan la energía de activación necesaria cuando se aumenta la temperatura de la junta. Éste fenómeno es mucho menos probable que ocurra en los átomos de carbono del MG debido a la fuerza del enlace covalente.

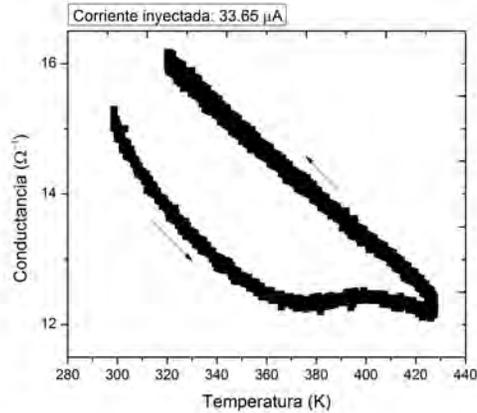


Figura 4.10: Conductancia de la junta cruz de Ag/C₆₀/Ag con un grosor de 400 Å como función de la temperatura con una corriente inyectada de 33.65 μA .

4.2. Conductancia en función de la intensidad de iluminación

Se presentan los resultados experimentales para las juntas en configuración cruz y coplanar de MG/C₆₀/MG con un grosor de la película de C₆₀ de 200 y 400 Å.

En las Figs. 4.11 y 4.12 se observa un mínimo, es decir la fotoconductividad de la junta es negativa para intensidades bajas y es positiva para intensidades altas de iluminación, como se puede observar en las figuras insertadas en ambas gráficas. Esto puede deberse a que el MG sintetizado por CVD se puede considerar un semiconductor de tipo P, además de que el C₆₀ es un material altamente electronegativo, cuando entran en contacto, los electrones del C₆₀ fluyen hacia el MG esto ocasiona que el nivel de energía de Fermi suba de la banda de valencia hasta el punto de Dirac (punto donde se unen la banda de conducción y la banda de valencia del grafeno), cuando se alcanza el mínimo de conductancia el nivel de Fermi está justo en el punto de Dirac y a medida que la conductancia sigue aumentando en función del aumento de la intensidad de iluminación, el nivel de Fermi sube a la banda de conducción debido al aumento de portadores de carga en el MG^[20].

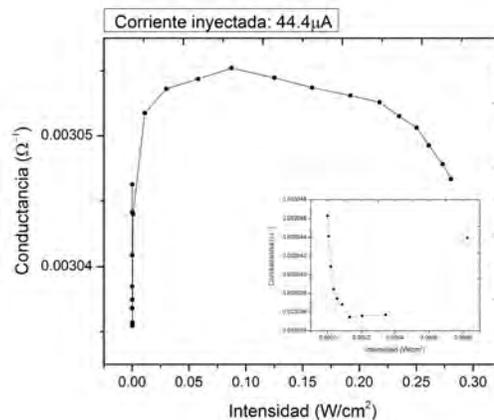


Figura 4.11: Conductancia de la junta cruz de MG/C₆₀/MG con un grosor de 200 Å para la película de C₆₀ como función de la intensidad de iluminación con una corriente inyectada de 44.4 μA . En la figura insertada se muestra un acercamiento de la intensidad de iluminación de 0 a 0.05 W/cm² donde se encuentra el mínimo.

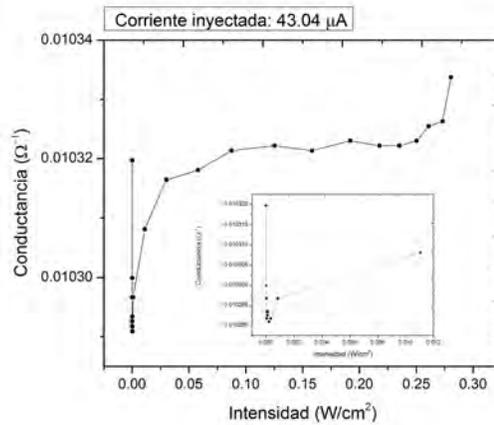


Figura 4.12: Conductancia de la junta cruz de MG/C₆₀/MG con un grosor de 400 Å para la película de C₆₀ como función de la intensidad de iluminación con una corriente inyectada de 43.04 μA . En la figura insertada se muestra un acercamiento de la intensidad de iluminación de 0 a 0.05 W/cm^2 donde se encuentra el mínimo.

