



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

TRANSISTORES DE GRAFENO CON TiO_2 :
DISEÑO, FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
FÍSICO

PRESENTA:
PEDRO ARTURO FLORES SILVA

DIRECTORA DE TESIS:
DRA. LAURA NATALIA SERKOVIC LOLI



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

MARZO, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Transistores de grafeno con TiO_2 : Diseño, fabricación y caracterización de las propiedades electrónicas

por

Pedro Arturo Flores Silva

Tesis presentada para obtener el grado de

Físico

en la

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

Ciudad Universitaria, CDMX. Marzo, 2019

1. Datos del Alumno

Flores
Silva
Pedro Arturo
16640256
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
311003402

2. Datos del tutor

Dra.
Laura Natalia
Serkovic
Loli

3. Datos del sinodal 1

Dr.
Doroteo
Mendoza
López

4. Datos del sinodal 2

Dr.
Gerardo
García
Naumis

5. Datos del sinodal 3

Dr.
Thomas
Werner
Stegmann

6. Datos del sinodal 4

Dra.
Sandra Elizabeth
Rodil
Posada

7. Datos del trabajo escrito

Transistores de grafeno con TiO_2 : Diseño, fabricación y caracterización de las propiedades electrónicas
114 p
2019

Agradecimientos

Académicos: Las personas que aquí aparecen son aquellas quienes contribuyeron directamente con la elaboración de este trabajo ya sea mediante la fabricación de elementos, análisis y/o discusiones referentes al tema. No se sigue ningún orden de preferencia ya que sin alguna de estas personas no habría sido posible esto.

A la Dra. Laura Serkovic quien me permitió desarrollar este trabajo, me brindó su confianza aún cuando no me conocía, sus conocimientos, paciencia y por su enorme disposición para aprender, discutir, analizar los problemas y trabajar. Gracias por la paciencia, motivación y permitirme trabajar a mi ritmo.

Al proyecto PAPIIT IA102217 y PIIF 2017 que dio un apoyo económico para la realización de este trabajo.

Al Dr. Andrés Rafael Botello Méndez por explicarnos y aclararnos algunos conceptos, discutir con nosotros acerca de la teoría detrás del experimento. A la Ing. Cristina Zorrilla Cangas y al Laboratorio de Materiales Avanzados del Instituto de Física de la UNAM por permitirnos realizar espectroscopia Raman a todas nuestras muestras. Cristina gracias por tu paciencia y enseñanzas.

Al M. en C. Alejandro Esparza García, Martín Briseño García y al Laboratorio de Películas Delgadas del ICAT de la UNAM por proporcionarnos los depósitos de películas delgadas mediante pulverización catódica de forma eficiente y rápida, sin ustedes este trabajo se habría prolongado.

A los Doctores Dwight Roberto Acosta Najarro y Carlos Raul Magaña Zavala quienes depositaron el dieléctrico TiO_2 de manera eficiente y rápida.

Al Dr. Mathieu Christian Anne Hautefeuille, a Diego Zamarrón Hernández y al Laboratorio Nacional de Soluciones Biomiméticas para Diagnostico y Terapia de la UNAM por proporcionarnos mascarar de diferentes materiales, que sirvieron para depositar electrodos y por permitirme intentar realizar mascarar por fotolitografía.

A la M. en I. Maira Gloria Pérez Vielma por diseñar e imprimir la montura, enseñarme, explicarme y apoyarme con Labview y Autocad.

Al Ing. Rodrigo Alejandro Gutiérrez Arenas por explicarme los conceptos de electrónica, asesorarme en la fabricación de los PCB y enseñarme a ponchar cables.

Al Mtro. Carlos Alberto Gardea Flores por explicarme conceptos de electrónica, ayudarme con los circuitos y por tu paciencia al explicar, aveces la electrónica no me entra.

Al Laboratorio de Electrónica del Instituto de Física de la UNAM.

Al M. en I. Jorge Israel Cruz Morales por también apoyarme en las cuestiones de electrónica.

Al Laboratorio Central de Microscopia y a sus técnicos M. en C. Manuel Aguilar Franco, Fis. Roberto Hernández Reyes, Dr. Carlos Raul Magaña Zavala, Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa y al Arq. Diego Quiterio Vargas.

A Antonino Morales Espino y al Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas por realizar análisis de Rayos X.

Al Ing. Juan Pablo Berrones por explicarme sobre Labview. A mis sinodales, quienes dedicaron su tiempo y experiencia para revisar mi trabajo. Gracias por sus palabras y consejos.

A Gabriela Luna Amador, Carlos Borja Hernández y Axel Ricardo Rodríguez Gómez por ayudarme con los experimentos y las discusiones.

Personales: Al igual que en los agradecimientos académicos el orden de aparición no sigue ningún patrón.

Antes de proceder a agradecer quisiera decir que no saqué la cuchara en ningún momento, aunque si lo pensé, sin embargo mi moral fue más grande (como siempre). Quisiera agradecerme a mi mismo por superar este camino muy complicado. Si bien es cierto hubo momentos en la que la pase muy mal parece que no todo es malo... Sin mi estas líneas no existirían. ¡Viva yo!

A mis padres Rosa Elena Silva y Alejandro Flores, gracias por su amor, por ser como son, por siempre apoyarme, por sus enseñanzas y paciencia, por dárme todo y buscar que siempre sea feliz. Entiendo perfectamente que todo lo que me dieron fue a medida de sus posibilidades. Podría seguir escribiendo sobre muchos otros aspectos, sin embargo esto me llevaría muchísimas páginas. Espero que sean felices. Gracias por absolutamente todo.

A mi novia Karen Rubí Jimenéz por brindarme tu amor, paciencia, comprensión, por escucharme y darme ánimos cuando estoy en malos momentos. Gracias por todo lo que me has dado, gracias por las aventuras y enseñarme muchas cosas de la vida. También podría escribir mucho sobre todo lo que te puedo agradecer pero, aquí, no es mi intención. Quiero que seas feliz.

A mi asesora la Dra. Laura Serkovic por ser tan chidisima, por compartirme una parte de su vida, sus consejos y el apoyo emocional.

Al Dr. Dario Nuñez Zuñiga por ser tan buen guía, gracias a su consejo de titularme por tesis logre encontrar mi camino ninja.

A los profesores Judith Magdalena Vera López y Jorge Pérez López por permitirme desarrollarme en el ámbito de la enseñanza y aconsejarme.

