



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS CVD DE GRAFENO SOBRE MATERIALES DIELECTRICOS  
EVITANDO EL PROCESO DE TRANSFERENCIA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
FÍSICO

P R E S E N T A :

Axel Ricardo Rodríguez Gómez

DIRECTORA DE TESIS:

Doctora Laura Natalia Serkovic Loli



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018



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.



## **1. Datos del alumno**

Rodríguez  
Gómez  
Axel Ricardo  
57 67 69 77  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
309317487

## **2. Datos del tutor**

Dra  
Laura Natalia  
Serkovic  
Loli

## **3. Datos del sinodal 1**

Dr  
José Manuel  
Saniger  
Blesa

## **4. Datos del sinodal 2**

Dr  
Doroteo  
Mendoza  
López

## **5. Datos del sinodal 3**

Dr en C A  
Andrés Rafael  
Botello  
Méndez

## **6. Datos del sinodal 4**

M en C  
Alejandro  
Esparza  
García

## **7. Datos del trabajo escrito**

Síntesis CVD de grafeno sobre materiales dieléctricos evitando el proceso de transferencia  
73 p  
2018



Este trabajo fue realizado con ayuda del proyecto PAPIIT DGAPA-UNAM IA-102217.

Se agradece de manera especial a Rodrigo Alejandro Gutiérrez Arenas por su invaluable apoyo durante la elaboración de esta tesis.



# RESUMEN

El grafeno es un material bidimensional obtenido y estudiado experimentalmente por primera vez en 2004. Este material posee características peculiares que lo vuelven atractivo para el desarrollo de nuevas tecnologías en diversas ramas, sin embargo, los métodos para su fabricación y uso aún presentan una serie de retos técnicos que no permiten aprovechar este material al máximo. En el método de fabricación denominado depósito químico de vapor (CVD) se presenta el problema de controlar de manera adecuada y económica los flujos de gases involucrados en la síntesis del grafeno; además, existe la problemática de transferir las muestras de grafeno obtenidas a un sustrato adecuado para su utilización (por ejemplo,  $\text{SiO}_2$ ). Este último problema es común en la gran mayoría de métodos de fabricación. El objetivo del presente trabajo es doble:

- La realización de un sistema de control de bajo costo de los flujos de gases utilizados durante la síntesis de grafeno. Este sistema de control resultó ser un sistema confiable para su uso en el laboratorio.
- La exploración de un posible método para sintetizar grafeno sobre  $\text{SiO}_2$  y que permitiría eliminar algunos de los problemas involucrados durante los procesos de transferencia del sustrato de síntesis a otro material. El método consiste en la creación de patrones de cobre sobre  $\text{SiO}_2$  utilizando máscaras; las muestras son sometidas posteriormente a un proceso de CVD para obtener crecimientos de grafeno con las formas establecidas por los patrones de cobre.



# ÍNDICE GENERAL

|  |    |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN .....   | 1  |
| 1. GRAFENO.....  | 5  |
| 1.1 ESTRUCTURA .....   | 5  |
| 1.2 PROPIEDADES ELECTRÓNICAS.....                                    | 7  |
| 1.3 PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS .....                           | 8  |
| 1.4 SÍNTESIS.....  | 9  |
| 1.4.1 MÉTODO CVD .....   | 12 |
| 2. CARACTERIZACIÓN .....   | 15 |
| 2.1 MICROSCOPIA.....   | 15 |
| 2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....  | 18 |
| 2.2.1 DISPERSIÓN RAMAN Y ESPECTROSCOPIA RAMAN.....                   | 19 |
| 2.2.2 SIMETRÍAS Y MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN .....                  | 22 |
| 2.2.3 ESPECTRO RAMAN DEL GRAFENO.....                                | 26 |
| 3. SISTEMA DE CONTROL DE GASES.....                                  | 31 |
| 3.1 CONSIDERACIONES PRELIMINARES.....                                | 32 |
| 3.2 INTERFAZ DE USUARIO Y TARJETA ARDUINO .....                      | 32 |
| 3.3 CIRCUITO DE CONTROL .....  | 37 |
| 3.4 PRUEBAS DE CALIDAD Y RESULTADOS .....                            | 40 |
| 4. FABRICACIÓN DE MICROESTRUCTURAS DE GRAFENO .....                  | 45 |
| 4.1 MÉTODO DE FABRICACIÓN.....                                       | 45 |
| 4.2 RESULTADOS DE LA PRIMERA PRUEBA .....                            | 48 |
| 5. ESTUDIO DEL CRECIMIENTO DE GRAFENO SOBRE DEPÓSITOS DE COBRE ..... | 55 |
| 5.1 MÉTODO EXPERIMENTAL .....  | 55 |
| 5.2 RESULTADOS.....  | 56 |
| 6. CONCLUSIONES.....   | 67 |
| BIBLIOGRAFÍA.....  | 69 |



# LISTA DE ACRÓNIMOS

|       |  |
|-------|--|
| APCVD | Depósito químico de vapor a presión atmosférica (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) |
| BLG   | Grafeno bicapa (Bi-Layer Graphene)   |
| CVD   | Depósito químico de vapor (Chemical Vapor Deposition)  |
| FLG   | Grafeno de pocas capas (Few-Layer Graphene)  |
| GO    | Óxido de grafeno (Graphene Oxide)  |
| IR    | Infrarrojo   |
| LPCVD | Depósito químico de vapor a baja presión (Low Pressure Chemical Vapor Deposition)                |
| MFC   | Controlador de flujo de masa (Mass Flow Controller)  |
| PMMA  | Polimetilmetacrilato (Poly(Methyl MethAcrylate))   |
| PVA   | Alcohol de polivinilo (Poly-Vinyl Alcohol)   |
| SEM   | Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)                                |
| SLG   | Grafeno monocapa (Single-Layer Graphene)   |



# INTRODUCCIÓN

El grafeno, una red hexagonal de átomos de carbono con sólo un átomo de espesor, es el bloque básico bidimensional para alótropos de carbono de cualquier otra dimensionalidad: puede ser apilado en grafito (3D), enrollado en nanotubos (1D) o cerrado sobre sí mismo para formar fulerenos (0D). Su reciente descubrimiento añade un miembro a la familia del carbono y abre la oportunidad de estudiar experimentalmente sus propiedades. [1]

El grafeno fue estudiado teóricamente en 1947 por P. R. Wallace [2] como un ejemplo para realizar cálculos de física de estado sólido, prediciendo su estructura electrónica y resaltando la relación de dispersión lineal de sus portadores de carga. La ecuación de onda de las excitaciones en grafeno fue descrita en 1956 por J. W. McClure [3] y la similitud de la misma con la ecuación de Dirac fue discutida por G. W. Semenoff en 1984 [4].

Por otro lado, desde los años 60 se conocían ya estructuras parecidas al grafeno, aunque había problemas que impedían aislar monocapas de una manera que permitiera realizar mediciones eléctricas en ellas; incluso había dudas de que esto pudiera llevarse a cabo.

En 1999 el grupo de R. Ruoff [5] reportó el método de exfoliación mecánica para obtener capas delgadas de grafito, sin embargo, no lograron identificar monocapas.

W. A. de Heer [6] y P. Kim [7] reportaron también métodos para la obtención de capas delgadas de grafito, así como las primeras mediciones de sus propiedades eléctricas.

Fue en 2004 cuando Andre Geim y Konstantin Novoselov mostraron la posibilidad de obtener monocapas de grafeno, así como la posibilidad de transferirlas a otro sustrato para su caracterización. Sus trabajos en la obtención y caracterización de grafeno les valdría la obtención, en 2010, del premio Nobel de física. [1]

Desde su síntesis en 2004 [8] el grafeno ha sido un material de gran interés debido no sólo a que es un material bidimensional, sino a las características tan peculiares que posee, entre ellas una gran movilidad de portadores de carga (de hasta  $200,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [9] una brecha de energía (bandgap) con un valor igual a cero [10] que a su vez puede ser modificado [11], una gran fortaleza mecánica (módulo de Young de 1 TPa) [12] y una alta conductividad térmica ( $5,300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) [13].

Gracias a estas notables características, el grafeno se convirtió rápidamente en un material atractivo para la industria debido a sus posibles aplicaciones tecnológicas, tales como conductores transparentes [14], componentes de circuitos integrados [15], transistores de alta frecuencia [16], ultracapacitores [17], baterías [18], membranas desalinizadoras [19], recubrimientos antioxidantes [20], materiales compuestos [21], entre muchas otras. Si bien,

la mayoría de estas aplicaciones aún se encuentra en fase de investigación y desarrollo, el grafeno parece tener un futuro prometedor.

Más allá de las posibles aplicaciones comerciales, el grafeno ha probado ser de importancia en términos de la física fundamental. Debido a sus inusuales características electrónicas existe la posibilidad de estudiar fenómenos cuánticos relativistas, que normalmente no pueden ser observados en física de altas energías, en experimentos a menor escala y con mayor facilidad para llevarlos a cabo. [22]

Existen diversas formas de producir el grafeno, cada una con sus propias ventajas y desventajas. Respecto al volumen de producción, algunas técnicas de síntesis son capaces de producir cristales individuales de grafeno de tamaño reducido, pero de alta calidad, mientras que otras permiten el crecimiento de grafeno sobre una superficie de tamaño considerable, con la desventaja de no tener un control fino de la calidad y tamaño de los cristales del mismo; la síntesis de grafeno por depósito químico de vapor (CVD) pertenece a este segundo grupo de técnicas. Este método particular es, por el momento, el más prometedor para uso en aplicaciones que requieran recubrimientos de grafeno de gran tamaño.

En algunos casos, para su adecuada utilización y/o estudio, las películas u hojuelas de grafeno obtenidas (dependiendo del método utilizado) deben ser transferidas a otro material.

Para poder realizar el proceso de transferencia es común utilizar alguna sustancia que elimina el sustrato sobre el que se sintetizó el grafeno (proceso de *etching*); este último permanece flotando en la superficie. La sustancia utilizada puede ser cambiada gradualmente por agua destilada o desionizada, o bien, el grafeno puede ser pescado y depositado en un recipiente con alguno de estos líquidos. Una vez que se tiene la muestra flotando en agua, es pescado utilizando el sustrato deseado. A este tipo de procesos se les denomina transferencia húmeda (*wet transfer*).

Además de la contaminación producida por exponer el grafeno a la sustancia que elimina el sustrato, al momento de la pesca pueden producirse fácilmente dobleces o grietas. Las muestras pueden ser calentadas con el fin de evaporar la mayor parte de los residuos líquidos, sin embargo, esto no evita la posibilidad de que algunos átomos externos se adhieran a la estructura de grafeno. Como alternativa se ha propuesto utilizar un proceso electroquímico en el cual la muestra de grafeno/cobre es utilizada como cátodo y sumergida, junto con un ánodo, en una solución electrolítica. Al aplicar una corriente entre cátodo y ánodo, se produce una reacción que genera pequeñas burbujas de hidrógeno en la interfaz entre grafeno y sustrato, lo que permite la separación de estos últimos. En este caso se presenta el problema de generar daños debido a las burbujas producidas en el proceso. [23]

Para evitar estos daños mecánicos una técnica recurrente es cubrir la muestra con una sustancia como puede ser el polimetilmetacrilato (PMMA) o el polivinil alcohol (PVA); estas sustancias actúan como una capa protectora que mantiene la integridad de la muestra de

grafeno. Tras remover el sustrato donde se realizó la síntesis (con el método elegido), la muestra es sometida a un proceso para eliminar la capa protectora. Normalmente estos procesos incluyen calentar la muestra, someterla a un baño extra con algún solvente o realizar una limpieza con plasma [24]. A pesar de estos procesos de limpieza es común encontrar residuos de las sustancias protectoras, además de que algunos sustratos de interés (como plásticos o telas) no soportan este tipo de tratamientos.

Existen también procesos de transferencia en seco (*dry transfer*) en los que se busca adherir el grafeno al sustrato deseado antes de realizar el proceso de remoción del sustrato donde fue sintetizado (eliminando así la necesidad de pescar la muestra en agua). [25]

Para algunas aplicaciones, además de la transferencia, se requiere un crecimiento de grafeno con una forma o tamaño determinado. En este tipo de casos se realiza un proceso para eliminar el grafeno hasta obtener un recubrimiento con la forma y/o el tamaño deseados; normalmente esto incluye el uso de plasmas, láseres o ataques químicos [26], cada uno de ellos con distintos efectos sobre las muestras. Debe notarse, además, que dichos procesos son lentos y en algunos casos (como el uso de plasma) requieren equipos costosos.

Por lo expuesto anteriormente, surge el interés en desarrollar métodos de crecimiento de patrones predeterminados de grafeno sobre un sustrato dieléctrico, en específico, sobre óxido de silicio. Con dichos métodos se busca evitar el proceso de transferencia y los distintos procesos para obtener patrones de grafeno, además de proveer una alternativa compatible con los procesos de fabricación de estructuras de grafeno relevantes para los estudios de sus propiedades eléctricas y su posible aplicación en la rama de electrónica y de comunicaciones.

En el trabajo presente se explora un posible método para eliminar estas inconveniencias, basado en la creación de patrones de cobre sobre óxido de silicio; el grafeno es sintetizado utilizando estos depósitos de cobre como material catalizador. Se exponen los resultados obtenidos tras realizar las primeras pruebas, así como un primer refinamiento del método de síntesis. Se expone, además, el diseño de un sistema de control de gases utilizado durante los procesos de síntesis.



# 1. GRAFENO

## 1.1 ESTRUCTURA

El grafeno es un material bidimensional formado por una red hexagonal de átomos de carbono (similar a un panal de abeja); este material es el elemento básico que conforma a los materiales grafiticos (grafito, nanotubos de carbono, etc.).

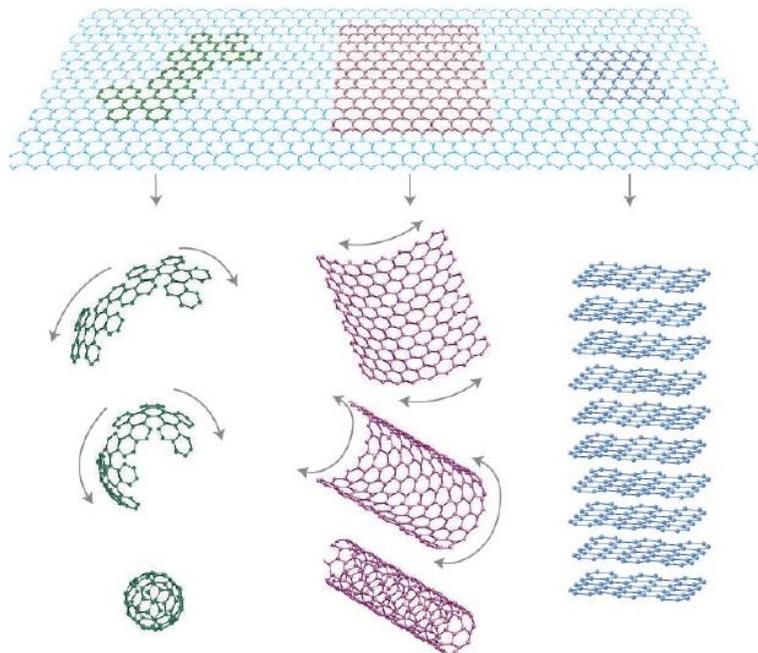


Figura 1-1. Los fullerenos (izquierda), nanotubos (centro) y grafito (derecha) pueden ser pensados como estructuras hechas a partir de grafeno (arriba). Imagen tomada de [1]

La configuración para un átomo de carbono en su estado base es  $1s^2 2s^2 2p^2$ , donde los electrones sólo ocupan dos de los orbitales  $2p$  (fig. 1-2). Durante la formación de enlaces con otros átomos puede ocurrir una superposición entre el estado  $|2s\rangle$  y algunos de los estados  $|2p_j\rangle$ . A esta superposición se le denomina hibridación  $sp^n$ , donde  $n$  corresponde al número de orbitales  $2p_j$  que participan en la hibridación.

En el grafeno se tiene una hibridación  $sp^2$ : dos de los orbitales  $2p$  sufren una superposición con el estado  $2s$ , generando así tres orbitales  $sp$  coplanares que forman un ángulo mutuo de  $120^\circ$ . Los electrones de estos orbitales forman enlaces covalentes  $\sigma$  (fig. 1-2).

El electrón restante de  $2p$  no se ve afectado por la hibridación, por lo que permanece perpendicular a ellos y genera un enlace  $\pi$ . [27]

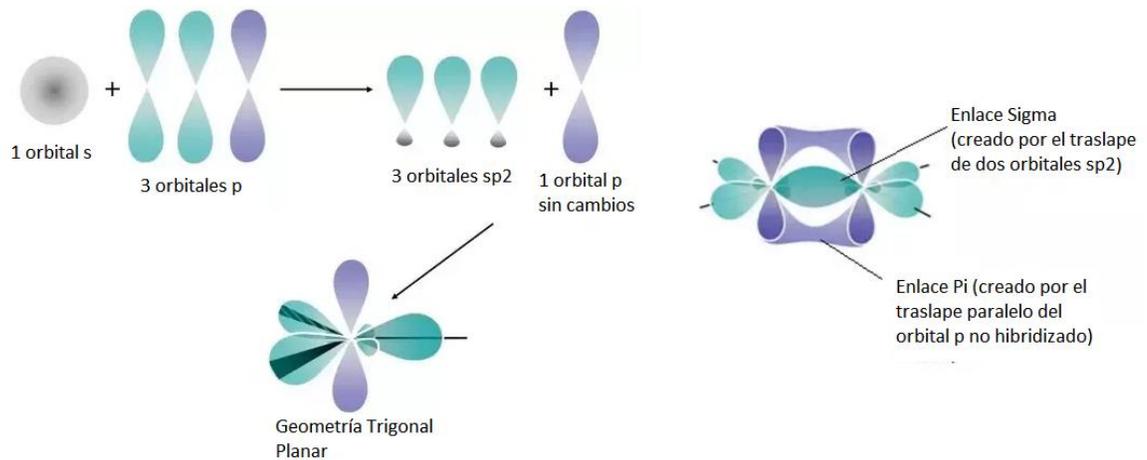


Figura 1-2. Representación gráfica de la hibridación  $sp^2$  y de los enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  en grafeno. Adaptada de [28].

La estructura hexagonal de la red de grafeno se debe a la hibridación  $sp^2$ ; esta red puede estudiarse como una red cristalina formada por dos sub-redes triangulares (fig. 1-3), cada una con su respectivo átomo base. La separación de la red hexagonal se debe a que este tipo de red no es una red de Bravais ya que los sitios colindantes no son equivalentes, sin embargo, cualquier red triangular sí es de Bravais. La distancia entre los átomos de carbono vecinos en la red hexagonal es de 0.142 nm. [27]

Para el estudio de la propagación de excitaciones en la red es útil además considerar la red recíproca, es decir, una red donde cada sitio representa un vector de onda. Se denomina zona de Brillouin a la celda primitiva de esta red. [29]

En la figura 1-3 se observa una zona oscura que corresponde a la primera zona de Brillouin con centro en  $\Gamma$ . Los puntos K y  $K'$  son puntos de alta simetría no equivalentes con los cuales pueden obtenerse el resto de esquinas a través de traslaciones usando vectores de la red recíproca.

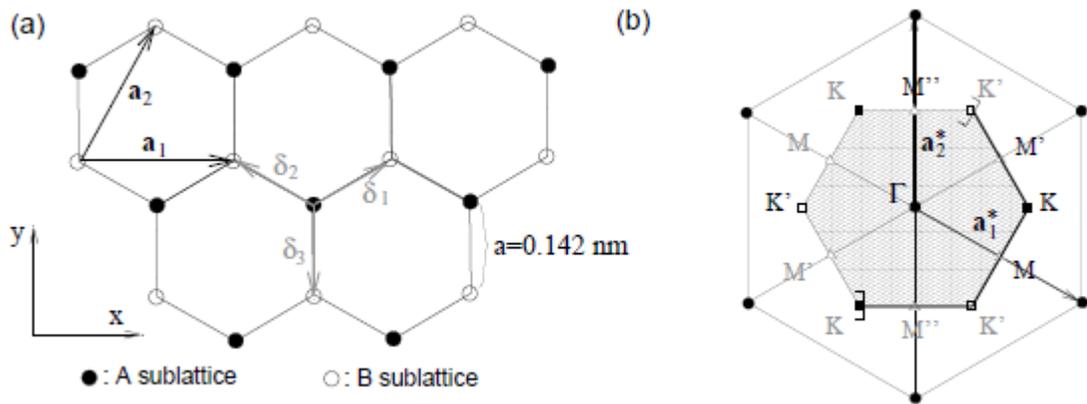


Figura 1-3. (a) Estructura de la red de grafeno; los vectores  $a_1$  y  $a_2$  son los vectores base de la red triangular. (b) Representación de la red recíproca del grafeno con vectores base  $a_1^*$  y  $a_2^*$ . Tomada de [27].

## 1.2 PROPIEDADES ELECTRÓNICAS

Debido a que cada átomo de carbono presenta un electrón  $\pi$ , se tienen tantos electrones de valencia como átomos de carbono (aprox.  $3.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ). Precisamente son estos electrones los responsables de las inusuales propiedades electrónicas del grafeno. [27]

Para explicar estas características hay que estudiar el peculiar comportamiento de sus bandas de energía y de sus portadores de carga.

Se define la superficie de Fermi como una superficie de energía constante (energía de Fermi) en el espacio de la red recíproca, la cual divide las bandas de energía ocupadas de las no ocupadas por los electrones en un material a temperatura cero [29]. En el caso del grafeno las bandas de energía más cercanas a la energía de Fermi se cruzan en seis puntos que coinciden con la superficie de Fermi. En un caso ideal, estos seis puntos coinciden a su vez con los puntos  $K$  y  $K'$  de la red recíproca. (fig. 1-4). [1]

Contrario a lo que ocurre en la mayoría de los materiales, las bandas de energía exhiben un comportamiento lineal cerca de la energía de Fermi, es decir, la energía es una función lineal de  $k$ . Este comportamiento es similar al mostrado por partículas sin masa, por lo que los portadores de carga en el grafeno son descritos utilizando la ecuación de Dirac; los puntos de intersección de las bandas del grafeno se denominan, por tanto, puntos de Dirac. Esta característica de los portadores de carga es la causante del inusual efecto Hall cuántico en el grafeno, además de que abre la puerta al estudio de fenómenos de electrodinámica cuántica.

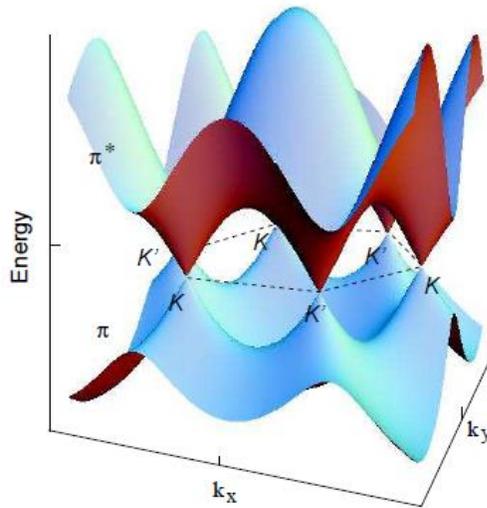


Figura 1-4. Bandas de conducción ( $\pi^*$ ) y valencia ( $\pi$ ) del grafeno. Se muestran además los puntos de Dirac ( $K$  y  $K'$ ). Tomada de [27].

Por lo mencionado anteriormente, al grafeno se le considera un semimetal de brecha cero y se han realizado varios intentos para introducir en él una brecha de energía. El crear una brecha de energía en el grafeno permitiría su uso como material semiconductor, volviéndolo un candidato fuerte para suplantarse a los componentes actuales de transistores. [1] [22] [30]

El grafeno además presenta un pronunciado efecto de campo eléctrico ambipolar, es decir, dependiendo de la polaridad del campo eléctrico aplicado el grafeno puede volverse n-dopado (electrones) o p-dopado (agujeros). La concentración de los portadores de carga puede ser tan alta como  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , y su movilidad se ha reportado en un máximo de  $200,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  al estar sobre una superficie limpia, sin embargo, normalmente este valor oscila entre  $2,000$  y  $15,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Esta disminución en el valor depende débilmente de la temperatura, lo que significa que la movilidad está limitada principalmente por la dispersión asociada a impurezas y defectos del material.

La resistividad a temperatura ambiente ha sido medida en aprox.  $10^{-6} \Omega\text{cm}$ . [22]

### 1.3 PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS

Usando la técnica de nanoindentación (*nanoindentation*), se ha medido el módulo de Young de grafeno suspendido y libre de defectos, obteniéndose un valor de  $\sim 1 \text{ TPa}$  y una tensión de rotura (*fracture strength*) de  $130 \text{ GPa}$ . [31]

En cuanto a las propiedades térmicas, en el grafeno la conductividad térmica está dominada por las propiedades de transporte de energía de los fonones, siendo los fonones acústicos los principales portadores de calor. [31]

La conductividad térmica del grafeno en el plano, se calculó de  $6,000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a temperatura ambiente [32], sin embargo, los resultados han oscilado entre 2,000 y 5,000  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  para grafeno suspendido. El límite inferior de estas mediciones corresponde a muestras con menor tamaño de grano y a muestras donde la red estaba formada por diferentes isótopos de carbono. En general, la disminución de la conductividad térmica se debe a la dispersión de los fonones causada por las imperfecciones y contaminantes presentes en las muestras de grafeno.

De igual manera, la conductividad térmica en el plano decrece significativamente cuando la muestra se coloca sobre algún sustrato. Al realizar mediciones de grafeno sobre  $\text{SiO}_2$  se obtuvo un valor de  $600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . A pesar de esta disminución, el grafeno mantiene una conductividad térmica relativamente alta comparada con otros materiales.