Como se puede observar en las Figs. 4.13 y 4.14, la conductancia decrece súbitamente para intensidades de iluminación bajas y decrece monótonamente para intensidades altas es decir, la fotoconductividad se mantiene negativa, en consecuencia el mínimo que se observa en las juntas cruz de MG/C₆₀/MG para grosores de 200 y 400 Å para las películas de C₆₀ (Figs. 4.11 y 4.12) desaparece en éstas configuraciones. Como se ha comprobado anteriormente en la literatura científica, el mínimo que se observa viene de la interacción de la interface C₆₀-MG, entonces la ausencia del mínimo viene de la adición de una segunda interfaz de C₆₀-MG conectada paralelamente a la primera y que probablemente interfiera con los electrones que se generan en el C₆₀, evitando que la conductancia aumente para formar el mínimo a altas intensidades de iluminación.

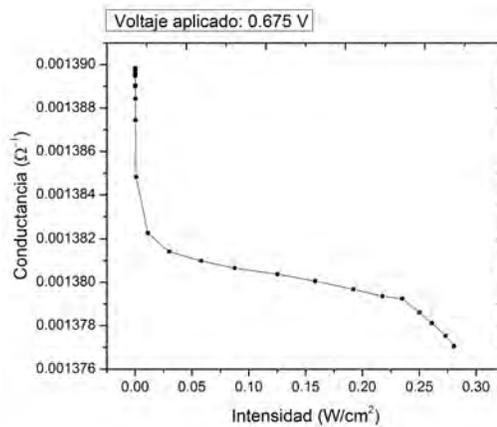


Figura 4.13: Conductancia de la junta coplanar de MG/C₆₀/MG con un grosor de 200 Å como función de la intensidad de iluminación con un voltaje aplicado de 0.675 V.

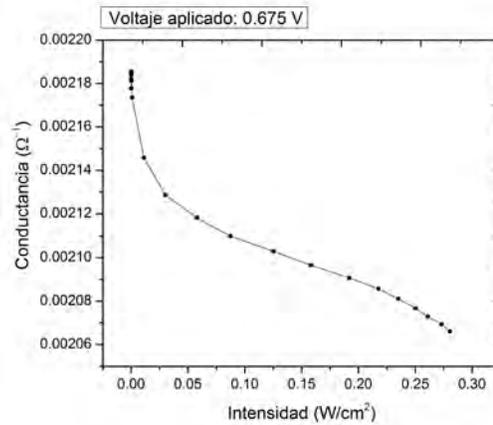


Figura 4.14: Conductancia de la junta coplanar de MG/ C_{60} /MG con un grosor de 400 Å como función de la intensidad de iluminación con un voltaje aplicado de 0.675 V.

Diferencias entre juntas de MG y Ag

Junta de MG/MG

En las Figs. 4.15 y 4.16 se puede notar que existe un efecto fotoconductor entre ambas capas de MG, este efecto es inusual debido a que el MG por si solo no es un material fotosensible. Como parte de los experimentos de control se realizaron mediciones para una sola capa de MG y en este caso no existe efecto fotoconductor; por lo que es característico de la bicapa, donde seguramente la interfaz debe estar jugando un papel importante, tal vez favoreciendo la existencia de charcos de carga.

Este efecto puede deberse a que al iluminar con el láser algunos fotones colisionan con cargas eléctricas que están concentradas en zonas de alta densidad de portadores de carga, es decir los charcos de carga, mencionados anteriormente, estos electrones entran en estado excitado por la energía extra de la colisión y fluyen a través del grafeno, así la conductancia aumenta con el incremento de la intensidad de iluminación, este efecto que no se observa en una sola capa de grafeno podría deberse a que la cantidad de electrones excitados no es lo suficientemente alta en comparación a la bicapa de MG.

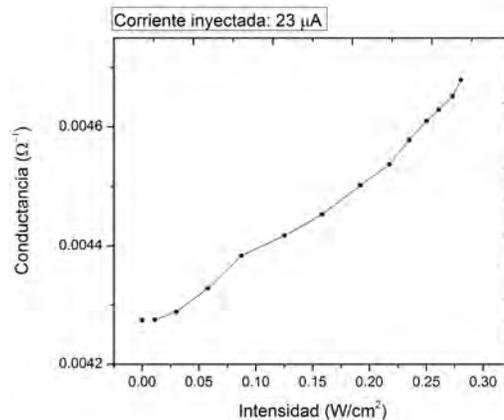


Figura 4.15: Conductancia de la junta cruz de MG/MG como función de la intensidad de iluminación con una corriente inyectada de 23 μA .