A mis amigos Ismael Velázquez, Adriana Sánchez, Uriel Barrientos, Rubí Jimenéz, Vanessa Mora, Laura Cruz, Ulisses Rayon por escucharnos, pelearnos, ser uña y mugre, los celos, todo el tiempo que pasamos juntos, las risas. Espero siempre sean mis amigos.

A la Vale, mi perrita que siempre me esperaba cuando me ponía a escribir la tesis.

Índice general

Índice general	VI
Resumen	VIII
Abstract	IX
1. Introducción	1
1.1. Grafeno	1
1.1.1. Red cristalina y propiedades electrónicas del grafeno	1
1.1.2. Propiedades mecánicas, ópticas y térmicas	8
1.1.3. Métodos de síntesis.	8
1.2. Transistores	10
1.3. Transistor de efecto de campo (FET)	11
1.3.1. Transistores de grafeno	13
2. Métodos de fabricación	17
2.1. Depósito químico de vapor (CVD) para la fabricación de grafeno	17
2.1.1. Fabricación de grafeno CVD sobre cobre	19
2.2. Pulverización catódica (Sputtering)	19
3. Métodos de caracterización	23
3.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	23
3.1.1. SEM para análisis de grafeno	25
3.2. Perfilometría	26
3.3. Espectroscopia Raman	27
3.3.1. Dispersión Raman	28
3.3.2. Simetrías, vibraciones y espectro Raman del grafeno	31

4. Desarrollo experimental	37
4.1. Fabricación y análisis de grafeno	37
4.2. Producción de sustratos	41
4.3. Transferencia de grafeno y fabricación de compuerta	44
4.4. Primeras pruebas y automatización	46
4.4.1. Primeras pruebas	46
4.4.2. Estandarización y automatización	48
5. Resultados, análisis y discusión	51
5.1. Grafeno sobre cobre	51
5.2. Transistores de efecto de campo de grafeno	54
5.2.1. GFET 1: transistor de 282 nm de TiO ₂ sobre sustrato de Si tipo p	55
5.2.2. GFET 2: transistor de 282 nm de TiO ₂ sobre sustrato de Si tipo n	58
5.2.3. GFET 3: transistor de 282 nm de TiO ₂ sobre sustrato de Si tipo n	60
5.2.4. GFET 4: transistor de 282 nm de TiO ₂ sobre sustrato de Si tipo n	63
5.2.5. GFET 5: transistor de 282 nm de TiO ₂ sobre sustrato Si tipo p .	67
5.2.6. Difracción de Rayos X y EDS	71
5.3. Discusión de resultados	72
5.3.1. Espectros Raman de los transistores	72
5.3.2. Rugosidad y espesores	73
5.3.3. Parámetros de ajuste y su relación con la capacitancia	75
5.4. Comparación de Resultados	80
5.5. Trabajo a futuro: Aplicaciones	82
6. Conclusiones	83
A. Código programas realizados	85
A.1. Obtención de datos mediante la automatización: Programa en Labview .	85
A.2. Incertidumbres asociadas a cada medición: Programa en Python	89
B. Montura y circuitos PCB	91
Bibliografía	97

Transistores de grafeno con TiO_2 : Diseño, fabricación y caracterización de las propiedades electrónicas

por

Pedro Arturo Flores Silva

Resumen

Grafeno, el llamado material del futuro fabricado, por primera vez en el año 2004, atrajo la atención de la comunidad científica debido a sus notables propiedades térmicas, elásticas, ópticas y electrónicas. La cantidad de estudios relacionados con este material incrementó considerablemente desde el año 2004, una gran parte de los estudios se ha dedicado a la aplicación tecnológica del mismo. En particular, las aplicaciones en la electrónica mediante los transistores de efecto de campo de grafeno como sensores de moléculas, como un dispositivo modulador de frecuencias en el rango de Terahertz, entre otros, resultan altamente prometedoras e interesantes. Sin embargo, para que estas aplicaciones sean factibles en la industria, es necesario entender y caracterizar estos transistores de grafeno, es por ello que en este trabajo se diseñaron, fabricaron y caracterizaron mediante espectroscopia Raman, microscopía electrónica y electricamente cinco transistores de grafeno empleando dióxido de titanio como dieléctrico debido a su alta constante dieléctrica, como sustrato se usaron obleas de silicio tipo p y n y con canal de grafeno de área de $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$. La obtención de los datos experimentales requirió de varios procesos tales como la fabricación y caracterización de grafeno mediante la técnica de depósito químico de vapor, el depósito del dieléctrico y los electrodos, mediante la técnica de pulverización cátodica, la transferencia de grafeno, la fabricación de la compuerta, la fabricación de una montura para los transistores y la elaboración de dos programas informáticos para la adquisición automatizada de datos y la obtención de incertidumbres asociadas.

Al realizar ajustes no lineales, de acuerdo a la teoría de los transistores de efecto de campo de grafeno, para cada conjunto de datos obtenido de cada muestra, se obtuvieron las movilidades electrónicas correspondientes a huecos y electrones. Además, dichos ajustes proporcionan dos valores de la densidad de portadores de carga en el punto de Dirac, mismos que se interpretan como un intervalo.

El estudio de los valores de la rugosidad de la superficie de cada transistor mediante perfilometría y la obtención de micrografías, permitió especular acerca de la relación entre los valores de la movilidad electrónica y la rugosidad.

El desconocimiento del valor exacto de la constante dieléctrica para nuestro sistema desembocó en un análisis para tres diferentes valores permitiendo, de esta manera, conocer la estrecha relación entre la movilidad electrónica y dicha constante.

Transistores de grafeno con TiO_2 : Diseño, fabricación y caracterización de las propiedades electrónicas

by

Pedro Arturo Flores Silva

Abstract

Graphene, the so called material of the future, obtained experimentally for the first time on the year 2004 attracted the attention of the scientific community due to its remarkable thermal, elastic, optic, and electronic properties. Since the year 2004, the amount of studies about this material has increased considerably, one big part of these studies has been dedicated to the technological applications of graphene. In particular the applications on electronic devices through graphene field effect transistors as molecule sensors, Terahertz sensors, among others, are highly promising and interesting. However, for these applications to be feasible in the industry it is necessary to understand and characterize these graphene transistors, which is why, in this work, five transistors were designed, manufactured and characterized by Raman spectroscopy and electrically. Using titanium dioxide as the dielectric layer, p and n silicon wafers were used as the substrate and a graphene channel of area of $300 \times 300 \mu\text{m}$ was used.

