



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

CONSTRUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
CIRCUITOS CON GRAFENO: MODULACIÓN DE LA
FUNCIÓN DE TRABAJO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
Físico

PRESENTA:
GABRIELA LUNA AMADOR

DIRECTOR DE TESIS:
DR. JUAN VALENTÍN ESCOBAR SOTOMAYOR



JUNIO, 2017

Ciudad Universitaria, CDMX



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.

Construcción y caracterización de circuitos con grafeno: modulación de la función de trabajo

por

Gabriela Luna Amador

Tesis presentada para obtener el grado de

Físico

en la

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

. Junio, 2017

1. Datos del alumno

Luna

Amador

Gabriela

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

413010719

2. Datos del tutor

Dr.

Juan Valentín

Escobar

Sotomayor

3. Datos del Sinodal 1

Dr.

Raúl Patricio

Esquivel

Sirvent

4. Datos del Sinodal 2

Dr.

Mayo

Villagrán

Muniz

5. Datos del Sinodal 3

Dra.

Laura Adriana

Oropeza

Ramos

6. Datos del Sinodal 4

Dra.

Laura Natalia

Serkovic

Loli

7. Datos del trabajo escrito

Construcción y caracterización de circuitos con grafeno: modulación de la función de trabajo

100 p

2017

Agradecimientos

Antes de entrar en agradecimientos personales me gustaría agradecer a la UNAM. Gracias UNAM porque, a pesar de toda la corrupción, por 0.20 centavos de peso al año nos das la mejor educación que podemos recibir, y porque no nos dejas olvidar que hay que seguir luchando para que este sea un país mejor.

Ahora sí:

Gracias a mi asesor, el Dr. Juan V. Escobar. Sin duda alguna tuve mucha suerte de tenerte como asesor. Muchas gracias por el apoyo Juan, y por haberme enseñado lo bonita que es la física experimental.

A la Dra. Laura Oropeza Ramos, por su infinita paciencia y siempre poner orden. Y a sus estudiantes: Óscar, Erick, Ana e Iván, por toda la ayuda y el humor en el laboratorio.

A la Dra. Laura Serkovic Loli y su estudiante Axel. Sin ustedes y su súper pulso nada de esto habría sido posible.

Al Dr. Rolando Castillo, por compartir su experiencia experimental y auxiliar en el uso del equipo.

A los técnicos cuya ayuda hizo posible muchos de los pasos en esta tesis: Cristina Garza, Jorge Cruz Morales, Héctor Cruz-Manjarrez, Cristina Zorrilla y Samuel Tehuacano.

A los profesores Marcos Ley Koo y David Sanders. Muchas gracias por el constante consejo a lo largo de la licenciatura.

Construcción de circuitos con grafeno: modulación de la función de trabajo

por

Gabriela Luna Amador

Resumen

El grafeno es un semiconductor bidimensional sin brecha de energía. Es por esto y por sus inusuales propiedades, tanto eléctricas como mecánicas, que ha ganado popularidad desde su descubrimiento experimental en 2004. La posibilidad de poder modular sus propiedades electrónicas, entre ellas la función de trabajo, por medio de un campo eléctrico (efecto ambipolar), lo hacen un candidato atractivo para estudiar el cambio en la fricción por cambios en la electrónica del material y un gran prospecto para estudios de tribología. Con este propósito, este trabajo presenta la construcción y caracterización de un transistor de efecto de campo eléctrico con grafeno. El grafeno es caracterizado con espectroscopía de Raman y se modula la función de trabajo aplicando un campo eléctrico, modulación que se observa en la diferencia de potencial de contacto medida con una sonda de Kelvin. La diferencia de potencial de contacto varió 3 V con el voltaje de la compuerta de 0 a 20 V . Se demuestra que la humedad relativa del ambiente tiene un fuerte efecto en la función de trabajo y resistencia del grafeno

Índice general

1. Introducción	8
2. Conceptos preeliminarios	12
2.1. Grafeno	13
2.1.1. Estructura de la red cristalina	14
2.1.2. Propiedades electrónicas	17
2.1.3. Propiedades térmicas y mecánicas	21
2.1.4. Fabricación	21
2.2. Transistores	22
2.2.1. Transistor de unión bipolar (BJT)	23
2.2.2. Transistor de efecto de campo eléctrico (FET)	25
2.2.3. MOSFET con grafeno	28
2.3. Espectroscopía de Raman	30
2.3.1. Dispersión de Raman	32
2.3.2. Simetrías	37
2.3.3. Vibración de redes cristalinas	40
2.3.4. Efecto Raman en grafeno	44
2.4. Sonda de barrido de Kelvin	47
2.4.1. Función de trabajo	49
2.4.2. Diferencia de potencial de contacto	52
2.4.3. Funcionamiento de SKP	53
3. Desarrollo Experimental	56
3.1. Principios de <i>lift-off</i>	56
3.2. Muestra 1	58
3.2.1. Diseño de electrodos	58

3.2.2.	Fotolitografía y <i>lift-off</i>	58
3.2.3.	Ataque con ácido fluorhídrico	68
3.2.4.	Depósito de grafeno	68
3.2.5.	Limpieza	71
3.3.	Muestra 2	72
3.3.1.	Depósito de grafeno	72
3.4.	Toma de datos	73
4.	Resultados	75
4.1.	Espectroscopía de Raman	75
4.1.1.	Muestra 1	76
4.1.2.	Muestra 2	77
4.2.	Sonda de Kelvin	78
4.3.	Curva V_G vs R	83
4.4.	Modulación de la función de trabajo	84
5.	Conclusiones	87
A.	Muestra 3	90
A.1.	Diseño de electrodos	90
A.2.	<i>Sputtering</i>	91
A.3.	Ataque con ácido fluorhídrico	91
A.4.	Espectro de Raman	92
A.5.	Función de trabajo	93
B.	Programa de LabView	94
	Bibliografía	96

Capítulo 1

Introducción

La física de superficies es un área de gran interés actual no sólo científico sino tecnológico.

Desde el punto de vista tecnológico, la relevancia de esta área no sólo está fundamentada en la posibilidad de fabricar superficies repelentes a agua o aceite, y su claro impacto comercial. Por ejemplo, las propiedades electrónicas de las superficies de algunos semiconductores funcionalizados son muy sensibles a la interacción con el medio, por lo que tras ser integrados a circuitos electrónicos se utilizan como detectores de proteínas, gases y moléculas en general [1].

Desde el punto de vista científico, existen fenómenos cuyos procesos fundamentales aún no están completamente comprendidos. Tal es el caso de la fricción, particularmente la ley de Amontons-Coulomb- la fuerza de fricción es proporcional a la fuerza normal- a la fecha no ha sido derivada partiendo de primeros principios. Sin embargo, existe evidencia de que las propiedades electrónicas del contacto forman parte importante de dichos procesos fundamentales. Por ejemplo, Dayo y Krim mostraron en 1988 que la fuerza de fricción entre nitrógeno sólido y plomo disminuye a la mitad cuando el metal pasa al estado de superconducción [2]. Más recientemente, Park et. al. mostraron utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM) que la fricción cambia en uniones pn con el cambio de densidad de portadores de carga [3]. Escobar et. al. mostraron que la fricción cambia al pasar corriente eléctrica por el mismo, y que el coeficiente de fricción es función de la afinidad electrónica determinada por la terminación específica- ya sea con hidrógeno u oxígeno- de superficies de diamante [4]. Finalmente, se ha encontrado una correlación entre el coeficiente de fricción y la función de trabajo de diversos metales [5]. Todos estos (y otros) experimentos sugieren que es posible que la interacción microscópica determi-

nada por las propiedades electrónicas del contacto deslizante determine las propiedades macroscópicas, como la fricción misma. De confirmarse, esto implicaría que la mecánica cuántica juega un papel preponderante en la determinación de la fuerza de fricción macroscópica.

Además de la fricción, la interacción entre sólidos y líquidos (fenómenos de “Mojado”) es también de gran interés científico, como fue puesto en relieve por Pierre deGennes [6]. Aunque resulta familiar que un líquido se deforme al contacto con un sólido, un sólido también se deforma – aunque en mucho menor grado- al entrar en contacto. En particular, las moléculas de una superficie se reorientan durante el contacto en escalas de tiempo de minutos. Consecuentemente, los tiempos de relajación tienden a ser relativamente largos. Lograr controlar estos tiempos permitiría estudiar la aproximación al equilibrio termodinámico.

El objetivo de este trabajo es construir y caracterizar superficies en la que sea posible modular las propiedades arriba mencionadas, con el propósito de estudiar la interacción líquido-sólido. Un candidato ideal para este fin es el grafeno. El grafeno es una capa bidimensional de átomos de carbono acomodados en red hexagonal, y sus átomos están unidos por enlaces covalentes, por lo que es muy improbable sino imposible que se muevan. Por lo tanto, el único proceso mecánico de relajación sobre superficies de grafeno proviene del líquido. Esto permitiría en principio estudiar fenómenos de contacto entre líquidos y sólidos fuera de equilibrio de manera desacoplada.

Adicionalmente, ha sido demostrado experimentalmente que la función de trabajo, nivel de Fermi y resistencia del grafeno pueden ser moduladas por medio de un campo eléctrico [7]. Esta modulación permitiría realizar estudios de fricción donde la función de trabajo sea una de las variables que se controla sin necesidad de cambiar la terminación de superficie, ni el material mismo, ni pasar corrientes eléctricas.

Por otro lado, pocos trabajos han utilizado grafeno cuyo tamaño sea lo suficientemente grande como para deslizar una gota (u objetos mesoscópicos en general) sobre él [8]. La mayoría de los experimentos en grafeno han sido orientados a las aplicaciones en electrónica, por lo que se hacen con muestras de grafeno con extensiones del orden de micrómetros, donde el cristal puede ser considerado monocristalino. En esta tesis, con el propósito de hacer eventualmente experimentos de tribología con un cambio en la función de trabajo y sin reacomodo de partículas, se construyó y caracterizó un circuito macroscópico con la estructura de un MOSFET pero con grafeno depositado entre los electrodos [9]. En este tipo de circuitos, las propiedades electrónicas se modulan aplicando

un voltaje aplicado a en una compuerta inferior. El circuito se construyó por medio de fotolitografía y *lift-off*. Estos procesos consisten en depositar resina fotosensible sobre un sustrato de silicio p-dopado con una capa de 285 nm de grosor de óxido de silicio. Se expone la resina a luz fotosensible en las zonas donde se desea retirar, de modo que queda un molde para el depósito de metal que se hace por medio de evaporación. Finalmente se retira la resina y queda el circuito hecho en cromo y oro.

Se fabricaron tres muestras, dos con el grafeno sobre los electrodos de oro y una con los electrodos por debajo de ellos. El depósito de grafeno en una de las muestras con electrodos por debajo del grafeno se hizo depositando Polimetilmetacrilato (PMMA) antes de disolver el cobre, soporte del grafeno, en cloruro férrico. En la otra muestra se hizo sin ayuda de PMMA.

El grafeno de las tres muestras se caracterizó por medio de espectroscopía de Raman. En esta técnica se hace incidir un láser sobre la muestra y se observa la luz dispersada inelásticamente tal que su longitud de onda no es la misma que la incidente. El espectro de Raman sirve como huella digital de muchos compuestos químicos, y en especial, el grafeno tiene un espectro fácil de distinguir y que permite distinguir si se trata de una o más capas. En las tres muestras el espectro de Raman resultó ser el de una capa de grafeno con pocos defectos, ya que la banda D asociada a los defectos de la red es poco intensa. Además, en todos los casos una distribución de Lorentz ajustó a la perfección a la banda G'.

Antes de observar el cambio en la función de trabajo, se midió la resistencia del grafeno como función del voltaje en la compuerta (V_G). Se varió V_G de 0 a 20 Volts, intervalo para el cual la resistencia fue siempre en aumento y no llegó a un máximo, por lo que no fue posible encontrar el nivel de Fermi. Por otro lado, se realizaron las mediciones de la resistencia con humedad relativa, lo cual genera un cambio en la curvatura de la curva R vs V_G . La función de trabajo se midió con una Sonda de Kelvin. La sonda de Kelvin es un equipo en el cual se mide la diferencia de potencial de contacto (V_{CPD}) entre la punta que vibra (oro) y la muestra, lo cual no es más que la diferencia de funciones de trabajo entre estas dos, por lo que si se conoce la función de trabajo de la punta es posible conocer la del sustrato. De forma inesperada, en las mediciones de V_{CPD} , se encuentra que la humedad relativa tiene un alto impacto en la función de trabajo del grafeno, que es reversible.

Finalmente, se moduló exitosamente la función de trabajo del grafeno. Al cambiar el voltaje en la compuerta, se observó una disminución de aproximadamente 1 V en V_{CPD}

por un cambio de 5 V en V_G . Estas mismas mediciones se ven afectadas al aumentar la humedad relativa en el ambiente.

La exitosa fabricación de estas superficies abre la puerta para realizar los experimentos de tribología arriba mencionados.

Esta tesis está organizada como sigue. En el primer capítulo se exponen los conceptos preliminares, incluyendo propiedades generales del Grafeno, Transistores, Espectroscopía de Raman y Sonda de Kelvin. En el siguiente capítulo se describe el desarrollo experimental. En el capítulo III se presentan los resultados y discusión, y finalmente en el capítulo IV se presentan las conclusiones y perspectivas.

Capítulo 2

Conceptos preeliminarios

En este capítulo se presentan los conceptos teóricos básicos para comprender el experimento llevado a cabo en esta tesis.

En la primera sección (2.1) se presenta el grafeno y un resumen de sus propiedades, haciendo especial en las propiedades eléctricas.

Posteriormente, en la sección 2.2 se describe el funcionamiento del transistor de unión bipolar y del transistor de efecto de campo eléctrico, describiendo con mayor detalle este último. Finalmente se establecen los antecedentes del transistor de efecto de campo eléctrico con grafeno.

Por último se establecen los principios básicos de las técnicas utilizadas para caracterizar el grafeno depositado en el transistor y la función de trabajo del dispositivo electrónico. Estas técnicas son espectroscopía de Raman (sección 2.3) y Sonda de Kelvin (sección 2-4).

2.1. Grafeno

Introducción

La posible existencia de cristales bidimensionales fue estudiada hace 70 años por Landau y Peierls [10], quienes argumentaron que su existencia aislada era imposible al ser termodinámicamente inestables. Esta idea fue apoyada posteriormente por los experimentos al observar que la temperatura de fusión del cristal decrece rápidamente con el grosor y se vuelve inestable al llegar a 12 monocapas. A pesar de esto el grafeno fue estudiado en la teoría, ejemplo de ello fue el trabajo de P.R. Wallace, quien predijo su estructura electrónica en 1947. Fue en 2004, gracias al trabajo de Andre Geim y Konstantin Novoselov (figura 2-1) junto con colaboradores de la Universidad de Manchester y del Instituto de Tecnología Microelectrónica de Chernogolovka, que el grafeno saltó del campo teórico al experimental: lograron aislar una monocapa de grafeno [11]. Este descubrimiento los hizo acreedores del premio Nobel de física en 2010.

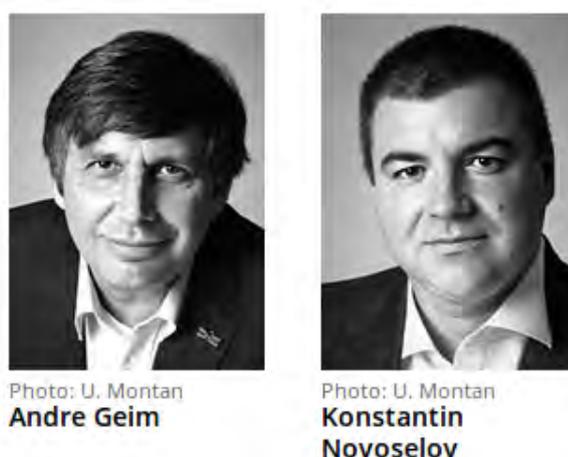


Figura 2-1: Andre Geim y Konstantin Novoselov, ganadores del premio Nobel de física en 2010 por el descubrimiento experimental del grafeno. Figura tomada de [11].

El método por el cual se logró aislar el grafeno en 2004 se llama exfoliación mecánica y consistió en utilizar cinta *Scotch* para separar capas de grafito hasta obtener una monocapa de grafeno que fue observada con Microscopía de Fuerza Atómica.

Después de su aislamiento, se comprobó que el grafeno tiene propiedades muy inusuales: alta resistencia mecánica y alta conductividad, tanto térmica como eléctrica. Aunado a esto, el grafeno representa un sistema físico de interés para la electrodinámica cuántica ya que sus portadores de carga pueden ser modelados como fermiones de Dirac sin masa.

2.1.1. Estructura de la red cristalina

El grafeno es una monocapa de átomos de carbono acomodados en estructura hexagonal 2D con distancia interatómica de $0.142nm$ [10]. Es la base para la construcción de materiales basados en carbono en otras dimensiones, tales como los fullerenos (0D), nanotubos (3D) y grafito (3D) (figura 2-2).

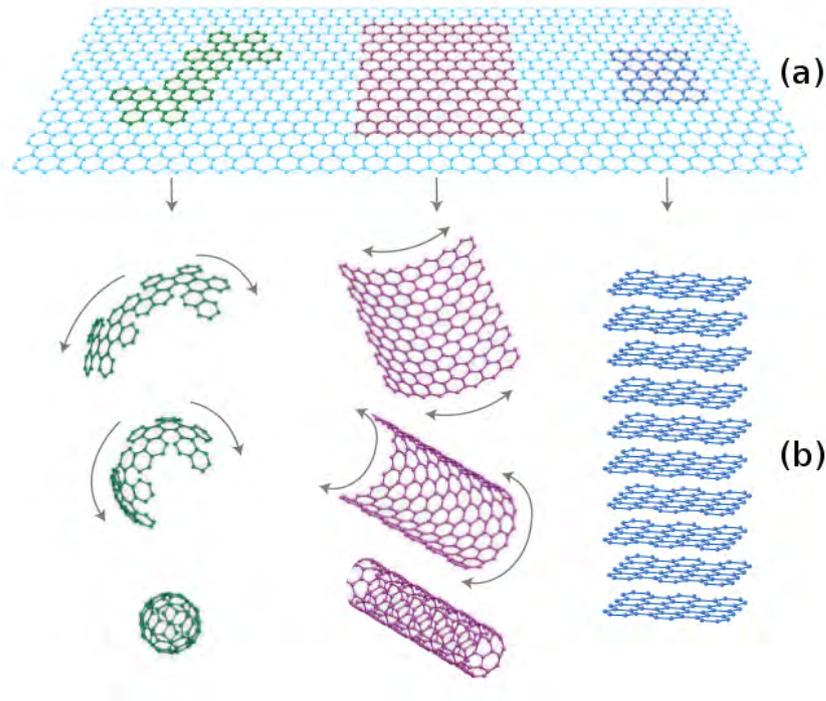


Figura 2-2: (a) Grafeno como una capa bidimensional de átomos de carbono acomodados en estructura hexagonal. (b) Grafeno como fullerenos cero dimensionales, nanotubos bidimensionales y grafito tridimensional. Figura adaptada de [10].

Una red de Bravais es una estructura periódica que se produce con la repetición de una estructura básica llamada celda unitaria [12]. En el caso del grafeno, la red hexagonal está compuesta por dos subredes de Bravais triangulares, por lo tanto para reproducir la estructura hexagonal son necesarios dos átomos base. Las posiciones de estos átomos base son $\vec{d}_1 = (0, 0)$ y $\vec{d}_2 = (0, \frac{a}{\sqrt{3}})$ [13]. Para construir la red hexagonal, es necesario repetir la posición de estos dos átomos por cierto desplazamiento, este desplazamiento está dado por dos vectores linealmente independientes que a su vez construyen la celda primitiva del grafeno, por lo cual se denotan como vectores primitivos y son $\vec{t}_1 = a(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$ y $\vec{t}_2 = a(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$.

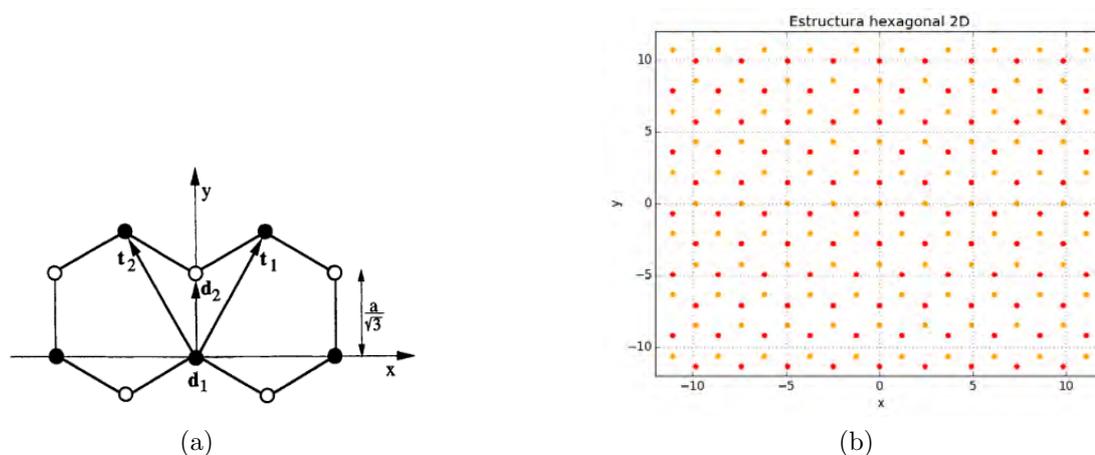


Figura 2-3: (a) Vectores primitivos y átomos base de la red hexagonal. Figura tomada de [13]. (b) Red hexagonal, los puntos rojos son generados por un átomo base y los naranjas por otro, juntos forman la red hexagonal.

Gracias a la periodicidad de las redes cristalinas es posible conocer las propiedades en toda la red con estudiarlas sólo en la celda primitiva. Wigner-Seitz propuso una manera sencilla de encontrar esta celda primitiva al intersecar con planos perpendiculares a los vectores que unen un átomo de la red con sus vecinos más cercanos. En una red hexagonal la celda de Wigner-Seitz es también un hexágono (figura 2-4).

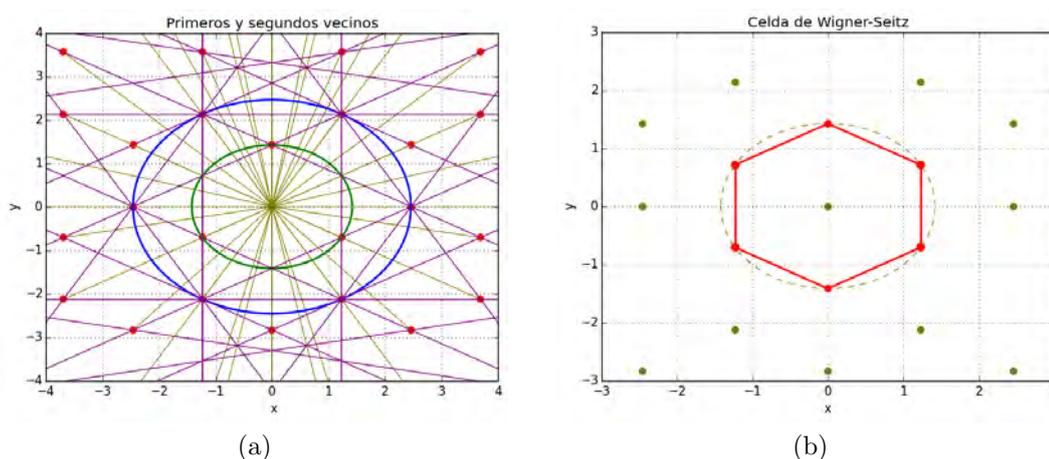


Figura 2-4: (a) Construcción de la celda de Wigner-Seitz. Los primeros y segundos vecinos están en las elipses verde y azul, respectivamente. (b) Celda de Wigner-Seitz del grafeno.

En el estudio de redes cristalinas un concepto muy útil es el de red recíproca, ya que en ella es posible estudiar la propagación de excitaciones en la red y cada punto

en ella representa un vector de onda [14]. Esta red se construye con los vectores \vec{g}_i que explícitamente están dados por su relación con los vectores de la red real :

$$\vec{g}_i \cdot \vec{t}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (2-1)$$

La ecuación 2-1 implica que la red recíproca tiene las mismas simetrías de la red real, por lo que si se realiza una rotación de los vectores de la red real es como realizar la misma rotación sobre los vectores recíprocos. Si se resuelve esta ecuación se encuentra que los vectores \vec{g}_i están dados explícitamente por:

$$\begin{aligned} \vec{g}_1 &= 2\pi \frac{\vec{t}_2 \times \vec{t}_3}{\vec{t}_1 \cdot (\vec{t}_2 \times \vec{t}_3)} \\ \vec{g}_2 &= 2\pi \frac{\vec{t}_3 \times \vec{t}_1}{\vec{t}_2 \cdot (\vec{t}_3 \times \vec{t}_1)} \\ \vec{g}_3 &= 2\pi \frac{\vec{t}_1 \times \vec{t}_2}{\vec{t}_3 \cdot (\vec{t}_1 \times \vec{t}_2)}. \end{aligned} \quad (2-2)$$

Obsérvese que, dada la condición 1-1, cualquier onda que se propague en la red cuyo vector de onda difiera de otro por un vector recíproco tiene la misma fase por 2π , por lo que todos los vectores de onda que pueden ser conectados por vectores de la red recíproca son equivalentes [14]. El conjunto de puntos que no pueden ser conectados entre ellos por vectores de la red recíproca forman la zona de Brillouin, que es el equivalente en el espacio recíproco a la celda de Wigner-Seitz en el espacio real.

En el caso de una red hexagonal, la red recíproca también lo es y la zona de Brillouin es un hexágono (figura 2-5). Los puntos de alta simetría para un sistema de referencia como el de la figura 1-4 son $\Gamma = (0, 0)$, $K = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}(1, 0)$ y $K' = -\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}(1, 0)$. Los cuatro vértices restantes se pueden conectar por medio de un vector de la red recíproca.

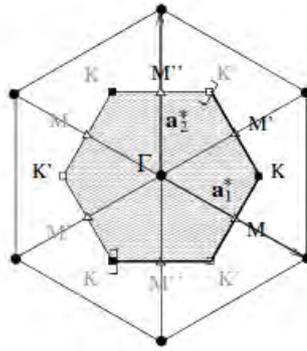


Figura 2-5: Puntos de alta simetría y zona de Brillouin del grafeno. Figura tomada de [14].