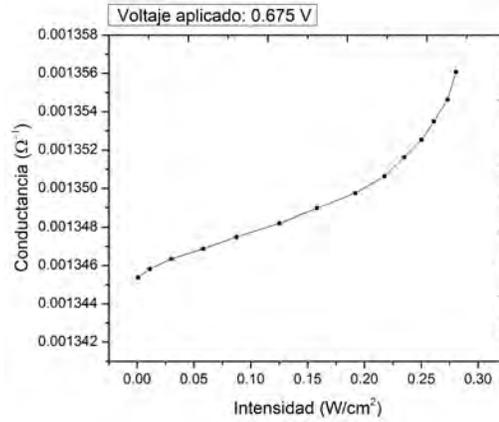


Figura 4.16: Conductancia de la junta coplanar de MG/MG como función de la intensidad de iluminación con un voltaje aplicado de 0.675 V.

Junta de MG/C₆₀/Ag

El mínimo que se veía en las juntas cruz de MG/C₆₀/MG desaparece, esta vez la conductancia aumenta con el incremento de intensidad de iluminación (Fig. 4.17), por lo que este mínimo surge de la interfaz C₆₀-MG en la configuración cruz y posiblemente también en la coplanar siguiendo la hipótesis descrita en la sección 4.2 para las Figs. 4.13 y 4.14.

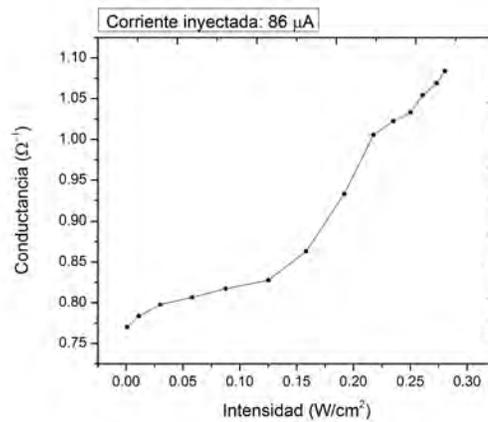


Figura 4.17: Conductancia del sistema MG/C₆₀/Ag con un grosor de 400 Å como función de la intensidad de iluminación con una corriente inyectada de 86 μA.

Junta de Ag/C₆₀/Ag

De igual forma que en la junta de MG/C₆₀/Ag el mínimo desaparece, en la Fig. 4.18 se puede observar como la conductancia disminuye con el incremento de intensidad de iluminación. Este comportamiento reitera la aseveración de que el mínimo surge de la interacción entre el MG y el C₆₀.

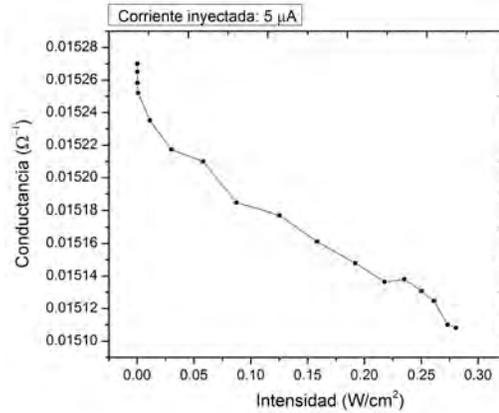


Figura 4.18: Conductancia del sistema $Ag/C_{60}/Ag$ con un grosor de 400 \AA como función de la intensidad de iluminación con una corriente inyectada de $5 \mu A$.

4.3. Conductancia en oscuridad y bajo iluminación

El aumento de la conductancia como función de la intensidad de iluminación sigue presente en las juntas iluminadas con láser (0.23 W/cm^2), aunque con un incremento en la conductividad comparándolo con las curvas en oscuridad (Figs. 4.19 y 4.20), esto se debe a que la magnitud de iluminación está por encima de la región donde se observa el mínimo, es decir en la región donde la fotoconductividad es positiva.

En este caso se puede observar como desaparece el máximo en las juntas bajo iluminación aunque también es posible que este máximo se recorriera a temperaturas superiores como se observa en los últimos puntos de la curva bajo iluminación de la Fig. 4.20.

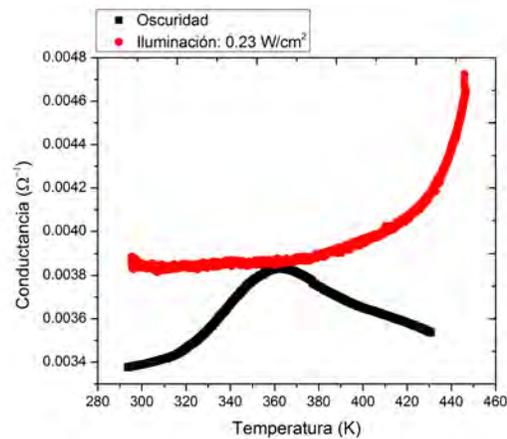


Figura 4.19: Conductancia de la junta cruz de $MG/C_{60}/MG$ con un grosor de 200 \AA para la película C_{60} como función de la temperatura en oscuridad y bajo iluminación. Con una corriente inyectada de $53.6 \mu A$.