Obtaining the experimental data required several processes such as the manufacture and characterization of graphene by the chemical vapor deposition technique, deposition of the dielectric layer and the Cr/Au electrodes by sputtering, graphene transfer, gate manufacture, manufacture of a mount for transistors and the development of two computer programs for the automated acquisition of data and for the associated uncertainties. When making non-linear adjustments, according to the graphene field effect transistors theory, for each set of data obtained, we calculate the electron and hole mobilities. In addition, these adjustments provide two density values of charge carriers at the Dirac point, which are interpreted as a range.

The study of the surface roughness values by profilometry and the micrographs of each transistor allowed us to speculate about the relationship between the values of electronic mobility and its roughness.

Not knowing the exact value of the dielectric constant for our system resulted in an analysis for three different values, thus allowing us to know the close relationship between electronic mobility and the dielectric constant.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Grafeno

Considerado como la base principal de los materiales basados en carbono se define al grafeno formalmente como *una monocapa de átomos de carbono situados en una estructura hexagonal bidimensional donde la distancia de separación entre cada uno de los átomos fuertemente unidos es de aproximadamente 0.142 nm* [1]. Al aplicar ciertas transformaciones simétricas sobre el grafeno pueden obtenerse todas las formas gráficas conocidas. Al envolver el grafeno se obtiene el fullereno cero dimensional C_{60} , si en lugar de envolver el plano se enrolla se obtiene la estructura uno dimensional conocida como nanotubo, al apilar una cantidad mayor o igual a ocho capas de grafeno se obtiene el grafito, cuya distancia entre capas contiguas es de 0.335 nm que se mantienen unidas por fuerzas intermoleculares débiles y atractivas [1]. Estos tres casos pueden observarse en la figura 1-1

1.1.1. Red cristalina y propiedades electrónicas del grafeno

Un átomo de carbono en su estado base tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, de la cual se sabe que el carbono tiene dos electrones base fuertemente enlazados al núcleo por lo que estos no participan en los enlaces atómicos, así se considera que la interacción con dichos electrones es despreciable para todos los materiales basados en carbono [2]. Por otro lado, los cuatro electrones de valencia pueden participar en la formación de enlaces, en el estado base dos de los orbitales $2p$ se encuentran desapareados mientras que uno de ellos se encuentra vacío, bajo esta circunstancia el átomo de carbón puede

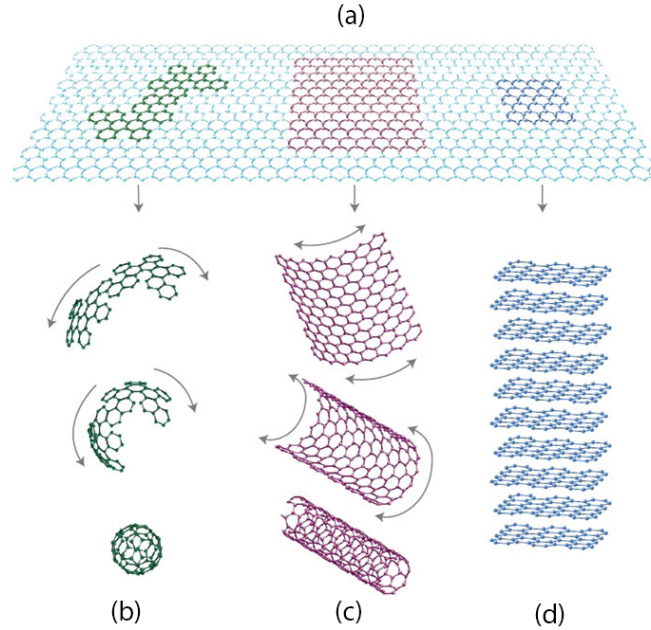


Figura 1-1: (a) Estructura bidimensional principal de los materiales basados en carbono: grafeno. (b) Fullerenos C_{60} . (c) Nanotubo 1D. (d) Grafito. Adaptado de [1].

generar solamente dos enlaces. Debido a que la formación de enlaces químicos puede inducir un decremento en la energía del sistema, el átomo de carbono puede maximizar el número de enlaces posibles [3], de esta manera la presencia de otros átomos tales como hidrógeno, oxígeno o carbono podría provocar que un electrón del átomo de carbono en el orbital $2s$ pase a un orbital disponible $2p$, generando así un estado excitado compuesto por cuatro estados cuánticos $|2s\rangle$, $|2p_x\rangle$, $|2p_y\rangle$ y $|2p_z\rangle$. Se define la hibridación sp^n como la superposición del estado $|2s\rangle$ con los n estados $|2p_j\rangle$.

La superposición del estado $|2s\rangle$ con los tres estados $2p$ produce cuatro orbitales híbridos sp^3 con un solo electrón respectivamente y ordenados en una geometría tetraédrica con un ángulo de enlace de 109.5° (ver fig. 1-2 (c)). Esta geometría y ángulo se deben a la minimización en la fuerza de repulsión entre orbitales [3], una molécula que presenta este tipo de hibridación es el metano (CH_4).

Se generan tres orbitales híbridos sp^2 mediante la superposición del estado $|2s\rangle$ con dos de los tres estados $2p$, con el fin de minimizar la repulsión entre orbitales, estos se acomodan en una geometría trigonal plana cuyo ángulo de enlace es de 120° (ver fig. 1-2 (d)), cada uno de estos estados híbridos tiene la posibilidad de formar un enlace covalente sigma (σ). Por otro lado, el orbital p no superpuesto es ortogonal al plano producido

por dicha hibridación y, además, puede formar un enlace covalente pi (π). El grafito es un cristal tridimensional compuesto de capas apiladas de átomos de carbono sp^2 hibridados.

La última hibridación posible es generada mediante la superposición del estado $|2s\rangle$ con uno de los tres estados $2p$, el reacondo de los orbitales hibridados debido a la minimización de la fuerza de repulsión resulta en una geometría plana lineal cuyo ángulo de enlace es de 180° con la posibilidad de formar un enlace σ cada uno. Los otros dos estados $2p$ restantes son perpendiculares al plano generado y estos no se tocan (ver fig. 1-2 (e)). Dichos estados restantes podrán formar un enlace π con otro átomo. La molécula acetileno (C_2H_2) presenta este tipo de hibridación.