Por otro lado, la conductividad en el plano perpendicular al grafeno se ve limitada por las interacciones débiles de las fuerzas de van der Waals entre el grafeno y las superficies adyacentes ( $\text{SiO}_2$ , otra capa de grafeno, etc.). La conductividad en este plano en el grafeno obtenido de grafito pirolítico, por ejemplo, es de aproximadamente  $6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a temperatura ambiente. [22]

## 1.4 SÍNTESIS

A continuación, se presentan los métodos más utilizados para la síntesis de grafeno con énfasis en el método de depósito químico de vapor (CVD).

### Exfoliación mecánica

Consiste en obtener hojuelas de grafeno a partir del grafito usando cinta adhesiva. Dado que las fuerzas de van der Waals en el grafito son bastante débiles, el grafito puede ser exfoliado fácilmente usando cinta adhesiva [33]. Esta técnica puede dejar residuos de pegamento en la muestra, lo que debilita la movilidad de cargas [34].

Si bien, la calidad de las hojuelas obtenidas es bastante alta, este método tiene las desventajas de no permitir un control sobre el tamaño o forma de las muestras obtenidas.

Crecimiento con carburo de silicio.

Este método permite el crecimiento de monocapas aisladas de grafeno sobre cristales de carburo de silicio (SiC). Al someter el carburo de silicio a temperaturas de aproximadamente 1300 °C en vacío, el silicio se sublima, mientras que los carbonos se reorganizan y sufren un proceso de grafitización. [35].

La cantidad de capas de grafeno obtenidas mediante este método es difícil de controlar; se presenta además la problemática de que sus propiedades físicas cambian debido a la interacción entre el grafeno y el sustrato, por lo que se requiere una mejor comprensión de estas interacciones para mejorar la calidad de las muestras. [31]

Reducción de óxido de grafeno y exfoliación en fase líquida.

La técnica de exfoliación líquida permite obtener hojuelas de grafeno partiendo de grafito prístino o contaminado, dependiendo del método que desee usarse. El procedimiento típico involucra exponer el grafito a una solución con solventes, para posteriormente sonicar la solución resultante; finalmente, la solución puede ser sometida a centrifugación.

En algunas ocasiones, cuando se tiene grafito prístino como fuente, pueden introducirse intencionalmente contaminantes con el fin de aumentar la distancia entre las capas del grafito. Esto también vuelve a las capas altamente hidrofílicas, lo que permite separar con mayor facilidad las hojuelas y mantenerlas en una solución líquida.

La técnica de exfoliación de fase líquida es usada comúnmente para la obtención de óxido de grafeno, partiendo de óxido de grafito como precursor. En este caso, tras el proceso de exfoliación las hojuelas deben ser sometidas a un proceso de reducción para recuperar las propiedades del grafeno prístino. [36]

Además del problema usual para controlar el número de capas de grafeno que se obtienen en el proceso, se añaden las dificultades técnicas para optimizar la exfoliación del grafito y el depósito de las hojuelas de grafeno. Este método compite en popularidad con el método CVD debido a su relativa facilidad y bajo costo, y a que permite obtener muestras de grafeno de alta calidad (si bien, de tamaño reducido). [31]

Otra ventaja de este método es que el grafeno obtenido puede formar coloides acuosos que facilitan la creación de estructuras macroscópicas; particularmente, puede formar tintas conductoras. [37]

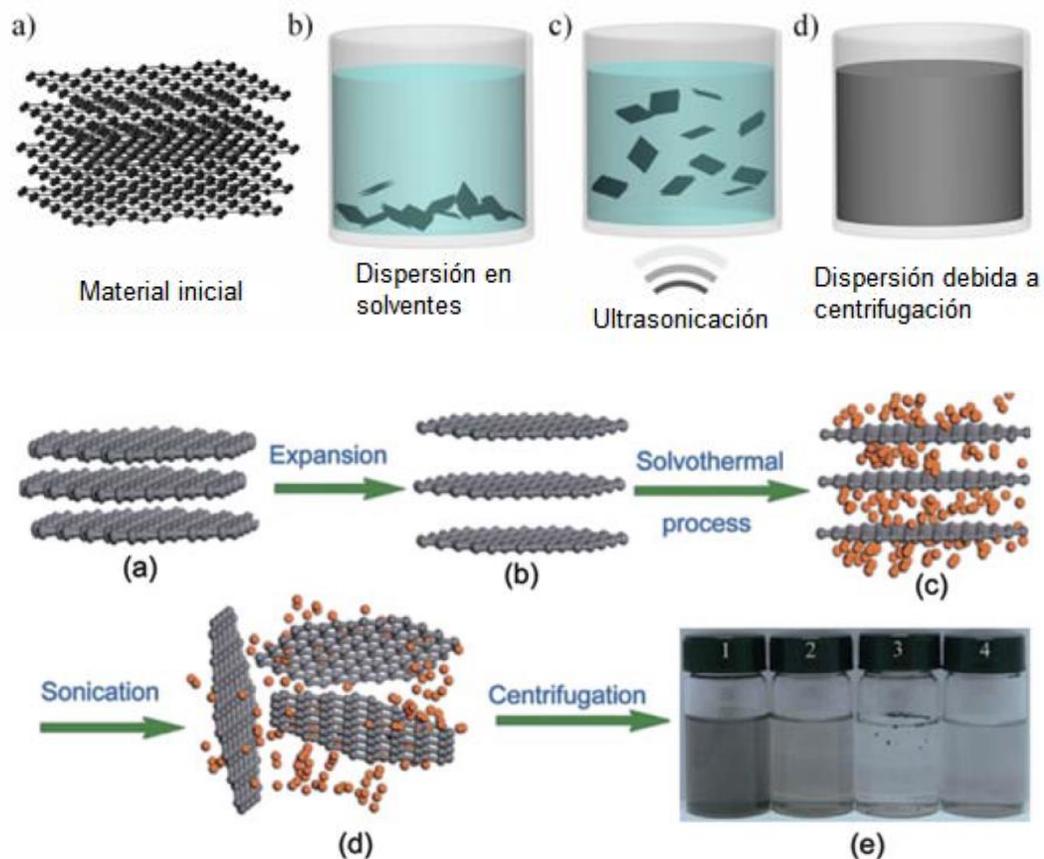


Figura 1-5. Esquema de dos variantes del proceso de exfoliación de fase líquida. La imagen superior muestra un esquema general de un proceso de exfoliación de fase líquida, mientras que la inferior muestra una variante donde se introducen sustancias químicas para ayudar en la separación de las capas de grafito. Imagen adaptada de [36].

### Depósito químico de vapor (CVD)

En este método el grafeno crece directamente sobre sustratos de un metal de transición debido a la saturación de carbono producida por la exposición a un gas de hidrocarburos a temperaturas altas. Al enfriarse el sustrato, la solubilidad del carbono en el sustrato se reduce, por lo que el carbono que se precipita forma mono o multicapas de grafeno sobre la superficie del sustrato. Los sustratos más utilizados son níquel y cobre, aunque se han realizado intentos con paladio, oro, entre otros.

Las desventajas del método CVD radican en la necesidad de utilizar sustratos de alto costo, además de la dificultad para controlar con precisión la cantidad de capas obtenidas. Cabe resaltar que típicamente las muestras obtenidas por CVD están formadas por una gran cantidad de dominios, lo cual limita la movilidad de los portadores de carga en el material (lo que reduce sus propiedades eléctricas); es por ello que existe un gran interés en encontrar

los procesos adecuados para generar muestras formadas por un solo dominio de grafeno, o por pocos dominios de gran tamaño (del orden de centímetros). Este método es una buena opción para la implementación en aplicaciones que requieran recubrimientos sobre áreas de gran tamaño. [31]

Es importante tomar en cuenta el tipo de aplicaciones a los que deseen destinarse las muestras de grafeno para poder elegir un método de obtención adecuado. En general los métodos de exfoliación permiten obtener muestras de gran calidad pero de tamaño reducido (del orden de micrómetros; mientras que técnicas como CVD o la obtención a partir de carburo de silicio permiten la obtención de recubrimientos de grafeno del orden de centímetros (o posiblemente mayor en el caso de CVD), a costa de reducir la calidad de la muestra (si bien, no necesariamente la de los dominios de grafeno que la forman).

### 1.4.1 MÉTODO CVD

Un proceso estándar de CVD consiste en someter un sustrato a una temperatura cercana a la de síntesis (entre 900 y 1,050 °C) bajo una atmósfera de H<sub>2</sub> o una combinación Ar/ H<sub>2</sub> (etapa de recocido o *annealing*). Posteriormente la temperatura se eleva a la temperatura de síntesis escogida y se introduce un gas precursor de carbono (usualmente metano, acetileno u otros hidrocarburos). En este punto el carbono se desprende del precursor y comienza la formación del grafeno. Después de un cierto tiempo, se interrumpe el flujo de carbono y la muestra se deja enfriar bajo una atmósfera de H<sub>2</sub> o Ar/ H<sub>2</sub>. El proceso puede hacerse a presión atmosférica (APCVD), a baja presión (LPCVD), o a alto vacío (HVCVD).

El sustrato utilizado durante el proceso puede actuar como catalizador, para este fin, normalmente se utilizan metales de transición. Estos metales no sólo disminuyen la barrera de energía de la reacción, ayudando así a la descomposición de los hidrocarburos; también determinan el mecanismo de crecimiento del grafeno. [38]

En el caso de metales en los que el carbono es altamente soluble, éste se difunde dentro del sustrato calentado. Conforme el sustrato se enfría, el carbono disuelto segrega hacia la superficie, donde forma hojas de grafeno; este último paso sucede principalmente durante el enfriamiento. Como ejemplo común de metal con alta solubilidad y difusividad al carbono, está el níquel [39]. Dado que el carbono penetra la muestra de níquel durante el proceso, este metal permite la formación de multicapas de grafeno con relativa rapidez (respecto a otros metales) [40] [41]. En estos casos, además, existe un crecimiento de grafeno debajo del sustrato.

En metales donde el carbono tiene baja solubilidad, los átomos son adsorbidos químicamente en la superficie, donde forman centros de nucleación y comienzan su crecimiento hasta

formar dominios de grafeno. La nucleación del grafeno comienza en los defectos de superficie, donde se acumulan los reactantes de carbono presentes en el sustrato. Dado que en la nucleación influyen la sobresaturación del precursor y la presencia de defectos en el sustrato, la presión parcial de hidrocarburos y la temperatura a la que se realiza el proceso también influyen en la cantidad de eventos de nucleación. [42]

El proceso termina cuando los sustratos están completamente cubiertos por grafeno (sobresaturación), a este mecanismo de crecimiento se le denomina depósito de superficie auto-limitado. Se ha logrado sintetizar FLG (*few layer graphene*, grafeno de pocas capas) al interrumpir el proceso mencionado usando condiciones de crecimiento especiales como síntesis a presión atmosférica, una tasa de enfriamiento lenta o altas concentraciones de metano. [38]

El cobre es un ejemplo de este tipo de metales, además de ser el sustrato más utilizado para síntesis vía método CVD [43]. A pesar de la baja solubilidad en Cu, se ha observado que algunas especies de carbono penetran hacia la otra cara de los sustratos, formando grafeno multicapa. A este mecanismo se le llama modo de crecimiento de penetración. [38]

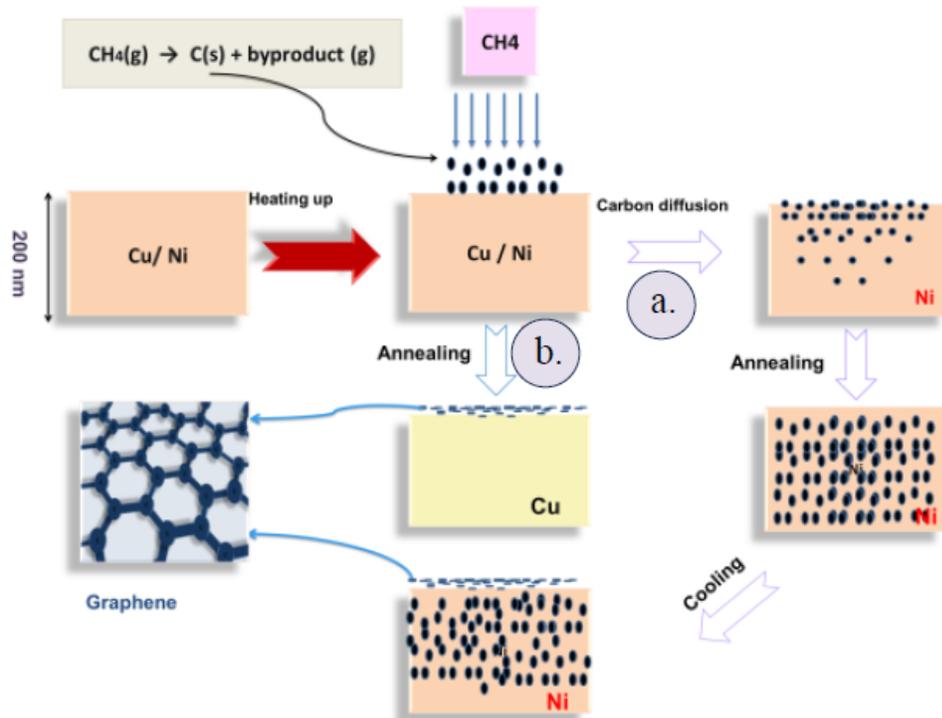


Figura 1-6. Diagrama comparativo de síntesis de grafeno mediante método CVD para Ni (ruta a) y Cu (ruta B). Tomado de [44].

De manera general, hay algunas consideraciones a tomar en cuenta.

En ambos tipos de metales, usualmente el sustrato es enfriado rápidamente para prevenir que el carbono depositado forme una mayor cantidad de capas o grafito. [41]

El  $H_2$  cumple una función doble en el proceso de síntesis: es co-catalizador en la formación de especies de carbono en la superficie del sustrato y actúa como agente para romper los enlaces carbono-carbono más débiles. La nucleación, tasa de crecimiento y tamaño final de los dominios de grafeno, por tanto, se ven afectados por la intervención de este gas. [43]

El grafeno producido por el método CVD tiende a arrugarse debido a la diferencia entre la expansión térmica del grafeno y el sustrato. Esto puede disminuirse a través de un recocido apropiado, si bien aún es un tema de estudio [45].

Las impurezas en el sustrato pueden convertirse en sitios de nucleación, lo que dificulta la formación de dominios continuos de carbono, obteniéndose entonces grafeno policristalino. Una forma de obtener un grafeno monocristalino monocapa, podría ser la reducción de la densidad de centros de nucleación. Entre los factores que afectan la nucleación se encuentran el flujo de hidrocarburos, la proporción hidrógeno/hidrocarburo, la temperatura de crecimiento, la presión del sistema y el pretratamiento del sustrato. Otra estrategia ha sido la inserción (sembrado) de centros de nucleación preferenciales usando PMMA, grafito exfoliado u óxido de grafeno (GO). [38]

Dado que la presencia de óxido en los sustratos puede inducir defectos durante la síntesis, es recomendable realizar un proceso adecuado de recocido, sin embargo puede que este no sea suficiente para eliminar las impurezas, por lo que los sustratos pueden ser sometidos, previamente al CVD, a un tratamiento que elimine dichas impurezas.

El crecimiento de grafeno sobre superficies no metálicas (como zafiro, dióxido de silicio y nitruro de silicio) mediante el método CVD, se ha estudiado también con diferentes sustratos, sin embargo, al no haber un efecto catalítico, se requieren temperaturas mayores que en los procesos con metales para obtener grafeno de alta calidad. [38]

Como puede notarse, hay una gran cantidad de parámetros a variar para obtener un proceso adecuado de síntesis: la presión a la que se lleva a cabo, la temperatura durante el proceso de síntesis, el tiempo de exposición de la muestra al precursor, el tiempo de recocido, la cantidad de cada gas utilizado durante la síntesis, la rapidez de enfriamiento una vez terminado el proceso, entre otros.

Debido a esta complejidad, existe una gran cantidad de artículos que estudian tanto los parámetros óptimos como los distintos procesos que se llevan a cabo durante la síntesis. Aunque se entienden de manera general los mecanismos que permiten la síntesis y crecimiento de grafeno, aún hay interés por estudiarlos a detalle, ya que su comprensión permitiría mejorar la calidad de las muestras obtenidas.

## 2. CARACTERIZACIÓN

Tanto la espectroscopía Raman como las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) son básicas para la caracterización del grafeno ya que permiten conocer la calidad de una muestra. En esta sección se discuten estas técnicas de caracterización con un énfasis en la espectroscopía Raman debido a la particular importancia que tiene en el estudio de materiales basados en carbono (particularmente en grafeno).

### 2.1 MICROSCOPIA

Debido a sus propiedades ópticas el grafeno sólo puede ser observado directamente bajo ciertas condiciones, lo que dificulta la caracterización y los procesos de transferencia.

Es común transferir el grafeno a sustratos de silicio para realizar pruebas de caracterización, pero no puede ser observado sobre este tipo de sustratos con un microscopio óptico. Si se agrega una capa de óxido de silicio, de un cierto grosor, al sustrato de silicio, el grafeno se vuelve visible. En este caso el contraste cambiará dependiendo de la cantidad de capas presentes.

Al utilizar otro tipo de sustratos como  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , o agregar una capa protectora (como PMMA), el grafeno también se vuelve visible. [46]

En la figura 2-1 se muestran imágenes de microscopio óptico donde se observa el cambio en el contraste de las muestras con el aumento de capas de grafeno. En la figura 2-2 se muestra una imagen de microscopio óptico de grafeno transferido a una lente. Se distinguen tres regiones: la región 1 corresponde a crecimiento monocapa; los dominios del grafeno son ligeramente apreciable. La región 2 corresponde a zonas donde no hay presencia de grafeno, mientras que la región 3 corresponde a regiones con grafeno defectuoso o multicapa. Nótese el cambio de contraste entre las tres zonas.

La microscopía electrónica es una herramienta usada comúnmente para caracterización de muestras, principalmente las técnicas SEM y TEM.

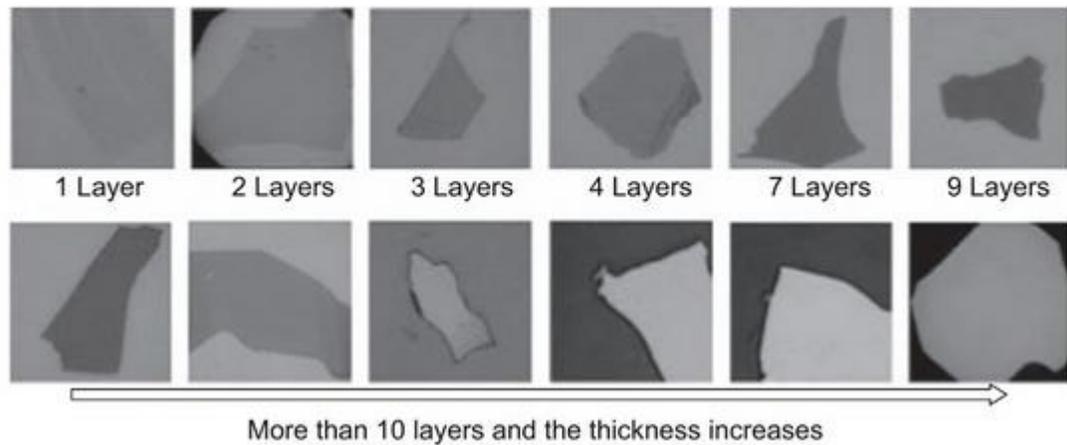


Figura 2-1. Imágenes de microscopio óptico para muestras con 1, 2, 3, 4, 7, 9 y más de 10 capas de grafeno sobre óxido de silicio. Tomada de [47].

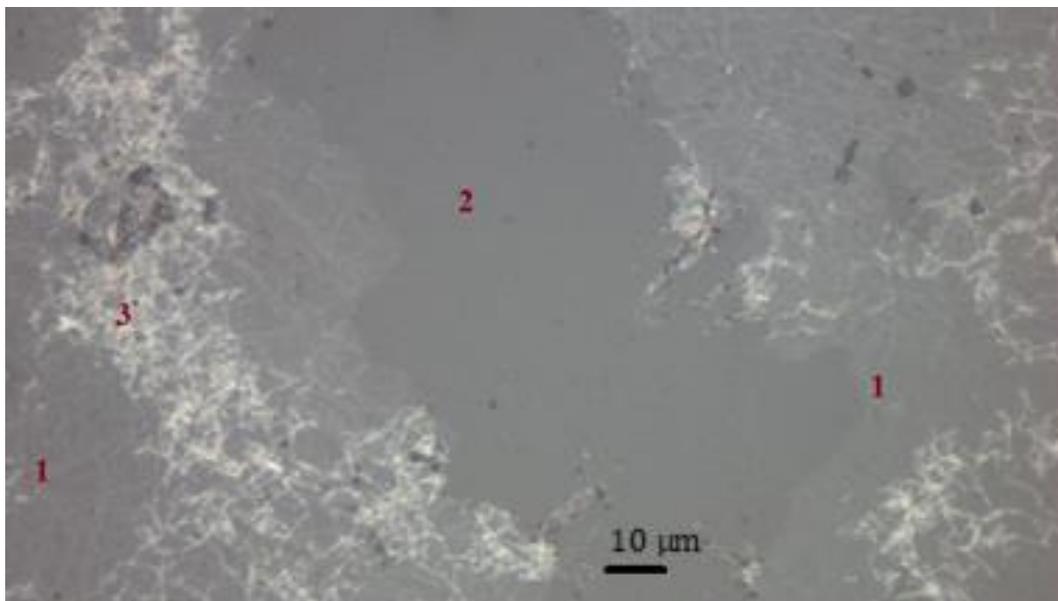


Figura 2-2. Muestra de grafeno transferida a una lente. La región 1 corresponde a grafeno monocapa, la región 2 a zona libre de grafeno y la región 3 a grafeno multicapa o defectuoso.

En el caso de SEM, la observación del grafeno se vuelve difícil ya que el grafeno tiene una baja capacidad para emitir electrones secundarios al recibir el haz de electrones del microscopio; estos electrones secundarios son la principal fuente de información para obtener imágenes en SEM. Las arrugas producidas en el grafeno debido a los diferentes procesos a los que es sometido sí pueden observarse claramente; de igual manera, conforme aumenta la cantidad de capas, el grafeno se vuelve más fácilmente visible (ver fig. 2-3). El SEM, por

tanto, es utilizado comúnmente para obtener una idea general de la calidad de muestras de gran tamaño.

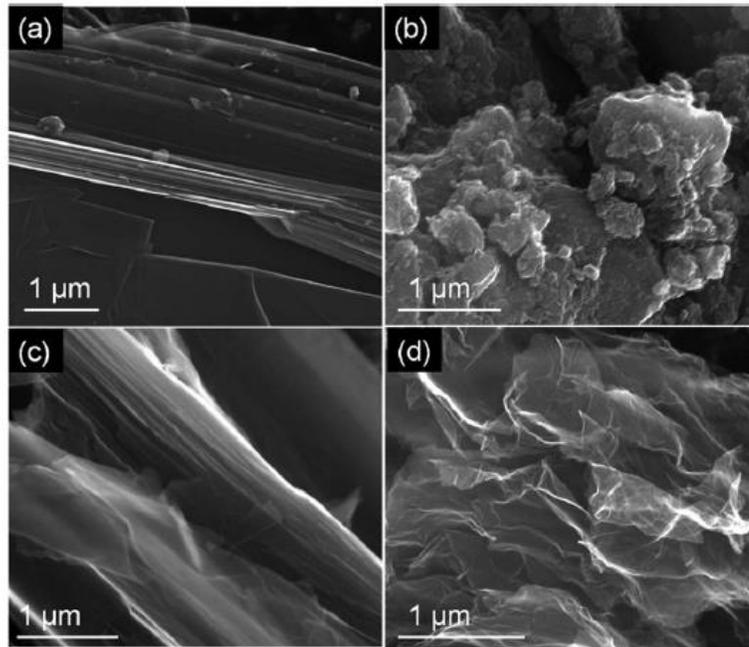


Figura 2-3. Imagen SEM de: (a) grafito, (b) nano-grafito, (c) grafeno multicapa, (d) grafeno arrugado obtenido a partir de reducción de GO. Tomada de [48].

En TEM, la imagen se obtiene debido a haces de electrones que pasan a través de una muestra delgada y posteriormente pueden ser enfocados y amplificados. Esta técnica permite observar el perfil del depósito de grafeno, pero no la identificación del número de capas.

Por otro lado, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) puede ser combinada con técnicas de difracción de electrones (como SAED) para realizar caracterización de grafeno a escala atómica.

Otra técnica que permite caracterización a escala atómica, y de una manera más directa, es la microscopía de sonda de barrido (SPM). Dentro de esta técnica existen dos tipos de microscopio usados comúnmente para la caracterización de grafeno, el microscopio de fuerza atómica (AFM) y el microscopio de efecto túnel (STM). Estos métodos permiten observar tanto la morfología como el grosor de las superficies. [46]

## 2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Las moléculas pueden ser entendidas como átomos con cierta masa que están conectados por enlaces elásticos, los cuales, le permiten a la molécula llevar a cabo algunos movimientos al ser excitada, es decir, le permiten moverse según ciertos grados de libertad vibracionales. Estos movimientos de los átomos de una molécula son superposiciones de las llamadas vibraciones normales, las cuales definen el espectro vibracional de una molécula. Los espectros vibracionales dependen de la masa de los átomos, la geometría de la molécula y la fuerza de sus enlaces químicos.