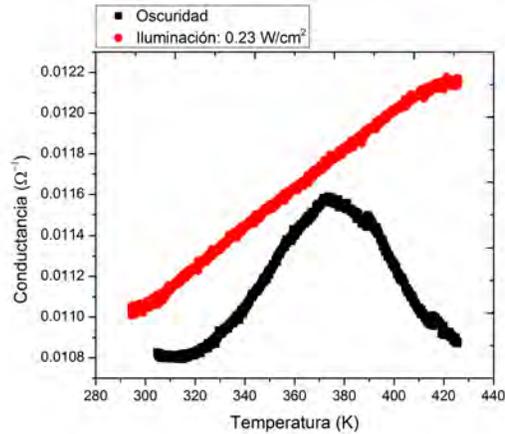


Figura 4.20: Conductancia de la junta cruz de MG/C₆₀/MG con un grosor de 400 Å para la película C₆₀ como función de la temperatura en oscuridad y bajo iluminación. Con una corriente inyectada de 53.6 μA.

4.4. Consideraciones finales

El sistema C₆₀-grafeno es interesante debido a que ha demostrado tener un comportamiento fotoconductor, esto hace importante el estudio de sus propiedades de transporte electrónico, tanto en función de la temperatura como de la intensidad de iluminación. En trabajos previos se estudió únicamente la bicapa MG/C₆₀^[20, 87], bajo esa premisa se buscó estudiar un sistema similar aunque más complejo, el MG/C₆₀/MG que es el objetivo principal de esta tesis.

Para esto se estudió en principio la configuración cruz, por las posibles ventajas de tener una información más confiable de las propiedades de las interfaces C₆₀-MG; pero debido a la gran resistencia de los brazos de las cintas de MG (del orden de KΩ) la información de la interface C₆₀-MG se veía opacada respecto a la información propiamente del MG.

Debido a esto se decidió cambiar la configuración a coplanar para buscar comportamientos reproducibles entre ambas configuraciones, donde se observó que las curvas de conductancia contra temperatura mostraban un máximo en ambas configuraciones, es decir la transición metal-aislante, por lo que se considera que este fenómeno es intrínseco del sistema, además de los artículos que hablan acerca de esta misma transición^[80, 81, 79, 82, 83, 84, 85] y del fenómeno físico que la ocasiona (charcos de carga). Pero esto no ocurre con las curvas de conductancia contra intensidad de iluminación, en éstas el mínimo que se reporta en la literatura^[20] si se observa para la configuración cruz, pero no así para la coplanar; esto no permite aseverar si el mínimo es intrínseco del material o si solo viene de la interacción entre las interfaces MG-C₆₀ en la configuración cruz. En principio el sistema en configuración cruz funciona como dos interfaces C₆₀-MG conectadas en serie, pero debido a la alta resistencia de los brazos de MG, estas actúan como dos interfaces aisladas la una de la otra, por lo que el mínimo que se observa en esta configuración puede provenir de una sola de estas interfaces.

Para el caso de la configuración coplanar las interfaces están conectadas en paralelo, como consecuencia lo que ocurre en la primera interfaz afecta también a la segunda, por ejemplo que los electrones que se generen en una interfaz se difundan a la otra, es decir que ambas interfaces generen interferencia entre sí durante el transporte electrónico y como consecuencia que el mínimo no se observe o bien que éste se encuentre en intensidades de iluminación mayores a las estudiadas en el presente trabajo, como se mencionó anteriormente. Existe una diferencia más que es importante entre ambas interfaces en esta configuración y ocurre cuando la iluminación del láser afecta principalmente a la interfaz externa de la junta, mientras que la que está más próxima al sustrato, mantiene una interacción débil de tipo Van der Waals. Se considera que el objetivo de la tesis se cumplió, el cual era estudiar los comportamientos eléctricos en la junta MG/C₆₀/MG y buscar una posible interpretación física.

4.5. Conclusiones

La fotoconductividad en la interfaz C_{60} -MG ha sido un interesante fenómeno, es la base para la realización del presente trabajo y ha llevado a observar comportamientos inesperados como la transición metal-aislante, el mínimo en la conductividad como función de la intensidad de iluminación o la fotoconductividad de la bicapa de MG. Debido a estos efectos se ha tenido que buscar diferentes formas de explicar los fenómenos de transporte electrónico que ocurren en los sistemas tricapa en comparación a los bicapa reportados en la literatura, para llegar a una fenomenología física aceptable que en primer lugar describa de manera cualitativa dichos efectos y en segundo lugar y partiendo de una investigación mucho más profunda, la proposición de un modelo físico que los describa satisfactoriamente.