Es fácil observar que la zona de Brillouin puede ser obtenida a partir de la rotación del triángulo formado por los puntos Γ , K y M . La región formada por estos tres puntos se llama la zona irreducible de Brillouin.

En general, el grafeno pertenece al grupo de simetrías D_{6h} , lo que quiere decir que su estructura es invariante ante ciertas transformaciones. Esto resulta importante al estudiar las excitaciones en el cristal, por lo que es discutido con más a detalle en la sección 1.3.

2.1.2. Propiedades electrónicas

El átomo de carbono es un elemento con número atómico 6 y en el estado base tiene configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$. En la presencia de otros átomos, como hidrógeno, oxígeno o carbono, un electrón del orbital $2s$ pasa al orbital $2p$ (figura 2-6). Esta nueva configuración electrónica favorece la creación de enlaces covalentes con otros átomos.

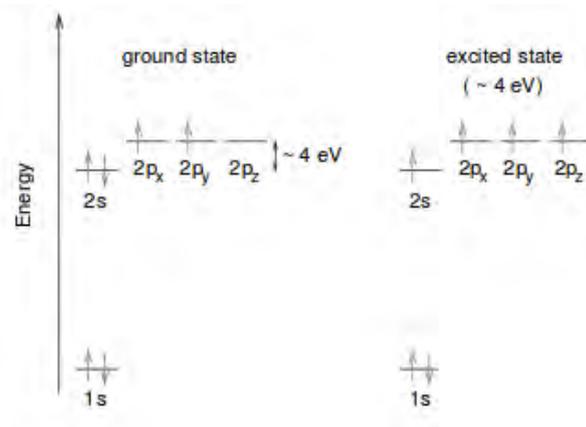


Figura 2-6: Configuración electrónica del átomo de carbono en el estado base (izquierda) y en presencia de otros átomos (derecha). Figura tomada de [14].

En el estado excitado se tienen cuatro estados cuánticos : $|2s\rangle$, $|2p_x\rangle$, $|2p_y\rangle$ y $|2p_z\rangle$. Se dice que hay hibridación sp^n cuando hay una superposición del estado $|2s\rangle$ con n estados $|2p_j\rangle$.

En la hibridización sp^1 el estado $|2s\rangle$ se mezcla con uno de los estados del orbital $2p$ y se obtiene un estado final combinación del estado simétrico y antisimétrico (figura 2-7).

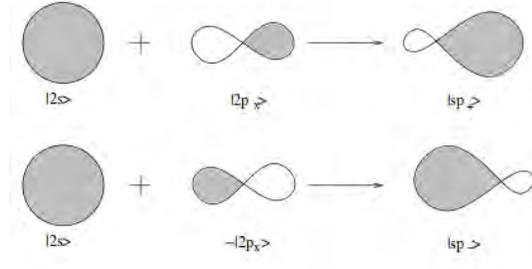


Figura 2-7: Densidad electrónica del estado híbrido sp^1 . Figura tomada de [14].

En el grafeno se presenta la hibridación sp^2 , en la cual se da la superposición del estado $|2s\rangle$ y los estados $|2p_x\rangle$ y $|2p_y\rangle$, cuya máxima amplitud está en el plano xy [15]. Los tres estados cuánticos que resultan de esta superposición son [14] :

$$\begin{aligned}
 |sp_1^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |2p_y\rangle, \\
 |sp_2^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} |2p_x\rangle + \frac{1}{2} |2p_y\rangle \right), \\
 |sp_3^2\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} |2p_x\rangle + \frac{1}{2} |2p_y\rangle \right).
 \end{aligned} \tag{2-3}$$

Estos tres estados representan tres orbitales en el plano xy con un ángulo de 120° entre ellos (figura 2-8).

En el grafeno, al estar todos los átomos de carbono en presencia de otros átomos de carbono, todos los átomos están hibridizados y entre ellos se forma un enlace σ en el plano xy . El orbital $2p_z$ no se ve afectado y permanece perpendicular al plano de la red cristalina, formando un enlace π .

Como por cada átomo de carbono hay un electrón π que no está involucrado en un enlace covalente σ , entonces hay tantos electrones de valencia como átomos de carbono. Esta estructura electrónica es la que hace que el grafeno llegue a tener una movilidad electrónica hasta de $2.5 \times 10^5 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [17] a temperatura ambiente, siendo mucho mayor que la movilidad electrónica del silicio ($1400 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$).

El cálculo de las bandas de energía se hace bajo el modelo de *Tight-binding*, en el cual se construyen los estados electrónicos del cristal como combinación lineal de funciones de

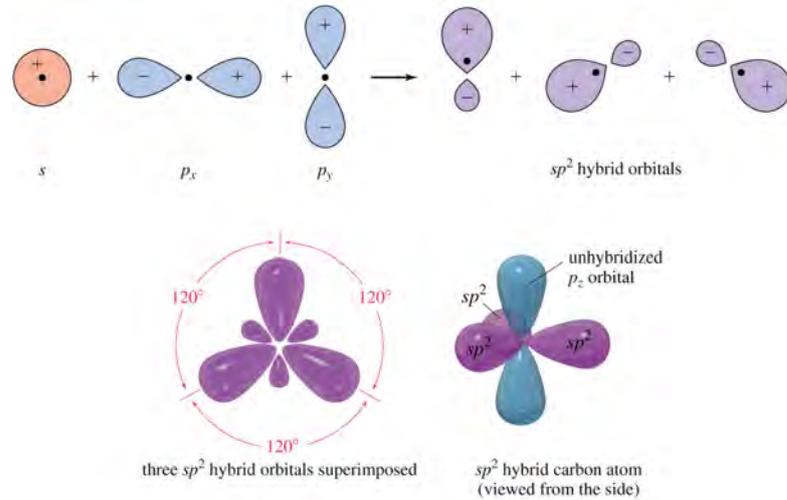


Figura 2-8: Superposición de orbitales $2s$, $2p_x$ y $2p_y$ y la formación de tres orbitales sp^2 . Figura adaptada de [16].

Bloch y a su vez las funciones de Bloch son combinación lineal de orbitales atómicos. [13]. El hecho de que los estados electrónicos del cristal puedan ser escritos como combinación lineal de funciones de Bloch proviene de la suposición de un potencial periódico en la red cristalina, y es posible demostrar que los eigenestados de la ecuación de Schrödinger tienen la misma periodicidad.

Siguiendo el modelo de *tight-binding* se pueden calcular las bandas de energía del grafeno [14] a primeros y segundos vecinos, las cuales son especialmente peculiares (figura 2-9) ya que la banda de conducción y de valencia se tocan en los puntos K y K' . En el punto donde se tocan las bandas de conducción y de valencia se encuentra la energía de Fermi del grafeno, razón por la que se dice que el grafeno es un semiconductor sin brecha de energía.

La linealidad de la relación de dispersión de energía cerca de los puntos K y K' , al estar relacionada la masa efectiva de los portadores de carga con la curvatura de la relación de dispersión, hace que la masa efectiva de los portadores en el grafeno sea cero, por lo que su descripción se asemeja más a la de partículas cuasi-partículas, por lo que a pesar de que en materia condensada es más que suficiente la ecuación de Schrödinger para describir la dinámica de los portadores, en el grafeno se hace una mejor descripción con la ecuación de Dirac. Es por esto que los puntos donde se tocan las bandas del grafeno son mejor conocidos como puntos de Dirac [10].

Esta relación de dispersión se conserva para grafeno de hasta 10 capas ya que de 11

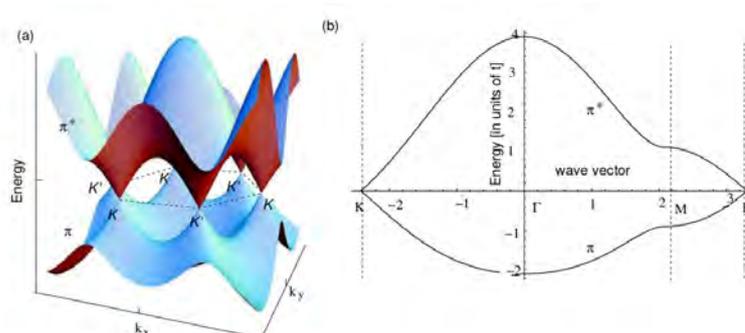


Figura 2-9: Dispersión de energía del grafeno dentro del modelo de *tight-binding*, se observan la banda de conducción π^* , la de valencia π y los puntos de Dirac. Figura tomada de [14].

capas en adelante el traslape entre las bandas de energía es prácticamente el del grafito [18].

Finalmente, el efecto ambipolar de campo eléctrico que presenta el grafeno lo hace un candidato muy prometedor para su uso en la electrónica actual, especialmente en los transistores de efecto de campo eléctrico [7, 9]. Este efecto, en el que el nivel de Fermi del grafeno puede ser modulado al aplicar un campo eléctrico, hace que también la resistividad y función de trabajo puedan ser moduladas (figura 2-10).

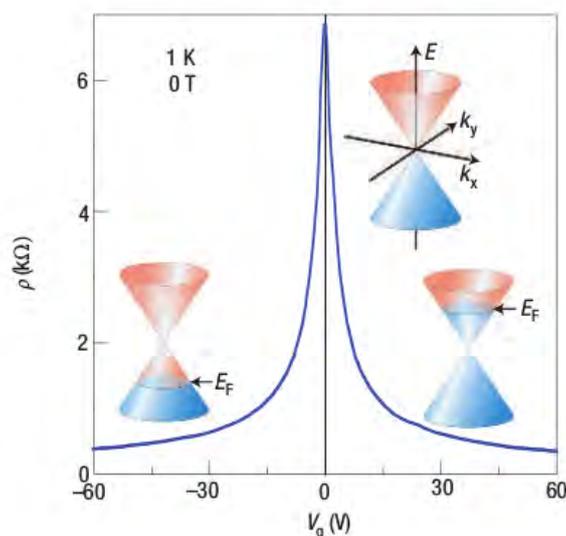


Figura 2-10: Efecto ambipolar de campo eléctrico en grafeno monocapa. Se observa el cambio en el nivel de Fermi cerca de los puntos de Dirac al cambiar el voltaje V_g aplicado en la compuerta de un transistor de efecto de campo eléctrico. Figura tomada de [10].

Las propiedades eléctricas del grafeno se pueden cambiar no solo mediante efecto de campo eléctrico, también es posible hacerlo mediante métodos químicos [19] y esfuerzos mecánicos [20].

Es importante mencionar que la pieza clave para poder medir las propiedades eléctricas del grafeno fue el descubrimiento de que es visible sobre una capa de óxido de silicio (SiO_2) de 285-300 nm. Si el espesor del óxido se aumenta a tan solo 315 nm el grafeno se vuelve completamente invisible [10].

2.1.3. Propiedades térmicas y mecánicas

La búsqueda de materiales con buena conductividad térmica es actualmente una pieza clave del desarrollo de circuitos integrados, y el grafeno podría ser el siguiente paso.

El grafeno tiene una conductividad térmica al interior del plano (*in-plane*) de 3000WmK^{-1} en muestras suspendidas [21]. La conductividad fuera del plano del grafeno (*out-plane*) se ve limitada por las interacciones de van der Waals. Esta conductividad se ve reducida al estar el grafeno soportado en un sustrato de SiO_2 y pasa a ser de 600WmK^{-1} , la cual sigue siendo comparablemente mayor en comparación con la conductividad del silicio, la cual es de 600WmK^{-1} para silicio en bulto, y se reduce a 25WmK^{-1} para películas de 25 nm. El grafeno conserva una conductividad relativamente alta en películas bidimensionales en comparación con los materiales comúnmente usados para desviar el calor en la electrónica.

En cuanto a las propiedades mecánicas el grafeno también es un material sobresaliente, con un módulo de Young de 1 TPa lo que lo establece como el material con la mayor resistencia mecánica que se ha medido hasta el momento [22].

2.1.4. Fabricación

Algunas de las propiedades mencionadas anteriormente se han presentado sólo en muestras de la más alta calidad y en aquellas depositadas en sustratos especiales. Por lo cual un punto muy importante son los métodos de fabricación.

El método por el cual se pudo aislar por primera vez el grafeno se llama exfoliación mecánica y consiste en separar capa por capa de grafeno del bulto de grafito de forma mecánica.

El método de exfoliación de fase líquida (*liquid-phase exfoliation*) se basa en exponer al grafito a un solvente con una tensión superficial tal que favorece un incremento en el

área de los cristales de grafito. Así, con sonicación el grafito se desprende en plaquetas y posteriormente en monocapas que quedan suspendidas en la solución [17].

El método más utilizado es el de deposición química de vapor (CVD) ya que provee grandes áreas de grafeno policristalino. El proceso se divide en dos partes: la pirólisis de un material para formar carbono y la formación de la película de carbono utilizando los átomos. En ambos casos se tiene un ambiente con una mezcla de gases para llevar a cabo las reacciones químicas necesarias y que requieren temperaturas hasta de 1000°C . Generalmente el sustrato sobre el que se crece el grafeno es cobre. La desventaja de este método es que para depositar en el sustrato requerido primero debe disolverse el cobre y en el proceso puede dañarse la película de grafeno. Más información al respecto puede ser consultada en la referencia [23].

2.2. Transistores

Introducción

El transistor es un dispositivo electrónico semiconductor de tres terminales. Al aplicar un voltaje entre dos de ellas se puede controlar la corriente eléctrica en la tercera y esto es lo que convierte al transistor en una herramienta potencialmente útil para la electrónica, ya que a la vez que puede funcionar como interruptor puede funcionar como amplificador.

El transistor fue creado en 1947 en los Laboratorios Bell por William Shockley, John Bardeen y Walter Brattain [24], quienes en 1956 ganaron el premio Nobel de física "por su investigación en semiconductores y el descubrimiento del efecto transistor".



Figura 2-11: Creadores del transistor en 1947 y ganadores del premio Nobel de física en 1956. Figura tomada de [24]

Existen dos tipos de transistores, los transistores de unión bipolar y los de efecto de campo eléctrico. En el primero la carga es llevada por electrones y huecos, mientras que

en el segundo la carga es llevada sólo por huecos o sólo por electrones [25].

En este capítulo se hace especial énfasis en el transistor de efecto de campo eléctrico, llamado FET por sus siglas en inglés (*field effect transistor*) o también llamado MOSFET (*metal-oxide-semiconductor* FET). El avance en la industria electrónica actual es gracias a este dispositivo y está basado en disminuir el tamaño del FET para poder aumentar el número de elementos en cada chip. Industrialmente se construyen chips con al rededor de 2.3 billones de FETs cuyo tamaño es del orden de nanómetros [9] (figura 2-12).

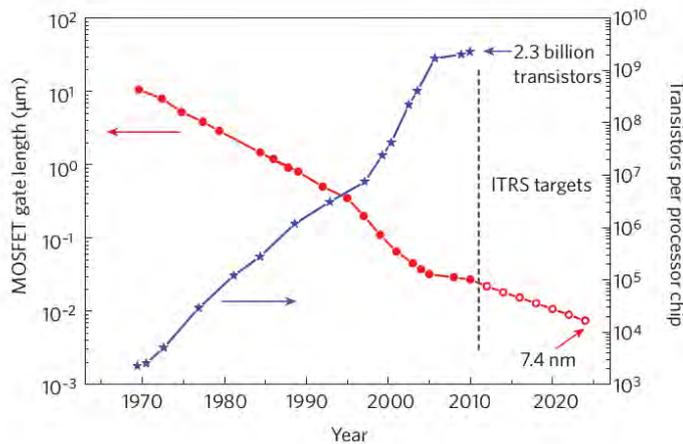


Figura 2-12: Crecimiento del número de transistores en el tiempo, y a la vez la disminución de su tamaño. Figura tomada de [9].

Sin embargo, la dificultad de crear dispositivos aún más pequeños de los que ya existen y la falta de conocimiento de fenómenos a la nanoescala dejan claro que el FET está llegando a sus límites, por lo que se está en busca de hacer dispositivos con nuevos materiales [9].

2.2.1. Transistor de unión bipolar (BJT)

El transistor de unión bipolar consta de tres regiones semiconductoras que pueden ser *p* o *n*-dopadas, por lo que hay dos tipos de transistor: *npn* o *pnp*. En uno tipo *npn* (figura 2-13) se tiene la región del emisor (tipo *n*), región de la base (tipo *p*) y región del colector (tipo *n*). En uno tipo *pnp* se intercambian los lugares como indican las letras.

En los dos tipos se tienen dos uniones *pn*, una entre base y emisor, y la otra entre base y colector. La polarización de estas uniones determina el modo en el que trabaja el transistor. El transistor BJT tiene tres modos de operación: saturación, corte y activo

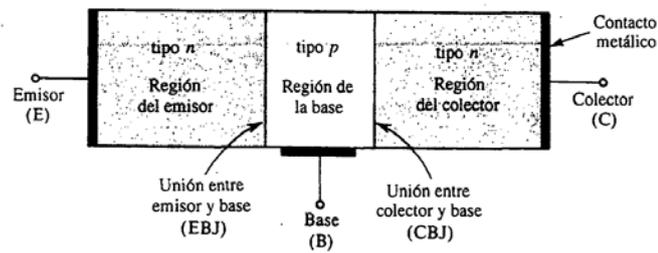


Figura 2-13: Estructura del transistor de unión bipolar tipo npn . Figura tomada de [25].

[26]. En el primero la corriente en la base se incrementa lo suficiente como para que aumente la corriente en el colector y se mantenga constante a pesar de que se aumente la corriente en la base, en el modo de corte el transistor está inactivo, es decir que no hay corriente en la base ni en colector y el voltaje entre base y emisor es menor a 0.7 V; en el modo activo el transistor funciona como un amplificador el cual hace que la corriente del colector sea la corriente de la base amplificada por un término β , es decir $i_C = \beta i_B$.

Los transistores generalmente se encuentran en el modo activo, por lo cual se utilizan dos fuentes de voltaje (figura 2-14). El voltaje entre base y emisor, V_{BE} , hace que la base esté a un potencial más alto que el emisor por lo que la unión entre ellos se polariza directamente. En la unión entre base y colector, el colector tipo n tiene un potencial mayor que la base, y la unión entre ellos se polariza inversamente.

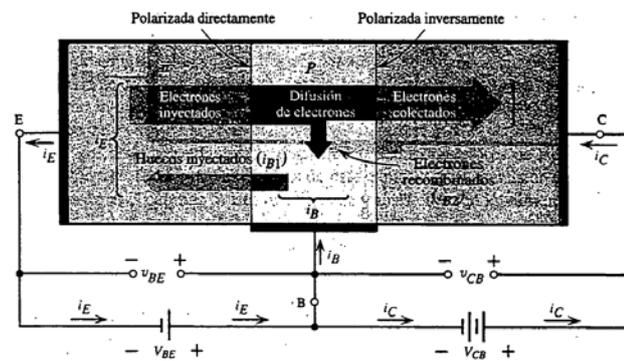


Figura 2-14: Transistor de unión bipolar tipo npn conectado para trabajar en modo activo. Figura tomada de [25].

La polarización directa entre emisor y base genera una corriente i_E a través de la unión. Esta corriente está constituida por electrones que van del emisor a la base y huecos que van de la base al emisor. Luego, la corriente en la base i_B tiene dos componentes: los huecos que entran desde la base al emisor, y por los huecos inyectados por el circuito

exterior para compensar la pérdida por recombinación. La mayor parte de los electrones que llegaron a la base llegarán a la frontera de la región de agotamiento entre colector y base, y como el colector está a un potencial mayor que la base, estos electrones pasan al colector y forman la corriente i_C en colector.

Como la corriente que entra al dispositivo debe salir, se cumple que $i_E = i_B + i_C$. Y la densidad de portadores en cada una de las regiones puede ser calculada explícitamente en cada región partiendo de la densidad de estados para un gas de electrones libres y de la distribución de Fermi.

2.2.2. Transistor de efecto de campo eléctrico (FET)

El transistor más popular en circuitos integrados es el transistor de efecto de campo eléctrico de canal n de tipo enriquecimiento (figura 2-15). Se construye sobre un sustrato tipo p y tiene dos electrodos metálicos, fuente (S) y dren (D), debajo de los cuales hay una región tipo n^+ [25]. Entre los electrodos hay una delgada capa de óxido de silicio, sobre la cual está una tercera terminal metálica llamada compuerta (G).

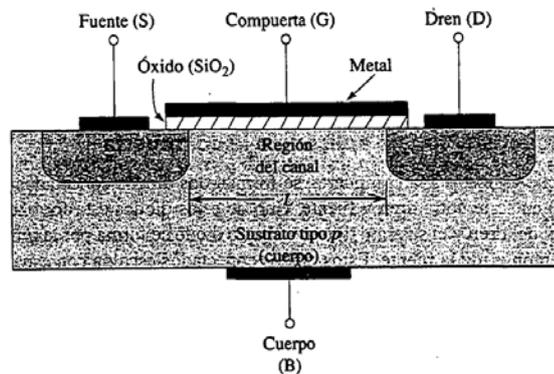


Figura 2-15: Estructura del transistor de efecto de campo eléctrico canal n de tipo de enriquecimiento. Figura tomada de [25].

Las dimensiones de un MOSFET dependen de la resolución que tenga el proceso de fotolitografía. El valor de L generalmente se encuentra entre 0.1 y $3 \mu\text{m}$ y el grosor del óxido va de 2 a 50 nm .

Al estar la compuerta aislada con un dieléctrico, la corriente que pasa a través de ella es muy pequeña, y también por esto el FET recibe el nombre de IGFET (*insulator gate field effect transistor*) o más comunmente MOSFET (*metal-oxide-semiconductor field effect transistor*).

Para entender el funcionamiento del FET supóngase que se conecta tanto el colector como el emisor a tierra y se aplica un voltaje positivo entre compuerta y emisor, el cual se denota como V_{GS} (*Gate-Source*), el cual hace que el óxido de silicio se polarice, quedando con cargas negativas en la parte superior y positivas en la inferior. Las cargas positivas de la parte inferior del dieléctrico hacen que los huecos (portadores de carga positiva) del silicio p-dopado se desplacen hacia la parte inferior del sustrato y dejan en la cara superior un exceso de cargas negativas, esta región es conocida como la región de agotamiento. Además, estas cargas negativas crean un canal que conecta a emisor con colector, por lo que si se aplica un voltaje entre estos dos la corriente circula a través de él (Figura 2-16). Es decir, la compuerta y el cuerpo del MOSFET funcionan como un capacitor donde el dieléctrico entre ellos es el óxido de silicio.

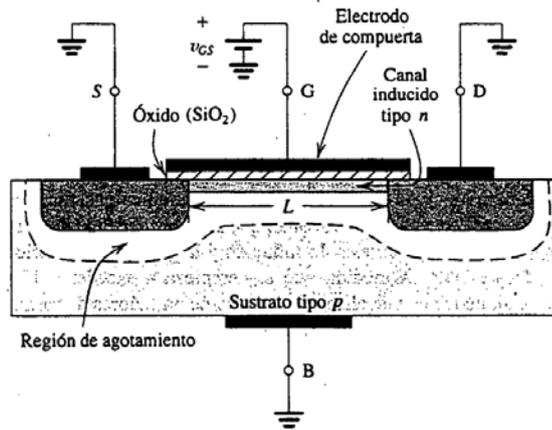


Figura 2-16: Canal inducido tipo n en el transistor de efecto de campo eléctrico al aplicar un voltaje positivo V_{GS} en la compuerta. Figura tomada de [25].

El voltaje de umbral es el voltaje mínimo necesario de V_{GS} para crear un canal entre emisor y colector, se denota como V_t y en general toma valores entre 1 y 3 V.

Una vez que se ha creado el canal, se aplica un voltaje positivo entre emisor y colector (figura 2-16). Este voltaje hace que exista una corriente i_D entre ellos, con los electrones moviéndose de emisor a colector. La magnitud de i_D depende de la densidad de electrones en el canal, la cual a su vez depende de V_{GS} . Si $V_{GS} = V_t$ la corriente entre emisor y colector es tan pequeña que es despreciable [25]. A medida que se aumenta V_{GS} la resistencia del canal disminuye lo que hace que aumente la corriente a través de él. Es decir que, considerando solo valores pequeños de V_{DS} , i_D es proporcional al exceso de voltaje $V_{GS} - V_t$ y a V_{DS} . De hecho el MOSFET funciona como una resistencia lineal

(figura 2-17) cuyo valor depende de V_{GS} , para $V_{GS} < V_t$ la resistencia es infinita y disminuye a medida que $V_{GS} > V_t$.

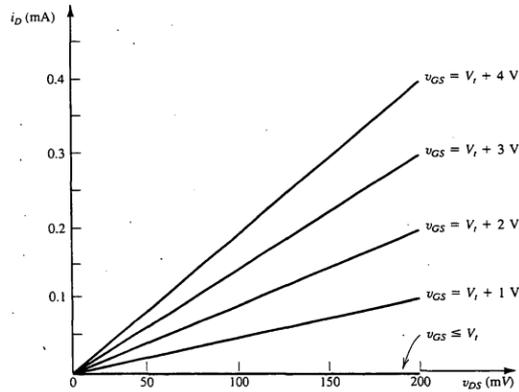


Figura 2-17: Curvas características del MOSFET de canal n de tipo de enriquecimiento. Corriente i_D contra V_{DS} (con valores pequeños) para varios valores de V_{GS} . Figura tomada de [25].

El hecho de que a medida que se aumenta el voltaje entre compuerta y emisor se enriquece el canal es lo que le da el nombre a este tipo de MOSFET.

Si el valor de V_{DS} aumenta se crea un segundo campo eléctrico en dirección de colector a emisor que es suficientemente fuerte como para modificar la forma del canal (figura 2-18). Este campo hace que existan más cargas negativas cerca del emisor que del colector, por lo que el canal se hace más profundo cerca del primero y más angosto cerca del segundo.

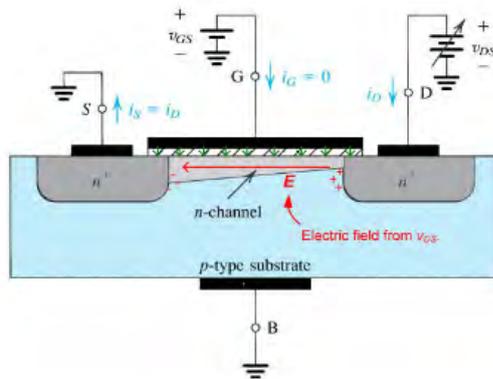


Figura 2-18: Campo eléctrico inducido a lo largo del canal por el aumento de V_{DS} , lo que provoca un cambio en la forma del canal entre emisor y colector. Figura tomada de [27].