En los casos donde se tienen conjuntos de moléculas (un cristal, por ejemplo), estos conjuntos se comportan como una súper molécula. En una primera aproximación, las vibraciones normales no interactúan (no están acopladas), sin embargo, el comportamiento de los átomos en las moléculas al vibrar no sigue estrictamente la ley de Hooke, por lo que hay acoplamientos de las vibraciones de los componentes individuales y aparecen entonces sobretonos y combinaciones de las vibraciones normales. [49]

La espectroscopía es el campo que permite estudiar y observar estas vibraciones a través de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Las herramientas más importantes para el estudio de los espectros vibracionales son la espectroscopía Raman e infrarroja (IR).

Los espectros obtenidos con estas técnicas muestran líneas (llamadas también bandas o picos) que corresponden a vibraciones típicas de grupos particulares de átomos (vibraciones características), las cuales, tienen rangos de frecuencias definidos. Dos espectros son diferentes entre sí si las moléculas a los que pertenecen difieren en átomos constituyentes, distribución isotópica, configuración geométrica e incluso si se encuentran en condiciones ambientales diferentes. Estas diferencias se manifiestan en la aparición/ausencia de bandas y desplazamientos, deformaciones o cambios en la intensidad de las mismas, obteniéndose entonces una huella digital de la molécula. Debido a lo expuesto anteriormente, diferentes sustancias pueden ser identificadas según sus espectros Raman e IR.

Cabe mencionar que ambos tipos de espectros son complementarios (de hecho, un análisis a fondo de una molécula requiere la observación de ambos espectros) y pueden ser obtenidos de manera no destructiva. [49]

En el análisis de grafeno la espectroscopía Raman juega un papel importante, por lo que en las secciones siguientes se discute la teoría necesaria para poder entender la caracterización de muestras de estructuras de carbono mediante esta técnica.

## 2.2.1 DISPERSIÓN RAMAN Y ESPECTROSCOPIA RAMAN

Si bien, la dispersión Raman había sido predicha anteriormente por Adolf Smekal utilizando el formalismo Kramers-Heisenberg-Dirac [50], fue observada hasta 1928 por Chandrasekhara Raman y Kariamanickam Krishnan [49], quienes recibieron el premio Nobel en 1930 debido a esta contribución.

El efecto Raman puede describirse a grandes rasgos como el cambio en la frecuencia de una pequeña fracción de la radiación dispersada respecto a la frecuencia de la radiación incidente. Este fenómeno se debe a la dispersión inelástica de la radiación incidente ocasionada por su interacción con moléculas, específicamente, por las excitaciones producidas en las moléculas. Dependiendo del tipo de proceso ocurrido, puede obtenerse dispersión Raman o dispersión Rayleigh; ambos procesos involucran dispersión de luz incidente.

Para entender tanto la dispersión Raman como la dispersión Rayleigh, hay que tomar en cuenta que la interacción entre luz y materia constituye un fenómeno que involucra la polarizabilidad de la molécula y que puede ser descrito clásicamente en términos de la radiación electromagnética producida por dipolos oscilantes inducidos en una molécula por una radiación incidente (ver fig. 2-4). La polarizabilidad de la molécula puede entenderse como la deformabilidad (ante un campo externo) de la nube de electrones alrededor de ella. [51]

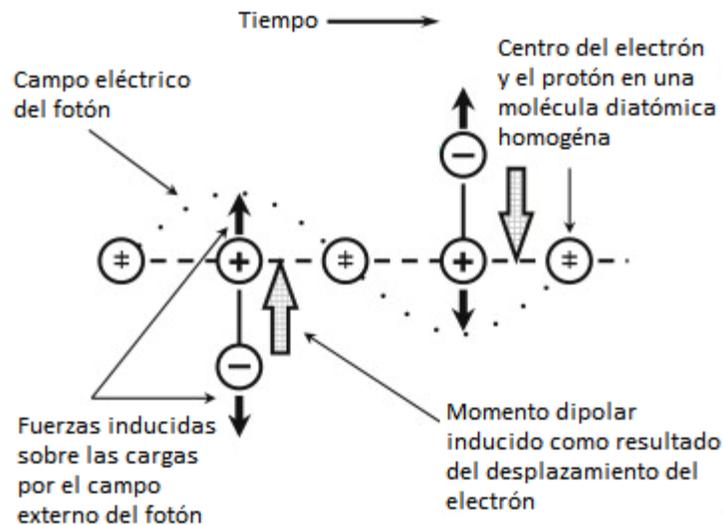


Figura 2-4. Diagrama del momento dipolar eléctrico inducido sobre una molécula debido al campo oscilante de un fotón. Adaptado de [51].

Al colocar una molécula no polar en un campo eléctrico, se induce un momento dipolar eléctrico que depende de la flexibilidad de los enlaces entre núcleos de la molécula. Si se invierte el campo eléctrico, también se invierte el momento dipolar inducido, por lo que al exponer una molécula a un campo eléctrico alternante, el momento dipolar inducido alternará con la misma frecuencia que el campo; de esta manera, la molécula emite radiación electromagnética con la misma frecuencia que el campo alternante.

Esto puede verse como una molécula que, tras ser excitada a un estado virtual por una radiación incidente, regresa a su estado inicial emitiendo un fotón con una frecuencia igual a la del fotón incidente. A este proceso de dispersión elástica de la luz se le denomina dispersión Rayleigh, y es el tipo de dispersión más recurrente [49]. La intensidad de este tipo de dispersión es  $\sim 10^{-3}$  menor que la de la radiación incidente. [51]

La dispersión Raman, la cual tiene una menor probabilidad de ocurrir que la dispersión Rayleigh [52], se debe a dos procesos:

Cuando un fotón pierde parte de su energía durante la interacción, la frecuencia incidente es mayor que la dispersada; se dice entonces que este es un proceso tipo Stokes y se debe a transiciones de estados de energía vibracional inferiores a superiores.

Por otro lado, si el fotón incidente encuentra a la molécula en un estado vibracional excitado, y tras la interacción el sistema regresa a su estado base, se produce un fotón con una energía mayor que aquella del incidente; esto corresponde al proceso tipo anti-Stokes.

Tanto los procesos Stokes como anti-Stokes pueden ser resonantes o no resonantes. En un proceso no resonante la radiación excita los electrones a un estado virtual inestable, mientras que en un proceso resonante la frecuencia de la radiación incidente es suficiente para excitar los electrones a un estado excitado estable. [53]

A temperatura ambiente, la mayoría de moléculas se encuentra en su estado energético vibracional base ( $n = 0$ ). Para cada modo normal, la transición vibracional más probable se da hacia el siguiente nivel más alto ( $\Delta n = 1$ ); las bandas Raman obtenidas por estas transiciones son llamadas fundamentales. Cuando hay una transición hacia un estado excitado superior (por ejemplo  $\Delta n = 2$ ), se obtienen las bandas llamadas sobretonos. [54]

En la figura 2-5 se muestran de manera esquemática las diferentes transiciones Rayleigh y Raman que pueden ocurrir.

La técnica de espectroscopía Raman consiste en iluminar una muestra con un láser monocromático; la luz dispersada es usada para construir un espectro Raman. Un espectro Raman se presenta como una gráfica de intensidad de la luz dispersada como función de la diferencia entre la energía de los fotones incidente y dispersado (corrimiento Raman o *Raman shift*); las unidades de este corrimiento son  $\text{cm}^{-1}$ , y se calcula a través de la relación

$1 \text{ meV} = 8.0655447 \text{ cm}^{-1}$ . La técnica permite obtener datos en un rango entre  $4,000 \text{ cm}^{-1}$  y  $10 \text{ cm}^{-1}$ . [49]

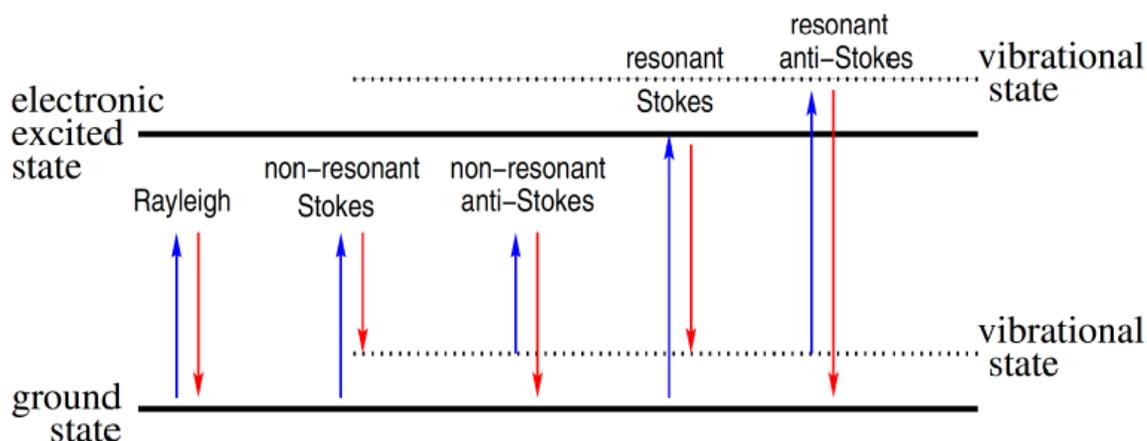


Figura 2-5. Representación esquemática de los procesos Rayleigh, Stokes y anti-Stokes. Tomada de [52].

Dado que un proceso Stokes es más probable, la mayoría de espectros Raman son mediciones de este proceso. Normalmente los procesos anti-Stokes se utilizan en la medición de muestras fluorescentes, ya que la fluorescencia interfiere con la medición de procesos tipo Stokes.

Un problema técnico asociado a esta técnica es la alta sensibilidad requerida para detectar la dispersión Raman. Esta sensibilidad puede mejorarse usando Espectrometría Raman de Resonancia (RRS) y Espectrometría Raman Aumentada por Superficie (SERS). En RRS la frecuencia de la radiación incidente se empata con una transición electrónica de una molécula, resultando en un espectro más intenso. SERS es una técnica en la que la muestra es adsorbida en una superficie coloidal metálica que aumenta la intensidad de la señal Raman y reduce la fluorescencia. [55]

Se ha descubierto también un fenómeno que permite mejorar la sensibilidad de los espectros Raman usando grafeno: la llamada Dispersión Raman Aumentada por Grafeno (GERS). Esta técnica depende de un mecanismo químico, por lo que sólo funciona con algunas moléculas. [56]

Existen dos acercamientos para interpretar los espectros vibracionales con el fin de poder averiguar la estructura de una molécula. El primer acercamiento es el uso de teoría de grupos y cálculos matemáticos de las formas y frecuencias de las vibraciones moleculares; el segundo es el uso de frecuencias características empíricas para grupos funcionales químicos.

La mayoría de los problemas de identificación de moléculas al observar un espectro, son resueltos mediante la aproximación empírica. Esto se debe a que típicamente algunos grupos funcionales muestran vibraciones características mecánicamente independientes del resto de la molécula. El análisis empírico se realiza, por tanto, para revelar la presencia o ausencia de grupos funcionales de interés de una molécula. A pesar de esto, muchos grupos de frecuencias empíricos han sido explicados usando el método teórico. [51]

## 2.2.2 SIMETRÍAS Y MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN

Como se mencionó antes, las complejas vibraciones que ocurren en una molécula pueden estudiarse como la superposición de vibraciones relativamente simples llamadas modos normales de vibración. Cada modo normal de vibración tiene una frecuencia fija. [54]

Para calcular el número total de modos normales disponibles para una molécula hay que considerar sus grados de libertad internos; éstos se definen a partir del número de átomos ( $N$ ) presentes en ella. Cada átomo tiene tres grados de libertad de movimiento en las direcciones de los ejes X, Y y Z, resultando en  $3N$  grados de libertad. Tres de estos grados corresponden a traslaciones y tres corresponden a rotaciones; el resto corresponden a movimientos que cambian la distancia entre átomos o el ángulo entre enlaces. Las vibraciones descritas anteriormente se denominan modos normales de vibración. En general, existen  $3N-5$  modos normales para una molécula lineal y  $3N-6$  para una no lineal. [51]

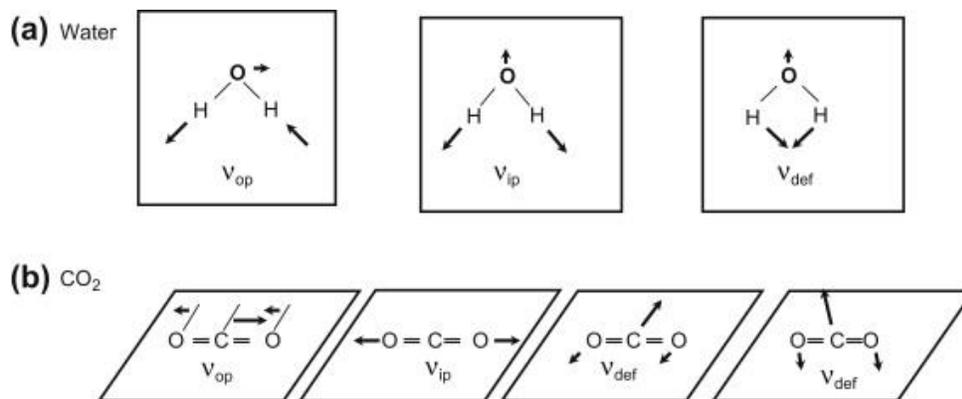


Figura 2-6. Ejemplos de vibraciones para: a) una molécula no lineal (agua) y b) una molécula lineal (dióxido de carbono). Tomado de [51].

Los elementos de simetría que posee una molécula y, por tanto, las simetrías de sus modos normales de vibración, le permiten ser clasificada usando la teoría de grupos [54]; la

información más importante obtenida de usar esta herramienta, es el número de vibraciones que tienen propiedades definidas respecto a la actividad Raman o IR. Dicho de otra manera, la simetría (o la falta de ella) en una molécula define qué vibraciones son Raman activas, es decir, cuáles de ellas tienen una transición Raman permitida (Stokes y anti-Stokes), y por tanto generan un espectro Raman [49]. Estas vibraciones son caracterizadas con nombres de especies de simetrías o, en el lenguaje matemático, representaciones irreducibles.

Para moléculas con un centro de simetría existe una regla de exclusión que establece que ninguna vibración puede ser activa tanto en IR como en Raman. En general, las vibraciones simétricas o en fase, y los grupos no polares, son más fácilmente observados por Raman, mientras que las vibraciones asimétricas y los grupos asimétricos son observados por IR (ver fig. 2-7). [51]

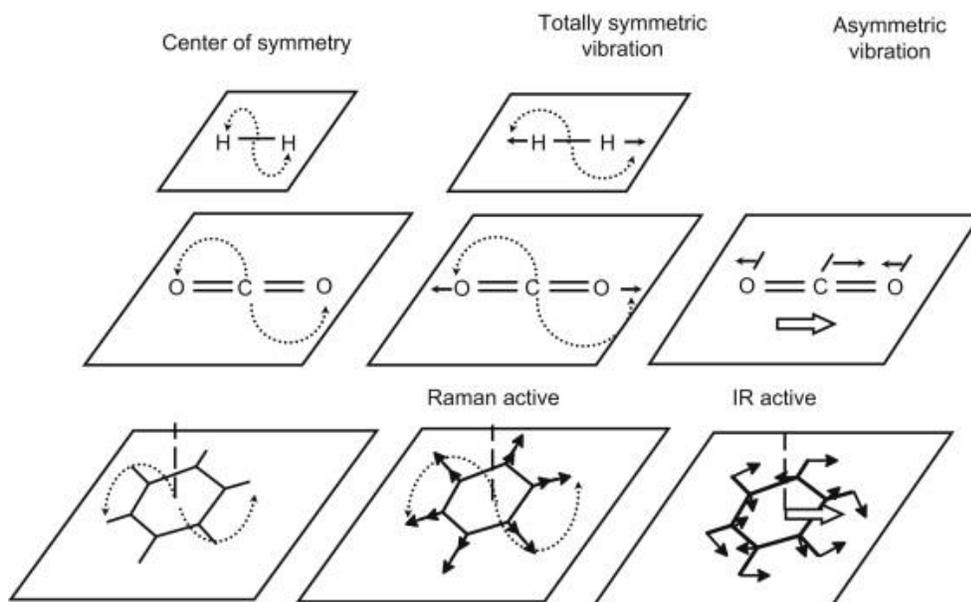


Figura 2-7. Ejemplos de vibraciones simétricas y asimétricas en hidrógeno molecular, dióxido de carbono y benceno. Se indica además cuáles vibraciones son Raman-activas, y cuáles son IR-activas. Tomada de [51].

Asociada a cada grupo de simetría hay una tabla de caracteres. En dicha tabla se colocan los elementos de simetría en la parte superior, mientras que en la primera columna a la izquierda se encuentran las representaciones irreducibles del grupo. En este tipo de tablas se muestra, además, qué tipo de transiciones son permitidas para IR y para Raman. [54]

La simbología utilizada en dichas tablas corresponde a lo descrito a continuación. Para un diagrama de las diferentes operaciones de simetría discutidas, ver la figura 2-8.

Los ejes de simetría rotacionales de una figura se denominan  $C_n$ , donde  $n$  es el número de veces que debe ser rotado un objeto para regresar a su posición original (orden de simetría). Cada rotación por un ángulo igual a  $360/n$  mantiene la forma original del objeto, por ejemplo: un rectángulo posee un eje de simetría rotacional  $C_2$  en su centro, mientras que un cuadrado tiene un eje  $C_4$ . Se le denomina eje principal al eje de rotación de mayor orden.

Al plano de reflexión se le denota con  $\sigma$ . Si el plano de reflexión contiene el eje principal, se denota con  $\sigma_v$ ; si es perpendicular al eje principal se le denota  $\sigma_h$ . En algunos casos existen planos verticales que bisecan dos ejes  $C_2$ , estos planos llamados dihedrales son denotados como  $\sigma_d$ .

$E$  denota al elemento unitario (una operación que mantiene a la figura en su estado original), mientras que  $i$  es el centro de inversión. La inversión consiste en desplazar cada punto del objeto, en una línea recta que pasa por el centro de inversión, una distancia equivalente a aquella entre el centro de inversión y la posición original del punto.

$S_n$  denota un elemento de simetría llamado rotación impropia, que consiste en una rotación por un ángulo  $2\pi/n$  seguida de una reflexión a través de un plano perpendicular al eje de rotación usado. [58]

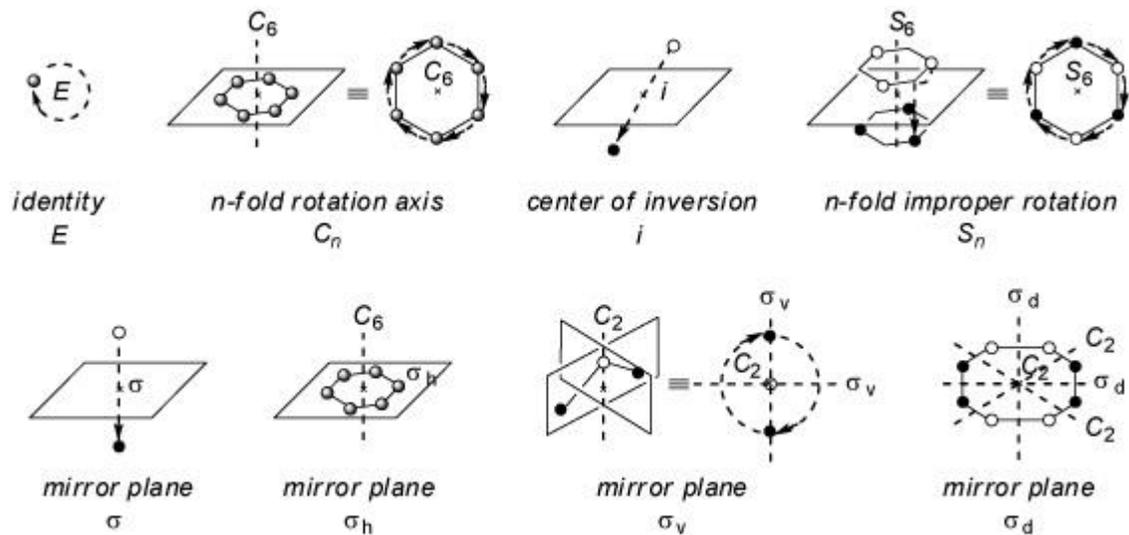


Figura 2-8. Diferentes simetrías utilizadas en teoría de grupos con sus respectivas notaciones. Tomado de [57].

No todas las posibles combinaciones de elementos de simetría existen para un objeto real. A las combinaciones permitidas para un objeto real se les denomina grupo puntual, llamadas así debido a que todos los elementos de simetría del objeto se intersecarán en al menos un

punto [58]. Para explicar el espectro vibracional de una molécula usando este modelo, es necesario asignarle un grupo puntual a cada molécula.

A continuación, se muestra una tabla con la notación para las representaciones irreducibles de los grupos de simetría.

Tabla 1. Tabla de representaciones irreducibles de los grupos de simetría. Adaptada de [59].

|                  |   |
|------------------|---|
| A                | Simétrico respecto a rotación del eje principal (unidimensional)      |
| B                | Anti simétrico respecto a rotación del eje principal (unidimensional) |
| E                | Doble degenerado o bidimensional                                      |
| T                | Triple degenerado o tridimensional                                    |
| 1<br>(subíndice) | Simétrico respecto al eje $C_n$ principal                             |
| 2<br>(subíndice) | Anti simétrico respecto al eje $C_n$ principal                        |
| g<br>(subíndice) | Simétrico respecto a inversiones                                      |
| u<br>(subíndice) | Anti simétrico respecto a inversiones                                 |
| ‘                | Simétrico respecto a $\sigma_h$                                       |
| “                | Anti simétrico respecto a $\sigma_h$                                  |

Como ejemplo de lo expuesto en esta sección, se presenta la tabla de caracteres para el grupo puntual  $D_{6h}$ , correspondiente a la estructura del grafeno. La penúltima columna (de izquierda a derecha) indica cuáles operaciones son IR-activas, mientras que la última columna corresponde a las operaciones Raman-activas (ver fig. 2-9).

El grafeno tiene dos átomos por celda unitaria, por tanto, tiene seis modos normales en ( $\Gamma$ ):  $A_{2u} + B_{2g} + E_{1u} + E_{2g}$ , donde  $E_{2g}$  es un modo óptico en el plano y es Raman-activo. [52]

|                 | E | 2C <sub>6</sub> | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> | 3C' <sub>2</sub> | 3C'' <sub>2</sub> | i  | 2S <sub>3</sub> | 2S <sub>6</sub> | σ <sub>h</sub> | 3σ <sub>d</sub> | 3σ <sub>v</sub> | Linear, rotations                  | Quadratic                                       |
|-----------------|---|-----------------|-----------------|----------------|------------------|-------------------|----|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|---|
| A <sub>1g</sub> | 1 | 1               | 1               | 1              | 1                | 1                 | 1  | 1               | 1               | 1              | 1               | 1               |                                    | x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup> |
| A <sub>2g</sub> | 1 | 1               | 1               | 1              | -1               | -1                | 1  | 1               | 1               | 1              | -1              | -1              | R <sub>z</sub>                     |   |
| B <sub>1g</sub> | 1 | -1              | 1               | -1             | 1                | -1                | 1  | -1              | 1               | -1             | 1               | -1              |                                    |   |
| B <sub>2g</sub> | 1 | -1              | 1               | -1             | -1               | 1                 | 1  | -1              | 1               | -1             | -1              | 1               |                                    |   |
| E <sub>1g</sub> | 2 | 1               | -1              | -2             | 0                | 0                 | 2  | 1               | -1              | -2             | 0               | 0               | (R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> ) | (xz, yz)  |
| E <sub>2g</sub> | 2 | -1              | -1              | 2              | 0                | 0                 | 2  | -1              | -1              | 2              | 0               | 0               |                                    | (x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , xy)           |
| A <sub>1u</sub> | 1 | 1               | 1               | 1              | 1                | 1                 | -1 | -1              | -1              | -1             | -1              | -1              |                                    |   |
| A <sub>2u</sub> | 1 | 1               | 1               | 1              | -1               | -1                | -1 | -1              | -1              | -1             | 1               | 1               | z                                  |   |
| B <sub>1u</sub> | 1 | -1              | 1               | -1             | 1                | -1                | -1 | 1               | -1              | 1              | -1              | 1               |                                    |   |
| B <sub>2u</sub> | 1 | -1              | 1               | -1             | -1               | 1                 | -1 | 1               | -1              | 1              | 1               | -1              |                                    |   |
| E <sub>1u</sub> | 2 | 1               | -1              | -2             | 0                | 0                 | -2 | -1              | 1               | 2              | 0               | 0               | (x, y)                             |   |
| E <sub>2u</sub> | 2 | -1              | -1              | 2              | 0                | 0                 | -2 | 1               | 1               | -2             | 0               | 0               |                                    |   |

Figura 2-9. Tabla de caracteres para el grupo puntual D<sub>6h</sub>, correspondiente al punto Γ de la zona de Brillouin del grafeno. Se resaltan en rojo los modos normales. Tomada de [60].

### 2.2.3 ESPECTRO RAMAN DEL GRAFENO

La dispersión de fonones en grafeno monocapa (SLG) consta de tres ramas acústicas (A) y tres ramas ópticas (O). Los modos con movimiento fuera del plano (Z) son considerablemente menores que los longitudinales (L) y transversales (T), que ocurren dentro del plano.

La primera nomenclatura para los picos de Raman del grafeno/grafito fue propuesta por R. Vidano y D. B. Fishbach en 1977 [61]. A las fuertes líneas que observaron en ~1580 y ~2700 en grafito prístino les llamaron G y G' (por grafito), mientras que a las de ~1350 y ~1620, que sólo aparecían en grafito defectuoso, les llamaron D y D' (por desorden). Actualmente se entiende que el llamado pico G' es, de hecho, el sobretono del pico D, y no está relacionado con G, por lo que fue renombrado posteriormente 2D. [52]

En la figura 2-10 se muestran dos espectros de grafeno. Se indican los picos mencionados anteriormente.