La hibridación sp^2 explica la forma de la red hexagonal que presenta el grafeno ya que cada enlace σ de un átomo de carbono se une con otro enlace σ de otro átomo de carbono, de esta manera el grafeno tendrá por cada átomo de carbono un electrón situado en el orbital p manteniendo, este último, un enlace π con su vecino más cercano. El hecho de que los enlaces π sean mucho más débiles que los enlaces σ [4] explicaría la alta movilidad electrónica presente en este material. De acuerdo a cálculos teóricos el grafeno sin impurezas presenta una movilidad electrónica a temperatura ambiente de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$, sin embargo la movilidad electrónica medida para grafeno obtenido mediante diferentes técnicas difiere enormemente de este valor [5]. Aun con esta diferencia los valores obtenidos son mayores que la movilidad electrónica presente en el silicio de $1400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Los sólidos cristalinos pueden construirse mediante la repetición en el espacio de una determinada estructura geométrica primitiva, compuesta por átomos, conjunto de átomos o moléculas, conocida como *celda unitaria*. Algunas de las propiedades físicas de dichos sólidos pueden ser estudiadas contemplando únicamente la celda unitaria. Al conjunto periódico de celdas unitarias se conoce como *red de Bravais*. En la estructura hexagonal del grafeno sería obvio pensar que seleccionar la estructura hexagonal como la celda unitaria, sin embargo al replicar periódicamente la celda unitaria se encontraría que se genera, efectivamente, la estructura del grafeno salvo que para cada vértice de un hexágono se tendrían dos átomos de carbono. La forma correcta de replicar la estructura cristalina del grafeno consiste en seleccionar como celda unitaria un paralelogramo cuyos vértices se sitúan al centro de un hexágono (ver fig. 1-3 (a)), por construcción esta celda unitaria contiene dos átomos de carbono. Al considerar el origen en el centro de uno de

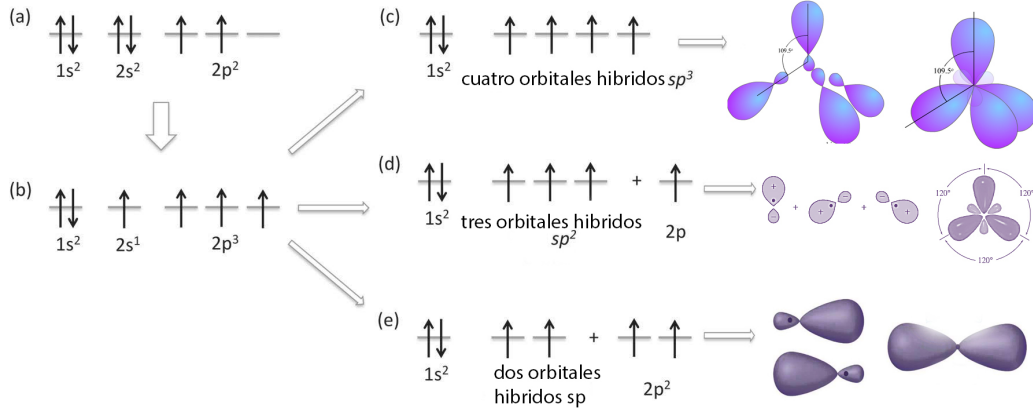


Figura 1-2: (a) Configuración electrónica del estado base del átomo de carbono. (b) Estado excitado del átomo de carbono. (c) Hibridación sp^3 . (d) Hibridación sp^2 . (e) Hibridación sp . Adaptado de [3], quora.com y Wade L. (2012). **Química Orgánica** Pearson.

los centros de un hexágono, por simplicidad se considera el origen (O) marcado en la figura 1-3 (a), se tiene que los vectores \vec{a}_1 y \vec{a}_2 son de la forma [3]: $\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right)$ y $\vec{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right)$, donde $a = \sqrt{3}b$, con $b = 0.142 \text{ nm}$. Al aplicar operaciones de simetría a esta base vectorial es posible generar el sistema cristalino.

La consideración del *espacio recíproco de la red cristalina*, construido por vectores (g_i) linealmente independientes que cumplen la relación $\vec{g}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$, permite el estudio de la propagación de ondas en la red cristalina mediante las *funciones de Bloch* de tal forma que cada sitio de dicha red representa un vector de onda [9]. En el espacio recíproco se define la *zona de Brillouin* como la celda unitaria en dicho espacio. Se conoce como puntos críticos aquellos puntos de alta simetría en el espacio recíproco, en general se denota al centro de una zona de Brillouin con la letra griega gamma (Γ).

El espacio recíproco del grafeno se construye con los vectores base de forma: $\vec{g}_1 = g \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right)$ y $\vec{g}_2 = g \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right)$, donde $g = \frac{4\pi}{3b}$. La representación pictórica de las zonas de Brillouin se muestra en la figura 1-3 (b), en esta pueden observarse, también, tres zonas de alta simetría características de una red recíproca hexagonal marcados con las letras M , K_- y K_+ .

Para determinar las propiedades de estado sólido del grafeno tales como su estructura

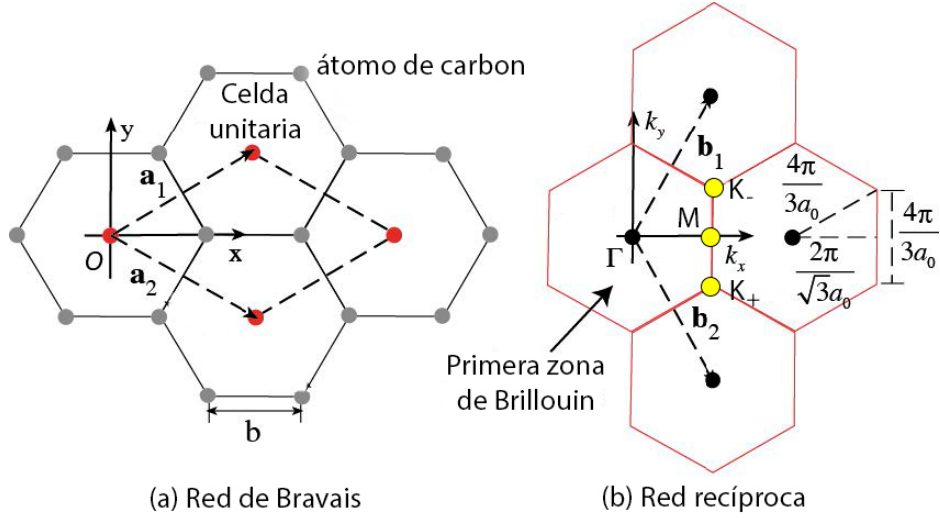


Figura 1-3: (a) Estructura cristalina del grafeno, entre puntos rojos se muestra la celda unitaria, que al replicarse, forma la red de Bravais. (b) Red recíproca del grafeno, los puntos amarillos son puntos de alta simetría M , K_- y K_+ . Adaptado de [10].