Este cambio en la forma del canal hace que la resistencia aumente, por lo que el transistor ya no se comporta como una resistencia lineal (figura 2-19). De hecho, cuando V_{DS} es tal que se reduce el canal en el extremo del colector es V_t , es decir que cuando se cumple $V_{GS} - V_{DS} = V_t$ la profundidad del canal del lado del emisor se hace casi cero y se dice que el canal se estrangula. El voltaje que cumple la condición mencionada se llama voltaje de saturación y se denomina como V_{DS} .

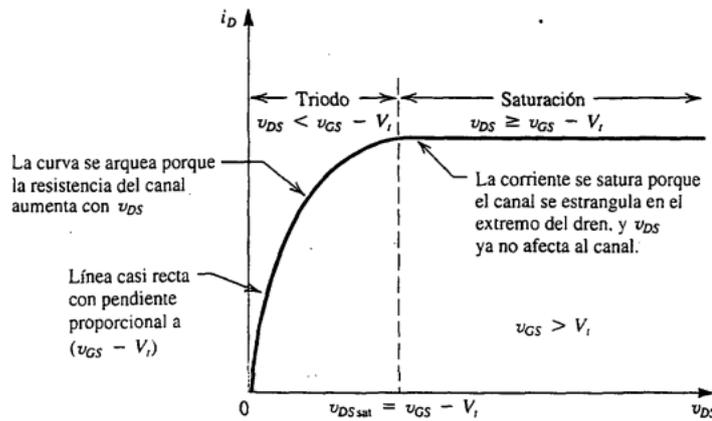


Figura 2-19: Corriente i_D contra V_{DS} . Para valores grandes de V_{DS} la corriente se satura. Figura tomada de[25].

Así, en el MOSFET, dependiendo del voltaje que se aplique en la compuerta es posible crear un canal para que circule mayor o menor corriente por el canal inducido de tipo n . Es esta modulación la que hace del FET un dispositivo popular en la electrónica.

2.2.3. MOSFET con grafeno

Para aplicaciones de alta velocidad se requieren FETs que respondan velozmente a cambios en V_G , y para esto es necesario que los portadores de carga sean rápidos y que la compuerta sea pequeña. Sin embargo, los FETs tradicionales con compuertas pequeñas (en la dirección horizontal de la figura 2-15) sufren de problemas que colectivamente se conocen como efectos de canal corto (*short-channel effects*) [9]. La teoría predice que un MOSFET con una capa de óxido y un ancho pequeño (medido en la dirección vertical de la figura 2-15) serían robustos contra este tipo de efectos. Es por esto que la posibilidad de hacer un FET con un canal cuyo grosor sea del tamaño de un átomo, y así disminuir el ancho del dispositivo, hace que el grafeno sea un candidato prometedor.

CAPÍTULO 2. CONCEPTOS PREELIMINARES

El primer MOSFET con grafeno (GMOSFET) se construyó en 2004. Este fue diseñado con una compuerta bajo el cuerpo de silicio p-dopado (figura 2-20) y una capa de 300 nm de grosor de SiO_2 se usó como dieléctrico entre el grafeno y el cuerpo. Desde entonces este tipo de dispositivos ha sido útil para corroborar algunos fenómenos del grafeno, pero son altamente deficientes como transistores ya que presentan capacitancias parásitas. Por esto, en 2007, el siguiente transistor con grafeno se hizo con una compuerta superior [28](figura 2-20 b).

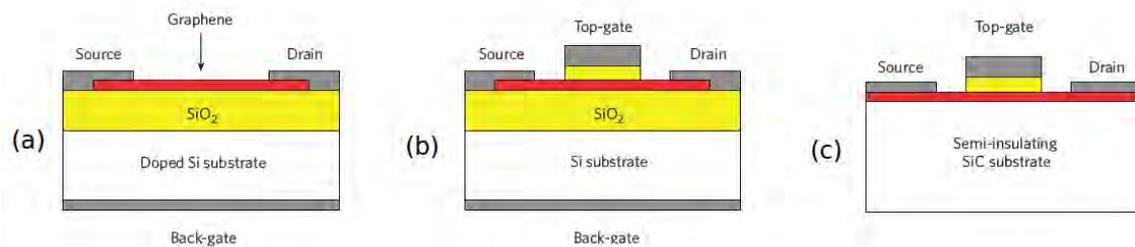


Figura 2-20: Diferentes tipos de MOSFET con grafeno. Figura adaptada de [9].

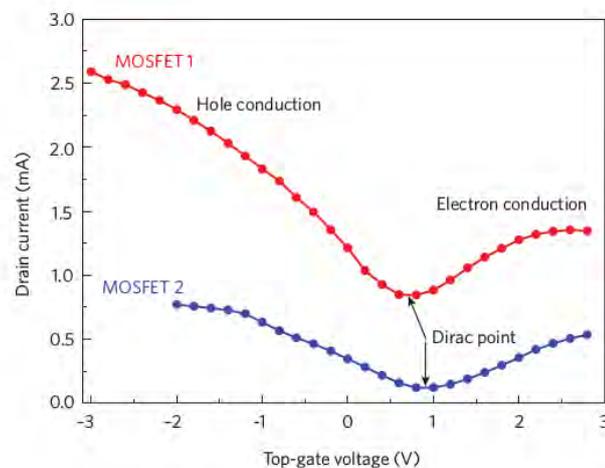


Figura 2-21: Curvas características de dos GMOSFET. Figura tomada de [9].

En los GMOSFET la densidad y el tipo de portadores de carga está determinado por el potencial entre el canal y la compuerta (inferior o superior). Un voltaje positivo promueve una acumulación de electrones en el canal (canal tipo n), mientras que un voltaje negativo promueve un canal tipo p . Este comportamiento se observa en dos ramas separadas por el punto de Dirac en la gráfica del voltaje de la compuerta contra la corriente en el

colector (figura 2-21). La posición del punto de Dirac depende de la diferencia de función de trabajo entre la compuerta y el grafeno, del dopaje del grafeno, entre otros.

En general, las curvas características de los GMOSFET no presentan ningún tipo de saturación, o una muy débil después de la cual hay otra región lineal. La explicación que se da a este fenómeno es que para pequeños valores del voltaje entre emisor y colector (V_{DS}) el transistor está en una región lineal y el canal es de tipo n . A medida que V_{DS} aumenta, se llega a una región de saturación débil donde se encuentra el punto de Dirac y el canal pasa a ser tipo p .

Un punto relevante en la construcción de GMOSFET es que han sido poco estudiadas las propiedades del contacto metálico con el grafeno. Se ha reportado que la resistencia entre ambos es hasta 10 veces mayor que en un MOSFET convencional [9].

La idea del GMOSFET es poder eliminar las uniones pn de un MOSFET normal y que el grafeno sea el canal, por lo que el campo eléctrico cambia la conductividad en el grafeno gracias al efecto ambipolar anteriormente descrito (figura 2-10).

2.3. Espectroscopía de Raman

Introducción

La espectroscopía vibracional es un conjunto de técnicas ampliamente usadas para estudiar la estructura de diferentes tipos de muestras y sus propiedades. Las técnicas que componen la espectroscopía vibracional son la espectroscopía de infrarrojo y la espectroscopía de Raman, ambas están basadas en el estudio de los modos vibracionales de las moléculas al interactuar con radiación pero difieren en cómo es que se transfiere la energía a la molécula [29]. La espectroscopía de Raman detecta la colisión inelástica entre la molécula y un fotón con una energía mucho mayor a la energía vibracional de la molécula por lo que el fotón cede energía y es finalmente dispersado con una frecuencia diferente a la inicial. Esta interacción corresponde a una condición fuera de resonancia que involucra la polarizabilidad de la molécula. La espectroscopía de infrarrojo mide la transición entre dos estados vibracionales de la molécula como resultado de absorción de radiación en el infrarrojo y esta interacción cumple la condición de resonancia que involucra la transición entre estados vibracionales mediada por el dipolo eléctrico.

Como la frecuencia a la que vibran las moléculas depende de la masa de los átomos, su geometría y los enlaces que los unen, el espectro vibracional sirve como una huella digital de los compuestos y proporcionan información sobre su estructura y dinámica.

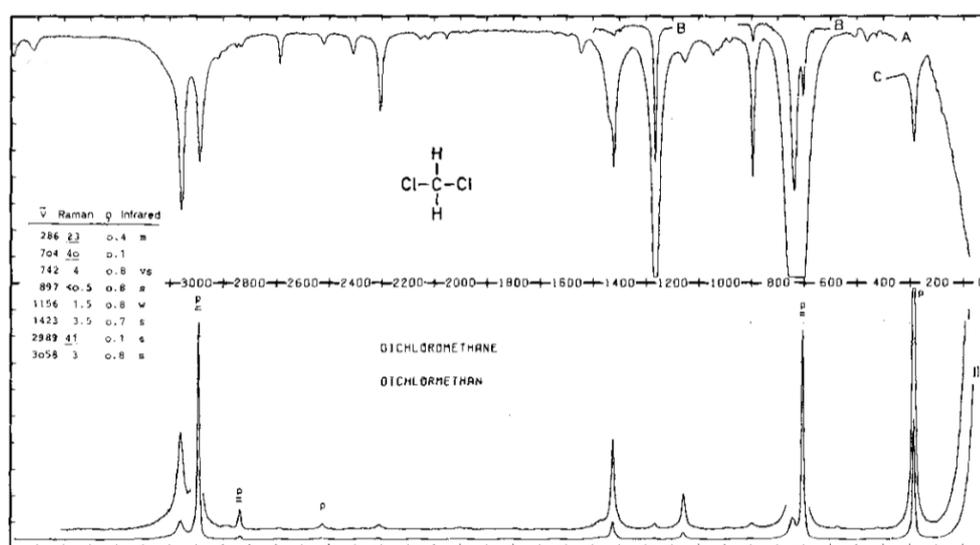


Figura 2-22: Espectro infrarrojo (superior) y Raman (inferior) de diclorometano. Figura tomada de [29].

Existen dos enfoques para interpretar un espectro vibracional: teoría grupos y frecuencias características de grupos funcionales. El enfoque más utilizado es el de las frecuencias características. Esto es porque en las vibraciones de los grupos funcionales sólo los átomos pertenecientes al grupo se desplazan, es decir que sus desplazamientos son independientes a los del resto de la molécula y por tanto sus frecuencias también, lo que simplifica su análisis. De acuerdo a este enfoque el espectro vibracional de un compuesto puede dividirse en las regiones mostradas en la figura 2-23.

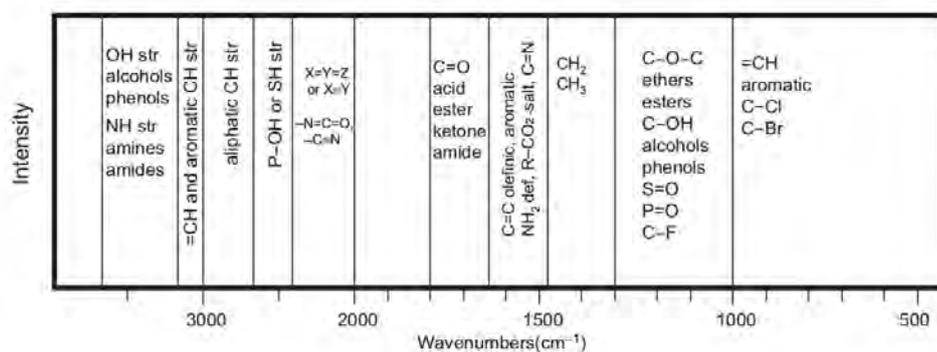


Figura 2-23: Regiones fundamentales del espectro vibracional. Se muestran las frecuencias de algunos grupos característicos. Figura tomada de [30].

Entre algunas de las funciones y ventajas de la espectroscopía vibracional se encuentran:

- El espectro vibracional es el análogo a las huellas digitales, por lo que puede ser utilizado para identificar sustancias.
- El espectro muestra frecuencias características de algunos grupos de átomos, por lo tanto también puede usarse para elucidar la estructura molecular.
- La intensidad de las bandas en el espectro de una mezcla suele ser proporcional a la concentración de los elementos individuales, así es posible calcular la fracción de cada elemento que forman la mezcla.
- El tiempo para tomar el espectro de un elemento va de segundos a minutos.

2.3.1. Dispersión de Raman

Hasta antes de 1928 la única técnica de espectroscopía vibracional estudiada era la correspondiente al infrarrojo, para 1905 ya se tenía un atlas de espectros de absorción y fue en 1930 que esta técnica tomó importancia industrial, lo que la llevó a ser una pieza clave para la Segunda Guerra Mundial [29]. Por otro lado, no fue hasta el 7 de febrero de 1928 que Sir Chandrasekhara Venkata Raman, gracias a su búsqueda de un análogo óptico del efecto Compton, observó otro tipo de dispersión de la luz del sol sobre la cual se publicó un paper titulado *A new type of secondary radiation*, por Raman y su estudiante doctoral Krishnan. En el mismo año Landsberg y Mandelstam publicaron sus resultados sobre dispersión de luz por cuarzo, fenómeno que describieron como dispersión inelástica de cuantos de luz, más tarde, en Estados Unidos, Wood se dio cuenta de que durante su investigación en fluorescencia ya había grabado líneas del espectro de Raman y fue él quien introdujo el término anti-Stokes para la luz que dispersada su energía es mayor que la incidente. Sin embargo, al ser Raman el primero no sólo en observar el espectro sino también en describirlo como un nuevo fenómeno, ganó el premio Nobel en 1930.

Descripción cuántica

Considérese una onda de luz y una molécula. La primera puede verse como un dipolo eléctrico propagándose en el tiempo, y la segunda como compuesta por un núcleo y una

nube electrónica. Al encontrarse la onda con la molécula, interactúan y se polariza la nube de electrones (figura 2-24).

Lo que sucede durante esta interacción es que la onda transfiere energía y promueve a la molécula a un estado con mayor energía. La vida de este estado es tan corta que el núcleo no se mueve apreciablemente pero sí se adquiere una nueva geometría electrónica, lo cual hace que la molécula no sea estable y casi inmediatamente pasa a un estado vibracional de menor energía y diferente al inicial, siendo en esta última transición en la que se dispersan fotones.

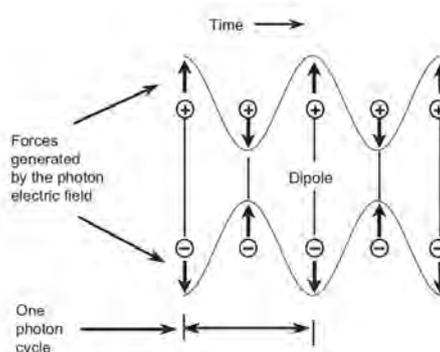


Figura 2-24: Onda de luz como un dipolo propagándose en el tiempo. Figura tomada de [30].

Es importante distinguir entre el estado descrito anteriormente y uno generado en un proceso de absorción. El estado anterior no corresponde al de un electrón que se promueve a un estado excitado, si no que todos los estado de la molécula se mezclan para formar uno [30]. Suele llamársele virtual ya que ninguno de los estados de la molécula corresponde a este, y su energía depende de cuánta energía le transfiere la onda, por lo tanto depende de la frecuencia de la radiación incidente. Finalmente, hay una relación entre la polarización del estado virtual y los fotones dispersados.

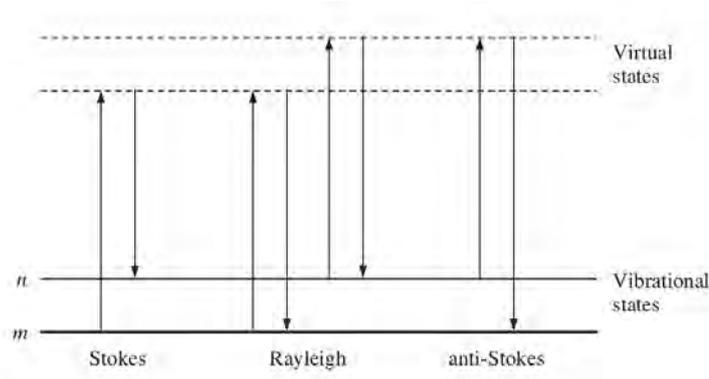


Figura 2-25: Diagrama de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman. El estado vibracional base está denotado por la línea al pie m y los estados de mayor energía arriba. Figura tomada de [31].

Hay dos tipos de dispersión: Rayleigh y Raman. La dispersión más intensa y más probable es la de Rayleigh, esta se da cuando la nube de electrones regresa a su estado inicial sin que haya habido movimiento del núcleo, es un proceso elástico, no hay un cambio apreciable en la energía y la radiación dispersada tiene la misma energía que la incidente. La dispersión de Raman es mucho menos probable, siendo dispersado sólo uno de entre $10^6 - 10^8$ fotones. En este tipo de dispersión al mismo tiempo que los electrones interactúan con la luz el núcleo se mueve, pero como el núcleo es mucho más masivo, su movimiento representa un cambio en el estado de energía de la molécula hacia uno de mayor o menor energía. Si la molécula está inicialmente en el estado base se habla de dispersión de Raman Stokes y los fotones se dispersan con frecuencia $h\nu_0 - h\nu_s$, y si está en estado vibracional excitado es dispersión de Raman anti-Stokes y dispersan con frecuencia $h\nu_0 + h\nu_s$, con $h\nu_0$ la energía de la radiación incidente y $h\nu_s$ la energía vibracional de la molécula.

Si se está a temperatura ambiente la mayoría de las moléculas de un compuesto están en el estado base y hay más dispersión de Raman Stokes que anti-Stokes. Si la temperatura aumenta entonces el número de moléculas en un estado vibracional excitado aumenta y hay mayor probabilidad de dispersión de Raman anti-Stokes. Es decir que el estado vibracional de las moléculas depende de la temperatura, siendo el número de moléculas en un estado vibracional excitado directamente proporcional a la temperatura, relación dada por la ley de Boltzmann.

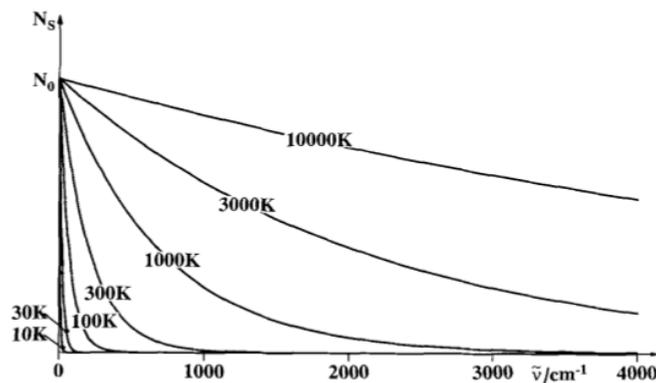


Figura 2-26: Distribución de Boltzmann $N_s = N_0 e^{-h\nu_s/kT}$ sobre los estados vibracionales en un potencial armónico, con un temperatura de $T = 10, 30, 100, 300, 1000, 3000$ y 10000 K. Figura tomada de [29].

Entonces, siguiendo la distribución de Boltzmann, la razón entre el número de moléculas en un estado vibracional excitado y el número en estado base está dada por [29]:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp \left[-\frac{(E_n - E_m)}{kT} \right] \quad (2-4)$$

Donde m es el número de moléculas en el estado vibracional base, n en el excitado, g la degeneración cada estado y E su energía.

Descripción clásica

En la práctica, la radiación utilizada para obtener el espectro de Raman es linealmente polarizada (figura 2-27). Es decir que el campo eléctrico está confinado a un plano sobre la dirección de propagación de la luz.

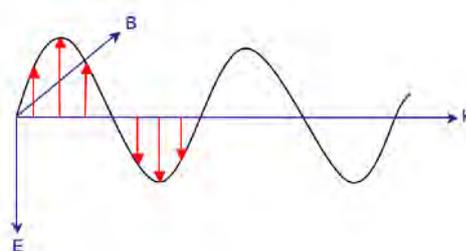


Figura 2-27: Luz linealmente polarizada.

Cuando radiación linealmente polarizada interactúa con la molécula, la nube de electrones se distorciona, y qué tanto se distorciona depende de la capacidad de los electrones para polarizarse, es decir, de la polarizabilidad, representada por el símbolo α .

A pesar de que la luz está polarizada en un plano, al interactuar con la molécula ésta se polariza en todas direcciones, hecho que se puede visualizar como un cambio en el dipolo en cada una de las direcciones del plano cartesiano, por lo que se generan 3 dipolos. La relación entre el momento dipolar $\vec{\mu}$, polarizabilidad α y campo eléctrico incidente es

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}. \quad (2-5)$$

La polarizabilidad tiene tres componentes en cada dirección, por lo que en realidad se trata de un tensor. Entonces se reescribe la ecuación anterior como

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2-6)$$

Como el campo eléctrico oscila en el tiempo con una frecuencia ν_0 , induce una oscilación del momento dipolar μ con la misma frecuencia [30]. Por otro lado, la polarizabilidad puede variar en el tiempo con una frecuencia ν_m iguala la frecuencia vibracional de la molécula, la cual es comparablemente más pequeña que la frecuencia de oscilación ν_0 . Esto resulta en una modulación de las oscilaciones del momento dipolar por la polarizabilidad y la amplitud de la onda resultante tiene tres componentes con frecuencias ν_0 , $\nu_0 + \nu_m$ y $\nu_0 - \nu_m$ (figura 2-28), las cuales corresponden a las frecuencias de radiación resultado de dispersión Rayleigh, Raman anti-Stokes y Raman Stokes respectivamente. Por lo tanto, si una vibración molecular no genera un cambio en la polarizabilidad entonces no hay modulación del momento dipolar y por consecuencia no se emite radiación por dispersión de Raman.

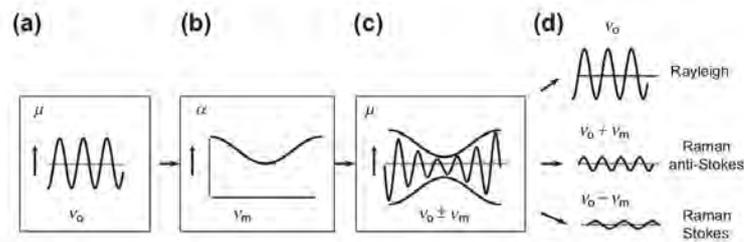


Figura 2-28: **a)** Oscilación del momento dipolar causada por la oscilación del campo eléctrico de la luz incidente. **b)** Oscilación en la polarizabilidad a causa de la vibración de la molécula. **c)** Como resultado de las dos vibraciones hay una modulación del momento dipolar por la polarizabilidad. **d)** Las tres componentes de la fase de la oscilación resultado coinciden con la frecuencia de vibración de radiación causada por dispersión de Rayleigh, de Raman anti-Stokes y Raman Stokes. Figura tomada de [30].

Así, las vibraciones que causen un cambio en la polarizabilidad serán detectadas por espectroscopía de Raman, por lo que las llamaremos activas en Raman y las que no lo provoquen pero sí conlleven un cambio en el momento dipolar serán detectadas por espectroscopía de infrarrojo. Es por esto que estas dos técnicas son de algún modo complementarias.

2.3.2. Simetrías

La energía total de una molécula puede ser dividida en vibracional, traslacional y rotacional. La energía traslacional tiene 3 grados de libertad, uno por cada dirección espacial. La energía rotacional también tiene 3 grados de libertad, excepto las moléculas lineales las cuales sólo tienen 2 grados. El resto de los grados de libertad de la molécula son vibracionales y cada uno representa una vibración diferente. Así, si una molécula tiene N átomos, el número de vibraciones será $3N - 6$ y $3N - 5$ si es lineal.

Para saber qué vibraciones son activas en Raman ó infrarrojo, la regla de selección básica es que las vibraciones simétricas generan un cambio en la polarizabilidad y por lo tanto son activas en Raman, mientras que las vibraciones antisimétricas, al generar un cambio en el momento dipolar, son activas en infrarrojo [30]. Por ejemplo, la molécula de $AuCl_4$ (figura 2-29) tiene un punto de simetría en el centro. Es decir que si se refleja la molécula a partir de ese punto, se verá exactamente igual.

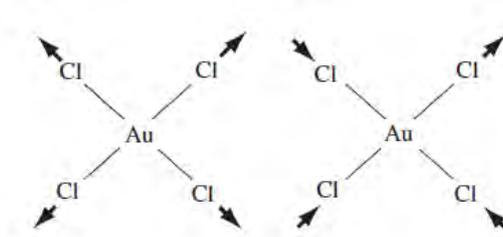


Figura 2-29: Molécula de $AuCl_4$ y dos de sus vibraciones. Figura tomada de [30].

Los átomos de la molécula se pueden mover de diferente forma respecto al centro de simetría. Por ejemplo, en la figura (29a) todos los átomos se mueven hacia afuera y adentro al mismo tiempo, mientras que en (29b) dos se mueven afuera y dos hacia adentro. Si se le asignara el signo menos a las vibraciones hacia afuera y el más a las vibraciones hacia adentro, la figura (29a) al ser reflejada con respecto al centro de simetría es la misma, pero la figura (29b) cambió de lugar los signos. El primer tipo de vibración se llama par y se identifica con la letra g , y el segundo tipo de vibración se llama impar y se identifican con la letra u . Así, entre más simetrías presente la molécula, más reglas de selección habrá para las vibraciones.

Para poder describir las vibraciones se asigna a la molécula un grupo. Un grupo es un conjunto que es cerrado bajo alguna operación, tiene el elemento identidad y todo elemento del conjunto tiene su inverso [32]. El grupo al cual se asigna una molécula posee

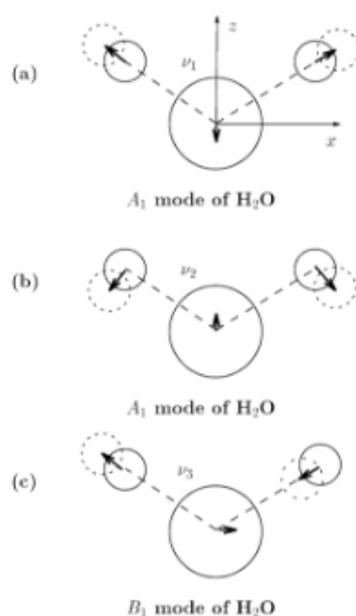
las mismas simetrías que la molécula y así se puede predecir las vibraciones activas en Raman e infrarrojo.