Con base en los resultados, el análisis y la ayuda de algunos modelos reportados en la literatura científica, se ha podido dar una posible explicación acerca de las interacciones que ocurren en los sistemas estudiados en este trabajo, dando un panorama general de los procesos de transporte de carga que ocurren, cuyas conclusiones se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. Podemos asegurar que las películas estudiadas son en efecto multicapas de grafeno (~ 4 capas), como muestra el análisis de los espectros de ambas técnicas Raman y UV-Vis.
2. Se puede observar que los sistemas $MG/C_{60}/MG$ presentan un máximo en la conductividad como función de la temperatura, es decir hay una transición de un comportamiento de tipo aislante o semiconductor (la conductividad aumenta con el incremento temperatura) a uno de tipo metálico después del máximo en la conductividad (la conductividad disminuye con el aumento de temperatura). Este fenómeno se le atribuye a los charcos de carga en la región de baja temperatura y a la fuerte interacción electrón-fonón en la zona de alta temperatura.
3. Los sistemas $MG/C_{60}/MG$ en configuración cruz muestran una fotoconductividad negativa y un mínimo en la conductancia como función de la intensidad de iluminación. Es necesario hacer notar que la configuración coplanar de los sistemas $MG/C_{60}/MG$ no presenta el mínimo en la conductancia como función de la intensidad de iluminación aunque si la fotoconductividad negativa, se propone que esto ocurre así debido a la interacción entre las 2 interfaces C_{60} -MG conectadas en paralelo.
4. Al comparar las curvas para espesores del C_{60} de 200 y 400 Å se puede concluir que el cambio más apreciable es en la magnitud de la conductividad y que el comportamiento cualitativo es similar para las juntas $MG/C_{60}/MG$.
5. La conductividad como función de la temperatura bajo iluminación (0.23 W/cm^2) cambia a una creciente y se pierde el máximo observado en oscuridad en los sistemas $MG/C_{60}/MG$.
6. El sistema MG/MG aumenta su conductancia en función del aumento de temperatura, presenta un efecto fotoconductor, este efecto tal vez se vea favorecido por la acumulación de charcos de carga en la interfaz MG/MG . Lo interesante de este efecto radica en el hecho de que este no se observa en una sola capa de MG ni tampoco se tiene conocimiento de que esté reportado en la literatura.
7. Cuando se sustituye una capa de MG por una de plata en los sistemas $MG/C_{60}/Ag$, estos aún presentan una transición metal-aislante al aumentar la temperatura, aunque este efecto no es reversible cuando la junta se enfría, es decir hay un efecto de histéresis, debido posiblemente a la difusión de los átomos de plata al MG por la activación térmica. Y cuando se sustituyen ambas capas de MG por plata, en los sistemas $Ag/C_{60}/Ag$ el comportamiento cambia, se pierde la transición metal-aislante y cambia a una que obedece al típico en un metal, es decir la conductancia disminuye al aumentar la temperatura, además de que el comportamiento vuelve a mostrar un efecto de histéresis.

Como conclusión general se puede afirmar que la interfaz C_{60} -MG es la que produce la existencia de la transición metal-aislante en las curvas de conductancia contra temperatura y el mínimo en las curvas de conductancia contra intensidad de iluminación para la configuración cruz.

Bibliografía

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'brien, R. F. Curl y R. E. Smalley. *C60: Buckminsterfullerene*. *Nature* **318**, 162-163, 1985.
- [2] S. Iijima. *Helical Microtubules of Graphitic Carbon*. *Nature* **354**, 56-58, 1991.
- [3] A. K. Geim, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva y Firsov. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. *Science* **306**, 666-669, 2004.
- [4] A. K. Geim y K. S. Novoselov. *The Rise of Graphene*. *Nature Materials* **6**, 183-191, 2007.
- [5] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim y H. L. Stormer. *Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene*. *Solid State Communications* **146**, 351-355, 2008.
- [6] J. Moser, A. Barreiro y A. Bachtold. *Current-Induced Cleaning of Graphene*. *Applied Physics Letters* **91**, 163513, 2007.
- [7] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres y A. K. Geim. *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*. *Science* **320**, 2008.
- [8] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao y C. N. Lau. *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*. *Nano Letters* **8**, 902-907, 2008.
- [9] A. K. Geim. *Graphene: Status and Prospects*. *Science* **324**, 1530-1534, 2009.
- [10] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson y K. S. Novoselov. *Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene*. *Nature Materials* **6**, 652-655, 2007.
- [11] J. L. Benitez y D. Mendoza. *Modulation of the Optical Transmittance in Multilayer Graphene by an Electrical Signal*. *Applied Physics Letters* **103**, 083116, 2013.
- [12] A. Aviram y M. A. Ratner. *Molecular rectifiers*. *Chemical Physics Letters* **29**, 277-283, 1974.
- [13] A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi y A. K. Geim. *Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature*. *Nano Letters* **11**, 2396-2399, 2011.
- [14] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard y J. Hone. *Boron Nitride Substrates for High-Quality Graphene Electronics*. *Nature Nanotechnology* **5**, 722-726, 2010.
- [15] R. Chang. *Química General*. McGraw-Hill. 7ma. ed. 1997.
- [16] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein y G. E. Hite. *Elemental Carbon Cages*. *Journal of the American Chemical Society* **110**, 1113-1127, 1988.
- [17] H. W. Kroto. *The Stability of the Fullerenes C_n , with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70* . *Nature* **329**, 529-531, 1987.
- [18] G. von Helden, M. Hsu, P. R. Kemper y M. T. Bowers. *Structures of Carbon Cluster Ions from 3 to 60 Atoms: Linears to Rings to Fullerenes*. *The Journal of Chemical Physics* **95**, 3835-3837, 1991.