de bandas electrónicas se emplea el *modelo de enlace fuerte* o *tight binding model* ya que se considera, arroja una descripción razonable de los estados ocupados de un cristal [11] de una manera relativamente sencilla. Este modelo consiste básicamente en la construcción de una base de los estados electrónicos del sólido cristalino como combinación lineal de los orbitales atómicos que componen al cristal [11]. Dicha combinación lineal de orbitales atómicos se construye mediante la consideración de la ecuación de Schrödinger para un electrón de la forma [11]:

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (1-1)$$

Donde $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{t}_n)$ es el potencial periódico cristalino, \vec{t}_n son los vectores de traslación y las eigenfunciones $\Psi(\vec{r})$ deben ser funciones de Bloch, es decir, deben cumplir que:

$$\Psi(\vec{r}) = u(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1-2)$$

Donde $u(\vec{r})$ es una función periódica con la misma periodicidad del cristal y \vec{k} es el vector de onda del cristal.

Además el eigenvalor E contiene una serie de suposiciones. Las más importantes o convenientes de acuerdo a [11] se enlistan a continuación:

- *Aproximación de celda rígida:* Los núcleos se consideran fijos en su posición de equilibrio.
- *Aproximación local de un electrón:* El problema de muchos cuerpos se reduce mediante la consideración de un electrón con un potencial local apropiado.

En el caso del grafeno usando el modelo de enlace fuerte y realizando cálculos a primeros vecinos se obtiene, de acuerdo a [2], que los eigenvalores E de las bandas π dependen del vector de onda $\vec{k} = (k_x, k_y)$ y son de la forma:

$$E(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm tw(\vec{k})}{1 \pm sw(\vec{k})} \quad (1-3)$$

Donde ϵ_{2p} es el valor del nivel energético $2p$ de un átomo de carbono aislado, t o también escrito en la literatura como γ_0 , es el valor de la integral de salto (*transfer integral*) entre primeros π orbitales vecinos cuyos valores típicos oscilan entre 2.9 – 3.1 eV [3], s , el valor de la integral de traslape (*overlap integral*) entre primeros π orbitales vecinos. El signo negativo representa a la banda de valencia o la banda π , la cual esta completamente llena, mientras que el signo positivo representa la banda de conducción o la banda π^* [9]. Por otro lado, la función $w(\vec{k})$ está dada por:

$$w(\vec{k}) = \left[1 + 4\cos\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1-4)$$

Una simple aproximación para la estructura electrónica del grafeno se obtiene al considerar el valor de la integral de traslape como cero, obteniéndose así una relación de dispersión de energía dada por:

$$E(\vec{k}) = \pm \gamma_0 w(\vec{k}) \quad (1-5)$$

La gráfica de las funciones 1-5 se muestra en la figura 1-4 (a) en ella puede observarse que ambas bandas se tocan en seis puntos particulares, es decir, $E(\vec{k})$ se anula para seis valores particulares, estos valores coinciden con el valor de cada punto de alta simetría K_{\pm} de la primera zona de Brillouin. Debido a este contacto entre bandas, el grafeno tendrá una brecha de energía de 0 eV y por ello, se dice que es un semiconductor de brecha cero o un semi-metal [3]. Así mismo se define en el espacio recíproco la superficie de Fermi como un plano de valor constante en la energía, llamado energía de Fermi, es

decir $E(\vec{k}) = E_F$ tal que dicho plano separa los estados ocupados de energía de las bandas de los estados no ocupados de energía de las bandas [11]. Para el caso del grafeno, aquí tratado, la superficie de Fermi coincide con los puntos K_{\pm} .

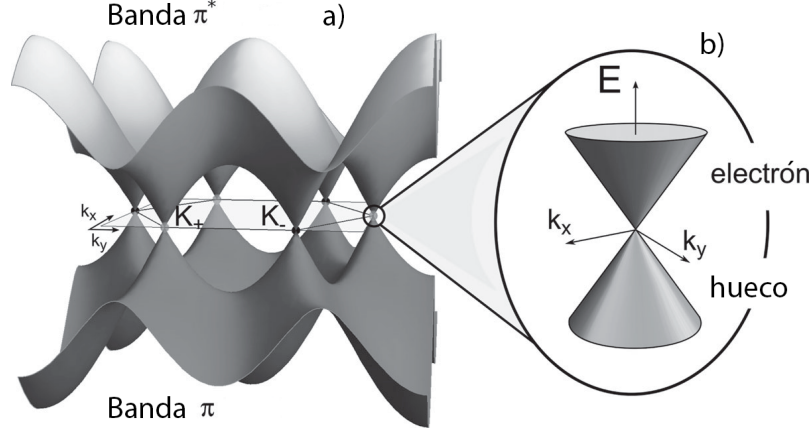


Figura 1-4: (a) Bandas π y π^* del grafeno donde la integral de traslape es cero. (b) Conos de Dirac. Adaptado de [3].

Al realizar una expansión a primer orden de la ecuación 1-5 alrededor de los puntos K_{\pm} mediante la definición $\vec{k} = K_{\pm} + \delta\vec{k}$ se obtiene una relación de dispersión lineal de la forma [3]:

$$E(\delta\vec{k}) = \pm\hbar\nu_F\delta k \quad (1-6)$$

donde $\nu_F = \frac{a\gamma_0\sqrt{3}}{2\hbar}$ es la velocidad de Fermi ($\sim 10^6$ m/s [12]). De acuerdo a [2], esta relación lineal de dispersión es la solución del hamiltoniano de Dirac para partículas sin masa, es por ello que a los puntos K_{\pm} se le conozca como *puntos de Dirac* y los conos de la dispersión se les conozca como *conos de Dirac* (ver fig. 1-4). Además, una dispersión lineal comúnmente caracteriza partículas cuya energía cinética excede ampliamente su energía debido a su masa. Por ende, los electrones del grafeno se comportan como partículas ultrarelativistas [12].