Las simetrías básicas son [30]:

- E : elemento identidad
- C_n : eje de simetría que cumple que al rotar la molécula n veces al rededor de él, se regresa al punto de inicio. El eje con la n mayor se llama eje principal.
- σ_h : plano de simetría perpendicular al eje principal.
- σ_v plano de simetría paralelo al eje principal.
- i : centro de inversión. Punto tal que al invertir todo con respecto a él se obtiene la misma figura.
- S_n : Eje que combina rotación con inversión

Para poder asignar una molécula a un grupo, primero se reconocen las simetrías y se analizan de acuerdo a una serie de reglas. Siguiendo el ejemplo de la molécula de $AuCl_4$ en el que se asignó un signo a la dirección de vibración. Si al aplicar la transformación que representa a la simetría en la molécula los signos permanecen como al inicio se asigna un 1 a la vibración, si los signos cambian se asigna un -1 .

El cambio de las vibraciones con respecto a las simetrías se clasifican con símbolos llamados representaciones irreducibles. Así, la vibración que al ser transformada bajo todas las simetrías conserva los signos iguales, es la vibración con la representación irreducible más simétrica. En general las representaciones se colocan en una tabla junto con las simetrías (figura 2-30) y se denotan con las letras A , B , E y T , las cuales representan vibraciones no degeneradas (A y B), doblemente degeneradas E y triplemente degeneradas T .



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Figura 2-30: Dos modos vibracionales de la molécula de Agua y tabla de representaciones irreducibles de la molécula del agua. El grupo de simetrías es C_{2v} . Figura y tablas tomadas de [33].

En el caso de la molécula del agua, la vibración que conserva todos los signos es la que tiene representación irreducible A_1 .

Para saber si las vibraciones son activas en Raman o infrarrojo se hace uso de la representación irreducible descrita antes y se multiplica por la representación de x , y y z siguiendo ciertas reglas. Sin embargo, en el caso de las moléculas con un centro de simetría se tiene la regla de exclusión, la cual nos dice que sólo las vibraciones con etiqueta g (simétricas), que no cambian los signos, son activas en Raman, y las vibraciones con etiqueta u son activas sólo en infrarrojo, pero ninguna vibración puede ser activa en ambos espectros.

De ese modo, las vibraciones que se encuentran en la columna central de la figura 2-31 son activas en Raman, mientras que las dos de la derecha son activas en infrarrojo.

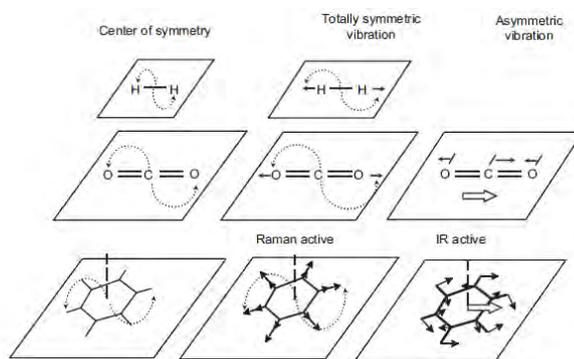


Figura 2-31: Vibraciones de las moléculas de H_2 , CO_2 y benceno. Figura tomada de [30].

2.3.3. Vibración de redes cristalinas

Considérese dos átomos separados una distancia de equilibrio $r = r_0$ al rededor de la cual vibran. El potencial que hay entre los dos átomos es de la forma de la figura 2-32.

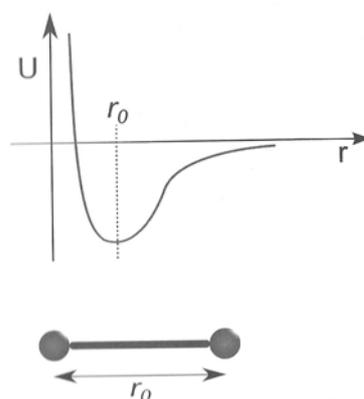


Figura 2-32: Potencial entre dos átomos separados una distancia de equilibrio $r = r_0$. Figura tomada de [34].

Así hay una fuerza repulsiva cuando los átomos se acercan ($r < r_0$), un mínimo de energía en $r = r_0$ y a medida que r tiende a infinito la energía tiende a cero. Como el potencial puede ser complicado, si se considera sólo una región al rededor del mínimo en la que podemos aproximar el potencial como una parábola que es función del desplazamiento respecto a la posición $u = r - r_0$, tal que $U \sim u^2$. Esto equivale a considerar que el enlace entre los átomos se comporta como un oscilador armónico con constante g , entonces el potencial es de la forma

$$U = \frac{1}{2}gu^2. \quad (2-7)$$

Las propiedades de un sólido dependen de la naturaleza de los enlaces entre átomos, ya que al acercarse los átomos sus electrones pueden interactuar y compartir orbitales, pero por el principio de exclusión de Pauli, la energía de los orbitales debe cambiar, por lo que queda una brecha entre los niveles de energía. Los enlaces que se pueden generar son [34]:

- Covalente: átomos comparten electrones de valencia ($1 \sim 10eV$)
- Metálico: Se comparten electrones pero también hay otros que se pueden mover libremente ($1 \sim 10eV$)
- Iónico: un átomo cede un electrón, por lo que hay formación de iones. ($1 \sim 10eV$)
- Puente de hidrógeno: se debe a un átomo electronegativo y un átomo de hidrógeno. ($0.1eV$)
- Enlace de Van der Waals: enlace por momento dipolar ($0.01eV$)

La descripción de la dinámica de una red cristalina se basa en la aproximación hecha anteriormente, llamada aproximación armónica, y en la aproximación adiabática de Born-Oppenheimer [35]. Esta última consiste en suponer que como el núcleo es mucho más masivo, su movimiento es mucho más lento que el de los electrones, lo cual implica que si los átomos se mueven de su posición de equilibrio el sistema completo pasa a un nivel de energía mayor y aunque los electrones adquieren una nueva distribución permanecen en el estado base, de modo que si el átomo regresa a su posición de equilibrio la energía del sistema total regresa al estado base pero el sistema de electrones nunca fue excitado. Por lo tanto la energía de todo el sistema puede ser vista como función sólo de las coordenadas de los núcleos de los átomos y estos generan un potencial que rige la dinámica de los átomos.

Como se está hablando de una red cristalina que está conformada por millones de átomos, es necesario indexar la posición de cada uno. Se utiliza la convención $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ y $\mathbf{m} = (m_1, m_2, m_3)$ para describir a la n -ésima y m -ésima celda unitaria respectivamente, α y β para los átomos dentro de cada celda y j, i para las coordenadas espaciales x, y y

z. Así, la energía del cristal se puede escribir en términos de las posiciones de los átomos como una serie de Taylor al rededor de la posición de equilibrio como

$$\Phi(r_{\mathbf{n}\alpha i} + u_{\mathbf{n}\alpha i}) = \Phi(r_{\mathbf{n}\alpha i}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}\alpha i \\ \mathbf{m}\beta j}} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_{\mathbf{n}\alpha i} \partial r_{\mathbf{m}\beta j}} u_{\mathbf{n}\alpha i} u_{\mathbf{m}\beta j} + \dots, \quad (2-8)$$

donde $r_{\mathbf{n}\alpha i}$ es la posición de equilibrio y $u_{\mathbf{n}\alpha i}$ es el desplazamiento al rededor de ella.

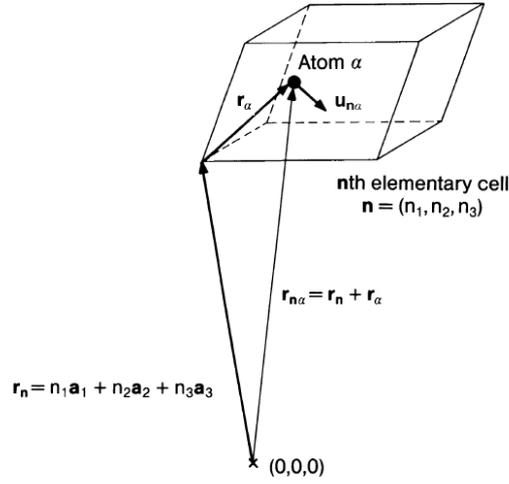


Figura 2-33: Convención para indexar la posición de cada átomo (α y β) dentro de cada celda unitaria ($\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$). Figura tomada de [35].

Los términos lineales en $u_{\mathbf{n}\alpha i}$ no aparecen ya que la expansión es alrededor del mínimo y las derivadas se hacen cero. Si además se desprecian términos de orden mayor, lo que es llamado aproximación armónica, el potencial toma la forma del potencial del oscilador armónico y se recupera la ecuación 2-7. Así, las constantes de acomplamiento se generalizan a un sistema con muchos grados de libertad y se pueden calcular a partir del potencial:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_{\mathbf{n}\alpha i} \partial r_{\mathbf{m}\beta j}} = \Phi_{\mathbf{n}\alpha i}^{\mathbf{m}\beta j}. \quad (2-9)$$

La constante $-\Phi_{\mathbf{n}\alpha i}^{\mathbf{m}\beta j} u_{\mathbf{m}\beta j}$ representa la fuerza ejercida sobre el átomo α en la dirección i , el cual se encuentra en la celda unitaria n , al ser desplazado el átomo β de la celda unitaria \mathbf{m} una distancia $u_{\mathbf{m}\beta j}$ en la dirección j . Es decir que un sólo átomo de la red siente una fuerza por el movimiento de todos los otros átomos de la red. La matriz que contiene estas constantes es llamada la matriz de constantes de fuerza. Además estas

constantes de acoplamiento deben cumplir con las simetrías de la red cristalina, por lo que se cumple que

$$\Phi_{\mathbf{n}\alpha i}^{\mathbf{m}\beta j} = \Phi_{\mathbf{m}\beta j}^{\mathbf{n}\alpha i} \quad (2-10a)$$

$$\Phi_{\mathbf{n}\alpha i}^{\mathbf{m}\beta j} = \Phi_{\mathbf{0}\alpha i}^{(\mathbf{m}-\mathbf{n})\beta j} \quad (2-10b)$$

$$\sum_{\mathbf{m}} \Phi_{\mathbf{n}\alpha i}^{\mathbf{m}\beta j} = 0 \quad \text{para cualquier } \mathbf{n} \quad (2-10c)$$

La ecuación 2-10a significa que la fuerza que siente el átomo α que ejerce sobre él el átomo β es igual a la que siente el átomo β que ejerce el α sobre él, lo que hace que la matriz de constantes sea simétrica. La ecuación 2-10b indica que, dada la simetría traslacional de la red cristalina, la constante puede depender sólo de la diferente entre \mathbf{m} y \mathbf{n} . Finalmente, la ecuación 2-10c hace referencia a que la suma de fuerzas sobre un átomo es cero no sólo cuando no hay desplazamiento de los otros átomos, si no también cuando son iguales [35].

La ecuación de movimiento para el átomo α de la celda \mathbf{n} con masa M_α con desplazamiento u en la dirección i es:

$$M_\alpha \ddot{u}_{\mathbf{n}\alpha i} + \sum_{\mathbf{m}\beta j} \Phi_{\mathbf{n}\alpha i}^{\mathbf{m}\beta j} \mathbf{u}_{\mathbf{m}\beta j} = 0 \quad (2-11)$$

Para un cristal con N celdas unitarias y r átomos en cada una de ellas, se tienen $3Nr$ ecuaciones diferenciales que generalmente se resuelven con una solución de la forma $u_{\mathbf{n}\alpha i} = A_n e^{i\omega t}$. Por ser los cristales estructuras periódicas, es posible proponer una solución periódica en el tiempo y en el espacio:

$$u_{\mathbf{n}\alpha i} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} u_{\alpha i}(\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n - \omega t)}, \quad (2-12)$$

donde \mathbf{q} es el vector de onda, por lo que la onda está definida solo en los puntos \mathbf{r}_n de la red. Si se sustituye esto en la ecuación de movimiento se tiene que

$$-\omega^2 u_{\alpha i}(\mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{m}\beta j} \sum_m \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \Phi_{\mathbf{n}\alpha i}^{\mathbf{m}\beta j} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} u_{\beta j}(\mathbf{q}) = 0 \quad (2-13)$$

de donde se define la matriz dinámica $D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q})$ como

$$D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q}) = \sum_m \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \Phi_{n\alpha i}^{m\beta j} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)}. \quad (2-14)$$

Nótese que los elementos de la suma, por la condición 2–10b de invarianza traslacional, sólo dependen de $\mathbf{m} - \mathbf{n}$ y después de hacer la suma se obtiene una cantidad que no depende de \mathbf{n} . Así, se obtiene la expresión

$$-\omega^2 u_{\alpha i}(\mathbf{q}) + \sum_{\beta j} D_{\alpha i}^{\beta j}(\mathbf{q}) u_{\beta j}(\mathbf{q}) = 0. \quad (2-15)$$

La ecuación 2-15 es la relación de dispersión y da la relación entre la frecuencia (o energía) de las vibraciones de la red, llamadas fonones, y su número de onda. Tiene $3r$ soluciones, con r el número de átomos en la celda unitaria, llamadas *ramas* de la relación y estas pueden ser ópticas o acústicas. Todo cristal tiene 3 ramas acústicas las cuales corresponden a la propagación de ondas de sonido en la red, es decir a valores pequeños de \mathbf{q} . Por cada átomo adicional en la celda unitaria hay 3 ramas ópticas, las cuales se caracterizan por el hecho de que en $\mathbf{q} = 0$ la frecuencia es diferente de cero.

Es importante notar que la onda plana es exactamente igual cuando los desplazamientos son múltiplos de $\frac{2\pi}{a}$, con a el parámetro de la red, por lo que los valores independientes de \mathbf{q} están restringidos a la zona de Brillouin.

2.3.4. Efecto Raman en grafeno

El grafeno es una red cristalina con 2 átomos por celda unitaria, por lo que se tienen 6 ramas en la relación de dispersión de las cuales 3 son ópticas y 3 acústicas [36]. De las 3 ramas acústicas un modo es perpendicular al plano o *fuera del plano*(o) y el resto son dentro del plano(i), lo mismo en el caso de las ramas ópticas. Los 2 modos ópticos y 2 acústicos restantes pueden ser longitudinales(L) o transversales (T) dependiendo de la dirección de las vibraciones con respecto a los 2 átomos de carbono más cercanos. De forma más breve se escriben a los fonones ópticos como LO, iTO y oTO, y a los acústicos como LA, iTA y oTA.

El grafeno pertenece al grupo D_{6h} , cuyo eje principal tiene 6 rotaciones y es el mismo grupo al que pertenece la molécula de benceno (Figura 2-35). Los elementos que forman a este grupo son el eje principal C_6 , 6 ejes C_2 perpendiculares a C_6 , un plano σ_h , 3 planos σ_d y 3 σ_v [37]. Al tener el grafeno centro de simetría, los modos activos en Raman serán aquellos con la etiqueta g .

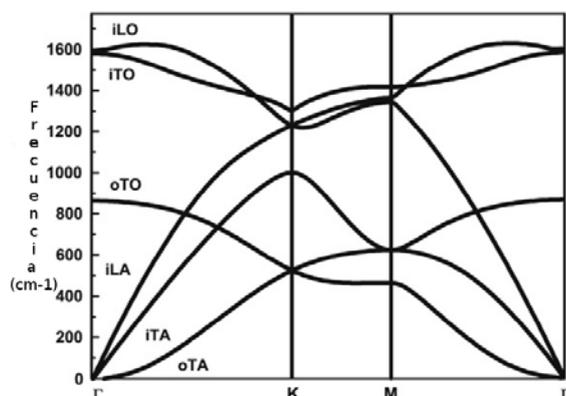


Figura 2-34: Dispersión de fonones del grafeno. Figura tomada de [36].

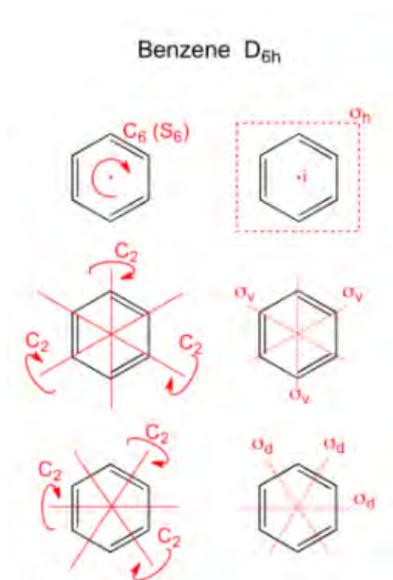


Figura 2-35: Elementos de simetría del grupo D_{6h} . Figura tomada de [37].

Cerca del punto Γ de la zona irreducible de Brillouin las vibraciones de los modos iTO y LO son vibraciones de átomos de carbono contra átomos de carbono y corresponden a la representación E_{2g} por lo que son modos activos en Raman (figura 2-37) [36]. En el punto K, el fonón correspondiente a la rama iTO es no degenerado y pertenece a la representación D_{3h} . Además las ramas de los fonones LO y LA se encuentran en el punto K lo que hace que haya doble degeneración con simetría E' . El comportamiento de los fonones LO e iTO cerca de Γ y K no puede ser descrita bajo la aproximación de

Born-Oppenheimer ya que hay acoplamiento electrón-fonón.

El espectro de Raman del grafeno (figura 2-36) se caracteriza principalmente por las bandas G (1582 cm^{-1}), D (1350 cm^{-1}), G' (2700 cm^{-1}) y D'(1620 cm^{-1}).

La banda G está asociada con el modo doble degenerado con simetría E_{2g} en Γ y es la única banda que proviene de dispersión de Raman de primer orden, es decir que corresponde a la dispersión con un fonón con momento cero. ($\mathbf{q} = 0$) [39].

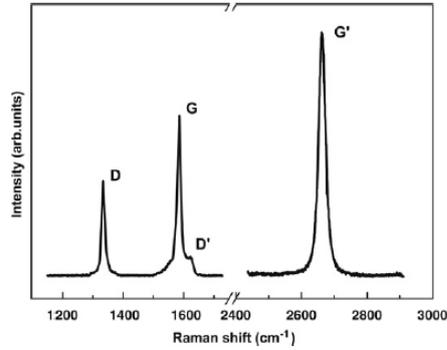


Figura 2-36: Espectro de Raman del grafeno. Figura tomada de [36].

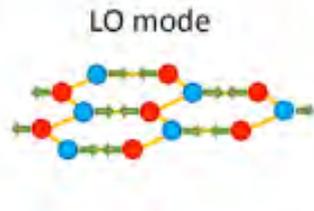


Figura 2-37: Modo vibracional de la banda G. Figura tomada de [38].

bandas D y D'; la excitación de dos fonones con momentos opuestos \mathbf{q} y $-\mathbf{q}$, proceso que es posible ver en redes cristalinas puras ya que se conserva el momento y genera la banda G'.

Las bandas G', D y D' generadas por este mecanismo tienen la propiedad de tener un comportamiento dispersivo, es decir que su posición en el espectro cambia con la intensidad del láser incidente en la muestra.

Además, la espectroscopía de Raman brinda la posibilidad de distinguir el número de capas que forman el grafeno (figura 2-38). Las bandas G y G' no cambian de lugar en el espectro de Raman según las capas, pero su intensidad sí. Se puede observar que en el

Las bandas G' (o también llamada 2D) y D provienen de un proceso de doble resonancia, involucrando dos fonones iTO cerca de K para la banda G', y un fonón iTO y un defecto para la banda D. El mecanismo de doble resonancia es para entender dos tipos de fenómenos: la excitación de un fonón con momento diferente de cero ($\mathbf{q} \neq 0$) debido a la presencia de defectos en la muestra, fenómeno que genera las

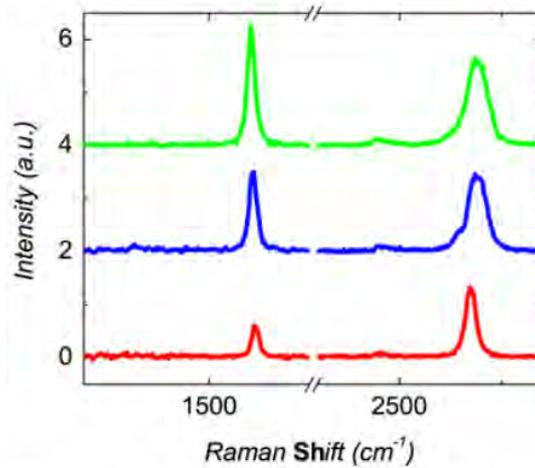


Figura 2-38: Espectro de Raman de grafeno mono, bi y tricapa con un láser con energía de 2.33 eV. Figura tomada de [36].

caso de dos y tres capas la banda G' ya no es más intensa que la banda G . La banda D no cambia con el número de capas.

Formalmente, para estar seguro de que la muestra es una sola capa de grafeno, la banda G' se hace un ajuste de distribuciones de Lorentz a la banda G' . Si se tiene un mayor número de capas entonces el número de distribuciones de Lorentz que ajustan la banda también crece, ya que al crecer el número de capas, crece el número de modos asociados a la banda G' y con ello el número de distribuciones que se debe ajustar.

2.4. Sonda de barrido de Kelvin

Un método común para medir la diferencia de potencial de contacto entre dos materiales es el método de Kelvin [40]. Este método fue propuesto por Lord Kelvin en 1889 y consiste en formar un capacitor con dos superficies conectadas eléctricamente y medir la transferencia de carga de uno al otro. La diferencia de potencial de contacto entre dos materiales es la diferencia de sus funciones de trabajo, donde la función de trabajo de un material es la energía mínima necesaria para retirar un electrón de su superficie.

En 1932 Zisman modificó el método basándose en el equilibrio del nivel de Fermi de dos conductores en contacto eléctrico. Añadió una vibración a una de las placas del capacitor para producir una corriente entre ellas y que puede ser modulada con un potencial externo. Como la diferencia de potencial de contacto es igual a la diferencia

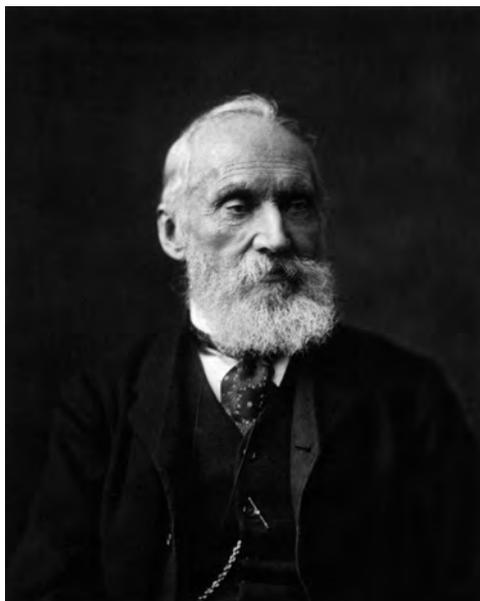


Figura 2-39: William Thomson, mejor conocido como Lord Kelvin. Figura tomada de *Wikipedia*.

de funciones de trabajo de los conductores, si se conoce la función de trabajo de la placa vibrante se puede conocer la de la placa inmóvil. Este es el método utilizado en las sondas de Kelvin modernas y se hablará de él con más detalle.

Los métodos para medir la diferencia de potencial de contacto se dividen en dos tipos [41]: absolutos y relativos. Los métodos absolutos son aquellos que emplean emisión de electrones inducida por absorción de fotones, energía térmica o un campo eléctrico. Los métodos relativos hacen uso del campo eléctrico que se crea entre la muestra y el electrodo de referencia.

Una de las grandes ventajas de la sonda de Kelvin es que se puede usar en muchos tipos de materiales, a diferentes temperaturas y ambientes. Aún más, la superficie de estudio queda intacta después de la medición. Estas características hacen que este método haya sido sumamente útil en múltiples investigaciones, tales como el estudio de superficies limpias en alto vacío, uniones en semiconductores, detección de contaminantes orgánicos o metálicos sobre la superficie de la muestra y el estudio de las barreras de Schottky, entre otras.

Actualmente hay dos instrumentos con los que se mide la función de trabajo mediante el método de Kelvin: la Sonda de Kelvin (*Kelvin Probe*) y Microscopía de Fuerza de Kelvin (KPFM por sus siglas en inglés). El segundo es un instrumento basado en el microscopio

de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) en el cual primero se hace un mapeo de la topografía y posteriormente se aplica un voltaje alterno a la punta a la par que se controla la deflexión del [42].

2.4.1. Función de trabajo

La función de trabajo Φ de un conductor es la energía mínima necesaria para retirar un electrón de su superficie a un punto inmediatamente fuera de él tal que ya no hay interacción entre electrón y sólido, a $T = 0K$ [43]. Esta energía está dada por la diferencia entre el potencial electroquímico μ del electrón en la superficie del conductor y la energía potencial electrostática en el vacío Φ_a . Es decir,

$$\Phi = \Phi_c - \Phi_a - \left(\frac{\mu}{e}\right) \quad (2-16)$$

donde Φ_c es el potencial electrostático en la superficie del conductor. Una derivación minuciosa de esta expresión puede encontrarse en la referencia [43].

En la función de trabajo influyen tres factores: 1) la estructura del sólido, la cual es representada por el potencial químico, 2) la energía necesaria para extraer al electrón de la energía de Fermi, dependiente de las propiedades de superficie y representada por la diferencia entre el potencial en el interior y exterior del conductor, 3) la carga imagen que se genera justo afuera del conductor. En general, al moverse libremente los electrones en un conductor, la función de trabajo es principalmente una propiedad de superficie [42].

La función de trabajo depende de muchas variables, como la temperatura y la orientación cristalográfica de la muestra.

Potencial químico

El potencial químico del componente j de un sistema es una variable extensiva y se puede interpretar de diferentes formas [44]:

- Una función de la posición. El potencial químico mide la tendencia de las partículas de pasar de regiones de mayor potencial a regiones de menor potencial químico.
- Si hay reacciones, el estado de equilibrio está determinado por el máximo de una función. A temperatura fija y uniforme, el potencial químico mide la contribución, por partícula y tipo de partícula, al cambio de esa función.

- Provee el cambio en la energía cuando una partícula es añadida al sistema, a entropía y volumen constante.

Partiendo del formalismo de termodinámica clásica, se puede calcular como [41]:

$$\mu_j \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial N_j} \right)_{S,V,N} \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T,V,N} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,P,N}, \quad (2-17)$$

donde E es la energía del sistema, F la energía libre de Helmholtz y G la energía libre de Gibbs. En el caso en el que el sistema termodinámico tiene un solo tipo de partícula, el potencial químico es la energía libre de Gibbs por partícula, es decir $\mu = G/N$. En la referencia [45] sección 8.7 se puede consultar una derivación minuciosa de la ecuación 2-17.