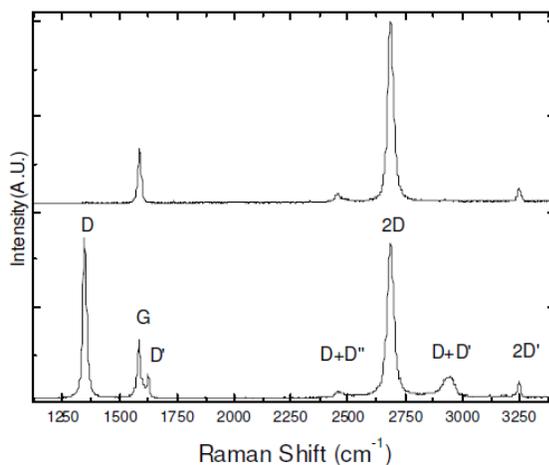


Figura 2-10. Comparación de los espectros Raman entre grafeno de alta calidad (arriba) y grafeno con defectos (abajo). Tomada de [52].

El pico G corresponde al fonón de alta frecuencia  $E_{2g}$  (notación de representación irreducible, véase la sección anterior) en  $\Gamma$ . Este se origina por un modo vibracional en el plano que consiste en el estiramiento de los enlaces híbridos  $sp^2$  entre carbonos, tanto en anillos (hexágonos) como en cadenas. Su posición puede variar entre  $1580$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$  [62] debido al número de capas en la muestra, la contaminación con otros átomos y la temperatura. Su intensidad, por otro lado, no es susceptible a dichos factores. [63]

El pico D se debe a fonones TO (fonones ópticos transversales) alrededor de los puntos K de la zona de Brillouin; estos fonones corresponden a un tipo de vibración denominada modo de respiración (*breathing mode*; un tipo de vibración radial) de los átomos  $sp^2$  en los anillos de carbono [52]. El anillo debe estar cerca del borde o de un defecto para ser activado. Esta banda es generalmente débil en grafito y en grafeno de alta calidad. Sólo los materiales defectuosos tienen una banda D significativa. Normalmente se ubica entre  $1350$  y  $1360\text{ cm}^{-1}$ . [62]

Tanto G como D son las principales bandas características de los espectros Raman de los compuestos de carbono. Esto se debe a la alta presencia de enlaces  $sp^2$  y a que la luz visible siempre es resonante con los estados  $\pi$  presentes en los hexágonos de carbono. Incluso para muestras de carbono amorfo con alta presencia de estados  $sp^3$ , el espectro Raman visible se debe a las vibraciones de  $sp^2$ . [62]

Cuando hay una doble resonancia que conecta dos puntos pertenecientes al mismo cono de Dirac (alrededor de K o K'), se obtiene un pico D'. Adicionalmente, puede aparecer un pico D+D' en  $\sim 2950$ . [52]

Finalmente, el pico 2D es el resultado de un proceso vibracional de dos fonones en la red. A diferencia de la banda D, la proximidad a un defecto no la activa, por tanto, la banda 2D siempre es fuerte en grafeno. Esta banda cambia tanto en posición como en forma conforme aumenta la cantidad de capas presentes en la muestra. [63]

Existe además un pico 2D' en  $\sim 3250$  el cual es sobretono de D'. Este pico tiene como origen un mecanismo similar a 2D y tampoco requiere de un defecto para su activación. [52]

El grafeno monocapa puede ser identificado al analizar la razón entre la intensidad de los picos 2D y G. La proporción entre estas dos bandas en SLG de alta calidad será igual a 2. Esta proporción, la ausencia de pico D, y un pico 2D simétrico y estrecho, son los parámetros normalmente utilizados para confirmar la presencia de grafeno monocapa de alta calidad libre de defectos. [63]

Conforme se da una transición de grafeno monocapa a grafeno de pocas capas (FLG), o a grafito, la intensidad de la banda G aumenta significativamente y la de 2D disminuye.

Es común utilizar el ajuste de curvas lorentzianas para determinar el número de capas de grafeno presentes en una muestra. El pico 2D sufre cambios significativos en su forma conforme aumenta el número de capas: en el espectro de SLG se puede ajustar fácilmente una lorentziana al pico 2D, sin embargo en grafeno bicapa (BLG) el pico 2D muestra cuatro componentes:  $2D_{1B}$ ,  $2D_{1A}$ ,  $2D_{2A}$ ,  $2D_{2B}$ , de los cuales  $2D_{1A}$  y  $2D_{2A}$  presentan las mayores intensidades (fig. 2-11 c); de hecho, estas dos componentes normalmente son lo suficientemente dominantes como para lograr un ajuste adecuado usando sólo dos curvas lorentzianas. [52]

Para una cantidad de capas mayor a cinco, el espectro del grafeno se vuelve prácticamente igual al del grafito (fig. 2-11 a), es decir, el pico 2D presenta sólo dos componentes,  $2D_1$  y  $2D_2$ , los cuales presentan aproximadamente  $\frac{1}{4}$  y  $\frac{1}{2}$  de la intensidad de G. La posición de  $2D_2$  depende tanto del número de capas como del orden de apilamiento de la muestra. Cualquier modificación de la superficie gráfica se vuelve apreciable a través de esta banda: conforme la cantidad de desorden aumenta, ambos picos se combinan. [48]

La evolución de la banda 2D con el aumento en la cantidad de capas se debe a la interacción entre los electrones  $\pi$  de los diferentes planos. Esta interacción causa una partición de las bandas de energía de dichos electrones. [52]

El espectro del grafeno también sufre modificaciones debido a la presencia de contaminantes o defectos.

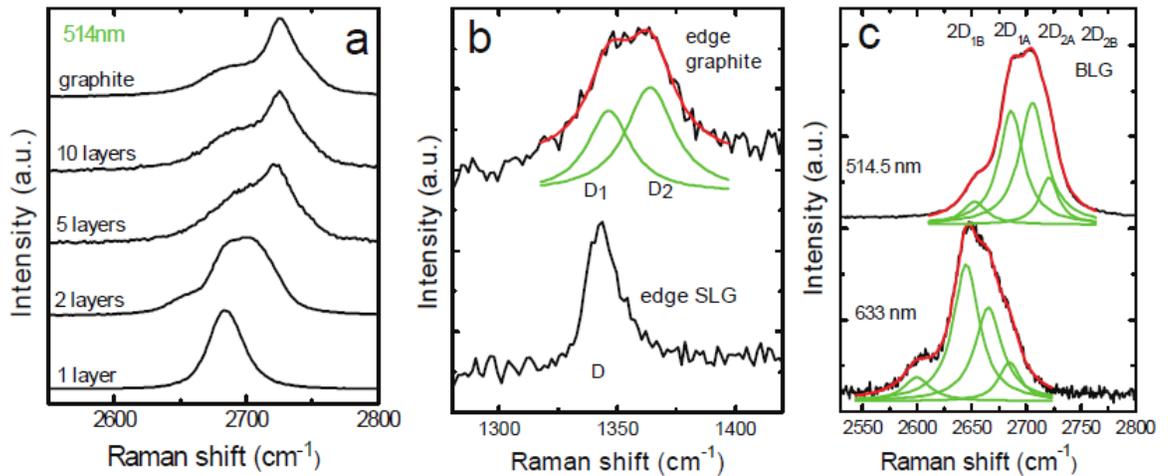


Figura 2-11. (a) Evolución del pico 2D según el número de capas de grafeno presentes en la muestra (usando un láser de 514 nm). Nótese cómo a partir de 5 capas su forma comienza a exhibir los dos picos característicos del grafito. (b) Comparación entre los picos 2D del borde de una muestra de SLG y el borde de una muestra de grafito. Conforme aumentan los defectos en grafito, los subpicos de la banda 2D se acercan. (c) Ajuste de curvas lorentzianas para el pico 2D de BLG usando dos láseres diferentes. Tomada de [52].

El grafeno arrugado, por ejemplo, exhibe bandas G y D considerables y de una intensidad similar. Adicionalmente estas bandas se ensanchan, lo que resulta en un traslape y en una forma peculiar característica. El pico 2D también sufre cambios en este caso: su forma varía entre un pico definido y un perfil formado por varios de ellos. Dado que su intensidad es mucho menor que la de los otros dos picos, 2D aparece como un pequeño montículo. Cuando hay una alta densidad de defectos puntuales en SLG y FLG, el pico 2D reduce su intensidad y eventualmente es remplazado por un montículo como el descrito anteriormente. En general, ante el aumento en la presencia de cualquier tipo de defectos, 2D pasa de ser un pico a ser un pico doble, y posteriormente a un monte. Esto se combina con una disminución en su intensidad. En el óxido de grafeno, por ejemplo, la región 2D se muestra prácticamente plana debido a la diferencia de intensidad entre esta banda y los picos D y G. [48]

Véase en la figura 2-12 la comparación entre los espectros del GO y grafeno arrugado obtenido mediante diferentes técnicas de exfoliación (térmica, química, al vacío, al sol, con hidrógeno, con láser y con microondas). Nótese el notorio cambio de forma de 2D dependiendo de las condiciones de cada muestra

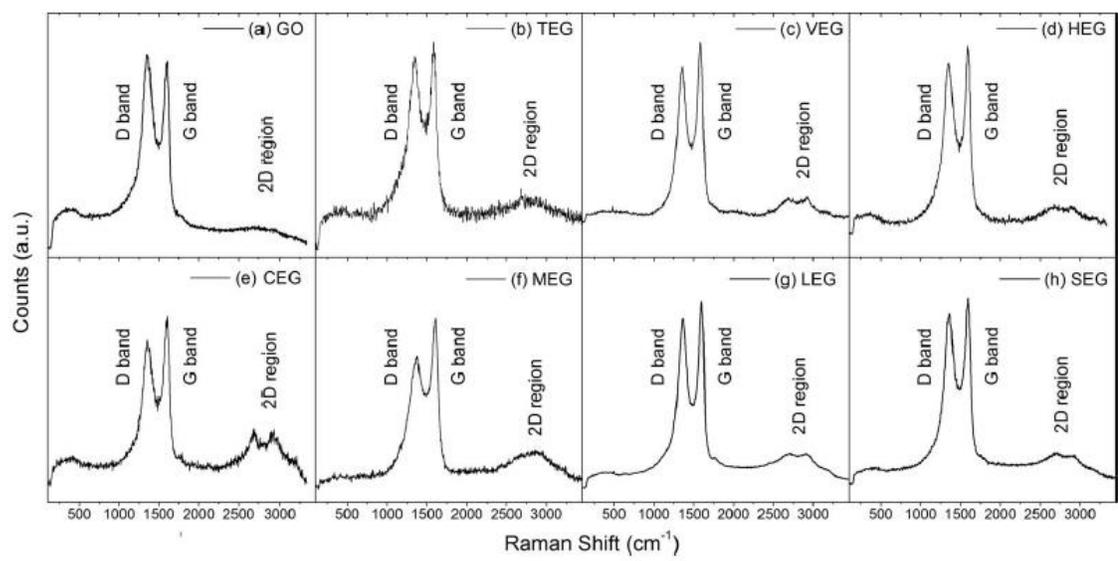


Figura 2-12. Espectro Raman de GO (a) y grafeno arrugado de pocas capas (b-h) obtenido a través de diferentes técnicas. Nótese cómo la forma de la banda 2D cambia considerablemente con cada método, aunque su intensidad se mantiene menor a la de G y D. Tomada de [48].

### 3. SISTEMA DE CONTROL DE GASES

Como se mencionó anteriormente, hay una gran cantidad de parámetros a variar durante un proceso de crecimiento de grafeno por el método CVD, entre ellos, la cantidad de flujo de gases introducidos en el horno y el tiempo que las muestras son expuestas a estos flujos. Típicamente un proceso de CVD utiliza flujos de gases no mayores 1000 sccm y no menores a 5 sccm. Por otro lado el flujo de gases normalmente es constante durante varios minutos, pero existen procesos que requieren el aumento paulatino del flujo o la inserción periódica de gases durante cortos períodos de tiempo (del rango de segundos).

Para poder realizar un control adecuado de los flujos de gases en el Laboratorio de Grafeno del Instituto de Física de la UNAM, se utilizan controladores de flujo de masa (MFC) marca MKS, modelo GE-50. Estos dispositivos funcionan como válvulas de alta precisión cuya apertura es controlada a través del voltaje proporcionado por una fuente de poder. La fuente de poder con la que se cuenta en el laboratorio es una fuente MKS de cuatro canales tipo 247D.

Es de notar que esta fuente no cuenta con una interfaz que permita automatizar los perfiles de flujo necesarios para el proceso, por lo que cualquier cambio debe ser accionado manualmente. Con el fin de reducir el inevitable error humano asociado a esta situación, se desarrolló un sistema de control que permite la automatización del proceso de los gases durante la síntesis CVD.

El sistema consta de cuatro partes:

- Un programa que crea perfiles de flujo contra tiempo
- Un programa de Labview que sirve como interfaz principal para la comunicación entre la computadora y el hardware del sistema de control
- Una tarjeta Arduino que recibe los datos de la computadora y arroja las señales indicadas
- Un circuito que amplifica, corrige y envía las señales a la fuente de poder de los MFC

Este sistema de control fue desarrollado teniendo dos cosas en mente: un bajo costo de construcción y facilidad de uso y modificación. En este sentido, pueden implementarse sistemas de control con menos etapas y con una mayor precisión, sin embargo, los programas (Labview y Mathworks' Simulink) y dispositivos (Arduino) utilizados, tienen la característica de tener una amplia disponibilidad, además de ser herramientas fáciles de utilizar. En el caso del Arduino y los componentes electrónicos utilizados para la

construcción del circuito, se cumple además la condición de bajo costo (comparado con sistemas más sofisticados) sin sacrificar una buena calidad.

### 3.1 CONSIDERACIONES PRELIMINARES

Si bien la fuente permite por sí misma sólo un control manual, es posible realizar un control externo de los cuatro canales (i.e. de los cuatro MFC) a través de comunicación TTL usando un conector de veinticinco pines. [64]

Por cada canal de la fuente hay dos pines que permiten la entrada de las dos señales externas requeridas para controlar los MFC: una señal para cambiar la apertura de las válvulas internas de los MFC (Set Point) y una señal que únicamente enciende o apaga los canales (Ch. Flow ON/OFF). [64]

La apertura de los MFC, y por tanto la cantidad de flujo de cada gas, es proporcional al voltaje proporcionado por la fuente, la cual provee un mínimo de 0 V y un máximo de 5 V; es este voltaje el que es controlado a través del Set Point. Los MFC del modelo especificado anteriormente permiten un flujo máximo de 50,000 sccm, sin embargo, pueden ser calibrados de fábrica para alcanzar como máximo un cierto flujo deseado (5 sccm como mínimo). Se recomienda no utilizar los MFC a menos del 5% de su máxima capacidad (por ejemplo, no menos de 5 sccm en un MFC calibrado a 100 sccm). [65]

El encendido de los canales requiere una señal de entre 0.4 y 0.8 V, mientras que el apagado requiere una señal de entre 2.4 y 5 V [64]. Es importante evitar el envío de señales mucho mayores a 5 V para no dañar los MFC o la fuente.

### 3.2 INTERFAZ DE USUARIO Y TARJETA ARDUINO

Los perfiles de flujo son generados a través del programa Simulink usando su herramienta de simulación de señales. La interfaz de Simulink permite crear una variedad de patrones de flujo (constantes, flujos, rampas, etc.) de manera sencilla y amigable con el usuario.

Dado que Simulink forma parte de la paquetería de Mathworks, se realizó un programa simple de Matlab que permite que las señales simuladas sean impresas en un archivo de texto con cinco columnas: la primera columna contiene el valor x (tiempo) de la señal, mientras que cada una de las columnas restantes contiene la amplitud (cantidad de flujo en unidades sccm) de una señal. La primera fila de cada canal contiene una letra que sirve como un indicador de encendido o apagado de los canales de la fuente de alimentación.

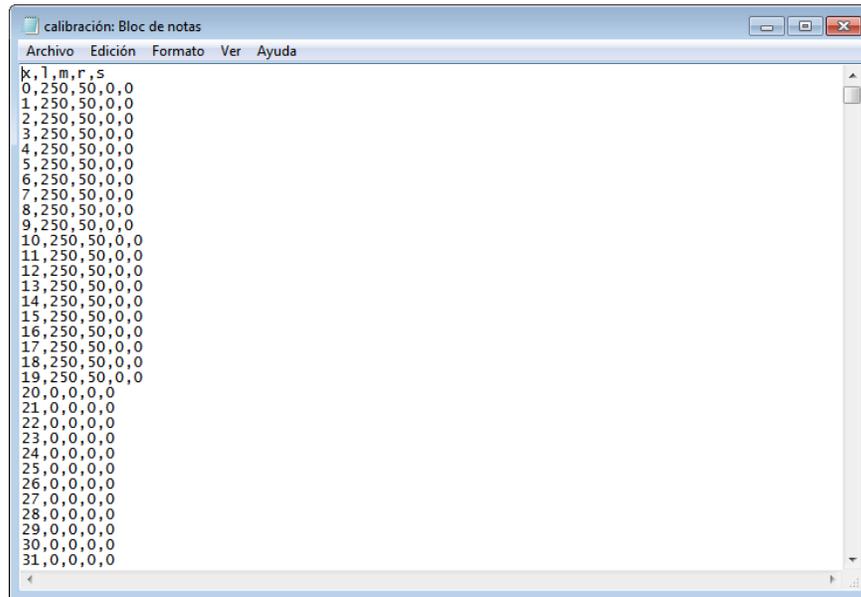


Figura 3-1. Ejemplo de archivo de texto creado a través de Simulink. En este caso <l> y <m> indican que los canales 1 y 2 estarán encendidos, mientras que <r> y <s> indican que los canales 3 y 4 estarán apagados.

Simulink asigna una amplitud (cantidad de flujo) a cada valor de x sin especificar las dimensiones de x, por lo que los valores de la primera columna pueden ser interpretados como segundos, milisegundos, etc., según se desee.

La lectura del archivo de texto puede implementarse directamente en el código del Arduino, sin embargo, ya que Arduino comienza cualquier proceso tan pronto como es conectado a una computadora, o a una fuente de alimentación, esta función fue implementada dentro de un VI (instrumento virtual) de Labview con el fin de tener un verdadero control sobre el inicio (y final) de los procesos. Cada valor es enviado al Arduino a través de comunicación serial.

En este sistema de control, la resolución temporal de los perfiles de gases es de un segundo, es por esto que se desea mantener el valor de salida de los pines DAC (convertidor digital a analógico) durante un segundo (es decir, el tiempo que tarda el valor en ser actualizado). Dado que la comunicación entre Labview y Arduino es más rápida que este intervalo de tiempo, se introduce un retraso temporal (time delay) en el diagrama de bloque del VI. Como se mencionó antes, la resolución de la señal puede ser modificada para ser menor, para ello habría que modificar el diagrama de bloque del VI con el fin de especificar que cada valor x corresponde a un intervalo de tiempo del tamaño deseado. Sin embargo, el tiempo entre la lectura del archivo por Labview y la impresión del valor a través de las salidas DAC debe ser considerado. Aunque es posible lograr una resolución de cientos de milisegundos, no es

recomendable ya que puede causar que el Arduino se ralentice debido a un exceso de trabajo, lo que eventualmente distorsiona el perfil de flujos.

El VI, entonces, permite la comunicación con el Arduino (y por tanto, la comunicación con la fuente de poder) y controla el inicio (o fin) del proceso completo de los gases.

La interfaz de Labview tiene además un menú desplegable para seleccionar el archivo de texto que contiene los perfiles de flujo, un menú desplegable para escoger el puerto de comunicación con Arduino, un botón de alto y un VI que grafica la cantidad de flujo contra el tiempo transcurrido. Para iniciar el proceso, sólo se necesita presionar el botón <<Run VI>>. La gráfica mostrada en la ventana de Labview grafica los valores leídos del archivo de texto; no grafica los valores de flujo (voltaje) de la salida del circuito. Dado el protocolo de comunicación (serial) usado entre PC y hardware, es imposible tener un análisis de los datos en tiempo real, por lo que la gráfica es meramente ilustrativa.

La plataforma Arduino tiene sólo dos tarjetas con salidas analógicas, el Arduino Zero y el Arduino Due. La diferencia entre ellas es el número de canales analógicos disponibles (uno para Zero y dos para Due) y la resolución de los convertidores (DAC de 10 bits para Zero y DAC de 12 bits para Due). Vale la pena mencionar que el costo de las placas es prácticamente el mismo, por lo que se decidió por el Arduino Due.

Hay algunas cosas a considerar acerca de la tarjeta elegida: el voltaje de salida de los puertos DAC va de 0.5 V a 2.7 V, el voltaje de operación es de 3.3 V, y la resolución temporal del sistema es del orden de 1  $\mu$ s. [66]

Al inicio de la comunicación, el VI lee la primera fila del archivo de texto y envía las letras al Arduino. Cada canal tiene un par de letras que indican si debe permanecer encendido o apagado, por lo que al recibir una de estas letras por canal, la tarjeta imprime un alto o bajo (dependiendo de la letra) en uno de cuatro pines digitales. Los voltajes que utiliza el Arduino son compatibles con los requeridos por los controles de canales de la fuente de poder, por lo que estas señales son enviadas directamente a la fuente (sin pasar por el circuito de control).

Durante el envío de cadenas de números, el VI adjunta una letra al final de cada cadena; el Arduino lee estas letras para identificar el canal al que pertenece cada cadena e imprime un voltaje en el puerto DAC del canal indicado. Debe notarse que los valores de cantidad de flujo en el archivo de texto deben ser convertidos a un número equivalente de acuerdo con la resolución de los convertidores DAC del Arduino. En el caso del Due, la resolución de 12 bits de sus convertidores le permite recibir valores entre 0 (correspondiente a un voltaje de salida de 0.5 V) y 4096 (correspondiente a 2.7 V)

Como ejemplo supóngase que se tiene un MFC que permite un flujo máximo de 500 sccm. En este caso 500 (sccm) será equivalente a 4096, 250 a 2048, 100 a 819.2, etc. Si el Arduino

recibe un 4096, imprimirá 2.7 V en el puerto DAC especificado, 1.1 V si recibe un 2048 y 0.44 V si recibe un 819.2.

Esta conversión es ejecutada por el VI, por lo que Arduino recibe directamente el valor del voltaje requerido en unidades del convertidor DAC.

Cada vez que el Arduino imprime un voltaje en sus puertos DAC, también imprime un alto o un bajo digital en una de dos salidas digitales (dependiendo de la letra que acompañe la cadena de números). Estas señales digitales sincronizan los circuitos integrados del circuito de control con las señales analógicas (esto será discutido después). Nótese que las dos salidas digitales usadas para sincronizar el circuito con las señales son independientes de las cuatro salidas por las que se envía las señales de encendido y apagado de cada canal.

La imagen 3-2 muestra el diagrama de bloque y el panel frontal del VI de Labview.

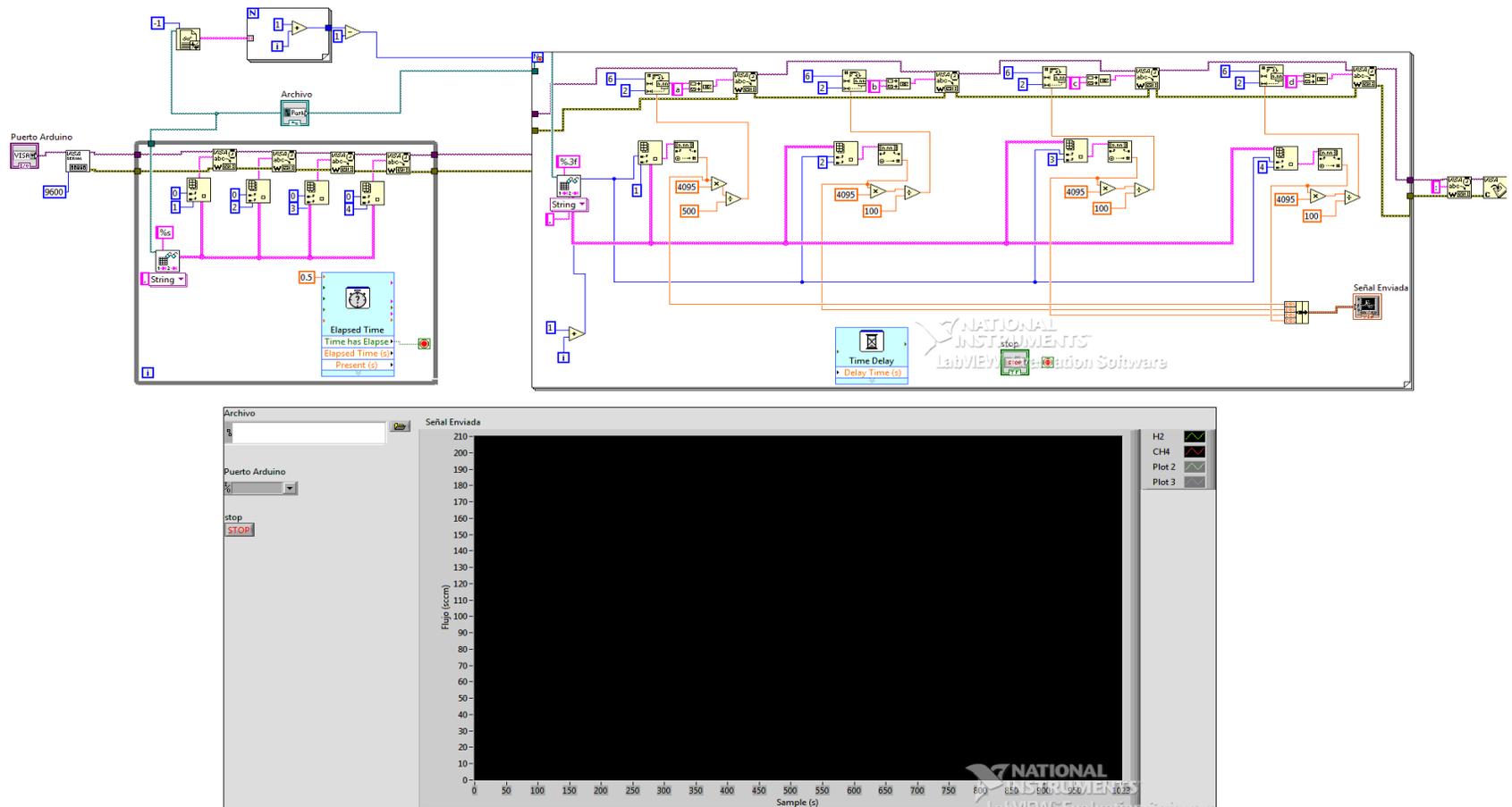


Figura 3-2. Imagen del diagrama de bloque del VI de Labview para comunicación con Arduino (arriba). La imagen inferior corresponde al panel frontal del VI.