Un efecto importante que también presenta el grafeno es el efecto de campo eléctrico ambipolar, es decir, es posible dopar el grafeno de las dos formas posibles *n* o *p* mediante la aplicación de un campo eléctrico, la forma en la cual se dope el grafeno dependerá de la polaridad de campo aplicado. Dicho de otro modo es posible modular la energía de Fermi mediante la aplicación de un campo eléctrico polarizado [13]. Esta modificación

permite también modificar la resistividad del grafeno, cuyo valor, sin la modificación de estos parámetros a temperatura ambiente, es de $10^{-6} \Omega cm$. La posibilidad de dopar el grafeno y el hecho de que la movilidad del mismo sea mayor que la del silicio postula a este material como el nuevo prospecto de la electrónica, en especial su uso en los transistores de efecto de campo eléctrico [5]. Cabe mencionar que la modulación de la energía de Fermi en el grafeno puede realizarse también mediante otras dos técnicas conocidas como *hetero atom doping* y *modificación química (chemical modification)* [13].

1.1.2. Propiedades mecánicas, ópticas y térmicas

Además de las increíbles propiedades electrónicas presentes en el grafeno, se han estudiado otras propiedades físicas presentes en él. Asociado a los enlaces fuertes sp^2 presentes en la red hexagonal, se considera al grafeno como uno de los materiales más fuertes hasta ahora estudiados [12]. El estudio de membranas aisladas de grafeno monocapa mediante nanoindentación en un microscopio de fuerza atómica confirman este hecho, los valores obtenidos para el módulo de Young corresponden a 1 TPa mientras que el valor de la tensión de rotura medida es de 130 GPa [14]. Estas propiedades mecánicas permitieron a Wenzhong Bao y colaboradores, mediante la tensión y compresión, controlar la ondulación y/o textura de grafeno suspendido o películas ultra delgadas de grafito [15]. Abriendo así, en combinación con sus propiedades electrónicas, la posibilidad de la fabricación de dispositivos electromecánicos [12].

Estudios revelan que la transmitancia óptica del grafeno es una constante independiente de la frecuencia y otros parámetros, esta constante tiene un valor de 0.97 [12], de esta manera se considera al grafeno como un material transparente, pero que absorbe el 3% de luz visible, que es bastante para una capa atómica.

Alexander A. Balandin y sus colaboradores encontraron que el grafeno suspendido presenta una conductividad térmica a temperatura ambiente en el rango de $(4.84 \text{ a } 5.30) \times 10^3 \text{ W/mK}$ [16], este valor es mayor a 401 W/mK que corresponde al presente en el cobre.

1.1.3. Métodos de síntesis.

Las propiedades mencionadas en las secciones anteriores fueron obtenidas para grafeno de alta pureza o *grafeno prístino*, en el caso experimental y teórico respectivamente. Este

último consiste en la suposición de una sola capa de grafeno cuya estructura hexagonal no presenta imperfecciones y es infinita. Desde la primera obtención de grafeno usando únicamente cinta tipo Scotch [17], se han encontrado diversas técnicas de fabricación, que en esta sección serán tratadas brevemente dando un especial énfasis a las ventajas y desventajas que presentan cada una de ellas.

Depósito químico de vapor (CVD)

El método de depósito químico de vapor comprende reacciones químicas en las cuales se emplea uno o más gases precursores cuyas moléculas transfieren energía cinética en forma de calor a un sustrato. En algunos casos se emplean materiales sólidos o líquidos los cuales son tratados de tal forma que cambien su estado de agregación a gaseoso. Como resultado de dichas reacciones químicas se sintetiza una película delgada sobre la superficie de los sustratos. En general, este proceso suele clasificarse dependiendo de las condiciones atmosféricas del sistema, características físicas del gas precursor, dimensiones y estructura requeridas [18].

El depósito de grafeno de alta calidad a través de este proceso es usualmente realizado sobre sustratos metales de transición tales como níquel (Ni), paladio (Pd), rutenio (Ru), iridio (Ir) y cobre (Cu), mientras que los precursores ampliamente empleados son los hidrocarburos, algunos de los más comunes son metano (CH_4), etileno (C_2H_4), acetileno (C_2H_2) y benceno (C_6H_6) [18]. Para estos casos el depósito de grafeno sobre el sustrato requiere de temperaturas elevadas que dependen del tipo de gas precursor, esto con el fin de romper los enlaces químicos de este gas y favorecer el crecimiento sobre el sustrato. Estas temperaturas se disminuyen mediante el uso de un metal catalizador.

Otros

Otros procesos por los cuales es posible obtener grafeno son: exfoliación mecánica, reducción de óxido de grafeno, método de desempaquetamiento y grafeno epitaxial sobre carburo de silicio (SiC), entre otros. La tabla 1-1 muestra algunas de las técnicas de fabricación de grafeno, así como sus ventajas y desventajas, calidad y espesor de grafeno obtenido mediante cada una de ellas. El grafeno a emplear para este trabajo se obtendrá por la técnica de CVD, que será detallada en capítulos siguientes.

Método	Dimensiones típicas		Ventajas	Desventajas
	Espesor	Dimensión Lateral		
Autoensamblado Confinado	Monocapa	100's nm	Control sobre espesor	Existencia de defectos
Depósito Químico de Vapor (CVD)	Pocas capas	Gran tamaño (cm)	Alta calidad	Escala de producción pequeña
Descarga de Arco	Mono-,bi-capa; Pocas capas	100 nm a pocos μm	Puede producirse \sim 10 gramos por hora de grafeno	Bajo rendimiento de grafeno; Impurezas de carbono
Crecimiento epitaxial en SiC	Pocas capas	Hasta cm	Gran área de grafeno puro	Escala muy pequeña
Desempaquetado de nanotubos de carbono	Multicapa	Pocos μm	Tamaño controlado mediante la selección de los nanotubos iniciales	Material inicial costoso; Se obtiene grafeno oxidado
Reducción de GO	Multicapa	Sub- μm	Capas no oxidadas	Contaminación con $\alpha - Al_2O_3$ y $\alpha - Al_2S$
Exfoliación micromecánica	Pocas capas	μm a cm	Se obtienen capas de grafeno no modificadas	Escala de producción pequeña
Sonicación directa de grafito	Mono-,multicapa	500 – 700 nm	Alta conductividad eléctrica	Alto coste de líquidos iónicos
Disolución de grafito en superácido	En su mayoría monocapa	300 – 900 nm	Grafeno no modificado; Escalable	Uso de Ácido Cloro-sulfónico

Tabla 1-1: Algunos métodos de fabricación de grafeno. Adaptada de [18].