La condición de equilibrio para el potencial químico para dos sistemas que están en contacto térmico es que las partículas se mueven de un sistema a otro hasta que el potencial químico sea igual en ambos [46].

En la literatura es común que se utilice como equivalentes los nombres de potencial químico y potencial electroquímico. En este trabajo, como en teoría de sólidos [46], se diferencian uno del otro ya que al existir presencia de cargas eléctricas es normal que haya contribución de estas en la energía necesaria para retirar un electrón del material. Así, se puede escribir el potencial electroquímico $\mu_i^{-\beta}$ del componente i (electrón, hueco o ión) con fase química β como la contribución de un potencial químico más un potencial electrostático [41]:

$$\mu_i^{-\beta} = \mu_i^{\beta} + q\phi^{\beta}, \quad (2-18)$$

donde q es la carga del componente químico i . Es decir que hay una contribución del potencial químico, el cual depende de la fase química β , y del componente eléctrico, el cual está determinado por la distribución de carga de todo el sistema.

En el caso de los semiconductores el potencial electroquímico juega un papel importante en la ocupación de estados electrónicos. Hay que recordar que la probabilidad de ocupación de un electrón con energía E_i en un sistema con N electrones depende de la diferencia de la energía con el potencial químico. Esta dependencia está dada por la distribución de Fermi-Dirac de un gas de electrones libres:

$$f_i^N = \frac{1}{e^{(E_i - \mu)/k_B T} + 1}. \quad (2-19)$$

En $T = 0$ los estados de menor energía están llenos hasta cierto valor de energía E_F , y los estados cuya energía es mayor a E_F están vacíos. Esa energía, denotada como E_F , es la energía de Fermi la cual es igual al potencial químico a esta temperatura. Para temperaturas diferentes de K la energía de Fermi difiere de μ (figura 2-40).

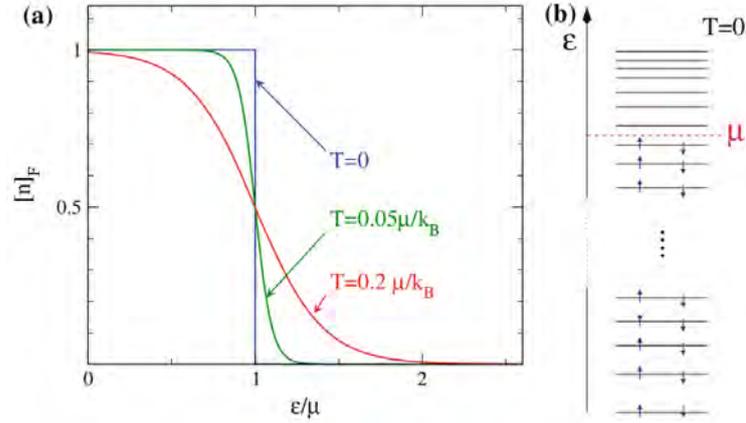


Figura 2-40: Distribución de Fermi. Cuando $T = 0$ es una función escalón y se cumple que $\mu = E_F$. A medida que T aumenta, la curva se suaviza. Figura tomada de [35].

Es decir que además de los conceptos termodinámicos, los aspectos cuánticos del sistema también son relevantes para calcular la función de trabajo.

En el caso de un gas de Fermi en tres dimensiones y sin interacciones, la relación entre la energía de Fermi y el potencial químico está dada por la expansión de Sommerfeld [41]:

$$\mu(T) = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) + \frac{\pi^4}{80} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (2-20)$$

Si uno sustituye la energía de Fermi por la temperatura característica $T_c = \frac{E_F}{k_B}$ es fácil mostrar que a temperaturas mucho más bajas que la característica el potencial químico es aproximadamente igual a la energía de Fermi. Aún más, en los metales $T_C = 10^5 K$ a temperatura ambiente, por lo que el potencial químico y energía de Fermi se toman como equivalentes.

Para un semiconductor intrínseco el potencial químico se calcula partiendo de la densidad de estados para un gas de electrones y la distribución de Fermi Dirac, y se iguala el número de electrones en la banda de valencia con el número de huecos en la banda de conducción [47]. Así, si E_C es la energía mínima en la banda de conducción, E_g la brecha de energía entre ambas bandas y m_v y m_c las masas efectivas de la banda de

valencia y de la banda de conducción respectivamente, se llega a la siguiente expresión para μ :

$$\mu = E_C - \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}k_B T \ln\left(\frac{m_v}{m_C}\right). \quad (2-21)$$

2.4.2. Diferencia de potencial de contacto

Otra forma de describir a la función de trabajo es a partir del concepto de diferencia de potencial de contacto. Cuando dos conductores no están conectados eléctricamente (figura 2-41 a) el nivel de Fermi entre ellos es distinto pero es el mismo en el vacío. Cuando están en contacto eléctrico, los electrones se moverán de un conductor al otro hasta llegar a un estado de equilibrio y el potencial electroquímico es el mismo en ambos, por lo tanto también la energía de Fermi (figura 2-41 b) [48]. Esto genera carga superficial en los conductores y una diferencia de potencial V_{CPD} entre ambos, es importante observar que el nivel de Fermi no es igual en el vacío. Es posible aplicar un voltaje V_b que anule al voltaje V_{CPD} y por lo tanto también a las cargas superficiales, igualando los niveles de Fermi en el vacío (figura 2-41 c).

La condición de equilibrio implica (ecuación 1-16) que entonces V_{CPD} está dado por la diferencia entre las funciones de trabajo de los conductores.

$$V_{CPD} = \Phi_2 - \Phi_1, \quad (2-22)$$

donde Φ_1 y Φ_2 son las funciones de trabajo del conductor 1 y 2 respectivamente. Esta diferencia de potenciales o de funciones de trabajo es la diferencia de potencial de contacto (*Contact Potential Difference* ó *CPD*).

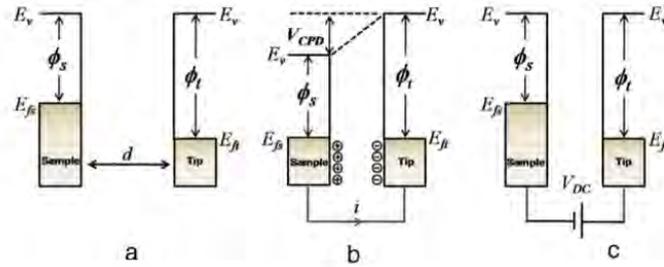


Figura 2-41: Niveles de energía de (a) dos conductores no conectados y alejados una distancia d (b) Dos conductores conectados eléctricamente y (c) un potencial V_{DC} , que elimina las cargas superficiales generadas por V_{CPD} , aplicado entre ambos conductores. Figura tomada de [48].

2.4.3. Funcionamiento de SKP

Una sonda de Kelvin es un instrumento utilizado para medir la diferencia de potencial de contacto entre una punta y una superficie, de modo que se puede obtener la variación temporal y espacial del potencial de superficie [42]. Esto lo hace por medio de una punta que vibra cerca de una muestra conductora, tal que el sistema punta-muestra se puede describir como una capacitor que vibra, por lo que genera una corriente eléctrica entre las placas. Al no estar en contacto la función de trabajo de las placas es diferente, pero es la misma en el vacío. Al ponerlas en contacto eléctrico sus niveles de Fermi se igualan y la corriente entre ellos es proporcional a la diferencia de potencial de contacto (V_{CPD}) y a un voltaje externo aplicado entre ellas (V_b). Así V_b puede ser ajustado hasta que la corriente en el circuito sea cero y cuando esto sucede $V_b = -V_c$. Si se conoce la función de trabajo de la punta, se puede conocer la función de trabajo del sustrato.

Si se modula la oscilación de una de las placas del capacitor de forma sinusoidal, $d(t) = d_0 - a \sin(\omega_0 t)$, con a la amplitud de la oscilación, ω_0 la frecuencia angular y d_0 la distancia promedio entre placas, la capacitancia del sistema se puede escribir como [41]:

$$C(t) = \frac{\epsilon_0 A}{d_0 - a \sin(\omega_0 t)}, \quad (2-23)$$

donde A es el área efectiva del capacitor y ϵ_0 es la permitividad del espacio. Por lo que la corriente que genera es

$$i(t) = \frac{d}{dt} [(-V_{CPD} - V_B - V_R(t)) C(t)]. \quad (2-24)$$

Para poder medir esta señal de salida, el circuito básico de la sonda de Kelvin consiste en muestra y punta conectadas vía un potencial V_b y un resistor en serie [49] en donde se mide la señal (figura 2-42).

Inicialmente se propuso el uso de un amplificador *lock-in* para determinar la condición en la que se anula la señal de salida. Sin embargo al usar amplificadores se trabaja en una región donde la razón entre señal y ruido llega a un mínimo, por lo cual se crea un *offset*. Para evitar esto, I. D. Baikie y P. J. Estrup [50] propusieron establecer un rango de voltajes y en él buscar el voltaje V_b donde se anula la señal de salida (figura 2-43).

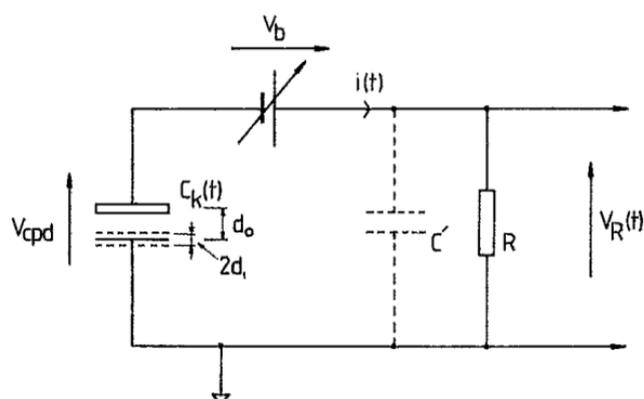


Figura 2-42: Circuito básico de una Sonda de Kelvin. Figura tomada de [49].

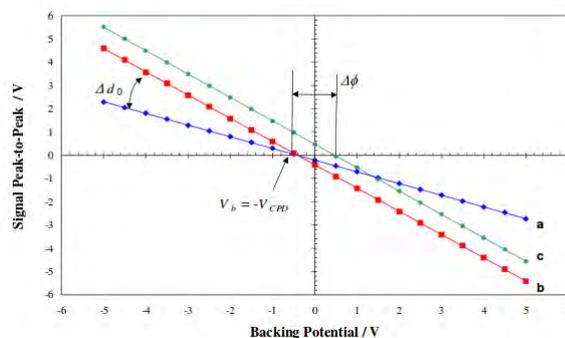


Figura 2-43: (a) Variación de la señal de salida de pico a pico respecto a V_b para el aluminio. Se extrapola para encontrar el valor de V_b donde la señal de salida se anula. (b) muestra el efecto de aumentar la distancia promedio entre las placas del capacitor y (c) es la gráfica de la señal de salida para oro. Figura tomada de [42].

El equipo de sonda de Kelvin propuesto por Baikie es un equipo automatizado computacionalmente (figura 2-44). La PC controla 3 subsistemas: el oscilador digital que ajusta la frecuencia de la bobina de voz, amplitud y *trigger*; el sistema de adquisición de datos (*National Instruments*) que mide la señal de salida y el sistema que mueve la base donde se encuentra la muestra.

En el sistema desarrollado por Baikie la punta vibra con una amplitud de 0.1 a 1 mm con una frecuencia de 30-300 Hz y la distancia promedio se mantiene en 50 nm [51].

En la medición del potencial de superficie es común que aparezcan capacitancias parásitas por el acoplamiento del capacitor con los otros elementos metálicos cerca de él, por lo que una parte de la señal de salida puede ser provocada por esto. Una manera

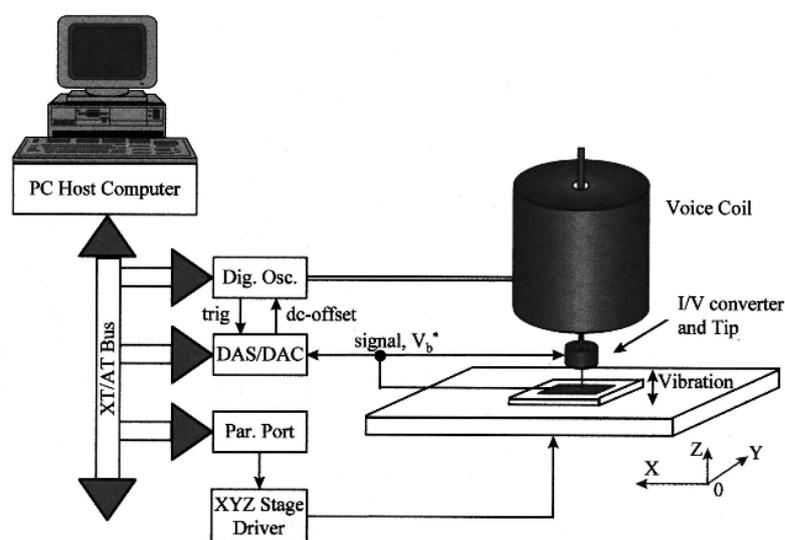


Figura 2-44: Esquema del circuito eléctrico de la Sonda de Kelvin

de minimizar este efecto es colocando un amplificador muy cerca del capacitor formado por muestra y punta, aunque puede complicar el arreglo experimental [51]. Por otro lado para calcular la función de trabajo de la muestra es necesario saber la de la punta, la cual forzosamente tiene que ser calculada por otro método y no se tiene total certeza si en este se obtiene el mismo valor que en el método de Kelvin.

En general SKPFM presenta ventajas sobre la técnica del capacitor vibrante para medir diferencias de función de trabajo. Medir la parte eléctrica junto con el gradiente de fuerza la distancia entre punta y muestra constante, lo cual reduce los errores dependientes de la distancia que se presentan en otros sistemas [48].

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

En este capítulo se presentan los principios básicos de *lift-off* (sección 3.1) y posteriormente se presenta el proceso experimental llevado a cabo para la construcción de los circuitos con grafeno, con los procesos especificados para dos de las tres muestras hechas (secciones 3.2 y 3.3). El procedimiento para la muestra 3 puede ser consultado en el [Apéndice A](#). Estos pasos incluyen el diseño de los electrodos, *lift-off*, y depósito de grafeno.

3.1. Principios de *lift-off*

El proceso de fotolitografía y *lift-off* consiste en el depósito de una resina fotosensible sobre la cual se realiza el proceso de fotolitografía para generar un patrón sobre la oblea. Patrón sobre el cual se deposita el metal deseado y posteriormente se remueve la resina y el metal no deseado, se *levanta (lift)* del sustrato. El proceso completo es llamado *lift-off*.

Este proceso debe ser llevado a cabo bajo un ambiente limpio, ya que partículas de aire o material granular pueden causar efectos adversos, como grietas, en la resina fotosensible, lo cual afecta en los pasos posteriores. Es también por esta razón que antes de depositar la resina, es necesario limpiar la oblea. Esto se hace con acetona, para eliminar los residuos orgánicos, alcohol isopropílico y agua destilada.

El depósito de resina se hace mediante *spin coating* o centrifugado, el cual consiste en depositar la resina manualmente y posteriormente poner a girar la muestra para obtener un grosor uniforme. El número de revoluciones por minuto y aceleración de la muestra varía de resina a resina. Hay dos tipos de resina: positiva y negativa. En la resina positiva, al ser expuesta a luz ultravioleta, los enlaces se debilitan. Por el contrario, en la resina

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

negativa los enlaces se fortalecen.

Después de depositar la resina, para promover la adhesión entre ella y oblea, se realiza un cocido de la oblea o *soft bake*. Se calienta en un horno de convección entre 90-100^o C por 20 minutos o en una parrilla a 75-85 ^oC por 1-3 minutos. Es mejor utilizar una parrilla ya que en el horno se disuelve primero el solvente de la superficie y es probable que el que queda en el interior hierva. Este es un punto crucial en el proceso, ya que si la resina se calienta demasiado se puede eliminar el compuesto fotoactivo y se pierde sensibilidad [52].

Posteriormente se hace la exposición. Para esto, se hace uso de una máscara física, hecha de cuarzo o cristal, sobre la cual hay un patrón hecho con una capa delgada de metal. La máscara cubre al sustrato durante la exposición, de modo que cuando se hace el revelado en clorobenceno, si se utilizó resina positiva queda dibujado el patrón de la máscara como un hoyo en la resina. Si se usó resina negativa el patrón queda dibujado como relieve en la resina. Es importante que el revelado sea en clorobenceno, ya que esto hace que la resina se hinche, haciendo más curvas todas las estructuras.

Una vez hecha la exposición, se deposita el metal por medio de evaporación. Si el metal es oro, es necesario antes depositar una capa de cromo para promover la adhesión entre el oro y el sustrato.

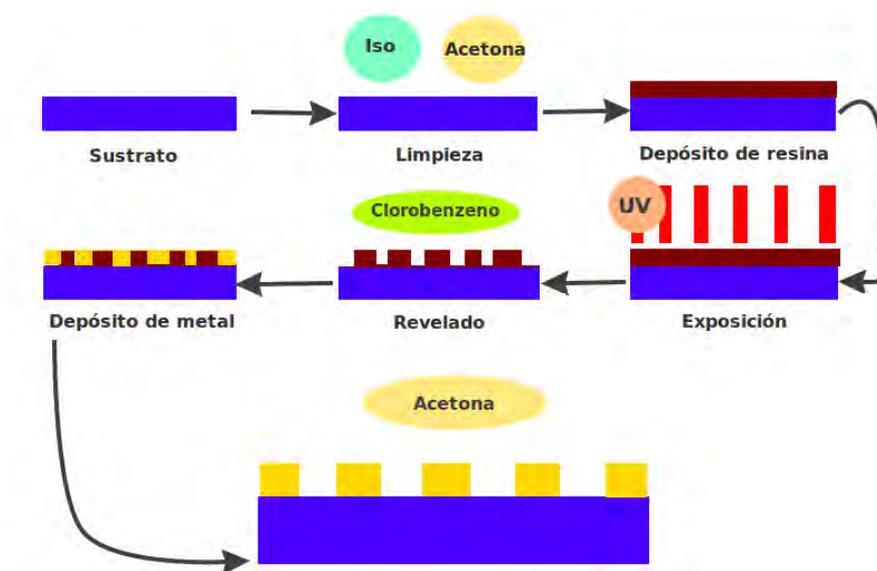


Figura 3-1: Proceso de fotolitografía y *lift-off* esquemáticamente

3.2. Muestra 1

3.2.1. Diseño de electrodos

El circuito de electrodos fue diseñado en AutoCAD 2016. Está formado por dos electrodos centrales separados una distancia de 2 mm y cada uno con 2 mm de ancho y 7 mm de largo. Al lado de cada uno de estos electrodos centrales hay otro par de electrodos, separados por 0.25 mm de los centrales, cuyas dimensiones son 5 mm de ancho y 3.5 mm de alto (figura 3-2). El circuito fue diseñado para que hubiera 5 circuitos por cuarto de oblea de 3 pulgadas.

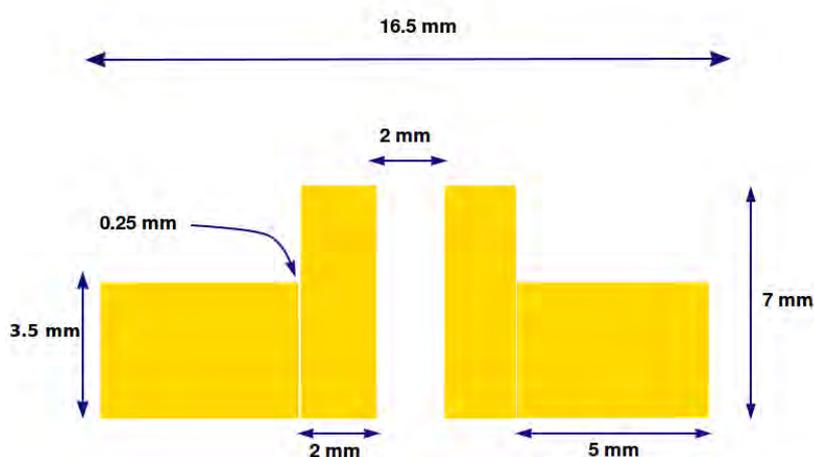


Figura 3-2: Diseño de electrodos.

Los dos pares de electrodos además de permitir medir la caída de voltaje entre electrodos, otorga la posibilidad de medir un mayor número de variables en el experimento.

Una vez hecho el diseño en autoCAD, debe ser guardado en el formato *dwg* R14/LT98.

3.2.2. Fotolitografía y *lift-off*

El sustrato sobre el cual se construyó el circuito es una oblea de silicio p-dopada con Boro con diámetro de 100 ± 0.5 mm y grosor de 500 ± 25 micras, con resistividad de $0.001 - 0.005 \Omega \text{ cm}$ y orientación cristalográfica (100). En la parte superior tiene una capa de óxido de silicio (SiO_2) con grosor de 285 nm.

Preparación de resina

Un día antes del depósito de resina y grabado del circuito es necesario sacar la resina de refrigeración y dejarla en el interior de la camapana en el cuarto limpio hasta que se encuentre a temperatura ambiente. En este caso la resina es Shipley SC 1827.

Además, como la resina Shipley SC 1827 es poco viscosa, y con el fin de no contaminar el frasco madre, es necesario tener un frasco donde se deposite sólo la resina a utilizar. Es por esto que un día antes se limpia un frasco ámbar (figura 3-3). Para limpiarlo deben utilizarse guantes y bata. Se destapa el frasco y se vierte la cantidad suficiente de acetona como para que cuando se gire horizontalmente sobre el eje que va de la base a la tapa, se cubran todas las paredes del frasco. Los residuos se vierten en el bote indicado para tal fin. Posteriormente se repite este procedimiento con alcohol isopropílico para quitar los residuos de acetona. En ningún momento se vuelve a tapar el frasco.



Figura 3-3: Frasco color ámbar donde se colocará la resina positiva Shipley SC 1827.

Una vez que se han eliminado los residuos de alcohol, se introduce el frasco en el horno de convección para secarlo. Se deja en el horno al menos por 4 horas con 70 °C. La tapa del frasco se envuelve en papel aluminio para no contaminarse y se guarda.

Es importante cuidar que en el horno el switch color verde esté siempre encendido para que haya un control de temperatura.



Figura 3-4: (a) Acetona y alcohol isopropílico, (b) Bote de residuos



Figura 3-5: (a) Interior y (b) Exterior del horno de convección

Preparación del sustrato

Para que la intensidad de la lámpara de la máquina de fotolitografía sea homogénea, y así obtener resultados confiables, debe precalentarse. Por lo tanto se prende con al menos una hora de anticipación antes de la exposición a la luz UV.

Antes de ingresar al cuarto filtrado, que es donde se llevará a cabo el proceso de fotolitografía, debe encenderse el aire acondicionado y el filtro. Y al momento de entrar es necesario usar bata limpia, protectores de zapatos, cofia y guantes, teniendo cuidado en colocar los guantes al final ya que con ellos se trabajará.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Al ingresar al cuarto limpio, se enciende la campana y en su interior se manipula con una pipeta la resina para verterla en el frasco ámbar preparado el día anterior.



Figura 3-6: Depósito de resina del frasco madre al frasco ámbar.

Al finalizar debe cubrirse el frasco ámbar con papel aluminio y regresar el frasco madre a refrigeración. Además, se etiqueta el frasco con el nombre de la resina y el día en que fue extraída del frasco madre.

Como la oblea a usar tiene un diámetro de 100 mm, es necesario cortarla en cuatro partes para que quepa en la base donde se hace la exposición. Para esto se utiliza una punta de diamante y se sigue la orientación cristalográfica de la oblea indicada por las muescas de los bordes. Así, al hacer una leve presión sobre la fractura hecha con la punta la oblea se quiebra en dos (figura 3-7).

Una vez cortada la oblea, para empezar la manipulación se abre el tanque de nitrógeno y la llave de paso del interior de la campana. Debe haber una presión en el tanque de 60 PSI. Se conectan las parrilas y el *spin coater*; debe revisarse que este último esté nivelado.

Limpieza: Se coloca la oblea en el *spin coater*, se enciende el vacío y se limpia con la pistola de nitrógeno. Posteriormente con una pipeta se deposita acetona, la suficiente como para que quede cubierta toda la superficie y así eliminar los residuos orgánicos. Se cierra el *spin coater* y se selecciona el ciclo de limpieza. Una vez que ha terminado, se realiza el mismo procedimiento de la acetona pero con isopropanol.

Para promover la adhesión de la resina es necesario que la oblea esté libre de humedad, así que después de la limpieza se coloca en la parrilla a 200°C por 30 minutos.



Figura 3-7: Corte de la oblea en dos. Se observa la punta de diamante y las pinzas del laboratorio *BioMEMS* para facilitar el corte.



(a)



(b)

Figura 3-8: (a) Se coloca **cuidadosamente** la oblea en el *spin coater* (b) Con el vacío ya encendido, se limpia la oblea con nitrógeno

Depósito de resina y exposición

Antes de llevar a cabo el depósito de resina se hace uno de HDMS,¹ esto para promover la adhesión de la resina con el sustrato. Se coloca la oblea en el *spin coater*, se enciende el vacío y se le deposita el HDMS con una pipeta, para así seleccionar el ciclo *shipley sc 1827 3UM*. Este ciclo comienza con una velocidad angular de 400 rpm, aceleración de

¹Hexamethyldisilazane o HDMS es un compuesto orgánico de silicio, compuesto de átomos de silicio y carbono unidos por enlaces covalentes. La mayoría son estables, hidrofóbicos y flamables.



Figura 3-9: Oblea en la parrilla. Para retirarla, se empuja suavemente con las pinzas hacia el borde de la parrilla, donde se pueda tomar firmemente con las mismas.

400 rpm/s y duración de 5 s, para después cambiar a una velocidad angular de 3000 rpm, aceleración de 10000 rpm/s y duración de 45 s.



Figura 3-10: Depósito de HDMS

Depósito de resina: Haciendo uso del mismo ciclo, con la oblea en el *spin coater* y el vacío encendido se deposita la resina Shipley SC1827 sobre el sustrato con ayuda de una pipeta, evitando que existan burbujas de aire y que quede cubierta toda la oblea. Una vez que se ha cubierto y se ha seleccionado el ciclo, se obtiene un grosor de aproximadamente 3 micrometros [53].

Una vez terminado el ciclo se hace el *soft bake*. Se lleva la oblea a la parrilla con $115^{\circ}C$

por 30 minutos.

El equipo en el que se realiza la exposición es la máquina de fotolitografía sin máscaras, modelo SF100, Intelligent Micropatterning.