### 3.3 CIRCUITO DE CONTROL

Se diseñó un circuito de cuatro canales para enviar las señales recibidas de la PC a la fuente de poder de los MFC.

Un esquema del circuito se muestra en la figura 3-3, el cual puede ser dividido en tres secciones generales: demultiplexación (*demultiplexing*), mantenimiento de la señal, y amplificación y filtración.

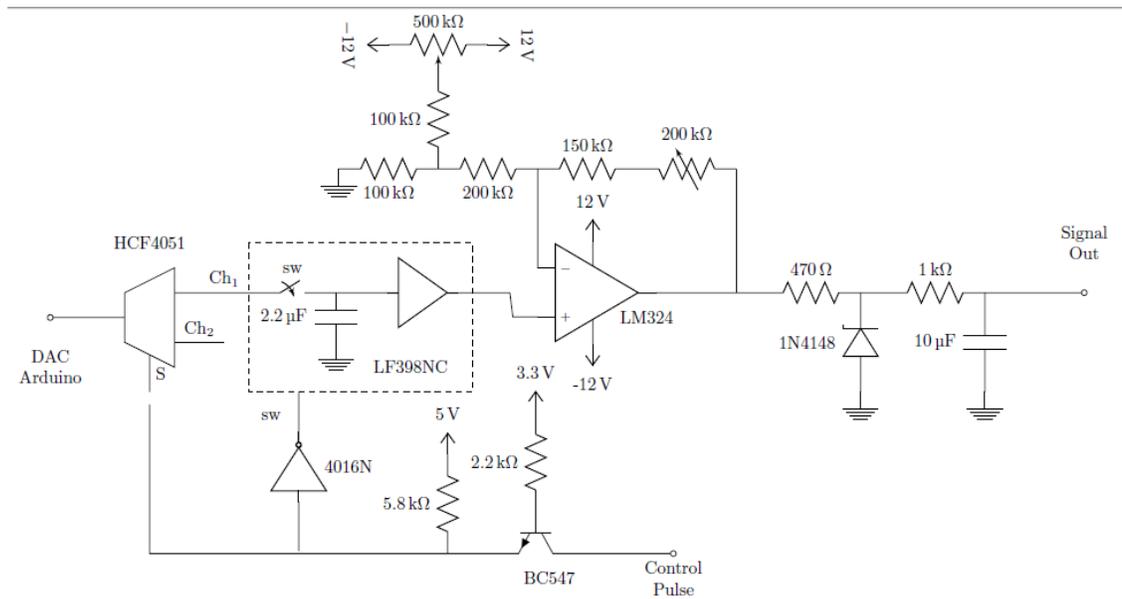


Figura 3-3. Diagrama del circuito de control para un canal. El circuito es análogo para los otros tres canales.

Como se ha mencionado ya, el Arduino Due posee sólo dos salidas analógicas, por lo que cada salida envía al circuito las señales de dos canales. Para separar o demultiplexar las señales se utilizaron circuitos integrales analógicos. Aunque esto puede hacerlo internamente el Arduino, se prefirió mantener la complejidad del programa del microcontrolador al mínimo, y en consecuencia, se evitó una modificación de los tiempos de comunicación con la computadora. El circuito integrado usado es un HCF4051 (llamado comúnmente multiplexor); de acuerdo con su hoja de datos, su tiempo de respuesta es al menos un orden de magnitud menor que la resolución temporal del sistema. [67]

A grandes rasgos, el funcionamiento del HCF4051 es el siguiente:

Supóngase que el Arduino envía dos señales (denominadas S1 y S2) a través de un puerto DAC. Esto se lleva a cabo imprimiendo alternativamente valores de cada señal, obteniéndose entonces una señal S3. Al mismo tiempo, en un canal digital, Arduino imprime un alto si imprime un valor de S1 y un bajo si imprime un valor de S2, formando una señal digital D1. El multiplexor recibe la señal S3 y la separa en S1 y S2 usando D1, es decir, al recibir un alto de D1, imprime un valor de S1 en una salida, mientras que en otra salida imprime un valor de S2 si recibe un bajo de D1. Mientras el multiplexor arroja un valor de S1 en una de sus salidas, arroja 0 V en la salida correspondiente a S2 y viceversa, por lo que en ambos casos se obtienen las señales S1 y S2 con huecos (ver figura 3-4).

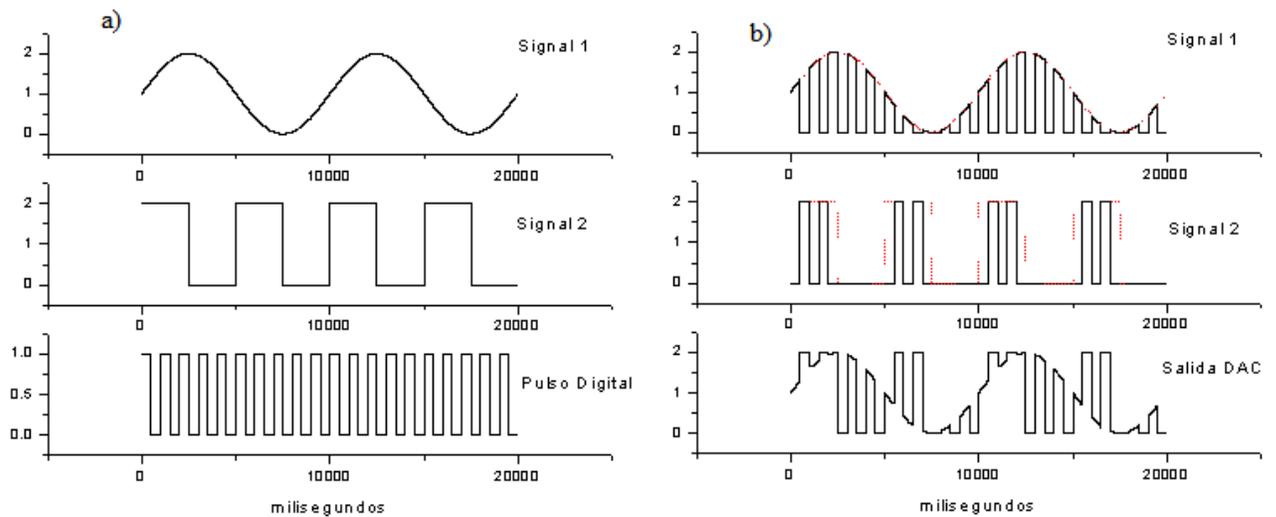


Figura 3-4. Ejemplo de funcionamiento de un multiplexor. (a) Señales analógicas 1 y 2, y señal digital previas a su salida. (b) La gráfica inferior muestra la señal obtenida de enviar las señales 1 y 2 a través de un mismo puerto DAC. El multiplexor separa esta señal usando como referencia el pulso digital, obteniéndose entonces las señales superior e intermedia.

Una vez que una señal es demultiplexada, un circuito S&H (sample and hold) modelo LF398 se usó para completar la señal. El circuito S&H recibe una señal digital y una señal analógica; al recibir un alto digital, permite pasar sin cambios a la señal analógica, pero al recibir un bajo digital mantiene, durante el tiempo que dure el bajo, el último valor analógico recibido antes del inicio del bajo digital (ver fig. 3-5). Este circuito integrado es usado comúnmente en procesamiento de señales y son lo suficientemente rápidos para este diseño.

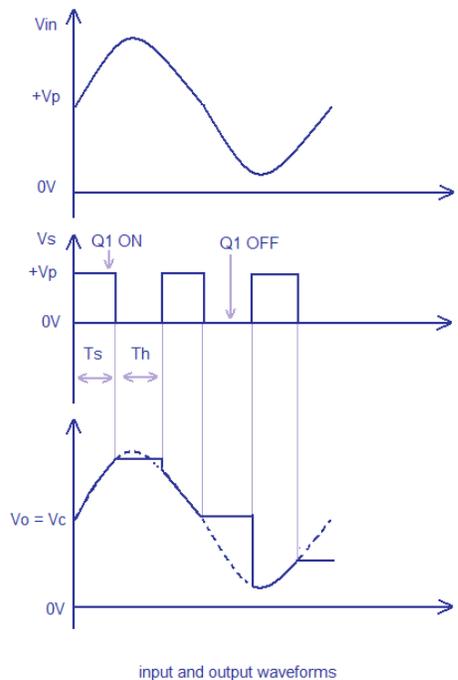


Figura 3-5. Funcionamiento de un S&H. La gráfica superior muestra la señal analógica recibida, mientras que la intermedia muestra la señal digital usada para accionar el funcionamiento del circuito. La gráfica inferior muestra en línea sólida la señal a la salida del S&H y en línea punteada la señal original (tomada de [68]).

Siguiendo el ejemplo usado en el multiplexor, un S&H toma D1 y la señal S1 incompleta; dado que los valores de S1 coinciden con los altos de D1, el S&H mantendrá los valores de S1 durante el tiempo que duren los bajos de D1, obteniendo entonces la señal S1 original.

Los capacitores conectados a los S&H fueron seleccionados para evitar que su corriente de fuga modificara el voltaje a mantener. La variación típica fue de  $1 \text{ mVs}^{-1}$ .

La sincronización de los multiplexores y los S&H es controlada directamente desde el controlador usando valores Booleanos estándar (altos y bajos digitales), pero debe prestarse atención especialmente al tipo de lógica con la que trabaja cada dispositivo (lógica TTL de 5 V o 3.3 V). En este sentido, los transistores usados sirven como un amplificador para ajustar las señales digitales a los valores de la lógica TTL usada por la fuente, es decir, TTL de 5 V.

El circuito NOT (40106) funciona como complemento en la sincronización de las señales usadas tanto en los multiplexores como en los S&H. Este tipo de circuitos se conocen también como inversores ya que permiten, como su nombre indica, invertir una señal que pasa a través de ellos.

En el ejemplo utilizado hasta ahora, los valores de S2 coinciden con los bajos de D1. Esto impediría que un S&H mantuviera los valores de S2, arrojando entonces una señal constante

de 0 V. Para evitar este escenario, D1 es pasada por las compuertas inversoras de un NOT; se obtiene entonces una señal D1-i, la cual es la señal inversa de D1 (es decir, los altos de D1 corresponden a los bajos de D1-i y viceversa). Tanto D1-i como S2 son enviadas al mismo S&H, obteniendo así la señal S2 original.

Para la sección de amplificación se usó un amplificador operacional estándar (LM324). Esta sección cuenta con potenciómetros (tipo trimpots) que permiten ajustar la ganancia y el *offset* de las señales. Recuérdese que este paso es necesario debido a los voltajes mínimos y máximos que arrojan los puertos DAC del Arduino.

La sección de salida consiste en un circuito de protección que usa un diodo Zener con un voltaje nominal de 5.1 V y un filtro pasa-bajos de primer orden. En esta sección se elimina cualquier pico de voltaje superior a 5.1 V y se refinan las señales.

El circuito completo es alimentado por una fuente de poder de bajo ruido de  $\pm 12$  V. Tanto el voltaje negativo como el voltaje extra (respecto a los valores requeridos) se utilizaron para obtener el *offset* y ganancia adecuados para los amplificadores. El consumo total de corriente del circuito es menor a 100 mA.

La calibración del sistema (ajuste de los trimpots de ganancia y offset) se lleva a cabo únicamente la primera vez que el sistema es usado.

### 3.4 PRUEBAS DE CALIDAD Y RESULTADOS

Para probar el sistema de automatización, se sintetizó grafeno a través del método CVD usando dos procesos distintos: uno con un flujo constante de metano y uno con pulsos de metano. En ambos casos se hicieron pruebas donde se usó el control manual, un dispositivo DAQ de National Instruments y el sistema basado en Arduino descrito en este capítulo como sistemas de control de los gases usados; los resultados fueron comparados usando espectroscopía Raman. A continuación, se describen los procesos de síntesis utilizados (fig. 3-6).

Proceso de flujo continuo:

- Calentamiento del horno de 20 °C (temperatura ambiente) a 1020 °C durante 55 minutos con un flujo de 100 sccm de H<sub>2</sub>.
- Recocido de la muestra durante 15 minutos a 1020 °C usando un flujo de 100 sccm de H<sub>2</sub>.
- Exposición al precursor de carbono durante 20 minutos usando un flujo combinado de 100/25 sccm de H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a 1020 °C.

- Enfriamiento rápido de la muestra y reposo durante 30 minutos en una atmósfera de 100 sccm de H<sub>2</sub>.

Proceso de flujo pulsado:

- Calentamiento del horno de 20 °C (temperatura ambiente) a 1020 °C durante 55 minutos con un flujo de 100 sccm de H<sub>2</sub>.
- Recocido de la muestra durante 15 minutos a 1020 °C usando un flujo de 100 sccm de H<sub>2</sub>.
- Exposición al precursor de carbono 35 sccm de CH<sub>4</sub> durante 20 segundos seguido de un tiempo de reposo de 40 segundos, dando así un período de 60 segundos. Esto se llevó a cabo 60 veces, dando un tiempo de exposición al metano de 20 minutos y un tiempo total de 60 minutos. Durante esta sección del proceso se usó de manera continua un flujo de 100 sccm de H<sub>2</sub> y se mantuvo la temperatura a 1020 °C.
- Enfriamiento rápido de la muestra y reposo durante 30 minutos en una atmósfera de 50 sccm de H<sub>2</sub>.

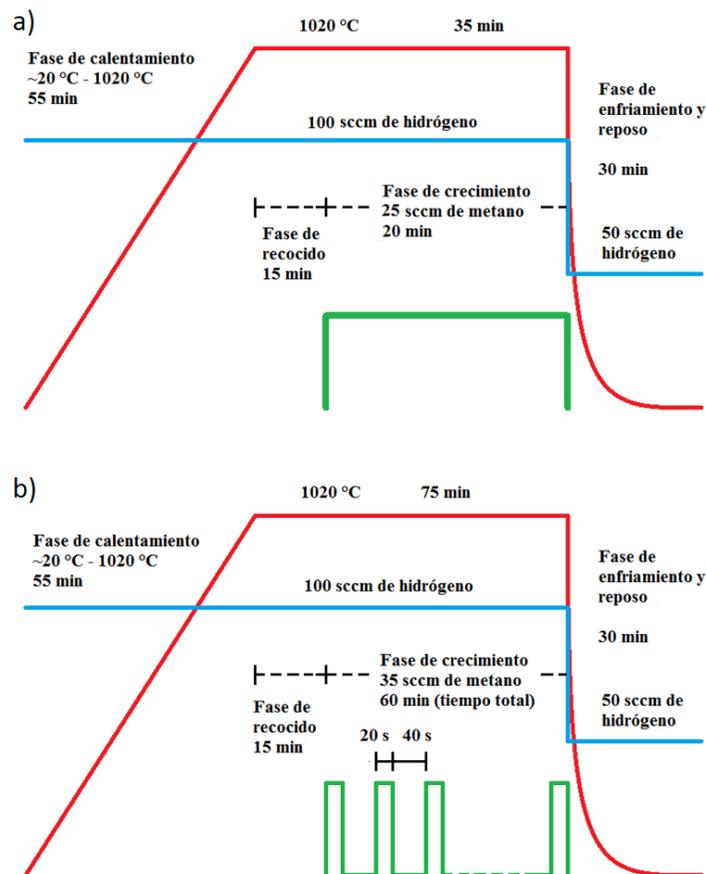


Figura 3-6. Perfiles de temperatura (rojo) y gases (azul y verde) usados para las pruebas de calidad del sistema de control. La imagen a corresponde al procesos continuo y la b al proceso pulsado.

En el caso de los procesos continuos la presión del flujo combinado de hidrógeno y metano tuvo una variación de entre 523 y 529 mTorr, mientras que en los pulsados se obtuvieron presiones de entre 598 y 605 mTorr durante el tiempo que se introdujo el metano. En todos los casos la presión bajo 100 sccm de hidrógeno se mantuvo entre 414 y 421 mTorr a 1020 °C, y la presión inicial se mantuvo ente 2.8 y 3.5 mTorr. Estos valores corresponden a las variaciones registradas entre procesos; en cada caso individual no se registraron variaciones mayores a 2 mTorr.

Para el proceso se utilizó un horno para CVD marca MTI modelo OTF-1200x-80-SL y un tubo de cuarzo de 139 cm de largo por 8 cm de diámetro. Este horno posee la característica de estar montado sobre un riel de 150 cm, lo que le permite ser desplazado. En particular, esta característica es de gran utilidad ya que es posible alejar el horno de la sección del tubo donde se realizó la síntesis; de esta manera, se produce un rápido enfriamiento de las muestras, las cuales alcanzan la temperatura ambiente aproximadamente 5 min después de ser retirado el horno. Como se mencionó anteriormente, la rapidez con la que se enfrían las muestras es un parámetro importante en la formación de multicapas.

Se usó un sustrato de cobre de 99.8% de pureza y 0.025 mm de espesor, marca Alfa Aesar. Previo al proceso las muestras fueron limpiadas usando acetona, etanol, alcohol isopropílico y agua destilada, y secadas con nitrógeno.

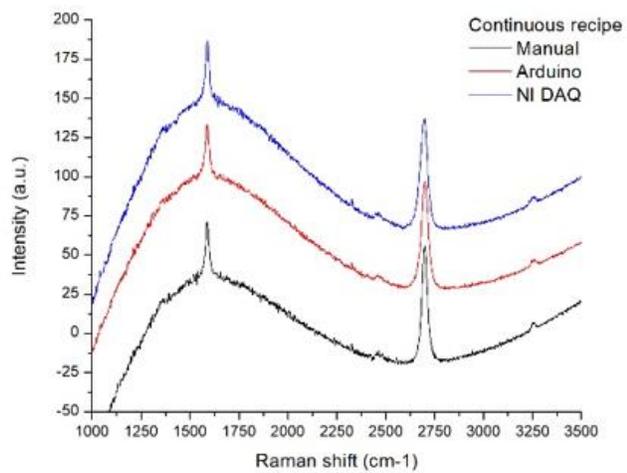
La figura 3-7 muestra los espectros Raman promedio de las muestras obtenidas usando cada uno de los métodos.

En todos los casos se observa una aparente presencia de grafeno monocapa de buena calidad. En el caso del proceso pulsado se observa un pico D, el cual no aparece en los procesos continuos. En la tabla 2 se presentan los valores promedio de las proporciones 2D/G y D/G de los diferentes procesos de prueba llevados a cabo.

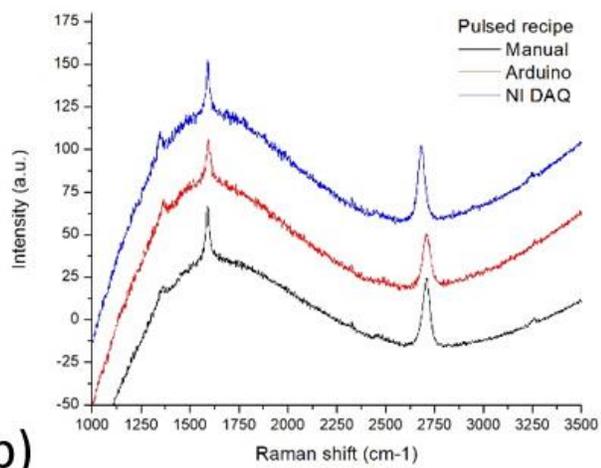
Los resultados obtenidos permiten establecer que el método de control propuesto es viable.

Tabla 2. Proporciones promedio entre los picos 2D/G y D/G obtenidos.

| Método  | Proceso  | 2D/G | D/G |
|---------|----------|------|-----|
| Manual  | Continuo | 2.2  | 0   |
| Arduino | Continuo | 2.1  | 0   |
| NI DAQ  | Continuo | 1.9  | 0   |
| Manual  | Pulsado  | 1.3  | 0.3 |
| Arduino | Pulsado  | 1.4  | 0.4 |
| NI DAQ  | Pulsado  | 1.6  | 0.4 |



a)



b)

Figura 3-7. Comparación entre los espectros Raman promedio de las muestras de grafeno sintetizadas utilizando los tres sistemas de control.



## 4. FABRICACIÓN DE MICROESTRUCTURAS DE GRAFENO

Debido a los problemas relacionados con la transferencia desde cobre a otro sustrato, así como con los procesos utilizados para obtener recubrimientos de grafeno con formas específicas, la posibilidad de sintetizarlo directamente sobre un sustrato deseado, y la posibilidad de delimitar el crecimiento a una forma pre-definida, son escenarios deseables para la fabricación de estructuras con componentes de grafeno. A continuación, se propone un método de fabricación de patrones de grafeno sobre dióxido de silicio, el cual, es compatible con los procesos de fabricación de estructuras de interés para la electrónica como los transistores con componentes de grafeno, (o GFETs).

### 4.1 MÉTODO DE FABRICACIÓN

El método propuesto consiste en crear máscaras de un material resistente a las temperaturas del proceso CVD, en las cuáles se graba la forma del depósito de grafeno deseado. Tras colocar las máscaras sobre un sustrato deseado se deposita cobre sobre ellas mediante pulverización catódica (*sputtering*). De esta manera, se obtiene sobre el sustrato un patrón de cobre de acuerdo con las formas que fueron grabadas en la máscara.

La muestra de cobre/sustrato se somete a un proceso de CVD con el fin de obtener un crecimiento de grafeno sobre los patrones de cobre. Al terminar la síntesis se realiza un proceso de *etching* (remoción del metal), resultando en una muestra de grafeno/sustrato donde el grafeno mantiene la forma del depósito de cobre.

Posteriormente la muestra puede ser sometida a algún proceso de limpieza para eliminar los posibles residuos de la sustancia usada para la remoción del cobre.

Para crear la máscara se utilizó cobre comercial para repujado. El grabado de las formas deseadas fue hecho utilizando una fresadora CNC marca LPKF modelo ProtoMat C60; esta máquina es utilizada para la impresión de circuitos sobre placas de cobre. La fresadora utilizada permite imprimir líneas con un ancho mínimo de 300  $\mu\text{m}$ . Para realizar la impresión, los patrones fueron hechos en un programa de diseño asistido por computadora (CAD).

Para las pruebas se utilizó un trozo de cobre de 1  $\text{cm}^2$  en el que se grabaron cinco figuras diferentes, las cuales pueden ser apreciadas en la figura 4-1.

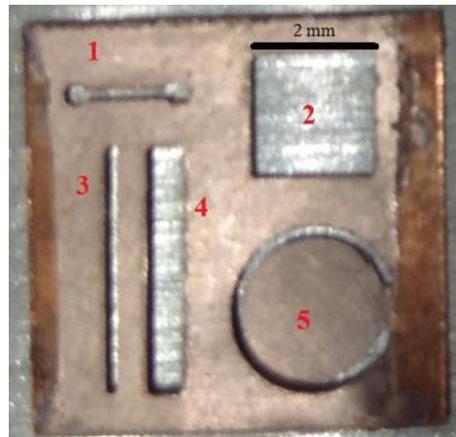


Figura 4-1. Máscara de cobre. El ancho de los grabados en las figuras 3 y 5 es de 300  $\mu\text{m}$ .

Una vez realizada la impresión, la máscara fue sometida a sonicación en acetona y posteriormente en alcohol isopropílico (10 minutos en cada caso).

La máscara fue colocada sobre un sustrato de 300 nm de  $\text{SiO}_2$  sobre silicio tipo N no dopado (grosor total de 0.5 mm). Previamente a la colocación de la máscara, el sustrato fue sometido a un proceso de limpieza mediante sonicación similar al del cobre. Para adherir la máscara al sustrato se utilizó cinta adhesiva comercial.

La capa de cobre depositada fue de 300 nm; en la figura 4-2 se muestra el resultado del depósito.

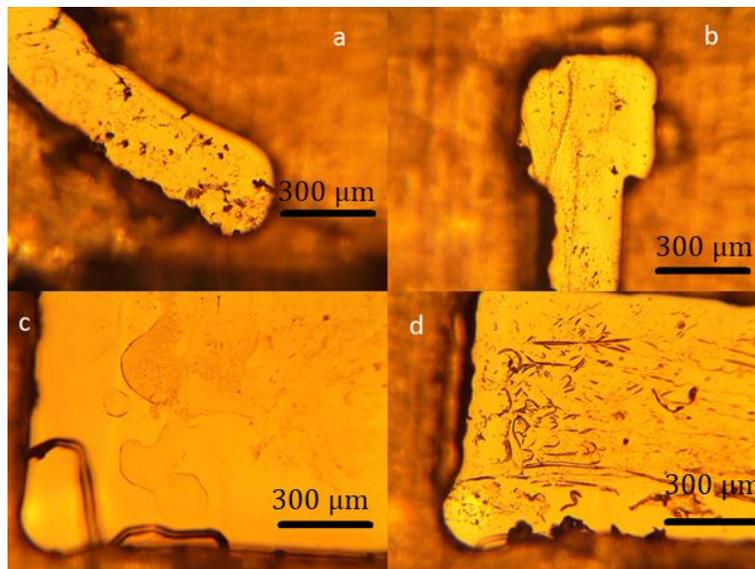


Figura 4-2. Resultado del depósito de cobre mediante pulverización catódica. La imagen (a) corresponde a un extremo de la figura 5, (b) corresponde a un extremo de la figura 1, (c) corresponde a la figura 2 y (d) a la figura 4 (ver figura 4-1).