1.2. Transistores

La electrónica actual está basada fuertemente en los dispositivos electrónicos semiconductores o dispositivos de estado sólido, el inicio de ésta se remonta a la creación del primer diodo semiconductor o junta PN con aplicaciones en la detección de señales de radar en la segunda guerra mundial [19]. Así mismo a finales de la década de los años treinta la válvula térmica o bulbo de vacío jugaba un papel importante en la tecnología, siendo ésta una parte esencial de los radios, equipos telefónicos y computadoras, sin embargo esta tecnología se consideraba poco eficiente ya que estos bulbos presentaban una gran variedad de inconvenientes, entre ellas destacan: tendencia a consumir una gran cantidad de energía eléctrica, sobrecalentamiento, ocupaban una gran cantidad de espacio, enorme costo de producción y vida útil relativamente corta. Estos inconvenientes y el misterio alrededor de los cristales en aquellas épocas llevó a Russell Ohl a experimentar con cristales de silicio de diferentes grados de pureza [20]. En el año de 1946 los laboratorios Bell patentaron la primer unión PN bajo el nombre de detector de silicio [19]. Los estudios realizados para la unión PN fueron el punto de partida para el descubrimiento y creación del primer transistor.

Con la meta del estudio y fabricación de nuevos medios de amplificación John Bardeen, Walter Brattain y William Shockley idearon un nuevo dispositivo que consistía en la adición de un tercer electrodo a la junta PN. Los estudios realizados por éstos tres científicos llevaron a la creación del primer *transistor de contacto de punta* (*point-contact transistor*) [21, 22]. En el año de 1956 se les otorgó el premio nobel de física por sus investigaciones en semiconductores y su descubrimiento del efecto transistor.

El transistor es un dispositivo electrónico semiconductor que controla un flujo de corriente de salida a través de una corriente o tensión de entrada. En la actualidad los transistores son usados para la mayoría de los dispositivos electrónicos modernos, ya que con éste es posible amplificar y/o conmutar señales eléctricas y potencia eléctrica, así como cumplir funciones de oscilador electrónico o rectificador. Existen tres tipos, cada uno de estos será más eficiente que el otro de acuerdo a la aplicación deseada, en la siguiente sección se describirá el transistor de efecto de campo ya que éste es el más fructuoso y la mayoría de las investigaciones en la aplicación del grafeno en la electrónica están asociadas a éstos [5].

1.3. Transistor de efecto de campo (FET)

En el transistor de efecto de campo, **FET** por sus siglas en inglés *Field Effect Transistor*, la modulación de la corriente se efectúa mediante un campo eléctrico transversal que regula la conductancia eléctrica de un semiconductor entre dos electrodos en una zona llamada *canal* [23]. El funcionamiento de un FET es relativamente simple, la diferencia de potencial aplicada en una de las terminales conocida como *compuerta* o *gate* (G) controla la conductancia eléctrica de una región semiconductor llamada canal, a través de la cual fluyen portadores de carga libres, éstos pueden ser huecos o electrones, desde una terminal llamada *fuentes* o *source* (S) hacia otra llamada *drenaje* o *drain* (D). El ancho de canal es modulado mediante la diferencia de potencial aplicada a la compuerta permitiendo una variación en la corriente que fluye a través del mismo. El rendimiento o ganancia de un FET dependerá de la calidad del aislamiento existente entre la compuerta y el canal [23]. La gran variedad de FETs se debe a este tipo de aislamiento. El *JFET* consiste en una junta PN en polarización inversa para aislar la compuerta. El *MESFET* utiliza una juntura Metal-Semiconductor, mientras que un *MISFET* emplea un material aislante para separar la compuerta del canal. Cuando el material aislante se trata de un

óxido, el dispositivo se denomina *MOSFET* (Metal-óxido-semiconductor FET). La figura 1-5 muestra el corte transversal de un MOSFET típico. De acuerdo a [23] los FET son unipolares ya que el flujo de corriente es dominado por solo un tipo de portador de carga, ya sean huecos o electrones, y esta característica le brinda, al FET, características de elevada respuesta debido a que la recombinación electrón-hueco no limita las características del mismo.

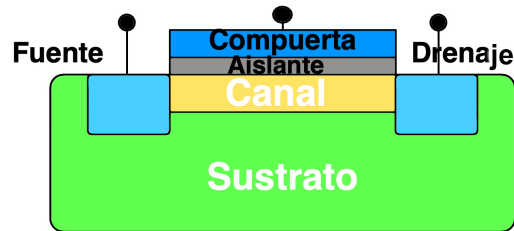


Figura 1-5: Corte transversal de un MOSFET.

La caracterización electrónica de un FET requiere de dos curvas que relacionan la corriente aplicada entre la fuente y el drenaje (I_D) con la tensión entre la fuente y el drenaje (V_{DS}) y la tensión entre fuente y compuerta (V_{GS}). La figura 1-6 muestra ambas curvas para un MOSFET de tipo n.