Se debe elegir el perfil adecuado para la tarea que se desea ejecutar, que en este caso es 4x shipley 435, 20x shipley.

Exposición: Para cargar el diseño que se expondrá en la máscara se selecciona la opción *Load Image* en la sección de *Image Control* y se selecciona el archivo correspondiente. Después de esto el diseño debe visualizarse en la ventana de *Image Preview*.

Dar *click* izquierdo al botón *Draw* para que se despliegue en el área de grabado la máscara (o parte de ella), ésto con el fin de poder posicionar el sustrato adecuadamente antes de que se inicie el proceso de grabado y hacer ajustes en caso de ser necesario.



Figura 3-11: Base de grabado

En la sección *Saved locations* seleccionar la opción *1/4 oblea caracterizació*, lo cual lleva al láser a la esquina del cuarto de oblea. Una vez ahí con las flechas se mueve manualmente el *stage* para dejar un margen entre el borde de la oblea y donde se comienza la exposición, para que el diseño no se salga del sustrato. Finalmente se selecciona *focus* para enfocar la imagen de la cámara sobre el sustrato.

Colocar el temporizador en el tiempo de exposición que requiere el diseño, el cual se obtiene previamente mediante una matriz de exposición. En general para la resina Shipley se selecciona un filtro de 435 nanómetros. El tiempo de exposición puede variar dependiendo de la resina, el sustrato y las condiciones de humedad y temperatura.

Para comenzar la exposición se selecciona *Start/Stop autoexposure*, lo cual abre una ventana de opciones en la que se debe seleccionar *perform surface modeling*. Para realizar alguna modificación referente a dicho tiempo está la opción de *Auto Exposure Options*.

Revelado

Se sumerge la oblea en clorobenceno durante 5 minutos. Posteriormente se seca con la pistola de nitrógeno y se lleva a la parrilla de $115^{\circ}C$ durante 50 segundos.

Se sumerge en un cristalizador con revelador MF 319 y se coloca en el agitador orbital, con este en la posición mínima, por aproximadamente 5 minutos (figura 3-12). Es necesario revisar cada par de minutos si es que no hay rastros de resina.



Figura 3-12: (a) Contenedor de revelador MF 319 (b) Cristalizador en agitador orbital

Finalmente se limpia con agua desionizada, usando un cristalizador para los residuos. Es crucial no utilizar alcohol isopropílico para enjuagar.

En la matriz de exposición se observa que el diseño con mejor definición fue de 4.2 segundos. Esto con una temperatura de $21^{\circ}C$ y una humedad relativa del 41 por ciento.

Depósito de metal y liberación

Después de tener el patrón con resina en el sustrato se hace el depósito de metal por medio de evaporación. Esto se hace en el interior de una campana de vacío, calentando

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

el metal por medio de un filamento de tungsteno y controlando el grosor del metal depositado por medio de un monitor Inficon SQM-160.

Primero debe fijarse suavemente la muestra en la base donde se depositará el metal. Esta base posteriormente se coloca en el sistema que quedará en el interior de la campana de vacío (figura 3-13). El metal a usarse se coloca en un *barco* o filamento de tungsteno que se encuentra justo por debajo de la muestra, a unos 30 cm aproximadamente.



Figura 3-13: (a) Campana de vacío donde se realiza el depósito de oro (b) Interior de la campana de vacío. En la parte inferior se coloca el barco con oro y en la superior la muestra

Para poder crear el vacío necesario, primero se enciende una bomba mecánica hasta que esta llegue a un vacío de al menos 3.5×10^{-2} Torr, posteriormente se prende una bomba turbo y se espera a que haga un vacío de 1×10^{-5} Torr.

Una vez que se tiene el vacío deseado, para el depósito de Cromo se aplica una corriente de 65-70 A hasta que la tasa de $\text{Å}/s$ sea la requerida, una vez depositados los 10 nm se disminuye la corriente abruptamente. Antes de depositar el oro se deja enfriar la muestra por 10 minutos, posteriormente se comienza a subir la corriente hasta 105 A con una tasa de $1.3\text{Å}/s$ y se depositan de 15 en 15 nm de Oro, aproximadamente, hasta llegar a 60 nm. Se esperaron 15 minutos entre cada depósito de oro.

Finalmente se apaga la bomba turbo y se esperan 25 minutos antes de retirar la muestra.

Liberación: Se limpia el área de trabajo con alcohol isopropílico, se cubre con papel aluminio sobre el cual se coloca un cristizador con suficiente acetona como para sumergir



Figura 3-14: Muestras después del depósito de oro

completamente el sustrato. Se sumerge el sustrato en acetona y se coloca en el baño ultrasónico, hasta que sea evidente a simple vista que ya no hay oro en las zonas deseadas.

Posteriormente, al quitar el cristizador del baño, se retira la acetona y se vierte al recipiente de residuos. La oblea se limpia primero con alcohol isopropílico y luego con agua destilada del siguiente modo: con las pinzas se toma de un lado y con la otra mano se toma el alcohol o agua destilada, así se chorrea la oblea y los residuos caen en el embudo colocado en el recipiente de residuos.



(a)



(b)

Figura 3-15: (a) Oblea sumergida en acetona en baño ultrasónico (b) Limpieza del sustrato

Por último, sobre un paño, se seca con aire filtrado. Finalmente se repite el procedimiento, esta vez con 5 minutos en el baño ultrasónico.



Figura 3-16: Electrodo de oro y cromo

3.2.3. Ataque con ácido fluorhídrico

Para hacer el electrodo inferior es necesario eliminar el óxido crecido de ese lado de la oblea, esto se hace con ácido fluorhídrico (HF).

Se prepara una solución al 10 % de ácido fluorhídrico al 48 % y agua destilada. Es importante verter el ácido en el agua y no al revés, y que esto se haga de modo que el ácido resbale por las paredes del recipiente. Todos los recipientes y pipetas que se usen deben ser de plástico, al igual que los guantes.

Posteriormente se coloca esta solución sobre la parte inferior de la muestra, cuyos bordes se cubren con cera de Campeche para que el ácido no pase del lado de los electrodos. Se deja el ácido actuar sobre la muestra un total de 8 minutos.

Después de dejar actuar el ácido se retira mecánicamente la mayor cantidad posible de cera y los restos se limpian con cloroformo.

3.2.4. Depósito de grafeno

El grafeno utilizado es grafeno monocapa crecido por CVD y producido por *Graphene Supermarket*. El soporte del grafeno es una lámina circular de cobre de 24 micras de grosor y 4 pulgadas de diámetro.

La oblea se corta para separar los circuitos (figura 3-19) y se cortan el mismo número de pedazos de grafeno sobre cobre. .

Para generar un soporte para el grafeno una vez que se disuelva el cobre, sobre él se deposita PMMA Sigma-Aldrich 182230-500G. El PMMA se disuelve en acetona con una concentración de 2 g en 50 ml y se calienta la solución a 50 °C. Posteriormente se

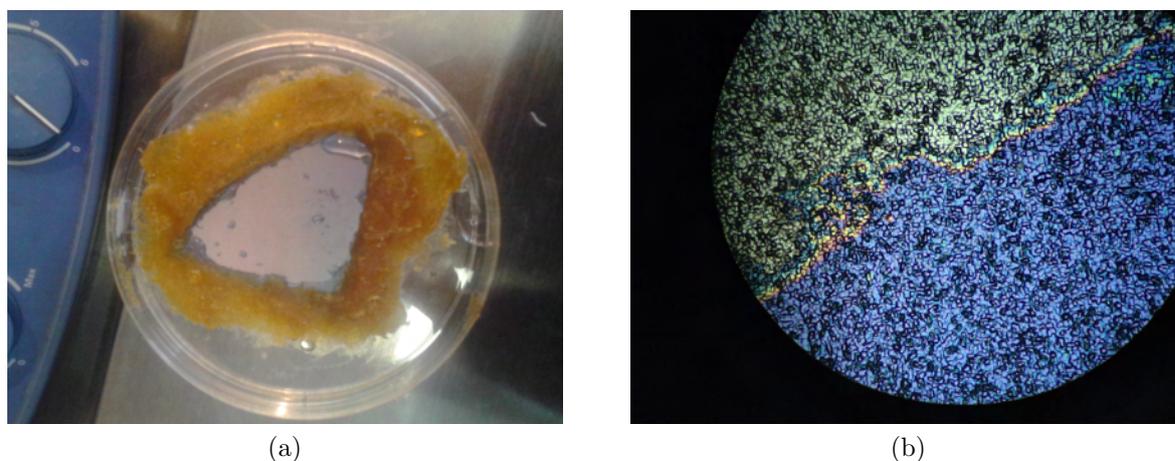


Figura 3-17: (a) Oblea cubierta con cera de Campeche después del ataque con HF. (b) Vista en el microscopio con objetivo 10x de un lado atacado con HF (gris) y lado sin atacar (violeta).



Figura 3-18: (a) Grafeno crecido sobre cobre, (b) Empaque comercial del grafeno utilizado

deposita usando el *spin-coater* con 400 revoluciones por minuto por 50 segundos.

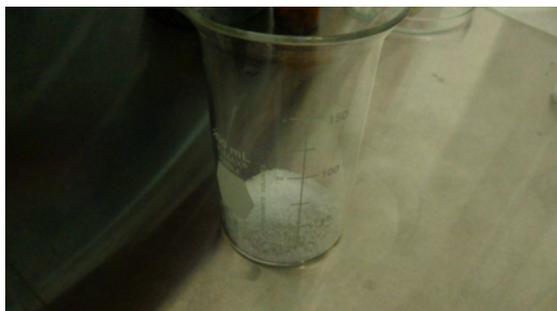
Ya depositado el PMMA sobre el grafeno, se hace una solución de cloruro férrico (FeCl_3) con una concentración de 0.1 gr/ml en agua destilada y se hace flotar a la muestra PMMA/grafeno/cobre en ella, cuidando que haga contacto con el lado del cobre (figura 3-21).

La primera media hora no se nota cambio alguno en la muestra, sin embargo al pasar este umbral el cobre se disuelve en cuestión de minutos en el cloruro férrico. Una vez que esto sucede se intercambia la solución de FeCl_3 por agua destilada, teniendo mucho cuidado en no tocar el grafeno con la pipeta o que se adhiera a los extremos del recipiente.

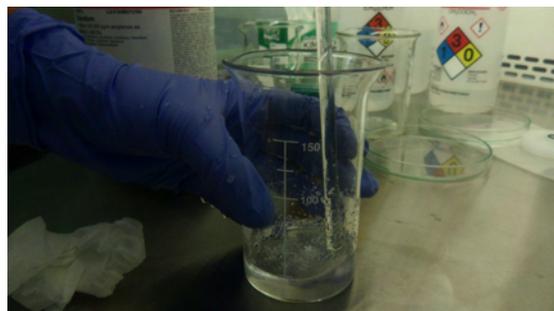
Cuando el grafeno esté suspendido en una solución de pura agua destilada, con mucho cuidado se sumerge el sustrato sobre el cual se quiere depositar el grafeno y se *pesca* con



Figura 3-19: Corte de grafeno sobre cobre y de oblea para tener circuitos aislados.



(a)



(b)

Figura 3-20: (a) PMMA Sigma-Aldrich 182230-500G (b) PMMA disuelto en acetona



Figura 3-21: Grafeno con PMMA sobre cobre flotando en solución de FeCl_3 .

él. Así, al sacarlo lentamente del agua, el grafeno está ya sobre el sustrato. Posteriormente se seca el exceso de agua y se deja la muestra inclinada para que se seque.

Una vez seca la muestra, se sumerge en acetona para disolver el PMMA y tener sólo grafeno sobre el sustrato.

Para verificar que no quede cobre se utiliza el espectrómetro de rayos X (EDS).

3.2.5. Limpieza

Una vez depositado es muy difícil eliminar por completo el PMMA. Es por esto que se hacen varios procesos de limpieza. El primero de ellos consiste en un baño de acetona y luego uno de cloroformo, ambos con reflujo.



Figura 3-22: Baño de acetona con reflujo

Se usa un refrigerante a 10 °C y se alcanza una temperatura de 58°C tanto para el acetona como para el cloroformo. En ambos casos la muestra permanece media hora en el baño.

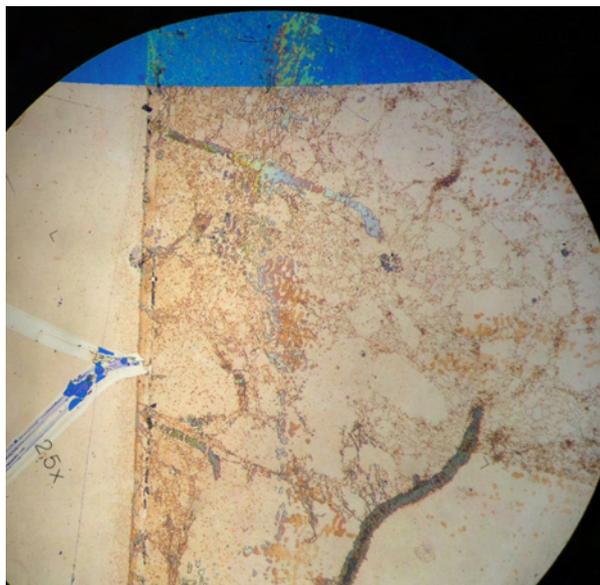


Figura 3-23: Muestra 1. Fotografía del borde del grafeno sobre el electrodo de oro con objetivo 20x.

Después de la limpieza se procede a tomar el espectro de Raman y a soldar los electrodos con estaño.

3.3. Muestra 2

Al ser parte del mismo cuarto de oblea que la [Muestra 1](#), el proceso de fotolitografía y *lift-off* para la muestra 2 es el mismo, al igual que el ataque con ácido fluorhídrico.

Antes del depósito de grafeno la muestra se somete a un proceso de limpieza con cloroformo en un baño con reflujo. El cloroformo alcanza una temperatura de 58°C , se usa un refrigerante a 10°C y la muestra permanece media hora.

3.3.1. Depósito de grafeno

En esta muestra el grafeno se deposita sin PMMA. Es decir que se pasa directamente a colocarlo sobre la solución de FeCl_3 , con una concentración de 0.2 mg/ml , se intercambia por agua destilada y se deposita sobre la muestra.

Posteriormente se toma el espectro de Raman de la muestra, se hacen los contactos eléctricos soldando con estaño sobre los electrodos.

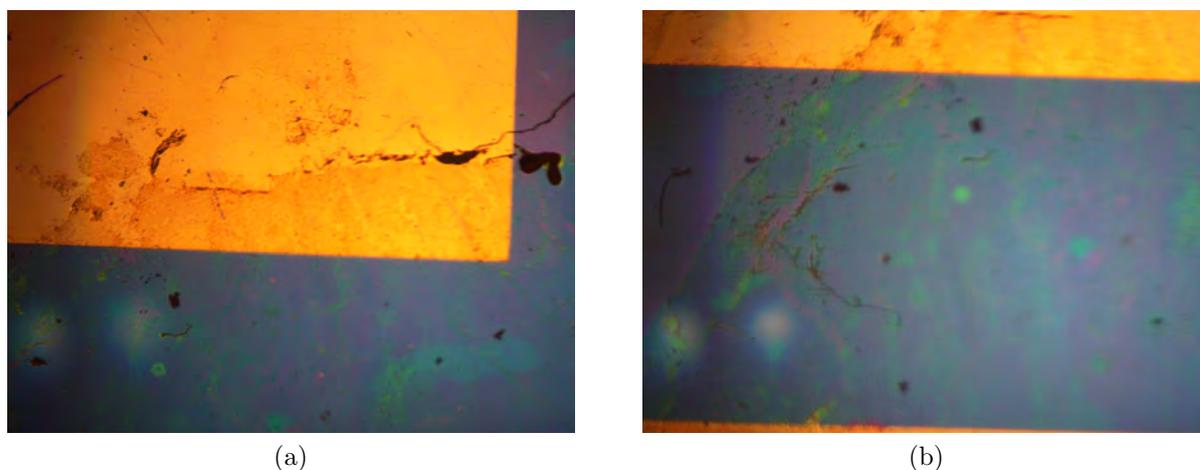


Figura 3-24: (a) Grafeno sobre SiO_2 y oro. (b) Grafeno entre electrodos. Fotografías tomadas con objetivo 4x.

3.4. Toma de datos

Para poder medir el cambio de la resistividad del grafeno como función del voltaje de la compuerta (V_G) se hace un programa en LabView que automatiza la toma de datos. Este programa funciona como se explica a continuación: para un voltaje V_G fijo en la compuerta, se varía el voltaje entre emisor y colector (V_{DS}) desde un voltaje mínimo hasta uno máximo con un número de pasos N , siendo estas tres variables que ajusta el usuario. Para un valor de V_{DS} se toman datos continuamente por el tiempo que el usuario indique y de estos datos se saca un promedio con el cual se calcula la corriente en el colector (i_D). Así, se hace una gráfica de voltaje en el emisor vs corriente en el colector a medida que corre el programa. Una vez que se llega al voltaje máximo en el emisor, se hace un ajuste lineal a los datos graficados y con el inverso de la pendiente se calcula la resistencia del grafeno para un valor dado de V_G . Posteriormente se cambia V_G y se repite el proceso, el usuario elige el voltaje mínimo y máximo de la compuerta y el número de pasos entre ellos. Los detalles del programa se pueden encontrar en el [Apéndice B](#).

Para la modulación de la función de trabajo es necesario hacer una pieza para poder colocar la muestra en la sonda de Kelvin. Por lo cual se hace una pieza en acero inoxidable para colocarla, y una mica fabricada en la impresora 3D para mantener aislado al cuerpo del sustrato del resto del circuito.

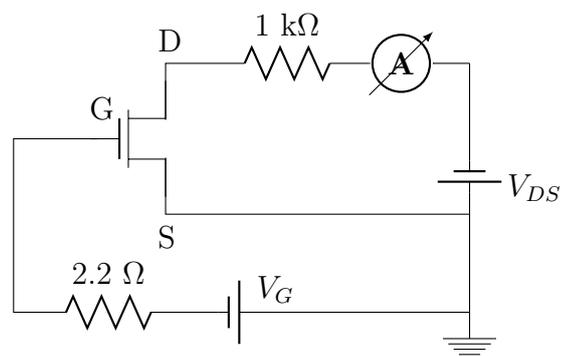


Figura 3-25: Esquema del circuito hecho para medir la resistencia del grafeno como función del voltaje de la compuerta

Capítulo 4

Resultados

4.1. Espectroscopía de Raman

Se utilizó un equipo DXR Raman *Thermo Scientific* con un láser con longitud de onda de 532 nm (2.33 eV) y potencia de 1mW, apertura *pinhole* de 25 μ m y diez exposiciones de 60 segundos.

Con el propósito de comprobar el comportamiento de las bandas en espectro de Raman con un número diferente de capas, se obtuvo el espectro para una, dos y tres capas de grafeno.

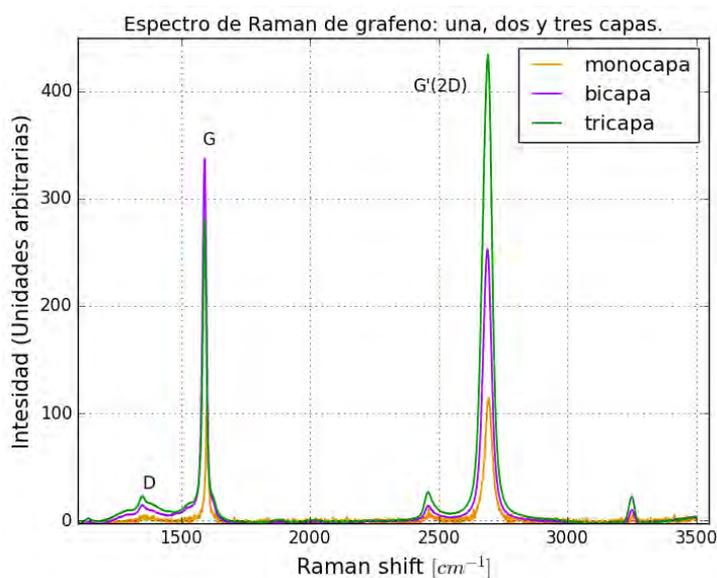


Figura 4-1: Espectro de Raman de una, dos y tres capas de grafeno.

4.1.1. Muestra 1

La banda perteneciente al silicio [1] está en Raman shift 489cm^{-1} y las bandas (G) y G' del grafeno están en 1590 cm^{-1} y 2725 cm^{-1} respectivamente. La banda D se encuentra en 1344 cm^{-1} (figura 3-1).

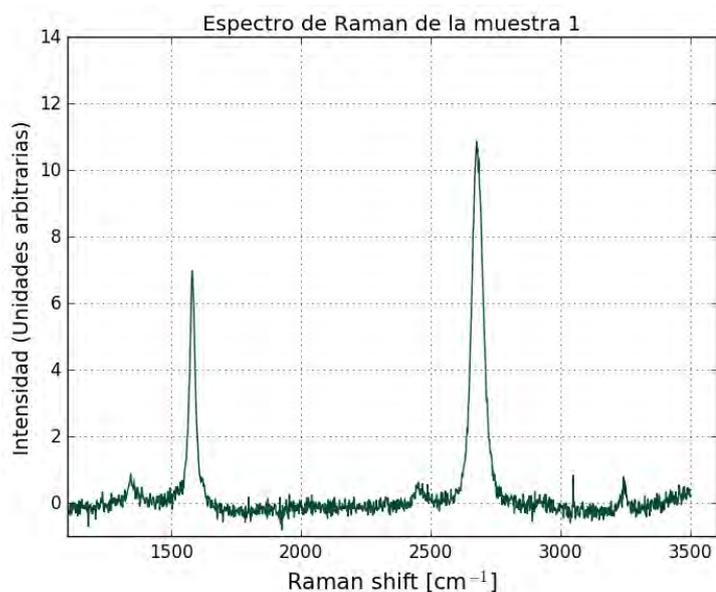


Figura 4-2: Espectro de Raman del grafeno depositado sobre la muestra 1

Para comprobar que fuera grafeno monocapa, se ajustó mediante mínimos cuadrados una distribución de Lorentz a la banda G' del espectro de Raman (figura 4-2). Los parámetros que ajustaron esta banda fueron $a = 21.59$ y centro $l = 2679.84$. Donde el parámetro a se refiere al ancho de la distribución y l al centro.

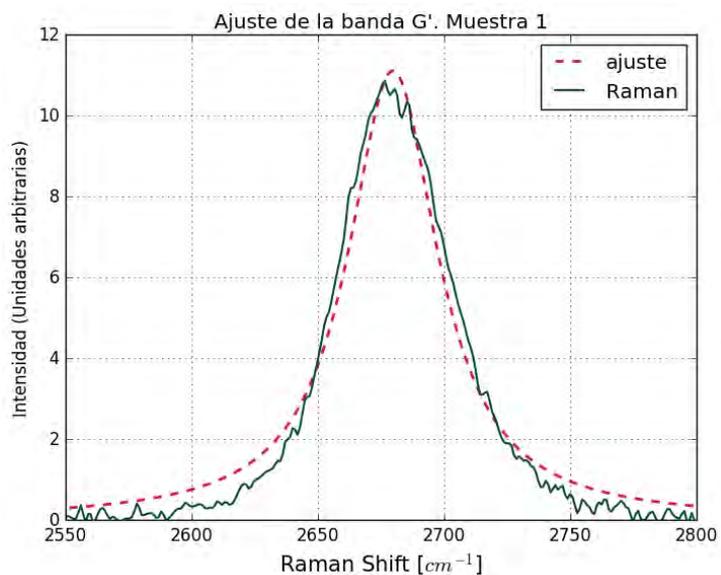


Figura 4-3: Ajuste de una distribución de Lorentz a la banda G' del espectro de Raman del grafeno de la muestra 1.

4.1.2. Muestra 2

La banda D se encuentra en 1390.16 cm^{-1} , la G en 1581.08 cm^{-1} y la G' en 2675.48 cm^{-1} .

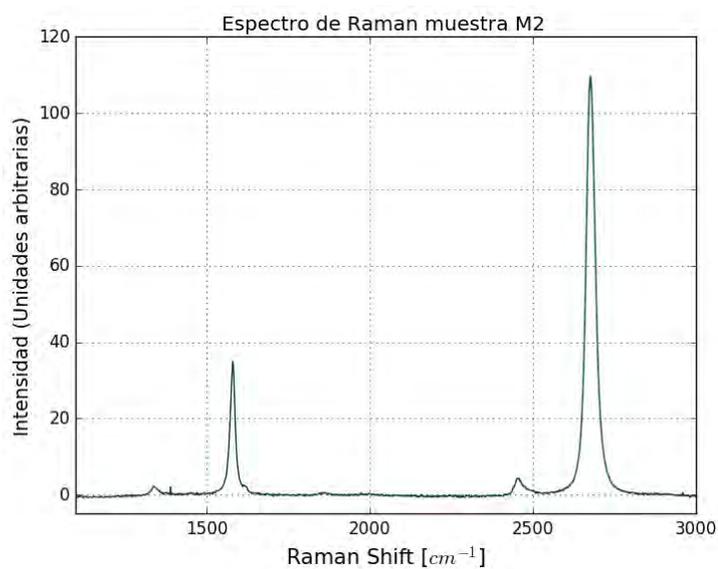


Figura 4-4: Espectro de Raman del grafeno depositado sobre la muestra 2

Los parámetros que mejor ajustaron una distribución de Lorentz a la banda G' fueron $a = 10.81$ y $l = 2676.10$.

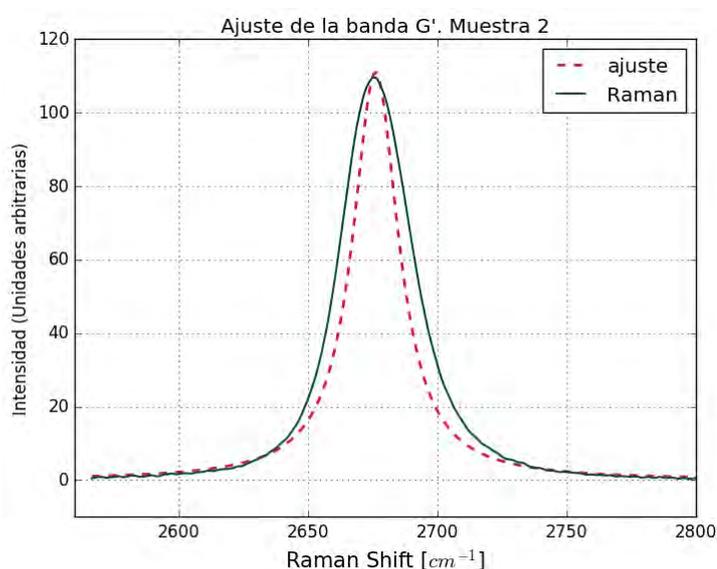


Figura 4-5: Ajuste de una distribución de Lorentz a la banda G' del espectro de Raman del grafeno de la muestra 2.