- [19] L. A. Zheng, B. M. Lairson, E. V. Barrera y R. D. Shull. *Formation of Nanomagnetic Thin Films by Dispersed Fullerenes*. *Applied Physics Letters* **77**, 3242-3244, 2000.
- [20] C. Bautista-Flores, R. Y. Sato-Berrú y D. Mendoza. *Charge Transfer in the Fullerene C₆₀-Few Layer Graphene System and the Existence of Negative Photoconductivity*. *Applied Physics Letters* **105**, 2014.
- [21] D. Mendoza y R. Escudero. *The Exponent γ in the Photoconductivity of C₆₀ Films*. *Solid State Communications* **100**, 507-511, 1996.
- [22] M. Mitrano, A. Cantaluppi, D. Nicoletti, S. Kaiser, A. Perucchi, S. Lupi, P. Di Pietro, D. Pontiroli, M. Ricco, S. R. Clark, D. Jaksch y A. Cavalleri. *Possible Light-Induced Superconductivity in K₃C₆₀ at high temperature*. *Nature* **530**, 461-464, 2016.
- [23] N. Savage. *Materials Science: Super Carbon*. *Nature* **483**, S30-S31, 2012.
- [24] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov y A. K. Geim. *The Electronic Properties of Graphene*. *Reviews of Modern Physics* **81**, 109, 2009.
- [25] N. M. R. Peres, F. Guinea y A. H. C. Neto. *Electronic Properties of Disordered Two-Dimensional Carbon*. *Physical Review B* **73**, 2006.
- [26] P. Avouris, Z. Chen y V. Perebeinos. *Carbon-Based Electronics*. *Nature Nanotechnology* **2**, 605-607, 2007.
- [27] A. Cresti, N. Nemeč, B. Biel, G. Niebler, F. Triozon, G. Cuniberti y S. Roche. *Charge Transport in Disordered Graphene-Based Low Dimensional Materials*. *Nano Research* **1**, 361, 2008.
- [28] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan y A. C. Ferrari. *Graphene Photonics and Optoelectronics*. *Nature Photonics* **4**, 611-622, 2010.
- [29] F. Schwierz. *Graphene Transistors*. *Nature Nanotechnology* **5**, 487-496, 2010.
- [30] F. Xia, T. Mueller, Y. Lin, A. Valdes-Garcia y P. Avouris. *Ultrafast Graphene Photodetector*. *Nature Nanotechnology* **4**, 839-843, 2009.
- [31] T. Mueller, F. Xia y P. Avouris. *Graphene Photodetectors for High-Speed Optical Communications*. *Nature Photonics* **4**, 297-301, 2010.
- [32] http://www.youtube.com/watch?v=h9KvTgidDzg&list=FLyQd0gQX85b7JFV_&qA9t3Q&index=1
- [33] K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Fal'ko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin y A. K. Geim. *Unconventional Quantum Hall Effect and Berry's Phase of 2p in Bilayer Graphene*. *Nature Physics* **2**, 177-180, 2006.
- [34] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim y A. K. Geim. *Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene*. *Science* **315**, 1379, 2007.
- [35] Y. B. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, y P. Kim. *Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene*. *Nature* **438**, 201-204, 2005.
- [36] X. Liang, Z. Fu y S. Y. Chou. *Graphene Transistors Fabricated Via Transfer-Printing in Device Active-Areas on Large Wafer*. *Nano Letters* **7**, 3840-3844, 2007.
- [37] L. Song, L. Ci, W. Gao y P. M. Ajayan. *Transfer Printing of Graphene Using Gold Film*. *ACS Nano* **3**, 1353-1356, 2009.
- [38] K. S. Novoselov. *Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland*. *Reviews of Modern Physics* **83**, 837-848, 2011.
- [39] J. Kong, A. M. Cassell y H. J. Dai. *Chemical Vapor Deposition of Methane for Single-Walled Carbon Nanotubes*. *Chemical Physics Letters* **292**, 567-574, 1998.
- [40] J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate y H. J. Dai. *Synthesis of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes on Patterned Silicon Wafers*. *Nature* **395**, 878-881, 1998.