Como puede apreciarse en la figura 4-2, el recubrimiento de cobre mediante pulverización catódica no genera una superficie homogénea, lo que puede generar problemas con la calidad del grafeno sintetizado. Para minimizar estos efectos es necesario realizar un recocido adecuado.

Al retirar la máscara de cobre se observó que los patrones de cobre depositado no mostraban un límite bien definido. Si bien, las zonas delimitadas por la mascarilla sí mostraban un borde, alrededor de estas zonas se apreciaba un halo formado por un depósito de cobre menor. Esto se debe a que la máscara se sujetó al sustrato por las orillas, lo que provocó que esta elevará un poco en el centro y formando así una pequeña bolsa de aire. Las partículas de cobre, durante la pulverización catódica, lograron depositarse debajo de la máscara en las regiones aledañas a los bordes de las figuras debido a dicha bolsa.

Tras el depósito de cobre, la muestra fue sometida al proceso de CVD mencionado a continuación (fig. 4-3):

- Una rampa de calentamiento, de 55 minutos, del horno de CVD: de 20 °C (temperatura ambiente) a 1,000 °C.
- Recocido de la muestra de cobre durante 10 minutos usando un flujo de 200 sccm de H<sub>2</sub>.
- Exposición al precursor de carbono durante 20 minutos usando un flujo combinado de 200/35 sccm de H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a 1000 °C.
- Enfriamiento rápido de la muestra y reposo durante 30 minutos en una atmósfera de 50 sccm de H<sub>2</sub>.

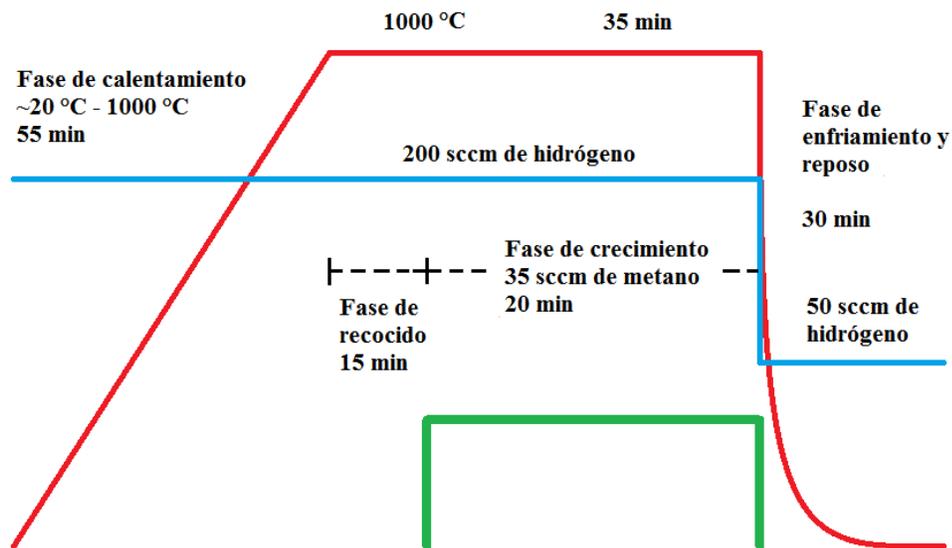


Figura 4-3. Perfil de temperatura (rojo) y perfiles de flujo (azul y verde) utilizados.

## 4.2 RESULTADOS DE LA PRIMERA PRUEBA

Una vez realizada la síntesis mediante CVD, se caracterizó la muestra mediante Raman y SEM. La figura 4-3 muestra imágenes SEM de la muestra tras el proceso de síntesis.

La caracterización mediante SEM reveló que ninguno de los patrones de cobre mantuvo un depósito de cobre homogéneo, o cercano a homogéneo, luego del proceso de CVD. Un acercamiento a los patrones reveló una alta cantidad de huecos causados por la evaporación de cobre durante el proceso de CVD (véanse imágenes a y b en fig. 4-3). Debido a la alta evaporación presente dentro de los patrones de cobre, se esperaba que los halos de cobre alrededor de los patrones desaparecieran, sin embargo, esto no fue así. Las imágenes c y d de la figura 4-3 muestran los remanentes de estos halos formados alrededor de los depósitos de cobre; c muestra la división, marcada por la hendidura oscura, entre el halo y el depósito con forma de C, mientras que d muestra el límite donde termina el halo de dicha figura. Nótese cómo el número de huecos aumenta al pasar de una región a otra, además de la reducción del tamaño de dominios de cobre al acercarse al límite del halo.

Un acercamiento mayor en todas las regiones donde se observó presencia de cobre reveló un comportamiento curioso: aparecen en estas regiones una gran cantidad de cúmulos, los cuales fueron identificados como cúmulos de cobre usando análisis EDS (fluorescencia de rayos X por energía dispersiva; ver figura 4-4). Al ajustar las condiciones de brillo y contraste en las imágenes SEM se observó que la mayoría de estos cúmulos parecían estar cubiertos de lo que podría ser descrito como una telaraña transparente, observable únicamente debido a los pliegues que se formaban en ella. Este comportamiento, apreciable en las imágenes c y d de la figura 4-5, es consistente con grafeno arrugado.

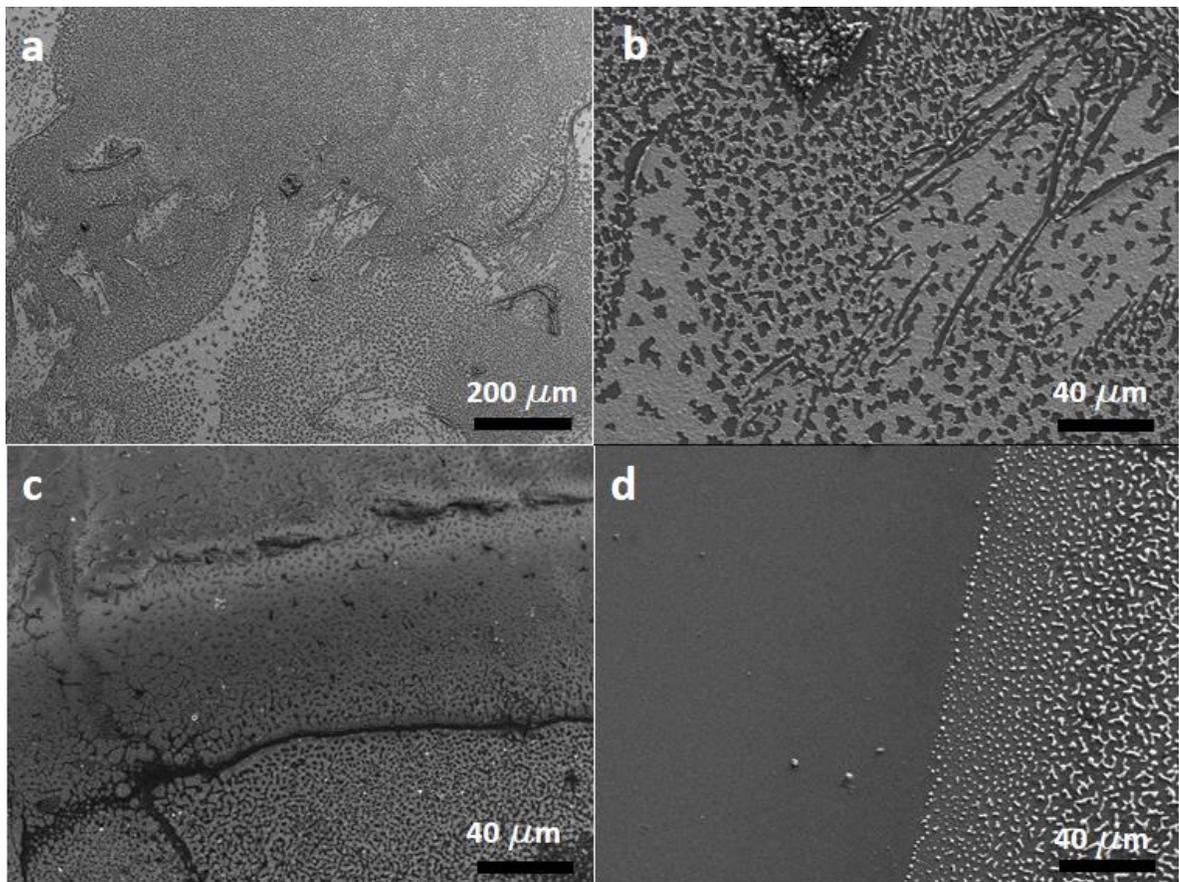


Figura 4-3. Imágenes SEM de distintas secciones del depósito de cobre tras CVD. Las imágenes (a) y (b) fueron tomadas dentro de las regiones delimitadas por la máscara, mientras (c) y (d) corresponden al límite entre el patrón con forma de C y el halo alrededor de él, y al límite entre el halo de dicha figura y el SiO<sub>2</sub>, respectivamente. (Escala: (a) 200 μm; (b), (c), (d) 40 μm).

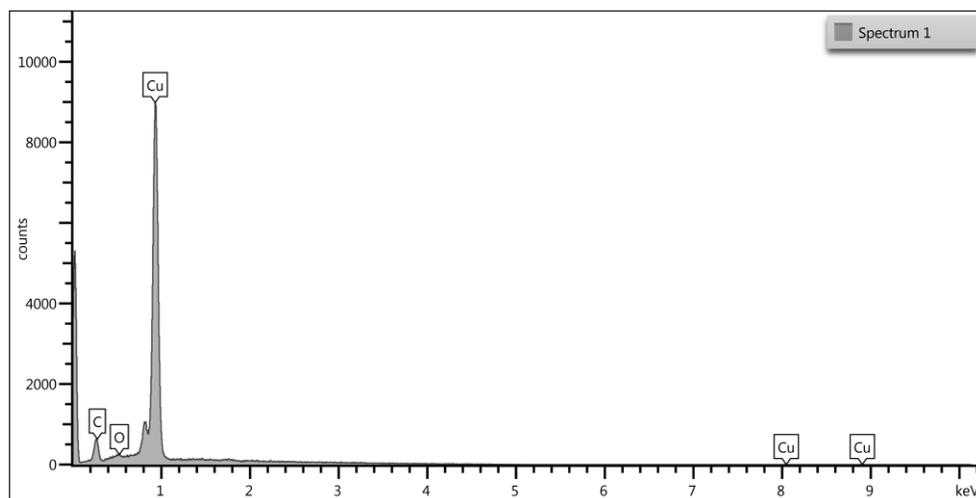


Figura 4-4. Análisis EDS obtenido sobre los cúmulos como los mostrados en la imagen d de la figura 4-5.

La forma en que el grafeno que recubre estos cúmulos se adhiere parcialmente al óxido de silicio sugiere que, al igual que en la imagen a de la figura 4-5, el grafeno recubría una zona de mayor área, pero al evaporarse el cobre este recubrimiento de grafeno se separó en los distintos dominios que lo formaban (imagen b de fig. 4-5), algunos de los cuales permanecieron adheridos a los cúmulos de cobre que no se evaporaron.

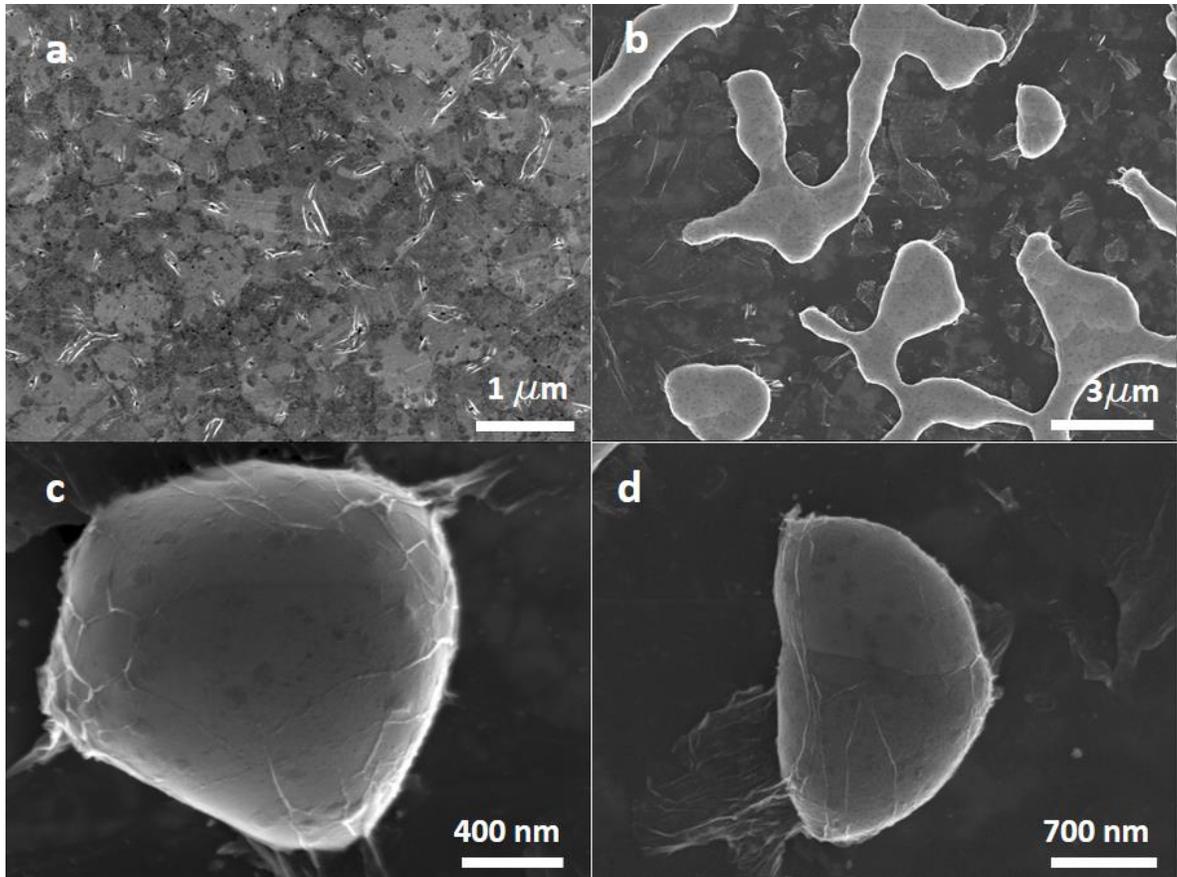


Figura 4-5. (a) Grafeno sobre depósito de cobre. Las líneas brillantes que se observan corresponden a las arrugas formadas en el grafeno. (b) Grafeno sobre SiO<sub>2</sub> y restos de cobre. Se aprecian algunas regiones parecidas a manchas entre los cúmulos de cobre; dichas regiones corresponden a depósitos de grafeno bicapa o multicapa. (c) y (d) muestran acercamiento a las pelotas de cobre; se observa el grafeno arrugado recubriéndolas. (Escala: (a) 1 μm; (b) 1 μm; (c) 100 nm; (d) 100 nm).

La figura 4-6 muestra dos tipos de regiones encontradas comúnmente en la muestra (imágenes a y b), en ambos casos se observa la alta evaporación del cobre. Las zonas azules entre los depósitos restantes de cobre corresponden a dióxido de silicio.

La imagen 4-6b muestra el tipo de espectro obtenido sobre los distintos dominios de cobre. En dicho espectro el pico 2D se vuelve apenas visible, mientras que los picos G y D muestran una intensidad considerable respecto a dicho pico; estos últimos picos, además, son de un ancho suficiente como para aparecer unidos. En dicho espectro el pico 2D se vuelve apenas visible, mientras que los picos G y D muestran una intensidad considerable respecto a dicho pico; estos últimos picos, además, son de un ancho suficiente como para aparecer unidos.

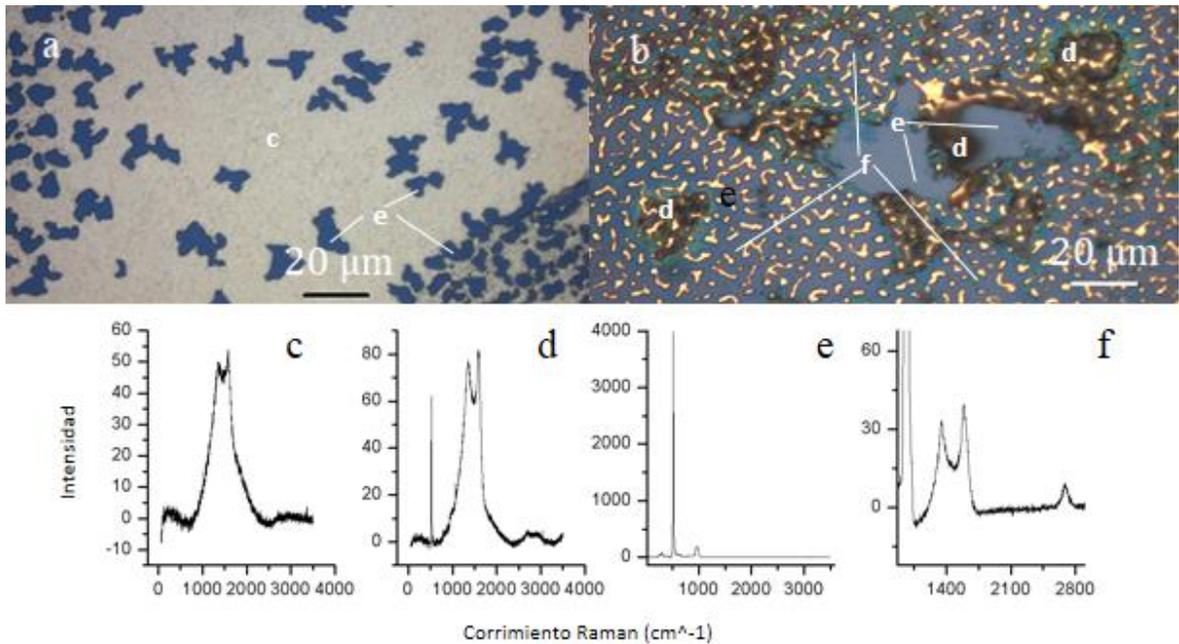


Figura 4-6. Imágenes de microscopio óptico de distintas regiones de la máscara tras CVD (a y b). Las gráficas (c), (d), (e) y (f) muestran los espectros Raman obtenidos en diferentes regiones. En las imágenes a y b se indican las regiones en las que se obtuvieron los cuatro espectros mostrados.

La gráfica d corresponde a las zonas más oscuras observadas en la muestra, este tipo de zonas pueden apreciarse en la imagen b. Al igual que en el espectro c, tanto D como G muestran una intensidad alta y aparecen unidos; obsérvese, como comparación, el pico de dióxido de silicio que aparece a la izquierda de G y D. En el mismo espectro puede observarse el pico 2D, el cual se ha deformado notoriamente hasta formar un pequeño montículo, además de presentar una intensidad mucho menor que el resto de los picos.

Si bien, el dióxido de silicio es apreciable en gran parte de las regiones donde se evaporó el cobre, en algunos de estos huecos se encontraron depósitos de carbono. Como ejemplo tómesese la parte central de la imagen b, la cual, parece estar delimitada por depósitos de cobre y por una franja azul verdosa. En esta zona central el análisis Raman arrojó el espectro mostrado en la gráfica e, en la que se aprecian los característicos picos del silicio en  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$  [69]. Por el contrario, en las regiones azules que rodean tal zona central,

se obtuvo un espectro como el de la gráfica f. Nótese cómo de nuevo aparecen los picos G y D con características similares a las del resto de los espectros. Este espectro tiene la diferencia de mostrar un pico 2D mucho más notorio y mejor definido que el resto.

Los espectros arrojados son consistentes con las observaciones realizadas en SEM: las regiones con cobre presentaron presencia de estructuras de carbono; las características de los picos G y D, y la presencia prácticamente nula del pico 2D, son congruentes con los resultados esperados para FLG contaminado y/o arrugado. Del mismo modo, en las regiones oscuras sobre el dióxido de silicio, tanto la coloración de la zona como la forma peculiar de los picos G, D y 2D, son características que indican la presencia de grafeno multicapa de baja calidad. Finalmente, en las regiones donde se obtuvieron espectros como la gráfica f, la poca deformación del pico 2D, la proporción entre dicho pico y el resto, y la forma de 2D y G indican la presencia de grafeno arrugado de pocas capas.

Tras realizar la caracterización, la muestra se sometió a un proceso de *etching* utilizando una solución de 0.15 g/ml de  $\text{FeCl}_3$  (98% de pureza) en agua destilada. Debido al poco grosor del depósito de cobre, la muestra se mantuvo sólo 30 segundos en contacto con la solución.

En la figura 4-7 se muestran imágenes SEM de la muestra tras el proceso de *etching*. En la imagen de la izquierda se aprecian significativamente los dominios de grafeno obtenidos por CVD. La imagen de la derecha es un acercamiento a uno de estos dominios; obsérvense los dobleces y arrugas que presenta. Esta apariencia fue común en los dominios observados.

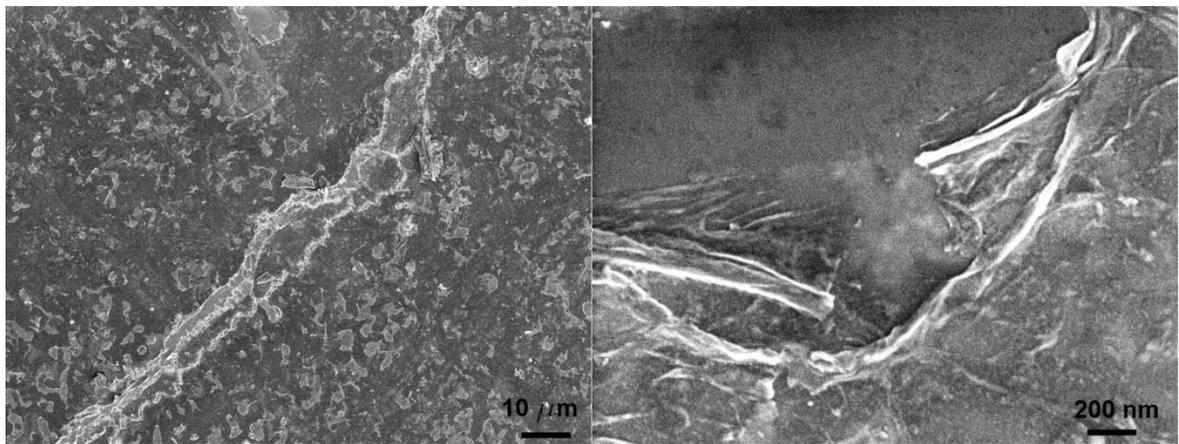


Figura 4-7. Imágenes SEM de la muestra tras remover el cobre. En la imagen de la izquierda se aprecian los distintos dominios de grafeno. La imagen de la derecha muestra un acercamiento a una región similar a la de la imagen de la izquierda; se aprecian notoriamente los dobleces (arrugas) del dominio de grafeno.

A simple vista fue posible observar que las figuras mantuvieron su forma después de la remoción del cobre, es decir, se cumplió el objetivo de generar crecimientos con una forma determinada. Sin embargo, la caracterización reveló una baja calidad del grafeno en las muestras, por lo que se decidió mejorar el proceso de síntesis sobre depósitos de cobre antes de continuar con el método de fabricación.



## 5. ESTUDIO DEL CRECIMIENTO DE GRAFENO SOBRE DEPÓSITOS DE COBRE

Los resultados del capítulo anterior muestran un claro crecimiento de grafeno sobre el depósito de cobre, sin embargo, en todos los casos la calidad de los crecimientos obtenidos fue mucho menor a la deseable, lo que afecta severamente las propiedades de las muestras y reduce la viabilidad de su uso. La baja calidad de los dominios de grafeno se debe en parte a las deformaciones provocadas por la evaporación del cobre durante el proceso de síntesis, por lo que, con el fin de obtener las mejores muestras de grafeno posibles, se decidió realizar un estudio sistemático de la síntesis de grafeno sobre diferentes depósitos de cobre.

### 5.1 MÉTODO EXPERIMENTAL

Debido a la gran cantidad de variables que es posible modificar, se optó por utilizar el proceso estándar del laboratorio para sintetizar grafeno (descrito en la sección 4.1), es decir, manteniendo los mismos flujos para los gases y los mismos tiempos de síntesis, recocido y calentamiento del horno. Se decidió entonces variar el grosor de los depósitos de cobre y la temperatura a la que se realizan los procesos de recocido y síntesis.

Se escogieron cuatro grosores de depósito cobre: 300 nm, 400 nm, 500 nm y 600 nm. Los grosores se escogieron de acuerdo a dos criterios:

- En un artículo de Genhua Pan et al. [70] se menciona un mecanismo de adhesión de grafeno sintetizado sobre un sustrato formado por un depósito de níquel sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . En el artículo se menciona que en los casos donde el grosor del depósito de níquel no fue superior a 100 nm el grafeno se depositó sobre el sustrato de silicio sin necesidad de realizar propiamente una pesca, es decir, el grafeno se adhirió al sustrato durante la remoción del níquel. Con el fin de evitar el proceso de pesca, se decidió utilizar depósitos del suficiente grosor para resistir el proceso de síntesis, pero lo suficientemente delgados para permitir la adhesión del grafeno al silicio.
- Tanto en [71] como [72] se ha mencionado la posibilidad de que exista un segundo crecimiento de grafeno debajo del depósito de cobre y sobre el sustrato de silicio. Este mecanismo es conocido en níquel debido a la alta solubilidad del carbono en dicho metal, sin embargo, la baja solubilidad del carbono en cobre no permite, en principio, este tipo de crecimiento. Aceptando la posibilidad de este segundo

crecimiento, se hizo la suposición de que depósitos delgados de cobre permitirían la difusión del carbono entre los dominios de cobre (es decir, a través de los espacios entre los bordes de grano). El crecimiento de grafeno entre el metal y el sustrato sería deseable ya que permitiría eliminar tanto el metal como el grafeno de la parte superior minimizando el daño al grafeno de la interfaz cobre-silicio.