En esta muestra, a pesar de que la configuración del equipo para la toma de datos fue la misma, el ruido disminuyó en el espectro de Raman.

modulación de función de trabajo con humedad

cambio de resistencia con humedad

modulación de función de trabajo con el gate solo con nitrógeno

4.2. Sonda de Kelvin

Para medir la función de trabajo se utilizó un equipo Scanning Kelvin Probe System SKP5050 marca KP Technology. Con el fin de conocer la resolución del equipo y calibrarlo, se hizo un mapeo de la diferencia de potencial de contacto de una superficie con aluminio y oro (figura 4-6). Se observó que con el equipo es posible tener una resolución de aproximadamente medio milímetro. Esto considerando que hay migración de un metal en otro y el tamaño de la punta.

También con el fin de calibrar, se hizo un mapeo sobre uno de los circuitos sin grafeno. Esto se hizo conectando a tierra los dos electrodos centrales, por lo que se soldaron con estaño en la zona señalada por los rectángulos rojos.

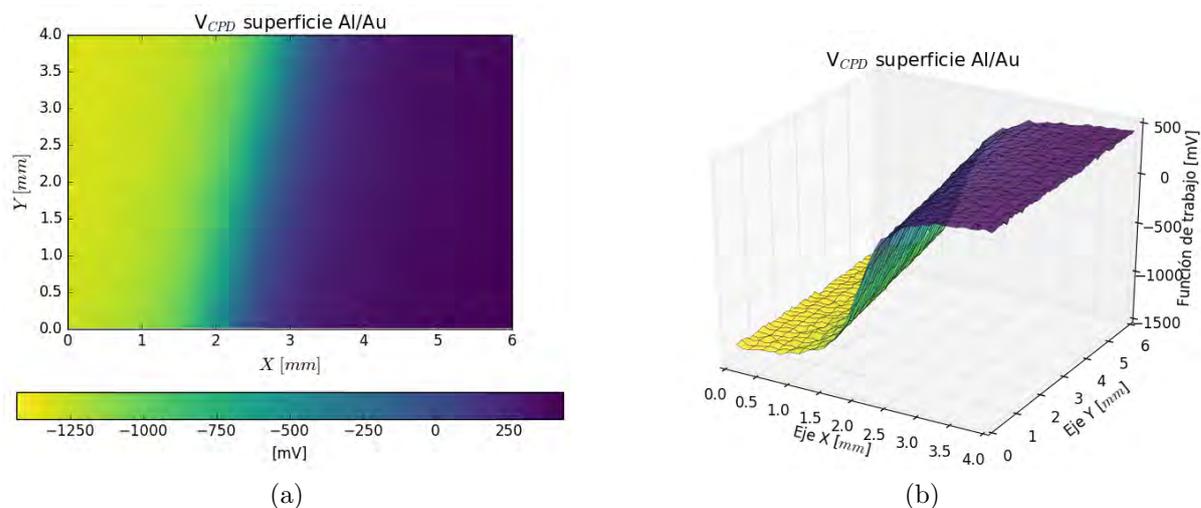


Figura 4-6: (a) Mapa de colores de V_{CPD} del aluminio (izquierda) y oro(derecha) (b) Gráfica de V_{CPD} de la superficie oro-aluminio.

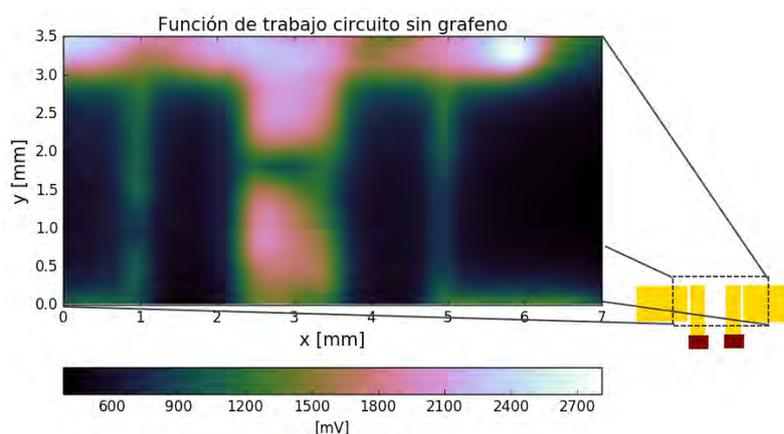


Figura 4-7: Mapeo de la diferencia de potencial de contacto del circuito sin grafeno.

Es importante notar que en el oro el valor de V_{CPD} no es cero a pesar de que la punta es de oro, por lo que al rededor de 300 mV se toma como el cero.

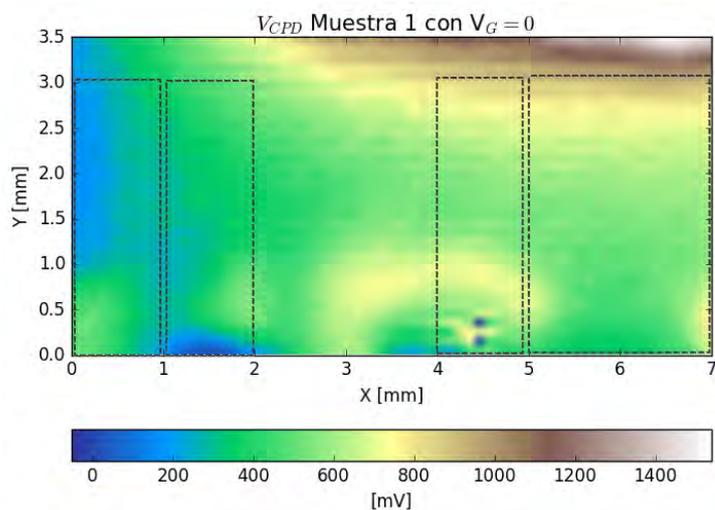
Para medir la diferencia de potencial de contacto (V_{CPD}) en los circuitos con grafeno con $V_G = 0$, se aterrizaron los dos electrodos a la tierra de la sonda de Kelvin con los contactos hechos en el mismo lugar que en la figura 4-8.

Muestra 1

Se hizo un mapeo de la diferencia de potencial de contacto de la muestra 1 en la misma zona que se hizo el mapeo de calibración sobre el circuito sin grafeno (líneas punteadas).

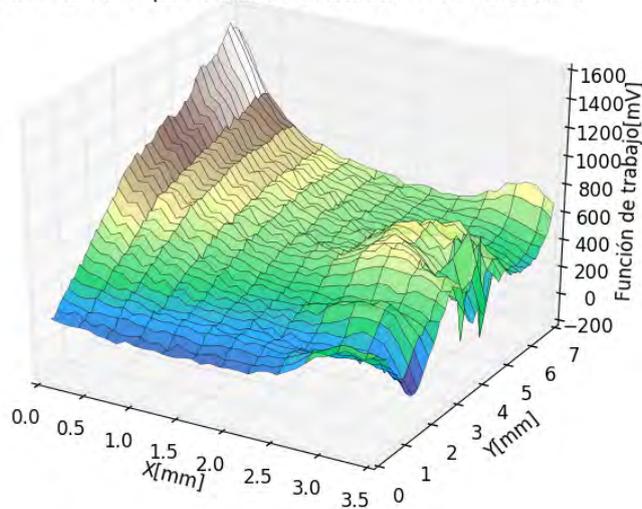
CAPÍTULO 4. RESULTADOS

Se distingue una zona con valores de 1400 mV, que corresponde a una zona con óxido de silicio. Las zonas azules (200 mV aproximadamente) corresponden a zonas con oro.



(a)

Diferencia de potencial de contacto de la muestra 1



(b)

Figura 4-8: (a) Mapa de colores de la diferencia de potencial de contacto (V_{CPD}) de la muestra 1. (b) Gráfica de superficie del mapeo de colores de la muestra 1.

Al estar toda la superficie cubierta de grafeno, apenas si se puede distinguir los electrodos al rededor de los contactos y el mapeo es bastante uniforme al rededor de 600 mV. Las zonas con oro corresponden a las regiones azules, con valores de V_{CPD} de al rededor de 200 mV.

Al medir V_{CPD} después de una de las limpiezas de la muestra se observó que la función de trabajo aumentó drásticamente y disminuía con el paso del tiempo. Al cabo de dos días se estabilizó.

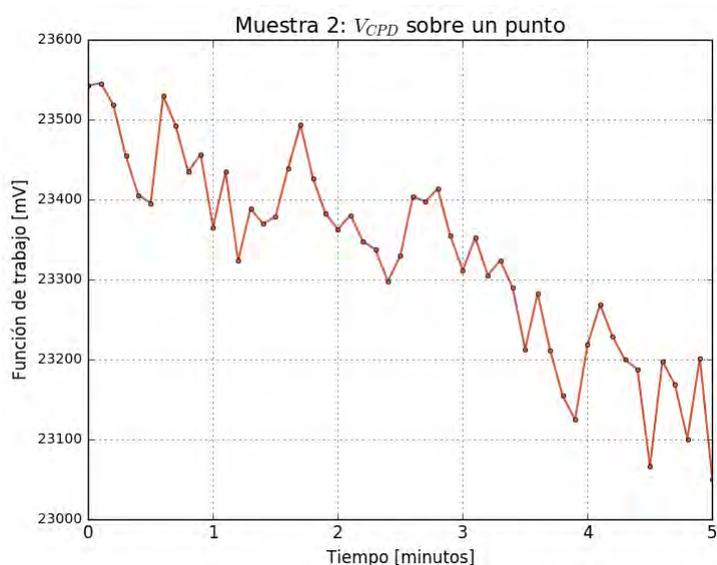


Figura 4-9: Cambio de V_{CPD} con respecto al tiempo sobre un mismo punto después de limpieza.

Muestra 2

En la muestra 2 se tomó un mapa de V_{CPD} , dado el comportamiento de la figura 4-9 de la muestra 1, se midió V_{CPD} sobre un mismo punto en un ambiente con nitrógeno y posteriormente aumentando la humedad relativa del sistema.

Se observa que en el minuto 60 al estabilizarse V_{CPD} el ambiente se ha saturado de vapor de agua.

El cambio con el vapor de agua motivó a hacer dos mapeos espaciales de V_{CPD} en la muestra 2. Uno en un ambiente saturado de vapor de agua y otro con un flujo constante de N_2 (figura 4-11). Cuando hay saturación de vapor de agua el mapeo se vuelve más uniforme y no se distinguen las zonas cubiertas con grafeno del resto del circuito, a comparación del mapeo con un flujo de N_2 donde es clara la región donde se encuentra el grafeno.

En el mapeo con N_2 los valores de V_{CPD} disminuyen en comparación con los valores de la muestra 1. Las regiones con grafeno corresponden a una zona de alrededor de 200 mV, mientras que las zonas con oro tienen regiones de -500 mV.

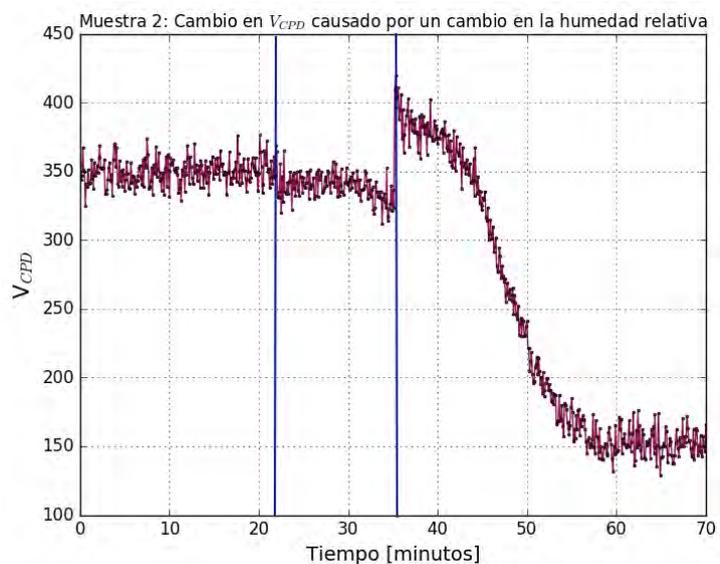


Figura 4-10: Cambio en V_{CPD} . En los primeros 22 minutos se tiene un flujo constante de N_2 , en el minuto 22 se introduce vapor de agua y se detiene el paso de N_2 .

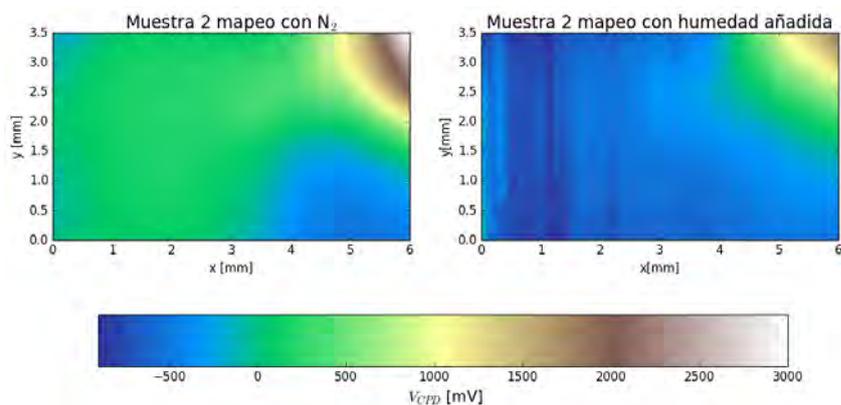


Figura 4-11: Mapeo con un flujo de N_2 , es decir 0% de humedad relativa, y mapeo en un ambiente saturado de vapor de agua.

Por otro lado, es claro el cambio en los mapeos de la muestra con un flujo constante de N_2 y en un ambiente saturado de vapor de agua. El vapor de agua hace que el valor de V_{CPD} disminuya en toda la superficie y se vuelva más uniforme espacialmente, además de que ya no es posible distinguir las zonas con grafeno ni los electrodos.

4.3. Curva V_G vs R

En la muestra 1, al conectar para medir el cambio de la resistencia del grafeno como función de V_G , se observó que un cambio en V_G implicaba un cambio igual en V_{DS} , lo que indica la existencia de una fuga. Por lo que en esta muestra no se pudo hacer las mediciones correspondientes. Otra señal es que ante v_g positivo la corriente es negativa.

En cuanto a la muestra 3, esta tuvo un aumento en la resistencia al aumentar V_G , sin embargo al llegar a $V_G = 14V$ el circuito dejó de funcionar y se creó un corto circuito similar al de la muestra 1.

La única muestra sobre la cual se pudo medir la variación de la resistencia como función de V_G fue la muestra 2. El voltaje de la compuerta se varió de 0 a 20 V con 100 pasos, y para cada valor de V_G se varió V_{DS} de 0 a 0.20 V con 20 pasos y un tiempo de 5 segundos para promediar en cada paso.

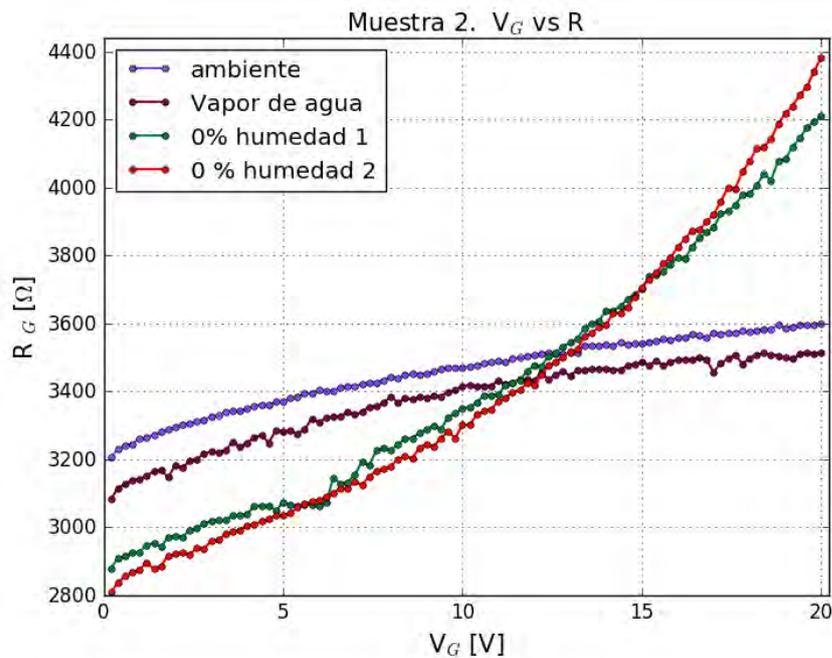


Figura 4-12: Cambio de la resistencia del grafeno con respecto a V_G en el ambiente, en un ambiente saturado con vapor de agua y con un ambiente controlado con N_2 .

El cambio en la humedad relativa genera un cambio en la curvatura de R vs V_G , y de comparar los valores con humedad ambiente y vapor de agua, se puede observar que además a mayor humedad menor resistencia, ya que desplaza la curva hacia abajo. La secuencia a 0% humedad relativa (verde) fue tomada antes de la roja, y en ella se puede

observar de 0 a 5 V el momento en el que se da el cambio de curvatura. En la secuencia roja la curvatura ya no cambia, y de hecho la resistencia alcanza valores más altos en ella.

4.4. Modulación de la función de trabajo

Al tener las muestras 1 y 3 cortos circuitos, no se hizo modulación de la función de trabajo del grafeno en ellas. Por lo tanto la única muestra usada en esta parte del experimento fue la muestra 2.

Se midió v_{CPD} sobre un mismo punto en el grafeno, y sobre un mismo punto en uno de los electrodos de oro aterrizados. En ambos casos se varió V_G entre 0 y 20 V, dando pasos de 5 V. Se hizo una medición en ambiente con 0% de humedad y otra en un ambiente saturado de vapor de agua.

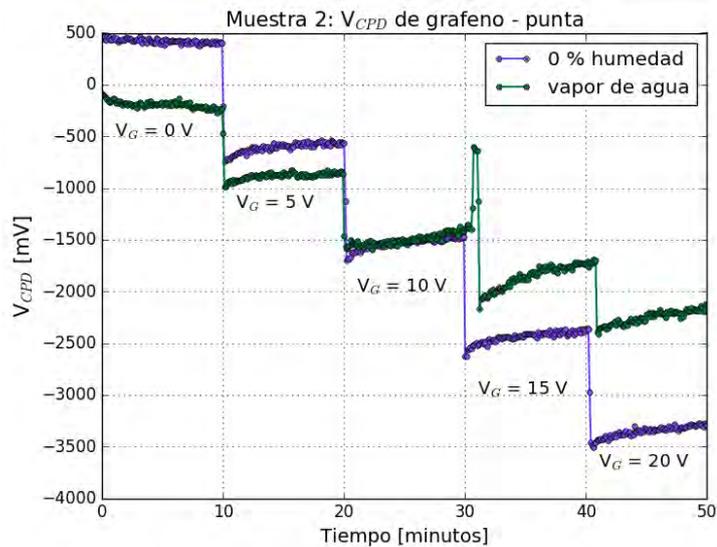


Figura 4-13: Diferencia de potencial de contacto entre punta y grafeno con 0% de humedad relativa (morado) y en un ambiente saturado de vapor de agua (verde)

En el minuto 30 de la secuencia de datos con vapor de agua se varió el voltaje de compuerta de 15 a 10 V y luego a 20 V, lo cual hace notar que el cambio en V_{CPD} es inmediato ante el cambio en V_G .

Nótese que de 0 a 5 V, los valores de V_{CPD} en el ambiente saturado son menores, se igualan con los del ambiente con 0% de humedad en 10 V, y de 15 a 30 V son mayores.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

Dado que la sonda de Kelvin para calcular V_{CPD} resta la función de trabajo del oro a la de la muestra, se puede decir que la función del trabajo del grafeno es mayor que la del oro, de hecho tan solo 0.5 V mayor, en $V_G = 0$. A medida que se aumenta V_G , la función de trabajo del grafeno disminuye.

En el caso del electrodo los valores de V_G se variaron de 20 a 0 V, y se observa que de 20 a 10 V V_{CPD} en el ambiente saturado es mayor que en el que tiene 0% de humedad, pero en 5 V son casi iguales y finalmente se igualan en $V_G = 0$.

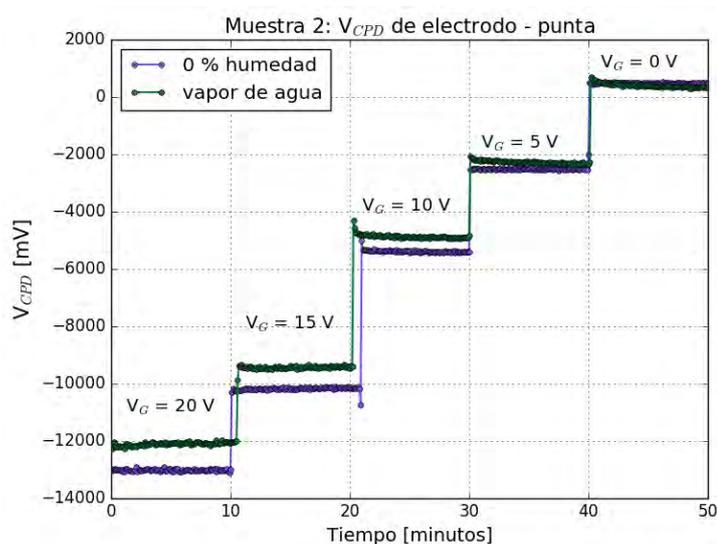


Figura 4-14: Diferencia de potencial de contacto entre punta y electrodo con 0% de humedad relativa (morado) y en un ambiente saturado de vapor de agua (verde)

Dado que la función de trabajo del oro no debería cambiar como función de V_G , se espera que sea la interacción entre compuerta y punta lo que lo genera. Para conocer la función de trabajo del grafeno es necesario restar esta señal de fondo.

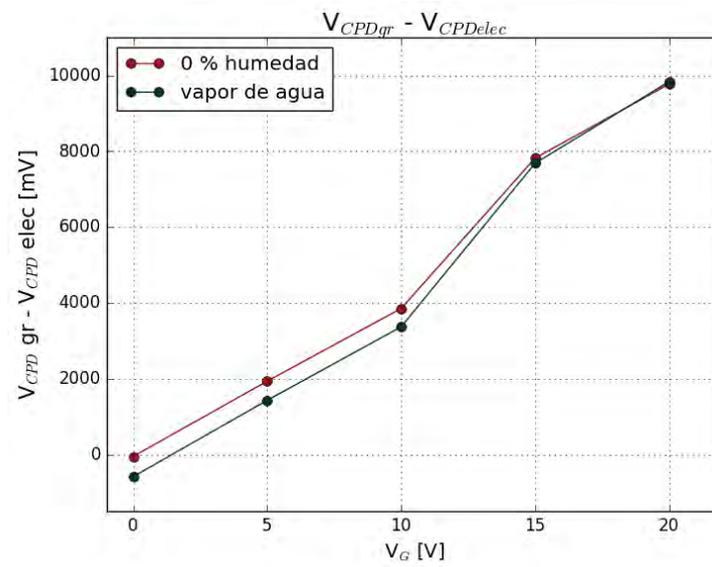


Figura 4-15: Diferencia entre V_{CPD} sobre el grafeno y sobre el electrodo de oro (sin grafeno encima).

Capítulo 5

Conclusiones

Se construyeron dos circuitos con grafeno los cuales se caracterizaron con espectroscopía Raman y su función de trabajo se midió mediante sonda de barrido de Kelvin.

En el espectro de Raman de las tres muestras es fácil distinguir la huella del grafeno y la posición de las bandas coincide con lo esperado. Es fácil ver que el ruido en el espectro de la muestra 2 disminuye considerablemente en comparación con la muestra 1, aún cuando la configuración del equipo fue la misma. Esto podría ser causado por el hecho de que en la muestra 1 fue depositado PMMA durante la transferencia y posteriormente fue sometida a varias limpiezas, mientras que la muestra 2 no, por lo que en comparación, el grafeno está casi intacto.

Las pruebas de calibración de la sonda de Kelvin tanto con la muestra de oro y aluminio como con el circuito sin grafeno depositado dejan ver que en la función de trabajo contribuyen las propiedades de bulto del material. Esto se observa en que a pesar de medir V_{CPD} sobre oro y ser la punta de oro también, el valor que se mide no es cero, ya que el oro está depositado sobre cromo y esto cambia la medición.

Los mapeos de color hechos sobre las muestras 1 y 2 son consistentes con lo obtenido en la calibración. En ambos casos las regiones de valores de V_{CPD} más altos corresponden al óxido de silicio y se pueden distinguir las regiones sobre las que está el grafeno.

Es claro que la humedad tiene una gran influencia en la función de trabajo del grafeno. Vale la pena notar que en el caso de la muestra 1 los valores de V_{CPD} después de la limpieza aumentaron de 500 a 23 000 mV, mientras que en la muestra 2 al utilizar vapor de agua, disminuye de 300 a 150 mV. Esto sugiere que ocurren fenómenos diferentes al sumergir la muestra en agua que al saturar el ambiente con vapor. Sería interesante medir la resistencia tras sumergir la muestra en agua y ver si sigue una tendencia parecida a la

resistencia en un ambiente saturado de vapor.

Si se compara entre los mapeos hechos a la muestra 2, V_{CPD} pasa a tomar valores negativos en un ambiente saturado de agua. Estos cambios pueden tener que ver con el compuesto que se usó sobre el sustrato, ya que en la muestra 1 se utilizó no solo agua sino también acetona. Además, podría ser que en el mapeo (figura 4-11) hubo mayor adsorción de moléculas de agua en la superficie que en la toma de datos de la figura 4-10, en donde V_{CPD} no llega a ser negativo.

Por otro lado, en los datos de la figura 4-10 se observa que, al añadir vapor de agua, V_{CPD} comienza a disminuir y da un salto de aproximadamente 100 mV para después disminuir con una pendiente muy pronunciada. Este salto de 100 mV no está reportado en la literatura y podría ser el indicador del comienzo de la adsorción de moléculas de agua en el grafeno o la creación de una capa de agua en su superficie. Es claro que este salto tiene que ver con un cambio en las propiedades electrónicas del grafeno [19], pero la medición de la resistencia podría indicar si hay adsorción o la creación de una capa de agua, las cuales al parecer se ven reflejadas de diferente forma en la función de trabajo.