- [41] A. T. N'Diaye, J. Coraux, T. N. Plasa, C. Busse y T. Michely. *Structure of Epitaxial Graphene on Ir(111)*. *New Journal of Physics* **10**, 043033, 2008.
- [42] P. W. Sutter, J. Flege y E. A. Sutter. *Epitaxial Graphene on Ruthenium*. *Nature Materials* **7**, 406-411, 2008.
- [43] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. Ahn, P. Kim, J. Choi y B. H. Hong. *Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes*. *Nature* **457**, 706-710, 2009.
- [44] A. N. Obraztsov, E. A. Obraztsova, A. V. Tyurnina y A. A. Zolotukhin. *Chemical Vapor Deposition of Thin Graphite Films of Nanometer Thickness*. *Carbon* **45**, 2017-2021, 2007.
- [45] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus y J. Kong. *Large Area. Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition*. *Nano Letters* **9**, 30-35, 2008.
- [46] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff. *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*. *Science* **324**, 1312-1314, 2009.
- [47] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari y J. N. Coleman. *High-Yield Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Graphite*. *Nature Nanotechnology* **3**, 563-568, 2008.
- [48] N. Liu, F. Luo, H. Wu, Y. Liu, C. Zhang y J. Chen. *One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly From Graphite*. *Advance Functional Materials* **18**, 1518-1525, 2008.
- [49] R. Hao, W. Qian, L. Zhang y Y. Hou. *Aqueous Dispersions of Tcnq-Anion-Stabilized Graphene Sheets*. *Chemical Communications* **48**, 6576-6578, 2008.
- [50] Manual: ThermoSpectronic. *Basic UV-VIS Theory, Concepts and Applications*. 2001.
- [51] T. Owen. *Fundamentals of Modern UV-visible Spectroscopy: a Primer*. Hewlett-Packard, 1996.
- [52] R. Bacon. *Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers*. *Journal of Applied Physics* **31**, 283-290, 1960.
- [53] S. Iijima y T. Ichihashi. *Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter*. *Nature* **363**, 603-605, 1993.
- [54] B. I. Yakobson. *Mechanical Relaxation and "Intramolecular Plasticity" in Carbon Nanotubes*. *Applied Physics Letters* **72**, 918, 1998.
- [55] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain y H. A. Goldberg. *Graphite Fibers and Filaments*. *Springer Series in Materials Science* **5**, 1988.
- [56] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus y P. C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. *Academic Press*, 1996.
- [57] R. Saito, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, 1998.
- [58] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus. *Raman Spectroscopy in Graphene*. *Physics Reports* **473**, 51-88, 2009.
- [59] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus y R. Saito. *Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy*. *Nano Letters* **10**, 751-758, 2010.
- [60] C. V. Raman. *A New Radation*. *Indian Journal of Physics* **2**, 387-398, 1928.
- [61] F. Tuinstra y J. L. Koenig. *Raman Spectrum of Graphite*. *Journal of Chemical Physics* **53**, 1126, 1970.