En el caso de la temperatura, se utilizaron cinco temperaturas de síntesis: 900 °C, 925 °C, 950 °C, 975 °C y 1000 °C. Estos valores se escogieron de acuerdo con el rango de temperatura más común para la síntesis mediante CVD a bajas presiones [73]. Se tomaron también en cuenta los experimentos previos en el laboratorio: durante las pruebas originales para obtener un proceso adecuado de síntesis, se detectó crecimiento de grafeno sólo en temperaturas superiores a 900 °C. Dado que 1000 °C es una temperatura cercana a la temperatura de evaporación del cobre se decidió no utilizar temperaturas por encima de este valor a fin de evitar que los depósitos de cobre se evaporaran completamente durante el proceso.

En cada síntesis se utilizó una de las temperaturas mencionadas y se colocaron dentro del tubo cuatro muestras de Cu/SiO<sub>2</sub>/Si, cada muestra con uno de los grosores de cobre mencionados anteriormente. Se utilizó el mismo sustrato de SiO<sub>2</sub>/Si mencionado en la sección 4.1, y para su limpieza previa al depósito se llevó a cabo el mismo procedimiento descrito en dicha sección.

La remoción del cobre se llevó a cabo utilizando una solución acuosa de FeCl<sub>3</sub> (98% de pureza) con una concentración de 0.2 g/ml. El poco grosor de la capa de metal permitió una rápida remoción de la misma, por lo que las muestras fueron puestas en contacto con la solución durante no más de 30 segundos.

Debido a la cantidad de SiO<sub>2</sub> en el sustrato, el grafeno puede ser observado directamente una vez retirado el cobre [74], por lo que se utilizó espectroscopía Raman y microscopía óptica para el estudio de los resultados obtenidos.

## 5.2 RESULTADOS

En una primera inspección las muestras de 900 °C mostraron una apariencia homogénea, pero al observarlas bajo el microscopio mostraron dos características: en primer lugar, se encontraron zonas donde el óxido de silicio quedó expuesto, mostrando entonces que incluso en esta temperatura de síntesis hubo evaporación del depósito de cobre. La cantidad de zonas donde el cobre se evaporó disminuyó con el grosor del depósito de cobre.

Por otro lado, se observaron zonas con una coloración ligeramente diferente al resto. Al observar estas zonas con una mayor amplificación se encontró que contenían pequeñas

regiones oscuras que, en su mayoría, se encontraban separadas sí. Estas zonas oscuras sólo cubrirían ciertas regiones de la muestra (véase figura 5-1).

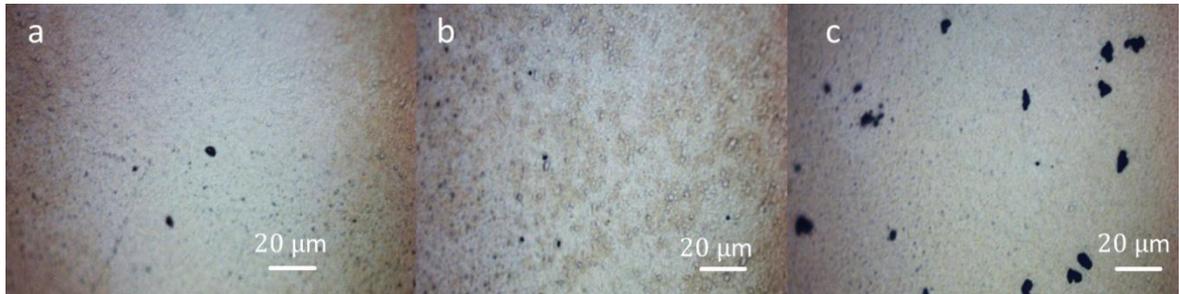


Figura 5-1. Aspecto de las muestras de cobre tras CVD a 900 °C. Se observa un ligero cambio de coloración, donde el centro es ligeramente más claro que sus alrededores (a). La imagen (b) muestra con más detalle las pequeñas zonas de coloración más oscura, mientras que en la imagen (c) pueden observarse distintas zonas donde el cobre se evaporó, dejando expuesto el sustrato de dióxido de silicio.

La figura 5-2 muestra tres espectros Raman obtenidos durante el análisis de estas muestras.

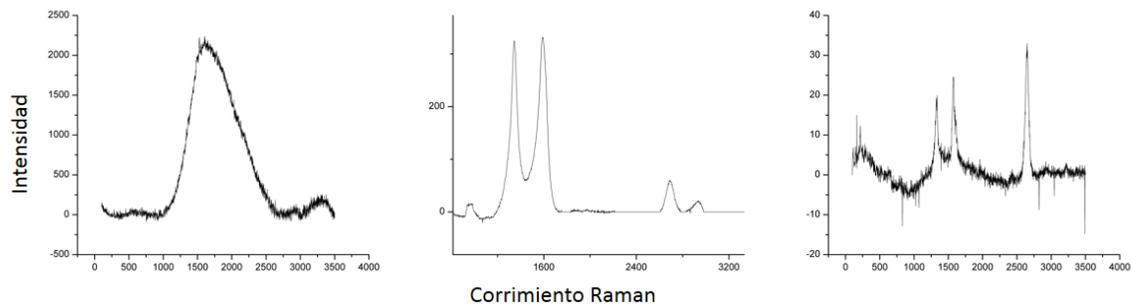


Figura 5-2. Tres tipos de espectros obtenidos al analizar las muestras sometidas a síntesis a 900 °C. El espectro de la izquierda es consistente con los espectros de cobre y se obtuvo en las zonas claras de las muestras, mientras que el resto se obtuvieron en las regiones con islas de un color más oscuro que el fondo. Estos últimos espectros sugieren la presencia de grafeno de pocas capas (centro) y monocapa (derecha).

El primer espectro se obtuvo en las zonas claras de las muestras y es consistente con los espectros obtenidos para muestras de cobre. El resto de espectros se obtuvo al realizar el análisis sobre las pequeñas regiones de coloración oscura. En el caso del segundo espectro es notoria la gran diferencia entre las proporciones del pico G y D con el pico 2D; este último

apreciablemente se ha descompuesto en al menos dos picos. El espectro es, por tanto, indicador de presencia de FLG arrugado.

El último espectro muestra claramente un comportamiento similar al del esperado para el grafeno, aunque con un pico D de tamaño considerable. Este fue un comportamiento encontrado constantemente en los espectros de las regiones oscuras, lo que indica que la mayoría de estas islas están formadas por crecimientos de grafeno monocapa; la intensidad del pico D puede adjudicarse al hecho de que hay una gran presencia de islas separadas, lo que provoca el crecimiento de este pico debido a la alta presencia de bordes de dominios de grafeno. La proporción promedio entre los picos 2D y G de todos los espectros de SLG obtenidos fue de 1.38; se presentaron variaciones de este valor entre 1.2 y 1.5, sin embargo, estas variaciones se obtuvieron en todas las muestras, por lo que no se puede concluir que el aumento (o disminución) de esta proporción esté relacionada directamente con el grosor del depósito de cobre. El promedio del ancho a media altura del pico 2D fue de  $47.83 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que la del pico G fue de  $26.11 \text{ cm}^{-1}$ .

En las regiones donde se observó la presencia de dióxido de silicio la mayoría de los espectros no arrojó presencia de carbono, es decir, sólo se obtuvo el espectro característico de las muestras de silicio. En los casos donde sí se encontró presencia de carbono el espectro fue similar al segundo mostrado en la figura 5-2.

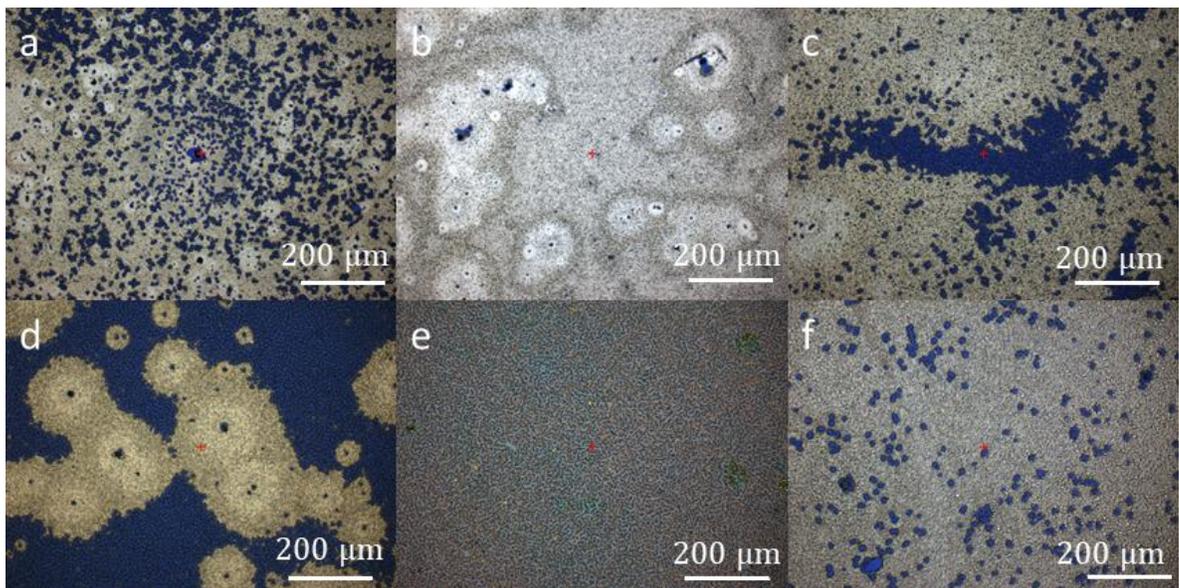


Figura 5-3. Imágenes de muestras obtenidas a diferentes temperaturas: (a) 300 nm de Cu a 925 °C. (b) 500 nm de Cu a 925 °C. (c) 400 nm de Cu a 950 °C. (d) 500 nm de Cu a 975 °C. (e) 300 nm de Cu a 1,000 °C. (f) 600 nm de Cu a 1,000 °C.

El comportamiento descrito para las muestras sometidas a 900 °C se mantuvo para las demás temperaturas, aunque con algunas variaciones.

La evaporación del Cu incrementó a la par que la temperatura. En cada temperatura las muestras con menor depósito de cobre presentaron mayor evaporación que las muestras con una mayor capa de cobre, lo que puede apreciarse en la figura 5-3.

Las muestras con una capa de 300 nm de cobre no resistieron adecuadamente los procesos, esto puede comprobarse al observar las imágenes a y e de la figura anterior. Aunque la evaporación ya se hacía patente de manera considerable a los 925 °C, la mayor parte de la muestra se encontraba cubierta de cobre. Compárese esto con la imagen e, donde es notorio que sólo permanecen algunos cuantos dominios de cobre de menor tamaño. A simple vista, la muestra de 300 nm a 1,000 °C presentaba una coloración entre azul y cobre dependiendo del ángulo con que recibía la luz.

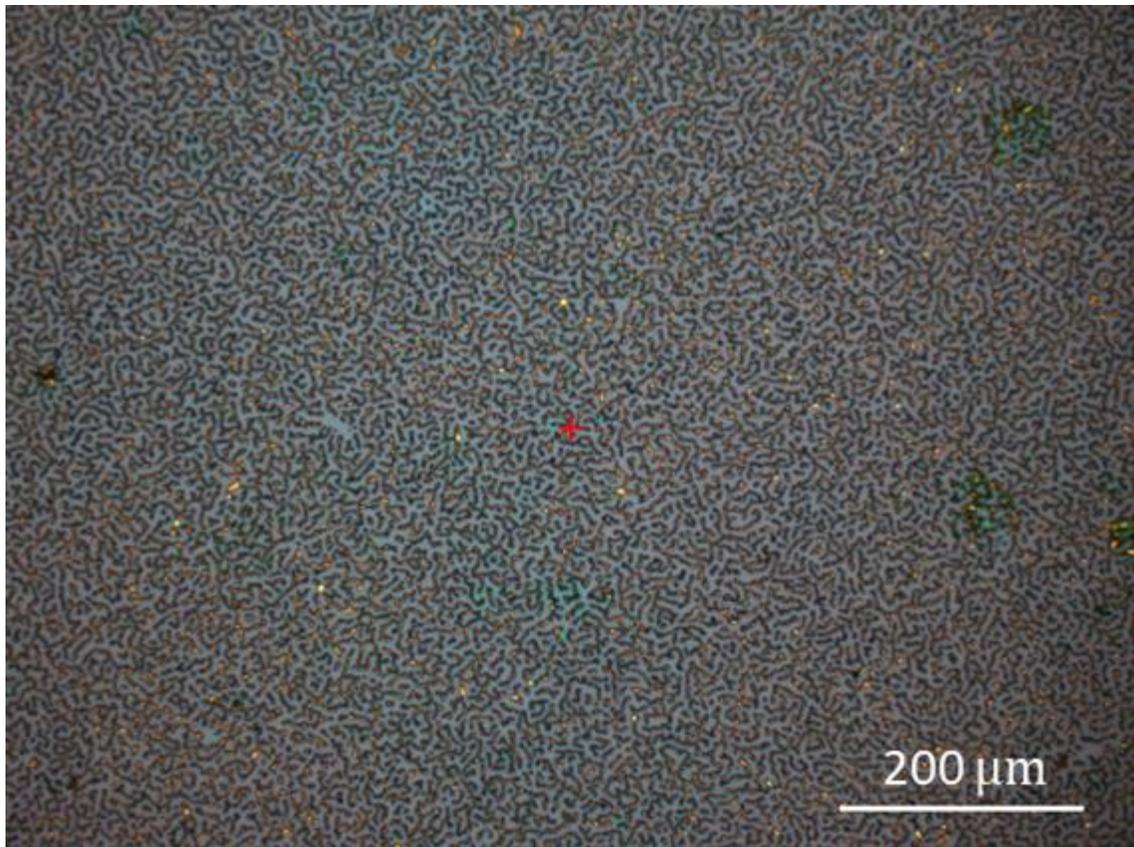


Figura 5-4. Detalle de la imagen (e) de la figura 5-3: 300 nm de Cu tras síntesis a 1,000 °C. El sustrato de silicio es notorio.

Si bien, la evaporación se hizo patente en todas las muestras, aquellas con depósitos mayores a 300 nm resistieron considerablemente los procesos de síntesis; principalmente las muestras de 500 nm y 600 nm. Al inspeccionarlas con un microscopio se observó que a pesar del recocido, y debido a la evaporación, las capas de cobre no eran homogéneas. En la imagen f de la figura 5-3 pueden observarse los pequeños dominios de cobre, de diferente grosor, que resultaron de la evaporación del metal durante los procesos.

Otro aspecto a notar es la presencia de grafeno y depósitos de carbono en las muestras. La inspección con microscopio óptico no reveló depósitos multicapa considerables, pero sí se observó un cambio respecto a las regiones claras descritas anteriormente. En las imágenes a y b de la figura 5-3 se observan estas regiones de una coloración más clara que sus alrededores. La presencia (y tamaño) de estas regiones disminuyó con el aumento de la temperatura; en las muestras de 1,000 °C no se encontraron regiones de este tipo.

El análisis Raman de las regiones claras y oscuras para las distintas muestras fue consistente con lo encontrado en las muestras de 900 °C. La presencia de carbono en las regiones claras fue mayor con el aumento de la temperatura, aunque aún fue común no encontrar carbono en dichas regiones para las muestras de 925 °C y 950 °C.

En el resto del depósito de cobre se encontraron de nuevo los espectros descritos anteriormente (ver fig. 5-3) y se observó un comportamiento notable: en las muestras de 925 °C y 950 °C la cantidad de espectros de grafeno aceptables (es decir, proporción 2D/G igual o mayor a 1.2, proporción G/D mayor a 1, y pico 2D con anchura a media altura igual o menor a  $50 \text{ cm}^{-1}$ ) aumentó respecto a las muestras de 900 °C, alcanzando un máximo de espectros aceptables en 950 °C. En 975 °C y 1,000 °C la cantidad de espectros aceptables disminuyó alcanzando de nuevo un mínimo en 1,000 °C, aunque, la presencia de espectros de grafeno fue mayor respecto a las muestras de 900 °C. Esto puede ser resultado tanto de la evaporación del cobre como de la temperatura de síntesis.

Comúnmente, los procesos CVD reportados donde se utilizan temperaturas de 900 °C o menores se llevan a cabo utilizando presiones superiores a las alcanzadas en los procesos llevados a cabo durante este trabajo. Como se ha mencionado ya, en los procesos llevados a cabo con anterioridad en el laboratorio no se detectó un crecimiento importante de grafeno para temperaturas cercanas a 900 °C. La relativa baja presencia de carbono de buena calidad en las muestras de 900 °C y 925 °C puede adjudicarse a que la temperatura no es suficiente para producir un buen recubrimiento de grafeno dadas las características del proceso con el que se trabaja. Por el contrario, en el caso de las muestras de 975 °C y 1,000 °C, la baja cantidad de espectros de buena calidad puede deberse a la importante evaporación del cobre debido a altas temperaturas. Al evaporarse, el cobre puede dañar las estructuras de carbono formadas, reduciendo así la calidad de las mismas.

En el proceso a 950 °C los mejores resultados se obtuvieron en las muestras de 500 nm y 600 nm, esto debido a la evaporación de cobre en las muestras con una capa más delgada.

La proporción promedio entre los picos 2D y G de la muestra de 500 nm a 950 °C fue de 1.32 con variaciones entre 1.3 y 1.35, mientras que en el caso de la muestra de 600 nm fue de 1.58 con variaciones entre 1.51 y 1.66. En comparación con otras muestras la variación fue menor y la proporción entre picos fue mayor (esto último principalmente en la muestra de 600 nm).

Tras remover el cobre las muestras fueron analizadas de nuevo utilizando un microscopio óptico y espectroscopía Raman.

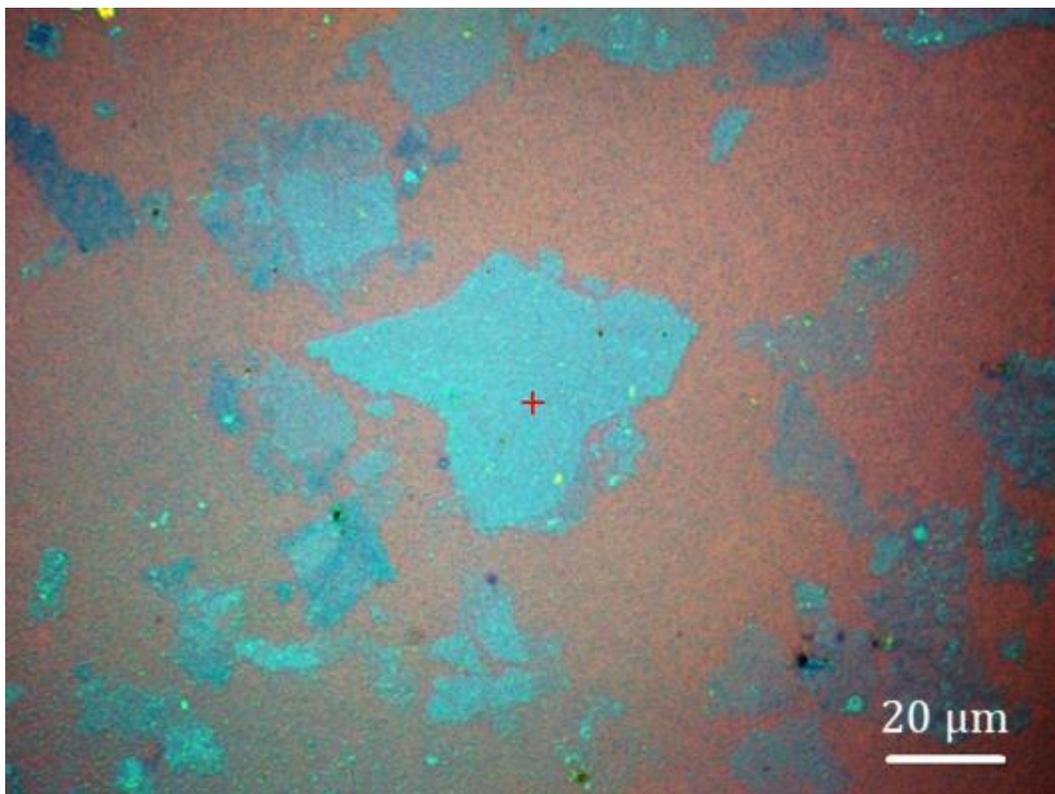


Figura 5-5. Imagen de muestra de 300 nm de Cu sobre silicio sometida a 900 °C. Las zonas azules corresponden a depósitos de grafeno de pocas capas (FLG).

En las muestras sometidas a 900 °C se encontraron hojuelas de grafeno aisladas de distintos tamaños; la mayor parte del área de las muestras de esta temperatura se encontraba libre de crecimientos de carbono, aunque se observaron algunas zonas con manchas de cloruro férrico seco. La figura 5-5 muestra un acercamiento a una de las pocas regiones donde se encontró

la presencia de crecimientos de grafeno. Es de notar el cambio de coloración entre las distintas hojuelas; este cambio se debe a la cantidad de capas y/o dobleces presentes en la hojuela. Los pequeños puntos de color amarillento corresponden a lugares donde hay cloruro férrico seco que quedó atrapado entre el sustrato y el grafeno. Al analizar las muestras del resto de temperaturas se notó un aumento en el área cubierta por las hojuelas de grafeno.

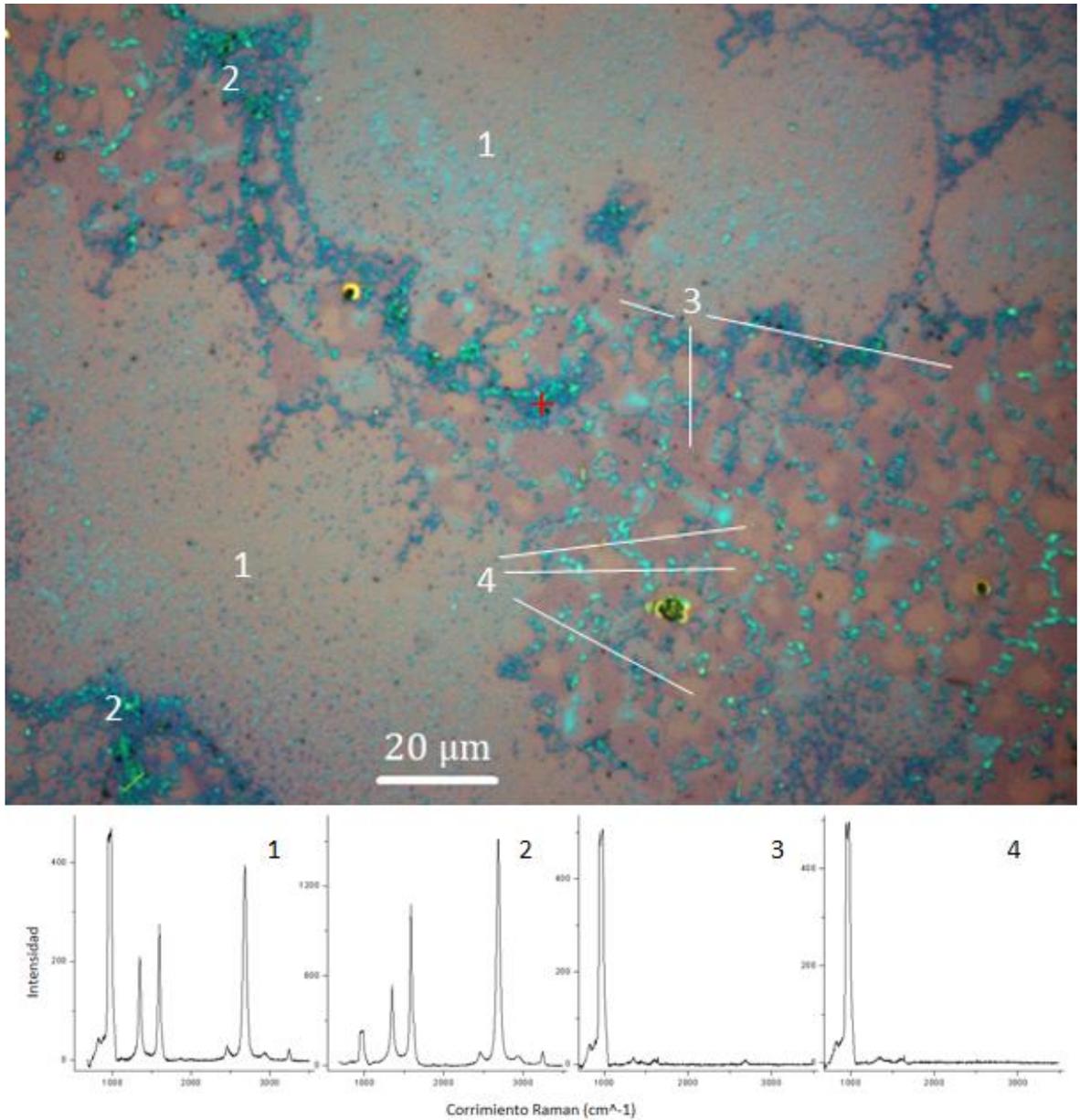


Figura 5-6. Imagen de una muestra sometida a 975 °C. Se distinguen cuatro regiones de coloración distinta. Los números en cada espectro Raman indican en qué tipo de región se encontró comúnmente cada espectro.