Con respecto a la muestra 2, no fue posible observar el máximo correspondiente al nivel de Fermi en un intervalo de V_G de 0 a 20 V, lo cual indica que es necesario aumentarlo. En este intervalo los valores de las resistencias obtenidas son al menos del doble reportados en otros casos [7] en los que las muestras de grafeno son del tamaño de micrómetros, por lo que se puede considerar monocristalina. Por lo tanto, el cambio en la resistencia observado es posible que sea consecuencia de sus dimensiones y policristalinidad.

La resistencia del grafeno tuvo un cambio de 1.6 k Ω en un intervalo de 0-20 V en la compuerta en un ambiente con 0% humedad relativa, la cual también afecta la resistencia del grafeno. Al cambiar la atmósfera a una saturada con vapor de agua no solo la resistencia cambia 400 Ω , sino que la curvatura de R vs V_G cambia considerablemente. En particular se encontró que R es menos susceptible a cambios en V_G en presencia de vapor. Además, en un ambiente saturado de agua y en un ambiente típico la curva siempre es convexa.

Finalmente, se cumplió el objetivo principal de esta tesis, al mostrar que es posible modular la función de trabajo del grafeno. Esto se hizo en un rango de 3 V, como función del voltaje en la compuerta en un intervalo de 20 V, para un ambiente con 0% de humedad relativa. Cuando se mide sobre el electrodo de oro, se observa que para un valor de V_G mayor, la función de trabajo del electrodo disminuye, pero en $V_G = 0$ es cercano a cero, tanto para el ambiente saturado con vapor de agua como para el que tiene 0% de humedad. Esto sufre que la presencia de vapor de agua no afecta al oro,

lo que está provocando el cambio en la función de trabajo es puramente el voltaje de la compuerta. Esto es por la interacción electrostática entre compuerta y punta [7]. Para mejorar estas mediciones en el trabajo a futuro debe ser incluido un medidor de humedad y un flujo controlado de vapor de agua.

El comportamiento de la función de trabajo que se observa en el grafeno con respecto a la presencia de humedad de agua es conspicuo pues, pareciera que la humedad constriñe a V_{CPD} a un cambio más pequeño como función de V_G , análogo a lo que sucedió en la resistencia. Esto no es de extrañar pues tanto la resistencia como la función de trabajo son propiedades electrónicas.

La función de trabajo es una cantidad altamente sensible a cambios en el ambiente y en la muestra, por lo que es necesario tener control de la mayor cantidad de parámetros posibles. Es por esto que en el trabajo a futuro para caracterizar mejor el sistema no sólo se debe añadir un mejor control de humedad, si no también ver la respuesta a señales de diferentes frecuencias (todos los voltajes usados fueron DC). Este trabajo abre la puerta a la implementación de superficies con resistividad y funciones de trabajo modulables para realizar experimentos de fricción e interacción líquido-sólido.

Apéndice A

Muestra 3

En la muestra 3, a diferencia de las dos anteriores, el grafeno se encuentra por debajo de los electrodos. Esto se hace con grafeno monocapa ya depositado sobre un sustrato de silicio p-dopado con una capa SiO_2 con grosor de 285 nm. Las dimensiones de la muestra son de 1 cm \times 1 cm. Esta muestra es producida de manera comercial por la empresa Graphenea.

A.1. Diseño de electrodos

El diseño del circuito consiste en dos electrodos de 2 mm de ancho cada uno en los bordes de la muestra (figura A-1).

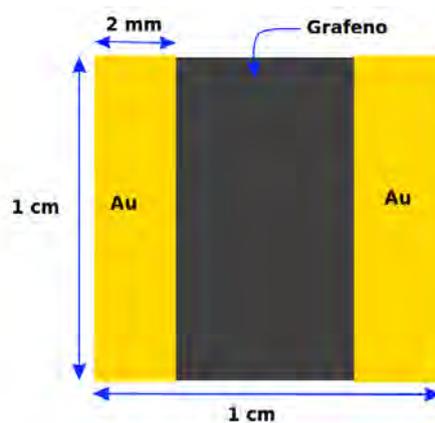


Figura A-1: Diseño del circuito hecho sobre la muestra 3.

A.2. *Sputtering*

El depósito de oro y cromo fue hecho por medio de *sputtering*. En esta técnica una placa sólida de oro u otro metal es bombardeada con iones de un plasma, por lo que se erosiona el material a medida que partículas salen disparadas de él, y son estas partículas las que se depositan en el sustrato deseado.

Para esto se cubre la zona en la cual no se desea que haya depósito de metal y se deja descubierta la zona de los electrodos. La muestra se expone por 5 segundos a la placa de cromo y se obtiene una película de cromo con grosor de al rededor de 10 nm, y se expone por 30 segundos a la placa de oro para obtener una películas de aproximadamente 50 nm de grosor. Esto de acuerdo a la experiencia del técnico.

A.3. Ataque con ácido fluorhídrico

Al no haber conductividad en la parte inferior de la muestra, nuevamente se hace un ataque de ácido fluorhídrico. Se utiliza una solución al 10% de HF al 48% y agua destilada. Se deja por 4 minutos sobre la muestra, se retira y se limpia con agua destilada. En esta muestra la solución de HF no se deja más tiempo ya que por las dimensiones, alcanza los bordes fácilmente y podría pasarse del lado del grafeno.

Finalmente, se toma el espectro de Raman y se soldan los contactos eléctricos con estaño en los bordes de los electrodos.

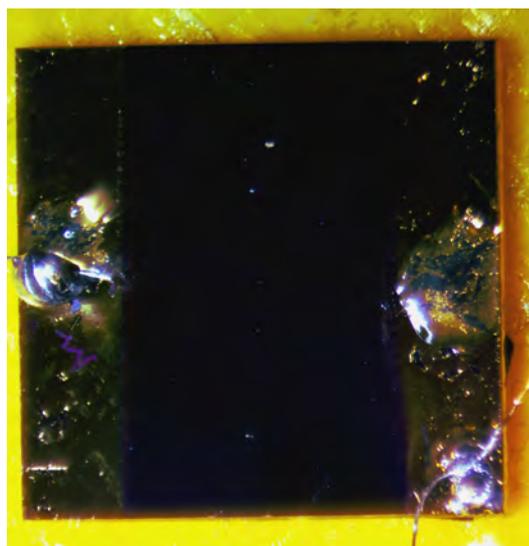


Figura A-2: Fotografía de la Muestra 3 después de soldar los electrodos.

A.4. Espectro de Raman

La banda D se encuentra en 1361 cm^{-1} , la G en 1611 cm^{-1} y la banda G'(2D) en 2743 cm^{-1} .

Los parámetros de una distribución de Lorentz que mejor ajustan a la banda G' fueron $a = 13.00$ y $l = 2693.65$.

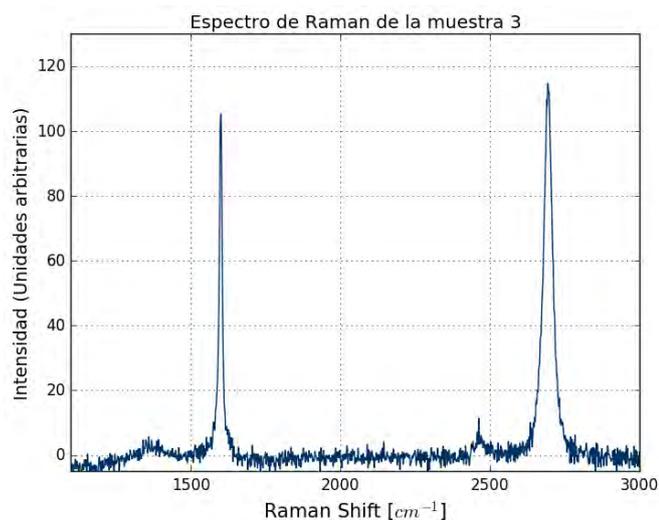


Figura A-3: Espectro de Raman del grafeno depositado sobre la muestra 3.

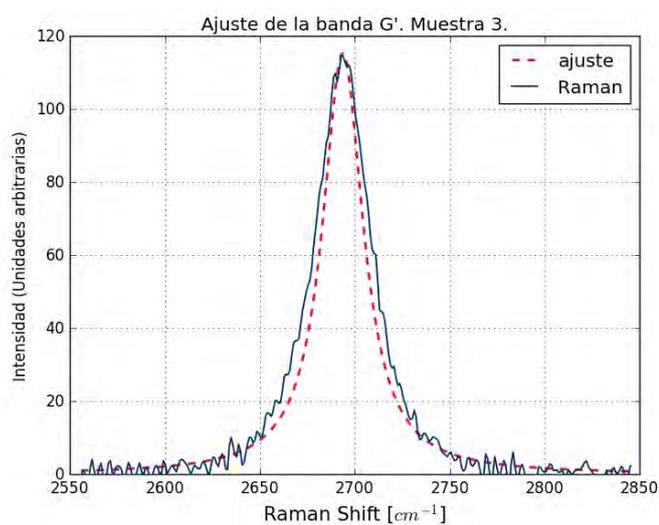


Figura A-4: Ajuste de una distribución de Lorentz a la banda G' del espectro de Raman del grafeno de la muestra 3.

A.5. Función de trabajo

El mapa de esta muestra es muy uniforme y es imposible distinguir dónde es que se encuentran los electrodos y donde el grafeno.

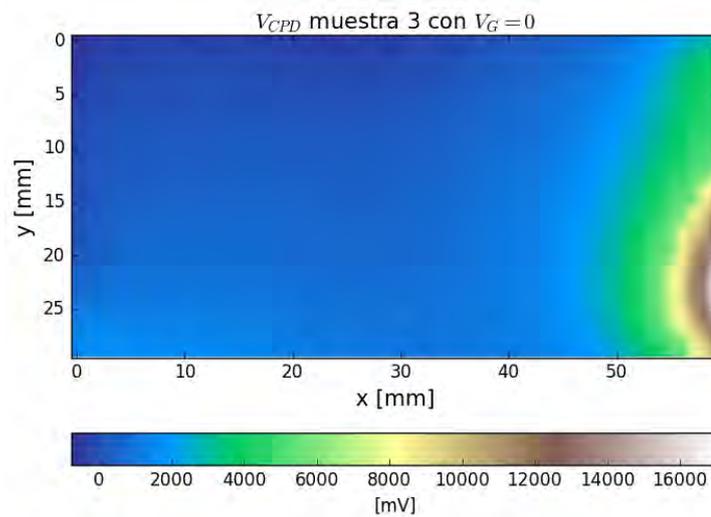


Figura A-5: Mapa de colores de V_{CPD} del grafeno de la muestra 3

Apéndice B

Programa de LabView

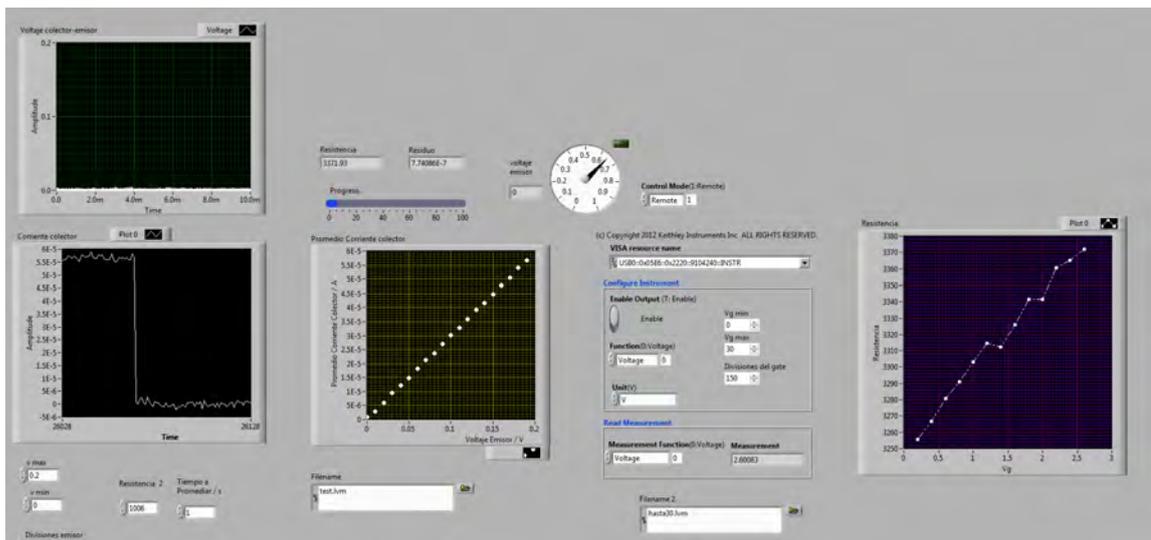


Figura B-1: Panel frontal del programa hecho en LabView

El programa hecho en LabView indica el cambio en el voltaje entre emisor y colector (gráfica superior) y el cambio en la corriente del colector (gráfica izquierda).

En la gráfica con fondo amarillo se observa el voltaje y corriente por cada voltaje en la compuerta, mientras que en la gráfica con fondo morado se observa la resistencia calculada para cada valor de V_G .

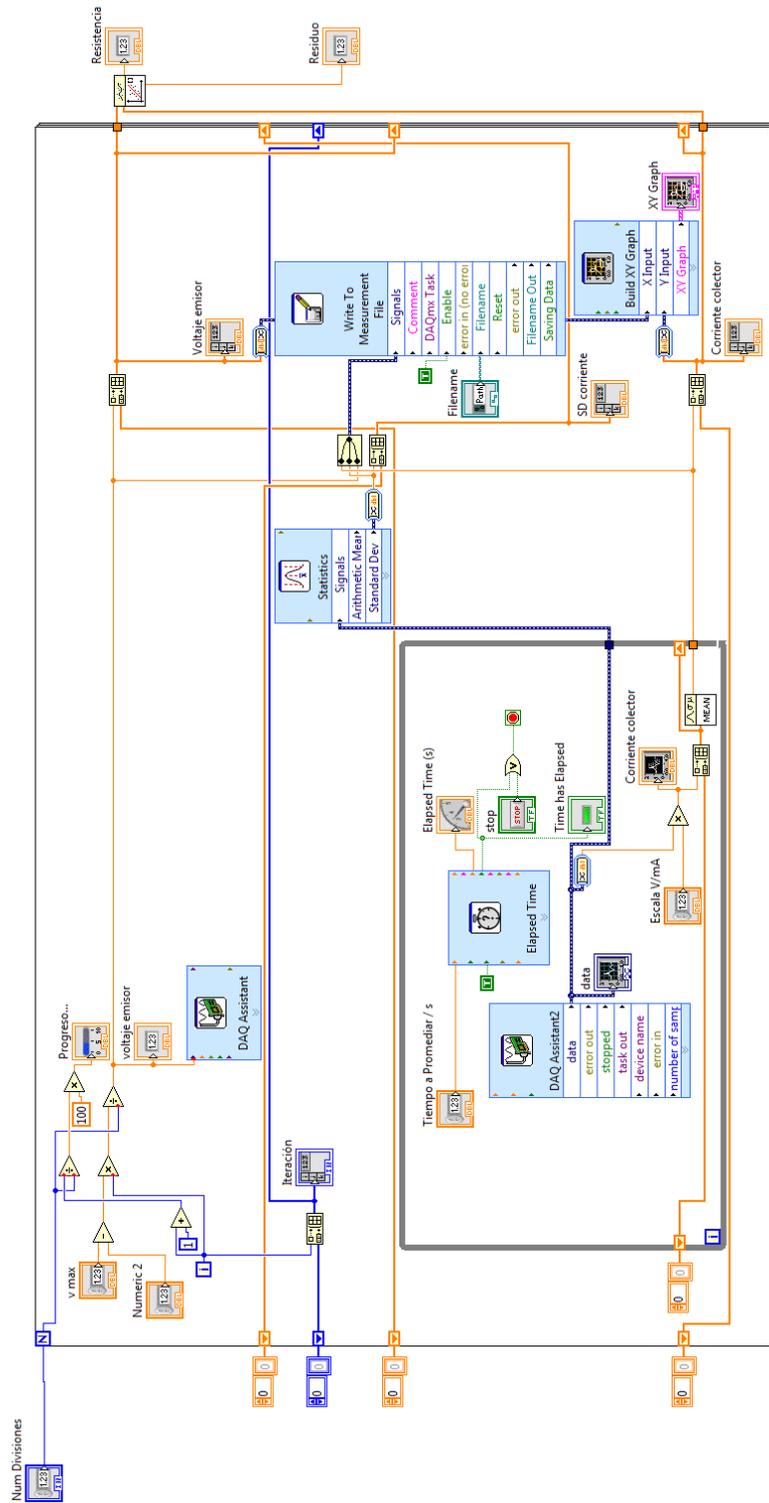


Figura B-2: Detalle del programa hecho en LabView.

Bibliografía

- [1] Carlisle, J. A.: Diamond films: Precious biosensors. *Nature materials* 3, 668–669 (2004) [Citado en la pág. 8.]
- [2] Dayo, A., Alnasrallah, W., and Krim, J.: Superconductivity-dependent sliding friction. *Physical Review Letters* 80, 1690 (1998) [Citado en la pág. 8.]
- [3] Park, J. Y., Qi, Y., Ogletree, D., Thiel, P. A., and Salmeron, M.: Influence of carrier density on the friction properties of silicon p n junctions. *Physical Review B* 76, 064108 (2007) [Citado en la pág. 8.]
- [4] Escobar, J. V., Chakravarty, A., and Putterman, S. J.: Effect of anodic oxidation of single crystal boron doped diamond on tribocurrent and macroscopic friction force with metals. *Diamond and Related Materials* 36, 8–15 (2013) [Citado en la pág. 8.]
- [5] Li, Y. and Li, D.: Prediction of elastic-contact friction of transition metals under light loads based on their electron work functions. *Journal of Physics D: Applied Physics* 40, 5980 (2007) [Citado en la pág. 8.]
- [6] De Gennes, P.-G., Brochard-Wyart, F., and Quéré, D.: *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*. Springer Science & Business Media (2013) [Citado en la pág. 9.]
- [7] Yu, Y.-J., Zhao, Y., Ryu, S., Brus, L. E., Kim, K. S., and Kim, P.: Tuning the graphene work function by electric field effect. *Nano letters* 9, 3430–3434 (2009) [Citado en las págs. 9, 20, 88 y 89.]
- [8] Hejazi, V., Moghadam, A. D., Rohatgi, P., and Nosonovsky, M.: Beyond Wenzel and Cassie–Baxter: second-order effects on the wetting of rough surfaces. *Langmuir* 30, 9423–9429 (2014) [Citado en la pág. 9.]

-
- [9] Schwierz, F.: Graphene transistors. *Nature nanotechnology* 5, 487 (2010) [Citado en las págs. 9, 20, 23, 28, 29 y 30.]
- [10] Geim, A. K. and Novoselov, K. S.: The rise of graphene. *Nature materials* 6, 183–191 (2007) [Citado en las págs. 13, 14, 19, 20 y 21.]
- [11] *The Nobel Prize in Physics 2010* (2014(Consultado 1 Jun 2017)) [Citado en la pág. 13.]
- [12] Kittel, C.: *Introduction to solid state physics*. Wiley (2005) [Citado en la pág. 14.]
- [13] Grosso, G.: *Solid State Physics*. Elsevier (2013) [Citado en las págs. 14, 15 y 19.]
- [14] Fuchs, J. and Goerbig, M. O.: *Introduction to the Physical Properties of graphene. Lecture notes*. University of California, Santa Barbara (2008) [Citado en las págs. 16, 17, 18, 19 y 20.]
- [15] Atkins, P. W. and Friedman, R. S.: *Molecular quantum mechanics*. Oxford university press (2011) [Citado en la pág. 18.]
- [16] Wade Jr, L.: *Organic-chemistry 6th ed* (2006) [Citado en la pág. 19.]
- [17] Novoselov, K. S., Fal’ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P., Schwab, M., and Kim, K.: A roadmap for graphene. *nature* 490, 192 (2012) [Citado en las págs. 18 y 22.]
- [18] Partoens, B. and Peeters, F.: From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Physical Review B* 74, 075404 (2006) [Citado en la pág. 20.]
- [19] Yavari, F., Kritzinger, C., Gaire, C., Song, L., Gulapalli, H., Borca-Tasciuc, T., Ajayan, P. M., and Koratkar, N.: Tunable bandgap in graphene by the controlled adsorption of water molecules. *small* 6, 2535–2538 (2010) [Citado en las págs. 21 y 88.]
- [20] Cocco, G., Cadelano, E., and Colombo, L.: Gap opening in graphene by shear strain. *Physical Review B* 81, 241412 (2010) [Citado en la pág. 21.]
- [21] Pop, E., Varshney, V., and Roy, A. K.: Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS bulletin* 37, 1273–1281 (2012) [Citado en la pág. 21.]
- [22] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., and Hone, J.: Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science* 321, 385–388 (2008) [Citado en la pág. 21.]

-
- [23] Deokar, G., Avila, J., Razado-Colambo, I., Codron, J.-L., Boyaval, C., Galopin, E., Asensio, M.-C., and Vignaud, D.: Towards high quality CVD graphene growth and transfer. *Carbon* 89, 82–92 (2015) [Citado en la pág. 22.]
- [24] *The Nobel Prize in Physics 1956* (1956 (Consultado 1 Jun 2017)) [Citado en la pág. 22.]
- [25] Sedra, A. S. and Smith, K. C.: *Circuitos microelectrónicos*, vol. 1. New York: Oxford University Press (1998) [Citado en las págs. 23, 24, 25, 26, 27 y 28.]
- [26] Traylor, R. L.: *Lecture notes: Introduction to Electrical and Computer Engineering*. Oregon State University (2017) [Citado en la pág. 24.]
- [27] Whites, K.: *Lecture notes: Electronics I*. The South Dakota School of Mines and Technology (2016) [Citado en la pág. 27.]
- [28] Lemme, M. C., Echtermeyer, T. J., Baus, M., and Kurz, H.: A graphene field-effect device. *IEEE Electron Device Letters* 28, 282–284 (2007) [Citado en la pág. 29.]
- [29] Schrader, B.: *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*. John Wiley & Sons (2008) [Citado en las págs. 30, 31, 32 y 34.]
- [30] Larkin, P.: *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier (2011) [Citado en las págs. 31, 33, 36, 37, 38 y 40.]
- [31] Smith, E. and Dent, G.: *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons (2013) [Citado en la pág. 33.]
- [32] Rotman, J. J.: *Advanced modern algebra*, vol. 114. American Mathematical Soc. (2010) [Citado en la pág. 37.]
- [33] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., and Jorio, A.: *Group theory: application to the physics of condensed matter*. Springer Science & Business Media (2007) [Citado en la pág. 39.]
- [34] Fisher, T. S.: *Thermal energy at the nanoscale*, vol. 3. World Scientific Publishing Co Inc (2013) [Citado en las págs. 40 y 41.]
- [35] Ibach, H., Lüth, H., Mihaly, L., and Mandrus, D.: Solid-State Physics: An Introduction to Theory and Experiment. *American Journal of Physics* 60, 1053–1054 (1992) [Citado en las págs. 41, 42, 43 y 51.]

-
- [36] Malard, L., Pimenta, M., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M.: Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports* 473, 51–87 (2009) [Citado en las págs. 44, 45, 46 y 47.]
- [37] Greeves, N.: *ChemTube* (1956 (Consultado Marzo 2017)) [Citado en las págs. 44 y 45.]
- [38] Lui, C. H., Malard, L. M., Kim, S., Lantz, G., Laverge, F. E., Saito, R., and Heinz, T. F.: Observation of layer-breathing mode vibrations in few-layer graphene through combination Raman scattering. *Nano letters* 12, 5539–5544 (2012) [Citado en la pág. 46.]
- [39] Venezuela, P., Lazzeri, M., and Mauri, F.: Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Physical Review B* 84, 035433 (2011) [Citado en la pág. 46.]
- [40] Nonnenmacher, M., o’Boyle, M., and Wickramasinghe, H. K.: Kelvin probe force microscopy. *Applied physics letters* 58, 2921–2923 (1991) [Citado en la pág. 47.]
- [41] Subramanyam, A.: *Kelvin Probe for Surface Engineering: Fund and Design*. Ane Books Pvt Ltd (2010) [Citado en las págs. 48, 50, 51 y 53.]
- [42] Maljusch, A.: *Integrated Scanning Kelvin probe - Scanning Electrochemical Microscopy system: design, development and applications*. Ph.D. thesis, Universidad Ruchr de Bochum (2012) [Citado en las págs. 49, 53 y 54.]
- [43] Lang, N. and Kohn, W.: Theory of metal surfaces: work function. *Physical Review B* 3, 1215 (1971) [Citado en la pág. 49.]
- [44] Baierlein, R.: The elusive chemical potential. *American Journal of Physics* 69, 423–434 (2001) [Citado en la pág. 49.]
- [45] Reif, F.: *Fundamentals of statistical and thermal physics*. Waveland Press (2009) [Citado en la pág. 50.]
- [46] Callen, H. B.: *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. AAPT (1998) [Citado en la pág. 50.]
- [47] Mier y Terán, J. I.: *Notas del curso Física atómica y materia condensada*. Universidad Nacional Autónoma de México (2016) [Citado en la pág. 51.]

-
- [48] Henning, A. K., Hochwitz, T., Slinkman, J., Never, J., Hoffmann, S., Kaszuba, P., and Daghlian, C.: Two-dimensional surface dopant profiling in silicon using scanning Kelvin probe microscopy. *Journal of applied physics* 77, 1888–1896 (1995) [Citado en las págs. 52 y 55.]
- [49] Baikie, I., Mackenzie, S., Estrup, P., and Meyer, J.: Noise and the Kelvin method. *Review of scientific instruments* 62, 1326–1332 (1991) [Citado en las págs. 53 y 54.]
- [50] Baikie, I. and Estrup, P.: Low cost PC based scanning Kelvin probe. *Review of Scientific Instruments* 69, 3902–3907 (1998) [Citado en la pág. 53.]
- [51] Surplice, N. and D’arcy, R.: A critique of the Kelvin method of measuring work functions. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 3, 477 (1970) [Citado en las págs. 54 y 55.]
- [52] Madou, M. J.: *Manufacturing techniques for microfabrication and nanotechnology*, vol. 2. CRC Press (2011) [Citado en la pág. 57.]
- [53] MicroChem: *Microposit S1800 series photo resists* [Citado en la pág. 63.]