- [62] A. C. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth y A. K. Geim. *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. *Physical Review Letters* **97**, 187401, 2006.
- [63] A. C. Ferrari. *Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron-Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects*. *Solid State Communications* **143**, 47-57, 2007.
- [64] A. C. Ferrari y D. M. Basko. *Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene*. *Nature Nanotechnology* **8**, 235-246, 2013.
- [65] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim y A. C. Ferrari. *Uniaxial Strain in Graphene by Raman Spectroscopy: G Peak Splitting, Grüneisen Parameters, and Sample Orientation*. *Physical Review B* **79**, 205433, 2009.
- [66] M. Mohr, J. Maultzsch y C. Thomsen. *Splitting of the Raman 2D Band of Graphene Subjected to Strain*. *Physical Review B* **82**, 1-4, 2010.
- [67] J. A. Robinson, C. Puls, N. E. Staley, J. Stitt, M. A. Fanton, K. V. Emtsev, T. Seyller y Y. Liu. *Raman Topography and Strain Uniformity of Large-Area Epitaxial Graphene*. *Nano Letters* **9**, 964-968, 2009.
- [68] D. M. Basko, S. Piscanec y A. C. Ferrari. *Electron-Electron Interactions and Doping Dependence of the Two-Phonon Raman Intensity in Graphene*. *Physical Review B* **80**, 2009.
- [69] E. Smith, G. Dent. *Modern Raman Spectroscopy a Practical Approach*. John Wiley & Sons. 2005.
- [70] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa y P. C. Eklund. *Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layers Films*. *Nano Letters* **6**, 2667-2673, 2006.
- [71] S. Reich y C. Thomsen. *Raman Spectroscopy of Graphite*. *The Royal Society* **362**, 2271-2288, 2004.
- [72] P. Roubin, C. Martin, C. Arnas, Ph. Colomban, B. Pégourié y C. Brosset. *Raman Spectroscopy and X-Ray Diffraction Studies of Some Deposited Carbon Layers in Tore Supra*. *Journal of Nuclear Materials* **337**, 990-994, 2005.
- [73] O. Beyssac, B. Goffe, C. Chopin y J. N. Rouzaud. *Raman Spectra of Carbonaceous Material in Metasediments: a New Geothermometer*. *Journal of Metamorphic Geology* **20**, 859-871, 2002.
- [74] J. L. Liu, S. Bashir. *Advanced Nanomaterials and Their Applications in Renewable Energy*. Elsevier. 1ra. ed. 2015.
- [75] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. Song, Y. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J. Ahn, B. H. Hong y S. Iijima. *Roll-to-Roll Production of 30-inch Graphene Films for Transparent Electrodes*. *Nature Nanotechnology* **5**, 574-578, 2010.
- [76] C. Bautista-Flores, R. Y. Sato-Berrú y D. Mendoza. *Doping Graphene by Chemical Treatments Using Acid and Basics Substances*. *Journal of Material Science and Chemical Engineering* **3**, 17-21, 2015.
- [77] C. Bautista-Flores. *Tesis de doctorado: Transferencia de Carga y Modificación de las Propiedades Ópticas y Electrónicas de Grafeno y Multicapas de Grafeno*. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, 2016.
- [78] K. L. Akers, C. Douketis, T. L. Haslett y M. Moskovits. *Raman Spectroscopy of C60 Solid Films: A Tale of Two Spectra*. *Journal. The Journal of Physical Chemistry* **98**, 10824-10831, 1994.
- [79] J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. von Klitzing y A. Yacoby. *Observation of Electron-Hole Puddles in Graphene Using a Scanning Single-Electron Transistor*. *Nature Physics* **4**, 144-148, 2008.
- [80] E. H. Hwang y S. D. Sarma. *Insulating Behavior in Metallic Bilayer Graphene: Interplay Between Density Inhomogeneity and Temperature*. *Physical Review B* **82**, 081409, 2010.
- [81] S. D. Sarma, S. Adam, E. H. Hwang y E. Rossi. *Electronic Transport in Two Dimensional Graphene*. *Reviews of Modern Physics* **83**, 407-470, 2011.

-
- [82] L. Song, L. Balicas, D. J. Mowbray, R. B. Capaz, K. Storr, L. Ci, D. Jariwala, S. Kurth, S. G. Louie, A. Rubio y P. M. Ajayan. *Anomalous Insulator-Metal Transition in Boron Nitride-Graphene Hybrid Atomic Layers*. *Physical Review B* **86**, 075429, 2012.
- [83] G. Kalon, Y. J. Shin y H. Yang. *Tunable Metal-Insulator Transitions in Bilayer Graphene by Thermal Annealing*. *Applied Physics Letters* **98**, 233108, 2011.
- [84] J. Heo, H. J. Chung, S. H. Lee, H. Yang, D. H. Seo, J. K. Shin, U. I. Chung, S. Seo, E. H. Hwang y S. D. Sarma. *Nonmonotonic Temperature Dependent Transport in Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition*. *Physical Review B* **84**, 035421, 2011.
- [85] V. Skákalová, A. B. Kaiser, J. S. Yoo, D. Oberfell y S. Roth. *Correlation Between Resistance Fluctuations and Temperature Dependence of Conductivity in Graphene*. *Physical Review B* **80**, 153404, 2009.
- [86] X. Y. Fang, X. X. Yu, H. M. Zheng, H. B. Jin, L. Wang y M. S. Cao, *Temperature- and Thickness-Dependent Electrical Conductivity of Few-Layer Graphene and Graphene Nanosheets*. *Physics Letters A*. **379**, 2245-2251, 2015.
- [87] J. G. Flores. *Tesis de maestría: Modulación de la Transmitancia Óptica en el Bisistema Grafeno-Fullereno C60 por una Señal Eléctrica*. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, 2016.