La zona mostrada en la figura 5-6 corresponde a un tipo de crecimiento que se encontró comúnmente en las muestras sometidas a temperaturas mayores a 900 °C. Se pueden observar cuatro zonas con coloraciones diferentes, lo que indica la presencia de distintos componentes presentes en la muestra, o bien, de depósitos de carbono de diferente grosor. Notoriamente las regiones 1 y 2 aparecen con una coloración similar a las hojuelas mostradas en la figura 5-5, mientras que 3 y 4 parecen tener una coloración similar a la del sustrato.

Zonas como la mostrada en la figura 5-6 se encontraron con mayor frecuencia, y con mayor superficie cubierta, conforme se observaron muestras sometidas a mayor temperatura. Las regiones 1, 3 y 4 tuvieron una mayor presencia en las muestras sometidas a 950 °C o a temperaturas menores, mientras que en el resto hubo un aumento considerable de las regiones tipo 2. En la figura 5-7 se muestran imágenes de dos muestras diferentes (500 y 600 nm) sometidas a 1,000 °C, en ellas puede verse cómo la mayor parte del área se encuentra cubierta por regiones tipo 1 y 2 (principalmente del tipo 2, lo que le da esa aparente textura rugosa). En la imagen de la izquierda, correspondiente a la muestra de 500 nm puede verse el borde definido del crecimiento y el contraste con el sustrato.

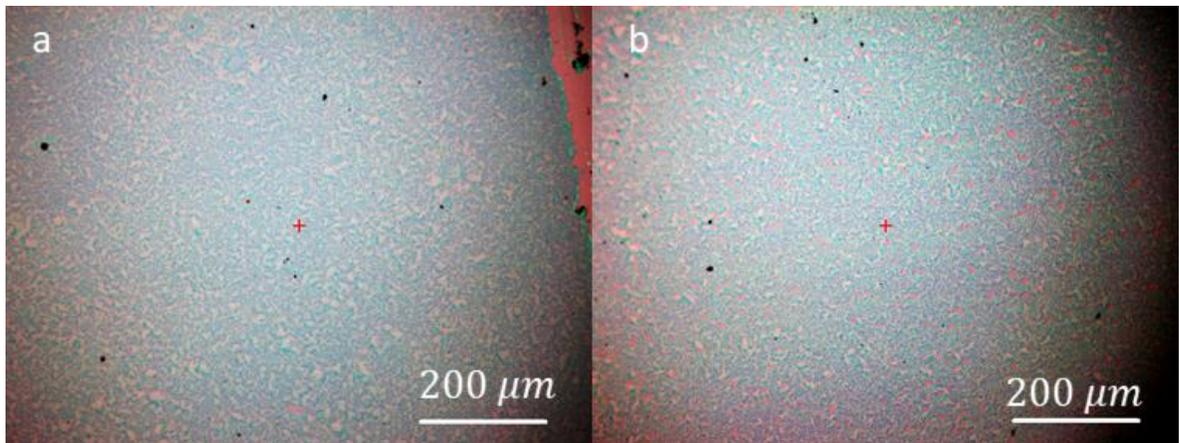


Figura 5-7. Imágenes de microscopio óptico de las muestras de 500 nm (izquierda) y 600 nm (derecha) sometidas a 1,000 °C. En la imagen de la izquierda puede apreciarse el borde del crecimiento de grafeno.

El análisis Raman permitió confirmar la presencia de carbono, y específicamente de FLG en la mayor parte de las regiones descritas anteriormente, como referencia, obsérvense los espectros de la figura 5-6. La región 4 presentó la menor cantidad de espectros con presencia de carbono, lo que sugiere que corresponde a regiones donde hay mayoritariamente silicio. Los espectros de las regiones tipo 3 mostraron principalmente FLG y BLG de baja calidad, aunque se obtuvo también una pequeña cantidad de espectros de grafeno monocapa.

La mayoría de los espectros monocapa se obtuvo en las regiones 1 y 2 (especialmente en la región tipo 1) pero es necesario precisar que estos espectros se obtuvieron en las pequeñas

zonas que presentan una intensa coloración azul claro. El resto de espectros obtenidos en las regiones 1 y 2 presentaron un comportamiento similar al del resto de las regiones, es decir, mostraron la presencia de FLG y BLG de baja calidad.

Por otro lado, del total de espectros de grafeno de calidad aceptable obtenidos, la mayoría de espectros se obtuvo de las muestras de 950 °C, principalmente de las muestras de 500 y 600 nm. Otra cantidad importante de espectros, aunque menor a la de 950 °C, se obtuvo de las muestras de 500 y 600 nm de las muestras de 975 °C. Por el contrario, el mínimo de espectros de este tipo se obtuvo en las muestras de 1,000 °C.

En la tabla siguiente se muestra el promedio de los valores 2D/G y D/G de los espectros de grafeno obtenidos. En las muestras que no aparecen en la tabla no se obtuvieron espectros de grafeno.

Tabla 3. Valores promedio de 2D/G y D/G para los espectros de grafeno obtenidos en las diferentes muestras.

| Espesor [nm] | Temperatura [°C] | 2D/G | D/G  |
|--------------|------------------|------|------|
| 400          | 900              | 1.58 | 0.89 |
| 500          | 900              | 1.84 | 0.84 |
| 400          | 925              | 1.47 | 0.57 |
| 500          | 925              | 1.21 | 0.47 |
| 600          | 925              | 1.23 | 0.72 |
| 300          | 950              | 1.02 | 0.60 |
| 400          | 950              | 1.27 | 0.19 |
| 500          | 950              | 1.45 | 0.76 |
| 600          | 950              | 1.27 | 0.24 |
| 400          | 975              | 1.34 | 1.01 |
| 500          | 975              | 1.50 | 0.70 |
| 600          | 975              | 1.39 | 1.05 |

Los resultados discutidos en esta sección corresponden a una primera aproximación para el refinamiento de esta técnica. Un estudio más a fondo de los distintos procesos involucrados dentro de la síntesis ayudarían no sólo a mejorar las muestras obtenidas, también podrían arrojar resultados interesantes sobre la síntesis de CVD en general.

La temperatura de fusión de partículas de cobre es cercana a la del cobre en bulto incluso en escala nanométrica [75] [76]. La aparente alta evaporación de las muestras con depósitos

menores a 500 nm puede ser, en realidad, comparable con la evaporación usual que hay incluso en el cobre en bulto.

Por otro lado, en los artículos donde se utiliza un depósito de cobre no se mencionan comportamientos como los mostrados en la figura 4-5. Respecto a esto, podría realizarse un estudio que permitiera esclarecer cómo es que se forman estos cúmulos de cobre recubiertos por grafeno. En este trabajo se ha propuesto que estos cúmulos aparecen cuando el cobre debajo de un crecimiento de grafeno se evapora, lo que provoca que el grafeno se enrolle sobre el cobre restante debajo de él; sin embargo, podría suceder que el crecimiento de grafeno sea posterior a la evaporación, es decir, que el grafeno crezca sobre los cúmulos de cobre restantes. Este último escenario en particular, parecería ir en contra del crecimiento epitaxial, el cual se cree que es el mecanismo de crecimiento dominante durante CVD. En cualquier caso, podría estudiarse también si la presencia de grafeno evita que el cobre continúe evaporándose.

Se ha mencionado también que algunos estudios sugieren un segundo crecimiento en la interfaz entre el depósito de cobre y el sustrato de silicio. Esta posibilidad no fue explorada a fondo, sin embargo sí se llevó a cabo una prueba en la que a algunas muestras les fue retirado una sección del depósito de cobre utilizando cinta adhesiva. Un análisis Raman tanto del silicio debajo del cobre retirado, como de la cara del cobre retirado que se encontraba en contacto con el silicio, no reveló la presencia de grafeno, aunque en el análisis del silicio se encontraron pocas regiones con presencia de carbono. En este último caso, sin embargo, no se determinó si los depósitos de carbono correspondían a zonas donde se formó un hueco en el depósito de cobre debido a la evaporación. Aunque es sabido que el carbono presenta una baja difusión en cobre, podría llevarse a cabo un estudio para determinar si existe la posibilidad de un segundo crecimiento, debido a la difusión, bajo depósitos de cobre. De confirmarse el segundo crecimiento, podría establecerse un método de síntesis que permitiera sintetizar grafeno en la interfaz cobre/silicio siguiendo la forma del depósito de cobre; esto tendría la ventaja añadida de permitir remover el cobre y el grafeno sobre él sin dañar la integridad del grafeno en la interfaz.

En la sección tres se utilizó un proceso de síntesis donde el gas se introdujo mediante pulsos periódicos. La calidad del grafeno obtenido fue inferior a la del método continuo. En este caso podría realizarse un estudio para determinar si la duración de los pulsos es la suficiente para permitir que el metano alcance la región de síntesis; de igual manera, podría determinarse si la cantidad de gas introducida mediante los pulsos es la suficiente para generar un crecimiento óptimo de grafeno (de acuerdo con las condiciones del sistema CVD que se tiene). De manera general, este estudio puede llevarse a cabo para mejorar la síntesis independientemente del proceso CVD utilizado.



## 6. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó un método para la obtención de patrones de grafeno sobre sustratos resistentes a altas temperaturas. La caracterización de las muestras obtenidas indicó que, aunque se consiguió que el grafeno creciera formando una serie de figuras específicas, la calidad de los dominios sintetizados no fue la deseable. Los depósitos obtenidos pueden ser usados para anclar moléculas en estudios de GERS, sin embargo, para obtener muestras útiles para el estudio y explotación de sus propiedades eléctricas se decidió cambiar las condiciones de síntesis con el fin de encontrar las condiciones óptimas para la obtención de grafeno de buena calidad.

Dado que existe una gran cantidad de variables por modificar se optó por variar únicamente el grosor de los depósitos de cobre (300 nm, 400 nm, 500 nm y 600 nm) y la temperatura de síntesis (900 °C, 925 °C, 950 °C, 975 °C y 1000 °C). La cantidad de superficie de las muestras cubierta por dominios de grafeno aumentó tanto con el grosor del depósito de cobre como con la temperatura de síntesis, pero la calidad también disminuyó. La cantidad de grafeno monocapa obtenido aumentó hasta alcanzar un máximo en las muestras de 500 y 600 nm sometidas a una temperatura de 950 °C; en las muestras de temperaturas superiores se encontró que la mayoría de la superficie estaba cubierta por grafeno de pocas capas (principalmente bicapa) y de baja calidad. Este comportamiento sugirió una temperatura de 950 °C y depósitos de cobre de 500 y 600 nm como los valores preferenciales para mejorar la calidad del grafeno obtenido.

Lo anterior puede explicarse con el hecho de que se presentó una evaporación considerable del cobre en las muestras de 300 y 400 nm, independientemente de la temperatura de síntesis. Por otro lado, a temperaturas superiores a 950 °C la evaporación de cobre fue importante incluso para las muestras con mayor grosor. Como el grafeno se sintetiza sobre los depósitos de cobre, la evaporación de este último provoca deformaciones importantes en el grafeno, causando entonces una disminución considerable de la calidad de las muestras.

Los resultados obtenidos indican que el método de fabricación podría ser viable, sin embargo aún es necesario refinarlo:

- La adhesión de la máscara de cobre al sustrato de silicio no fue la adecuada, lo que provocó que los patrones depositados tuvieran un tamaño ligeramente mayor al deseado y un borde no del todo bien definido. Para utilizar máscaras durante el depósito de cobre es necesario entonces encontrar una manera de adherir éstas al sustrato lo mejor posible.

- Sólo dos parámetros fueron variados durante las pruebas; es posible que se obtengan mejores resultados al modificar tanto los tiempos de las diferentes fases del proceso como los flujos de los gases involucrados. Esto, por supuesto, involucra invertir una gran cantidad de tiempo para definir los mejores parámetros.
- La caracterización tras realizar el proceso de *etching* indicó la presencia de residuos de cloruro férrico sobre el sustrato. Las muestras podrían ser sometidas a algún proceso de limpieza posterior, pero en este caso es necesario realizar un estudio sobre los efectos de este proceso sobre el sustrato y sobre el grafeno.
- En este trabajo se mencionó la posibilidad de que haya un segundo crecimiento de grafeno, el cual ocurriría entre el sustrato y el depósito de cobre. Los resultados obtenidos al estudiar el grafeno tras remover el cobre presentan similitudes con los resultados de los artículos donde se propone el segundo de crecimiento, sin embargo, este posible proceso no fue estudiado directamente, por lo que no es posible asegurar que el grafeno estudiado haya correspondido al obtenido mediante un segundo crecimiento. Un estudio que confirmara el segundo crecimiento abriría la puerta para mejorar el método de fabricación propuesto en este trabajo.

# BIBLIOGRAFÍA

- [1] *The Nobel Prize in Physics 2010 - Advanced Information*. (Octubre de 2010). Obtenido de Nobelprize.org: <https://www.nobelprize.org>
- [2] Wallace, P. R. (1947). The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, 71.
- [3] McClure, J. W. (1956). Diamagnetism of Graphite. *Physical Review*, 104.
- [4] Semenoff, G. W. (1984). Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly. *Physical Review Letters*, 53.
- [5] Lu, X., Yu, M., Huang, H., Ruoff, R. S. (1999). Tailoring Graphite with the Goal of Achieving Single Sheets. *Nanotechnology*, 10, 269-272.
- [6] Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, A. Y., Feng, R.,...de Heer, W. A. (2004). Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 19912-19916.
- [7] Zhang, Y., Small, J. P., Pontius, W. V., Kim, P. (2005). Fabrication and Electric-field-dependent Transport Measurements of Mesoscopic Graphite Devices. *Applied Physics Letters*, 86.
- [8] Novoselov, K. S., Geim, A. S., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., . . . Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 666-669.
- [9] Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., . . . Stormer, H. L. (2008). Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. *Solid State Communications*, 351-355.
- [10] Bao, Q., Zhang, H., Wang, Y., Ni, Z., Yan, Y., Shen, Z. X., . . . Tang, D. Y. (2009). Atomic-Layer Graphene as a Saturable Absorber for Ultrafast Pulsed Lasers. *Advanced Functional Materials*, 19, 3077-3083.
- [11] Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T., & Ferrari, A. (2010). Graphene Photonics and Optoelectronics. *Nature Photonics*, 4, 611-622.
- [12] Bunch, J. S., van der Zande, A. M., Verbridge, S. S., Frank, I. W., Tanenbaum, D. M., Parpia, J. M., . . . McEuen, P. L. (2007). Electromechanical Resonators from Graphene Sheets. *Science*, 315, 490-493.
- [13] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N. (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, 8, 902-907.
- [14] Wassei, J. K., & Kaner, R. B. (2010). Graphene, a Promising Transparent Conductor. *Materials Today*, 13, 52-59.

- [15] Areshkin, D. A., & White, C. T. (2007). Building Blocks for Integrated Graphene Circuits. *Nano Letters*, 7, 3253-3259.
- [16] Lin, Y.-M., Jenkins, K. A., Valdes-Garcia, A., Small, J. P., Farmer, D. B., & Avouris, P. (2008). Operation of Graphene Transistors at Gigahertz Frequencies. *Nano Letters*, 9, 422-426.
- [17] Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., & Ruoff, R. S. (2008). Graphene Based Ultracapacitors. *Nano Letters*, 8, 3498-3502.
- [18] Wang, C., Li, D., Too, C. O., & Wallace, G. G. (2009). Electrochemical Properties of Graphene Paper Electrodes Used in Lithium Batteries. *Chemistry of Materials*, 21, 2604-2606.
- [19] Suk, M. E., & Aluru, N. R. (2010). Water Transport Through Ultrathin Graphene. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 1590-1594.
- [20] Qiu, Y., Wang, Z., Owens, A. C., Kulaots, I., Chen, Y., Kane, A. B., & Hurt, R. H. (2014). Antioxidant Chemistry of Graphene-Based Materials and its Role in Oxidation Protection Technology. *Nanoscale*, 6, 11744-11755.
- [21] Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., . . . Ruoff, R. S. (2006). Graphene-based Composite Materials. *Nature*, 442, 282-286.
- [22] Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The Rise of Graphene. *Nature Materials*, 6, 183-191.
- [23] Sun, J., Deng, S., Guo, W., Zhan, Z., Deng, J., Xu, C., . . . Liu, X. (2016). Electrochemical Bubbling Transfer of Graphene Using a Polymer Support with Encapsulated Air Gap as Permeation Stopping Layer. *Journal of Nanomaterials*.
- [24] Wagner, S., Weisenstein, C., Smith, A. D., Östling, M., Kataria, S., & Lemme, M. C. (2016). Graphene transfer methods for the fabrication of membrane-based NEMS devices. *Microelectronic Engineering*, 159, 108-113.
- [25] Martins, L. G., Song, Y., Zeng, T., Dresselhaus, M. S., Kong, J., & Araujo, P. T. (2013). Direct Transfer of Graphene onto Flexible Substrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110, 17762-17767.
- [26] Wang, X., & Shi, Y. (2014). Fabrication Techniques of Graphene Nanostructures. En N. Manjooran, & G. Zhang (Edits.), *Nanofabrication and its Application in Renewable Energy* (págs. 1-30). Royal Society of Chemistry.
- [27] Fuchs, J.-N., & Goerbig, M. O. (2008). *Introduction the Physical Properties of Graphene. Lecture Notes*. University of California, Santa Barbara.
- [28] *In chemistry, what are carbon double bonds and triple bonds?* (s.f.). Obtenido de Quora.com: <https://www.quora.com>
- [29] Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics*. Wiley.

- [30] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., . . . Firsov, A. A. (2005). Two-dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature*, *438*, 197-200.
- [31] Zheng, Q., & Kim, J. K. (2015). *Graphene for Transparent Conductor: Synthesis, Properties and Applications*. Springer.
- [32] Berber, S., Kwon, Y. K., & Tomanek, D. (2000). Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, *84*, 4613-4616.
- [33] Zhang, Y. B., Small, J. P., Pontius, W. V., & Kim, P. (2005). Fabrication and Electric-Field-Dependent Transport Measurements of Mesoscopic Graphite Devices. *Applied Physics Letters*, *86*.
- [34] Chen, J. H., Jang, C., Xiao, S. D., Ishigami, M., & Fuhrer, M. S. (2008). Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO<sub>2</sub>. *Nature Nanotechnology*, *3*, 206-209.
- [35] Sutter, P. W., Flege, J. I., & Sutter, E. A. (2008). Epitaxial Graphene on Ruthenium. *Nature Materials*, *7*, 406-411.
- [36] Cui, X., Zhang, C., Hao, R., & Hou, Y. (2011). Liquid-phase Exfoliation, Functionalization and Applications of Graphene. *Nanoscale*, *3*, 2118-2126.
- [37] Pei, S., & Cheng, H.-M. (2012). The Reduction of Graphene Oxide. *Carbon*, *50*, 3210-3228.
- [38] Chen, X., Zhang, L., & Chen, S. (2015). Large Area CVD Growth of Graphene. *Synthetic Metals*, *210*, 95-108.
- [39] Baraton, L., He, Z. B., Lee, C. S., Cojocaru, C. S., Châtelet, M., Maurice, J.-L., . . . Pribat, D. (2011). On the Mechanisms of Precipitation of Graphene on Nickel Thin Films. *EPL Journal*, *96*.
- [40] Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., . . . Kong, J. (2009). Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, *9*, 30-35.
- [41] Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., . . . Jong, B.-H. (2009). Large-scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes. *Nature*, *457*, 706-710.
- [42] Kemal, C. (2013). *Chemical Vapor Deposition of Graphene on Copper (Tesis Doctoral)*. ETH Zürich, Zürich.
- [43] Deokar, G., Avila, J., Razado-Colambo, I., Codron, J.-L., Boyaval, C., Galopin, E., . . . Vignaud, D. (2015). Towards High Quality CVD Graphene Growth and Transfer. *Carbon*, *89*, 82-92.
- [44] Al Shurman, K. M., & Naseem, H. (2014). CVD Graphene Growth Mechanism on Nickel Thin Films. *COMSOL Conference*. Boston. Obtenido de <https://www.comsol.com>

- [45] Bae, S. S. (2010). Roll-to-roll Production of 30-inch Graphene Films for Transparent Electrodes. *Nature Nanotechnology*, 574-578.
- [46] Zhu, H. (2017). *Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications*. Academic Press.
- [47] Ni, Z. H., Wang, H. M., & Kasim, J. (2007). Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy. *Nano Letters*, 7, 2758-2763.
- [48] Kaniyoor, A., & Ramaprabhu, S. (2012). A Raman Spectroscopic Investigation of Graphite Oxide Derived Graphene. *AIP Advances*.
- [49] Schrader, B. (1995). General Survey of Vibrational Spectroscopy. En B. Schrader (Ed.), *Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications* (págs. 7-62). VCH.
- [50] Smekal, A. (1923). Zur Quantentheorie der Dispersion. *Naturwissenschaften*, 11, 873-875.
- [51] Larkin, P. (2011). *Infrared and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier.
- [52] Ferrari, A. C., & Basko, D. M. (2013). Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene. *Nature Nanotechnology*, 8, 235-246.
- [53] *Resonant vs. Nonresonant Raman Spectroscopy*. (18 de Septiembre de 2017). Obtenido de The Chemistry LibreTexts Library: <https://chem.libretexts.org>
- [54] Whisnant, D. (21 de Marzo de 2007). *Group Theory and Vibrational Spectroscopy*. Obtenido de Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in the Stratosphere - Project Home Page: <http://faculty.uscupstate.edu/llever/chem%20542/shortcl2o4/>
- [55] Bumbrah, G. S., & Sharma, R. M. (2016). Raman Spectroscopy – Basic Principle, Instrumentation and Selected Applications for the Characterization of Drugs of Abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 6, 209-215.
- [56] Huang, S., Ling, X., Linag, L., Song, Y., Fang, W., Zhang, J., . . . Dresselhaus, M. S. (2015). Molecular Selectivity of Graphene-Enhanced Raman Scattering. *Nano Letters*, 15, 2892-2901.
- [57] *Molecular Symmetry*. (s.f.). Obtenido de Tutor Vista: <http://chemistry.tutorvista.com>
- [58] Bell, D. W. (2009). Group Theory and Symmetry, Part I: Symmetry Elements. *Spectroscopy*, 12.
- [59] *Understanding Character Tables of Symmetry Groups*. (20 de Diciembre de 2015). Obtenido de The Chemistry LibreTexts Library: <https://chem.libretexts.org/>
- [60] Ulonska, S. (14 de Enero de 2014). *Seminar in Plasmons and Carbon Nanostructures*. Obtenido de Freie Universität Berlin - Fachbereich Physik: <http://www.physik.fu-berlin.de/>
- [61] Vidano, R., Fishbach, D. B. (1978). New Lines in the Raman Spectra of Carbons and Graphite. *Journal of the American Ceramic Society*, 61, 13-17.

- [62] Ferrari, A. (2007). Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron–Phonon Coupling, Doping and Non-adiabatic Effects. *Solid State Communications*, 143, 47-57.
- [63] *Characterization of Graphene Using Raman Spectroscopy*. (7 de Agosto de 2012). Obtenido de AZO Materials: <https://www.azom.com>
- [64] MKS Instruments. (1997). MKS Type 247D Four-Channel Readout Instruction Manual.
- [65] MKS Instruments. (Enero de 2013). MKS G-Series Digital Mass Flow Controllers Instruction Manual.
- [66] Atmel. (23 de Marzo de 2015). *Atmel SAM3X / SAM3A Series Datasheet*. Obtenido de <https://store.arduino.cc/usa/arduino-due>
- [67] SGS-Thomson. (Junio de 1989). *HCF4051 Datasheet*. Obtenido de Alldatasheet: <http://www.alldatasheet.com>
- [68] *Sample and Hold Circuit*. (16 de Junio de 2011). Obtenido de Circuits Today: <http://www.circuitstoday.com>
- [69] *Silicon R050145*. (s.f.). Obtenido de RRUFF Project: <http://rruff.info/>
- [70] Pan, G., Li, B., Heath, M., Horsell, D., Wears, M. L., Al Taan, L., & Awan, S. (2013). Transfer-free Growth of Graphene on SiO<sub>2</sub> Insulator Substrate from Sputtered Carbon and Nickel Films. *Carbon*, 65, 349-358.
- [71] Zhang, M., Huang, B.-C., Wang, Y., & Woo, J. C. (2016). Selective LPCVD Growth of Graphene on Patterned Copper and Its Growth Mechanism. *Applied Physics Letters*.
- [72] Su, C.-Y., Lu, A.-Y., Wu, C.-Y., Li, Y.-T., Liu, K.-K., Zhang, W., . . . Li, L.-J. (2011). Direct Formation of Wafer Scale Graphene Thin Layers on Insulating Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, 11, 3612-3616.
- [73] Mattevi, C., Kim, H., & Chhowalla, M. (2011). A Review of Chemical Vapour Deposition of Graphene on Copper. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 3324-3334.
- [74] Blake, P., Hill, E. W., Castro-Neto, A. H., Novoselov, K. S., Jiang, D., Yang, R., . . . Geim, A. K. (2007). Making Graphene Visible. *Applied Physics Letters*.
- [75] Mott, D., Galkowski, J., Wang, L., Luo, J., & Zhong, C.-J. (2007). Synthesis of Size-Controlled and Shaped Copper Nanoparticles. *Langmuir*, 23(10), 5740-5745.
- [76] Yeshchenko, O. A., Dmitruk, I. M., Alexeenko, A. A., & Andriy, D. M. (2007). Size-dependent Melting of Spherical Copper Nanoparticles Embedded in a Silica Matrix. *Physical Review B*, 75.