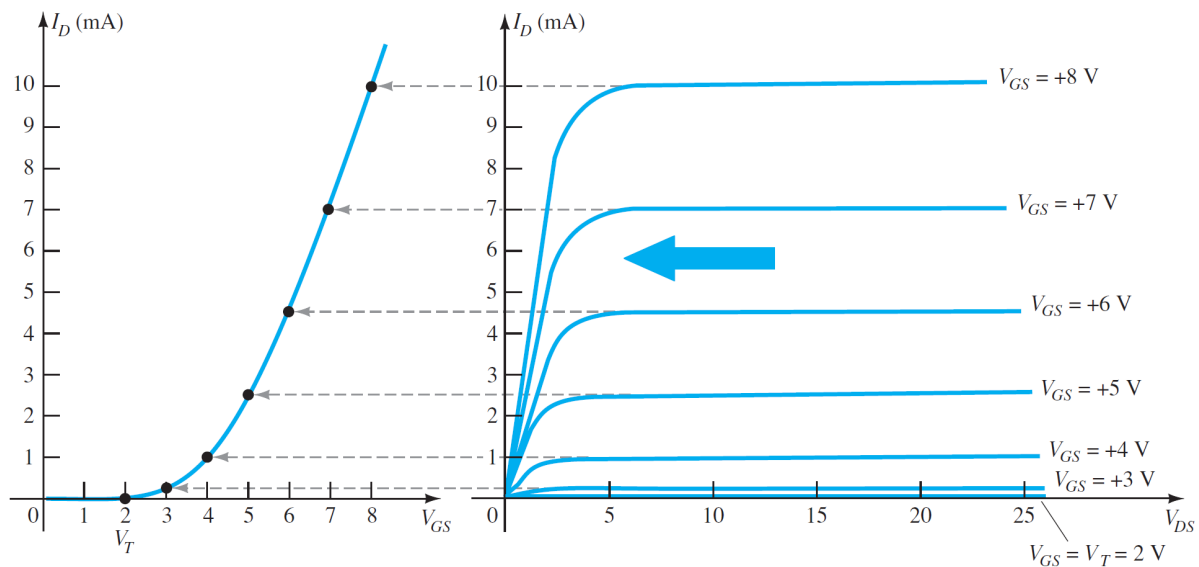


Figura 1-6: Curvas características de un MOSFET tipo n. Imagen de [6].

1.3.1. Transistores de grafeno

Debido a las increíbles propiedades electrónicas presentes en el grafeno, desde su fabricación no tomó demasiado tiempo en que la comunidad interesada en los dispositivos de electrones (*electron-device community*) se encargará de investigar e idear la fabricación de nuevos dispositivos que aprovecharan estas cualidades del grafeno [5]. En la actualidad uno de los problemas principales alrededor de los FET comerciales tiene que ver con uno de sus usos más comunes: su uso como *dispositivos digitales lógicos* y consiste en la miniaturización de los mismos. La electrónica actual ha crecido a pasos agigantados de tal manera que los circuitos integrados, en particular en el ámbito de las computadoras, teléfonos celulares, entre otros, una de sus principales metas consiste en mejorar el rendimiento de dichos dispositivos, para ello se busca que contengan una gran cantidad de transistores por unidad de área, así mismo, se busca la reducción de las dimensiones de los mismos, tal y como fue predicho por E. Moore en su famosa "ley" (Fig 1-7). Sin embargo la capacidad de miniaturizar e incrementar la densidad por unidad de superficie en los circuitos electrónicos de dichos transistores es un reto en la actualidad. De acuerdo a [24] el procesador *EPYC* de 32 núcleos, fabricado por la compañía AMD en 2017, contiene 19,200,000,000 de transistores en un área de 768 mm^2 . Si bien es cierto que esta capacidad "reductiva" puede explotarse aún más mediante la modificación de los dispositivos basados en silicio, se sabe que el escalamiento de las dimensiones del MOSFET está llegando a sus límites. Los fenómenos térmicos en la nanoescala presentes en los transistores convencionales cuya longitud de compuerta es menor a 50 nm son grandes impedimentos para la miniaturización por lo que es necesario el entendimiento de nuevos materiales [5].

Por otro lado, la creciente industria de la *radiofrecuencia* requiere de transistores de alta movilidad electrónica tales como GaAs y InP y que funcionen a altas frecuencias.

Los transistores de grafeno (**GFET** ó **GMOSFET**) son candidatos ideales para los problemas y/o retos presentados con anterioridad y otra gran cantidad de aplicaciones en la electrónica. La figura 1-8 muestra tres tipos de configuraciones GFET comúnmente fabricados. Una aplicación relativamente sencilla de los GFET consiste en sensores bioeléctricos, cuyo funcionamiento depende fuertemente de las propiedades electrónicas del grafeno y su interacción con otras moléculas.

Debido a que el grafeno prístino es un semiconductor de brecha energética cero la con-

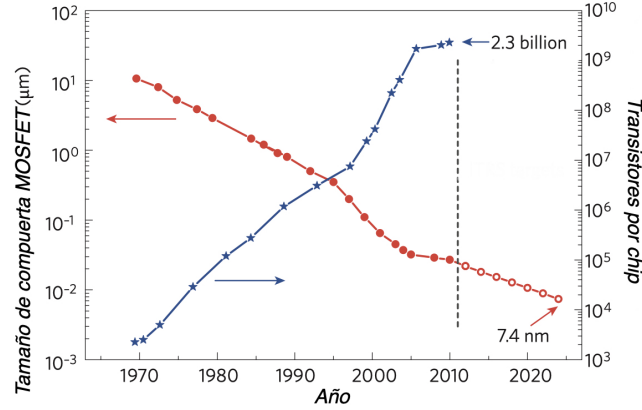


Figura 1-7: Predicción de Moore con respecto al tamaño y cantidad de transistores en un chip a lo largo de los años. Adaptado de [5]

centración intrínseca de portadores de carga es cero. Sin embargo, la construcción de dispositivos electrónicos requiere de la presencia de portadores de carga y del control de su naturaleza. Para ello, es necesario dopar al grafeno. Uno de los mecanismos para doparlo consiste en dos conceptos básicos: la propiedad ambipolar presente en él y la posibilidad de controlar campos electrostáticos mediante un FET. Con este proceso es posible inducir los dos tipos de portadores de carga en el grafeno a través de la modulación de una diferencia de potencial aplicada entre el grafeno y la compuerta en un GFET. Al variar la tensión de compuerta (V_g) el tipo de portadores y su concentración se modifica para cada valor de V_g debido a que la variación de la tensión en compuerta permite la modulación del nivel de Fermi [13]. El signo de los portadores de carga será opuesto a la tensión aplicada, es decir, si V_g es positivo, entonces los portadores de carga inducidos serán electrones [25]. La modulación de la energía de Fermi en el grafeno depende de la resistencia eléctrica total (R_T) del GFET, que a su vez dependerá de la movilidad de los portadores de carga y su densidad y la tensión aplicada a la compuerta. La figura 1-9 muestra una gráfica de la resistividad y conductividad del grafeno en función de la tensión aplicada a la compuerta, además ilustra, sencillamente, la modulación de la energía de Fermi de acuerdo a la tensión aplicada a la compuerta tomando como referencia el punto de Dirac.

La resistencia total R_T puede expresarse mediante la relación [26]:

$$R_T = R_{contacto} + \frac{L}{We\mu\sqrt{n_0^2 + n^2}} \quad (1-7)$$

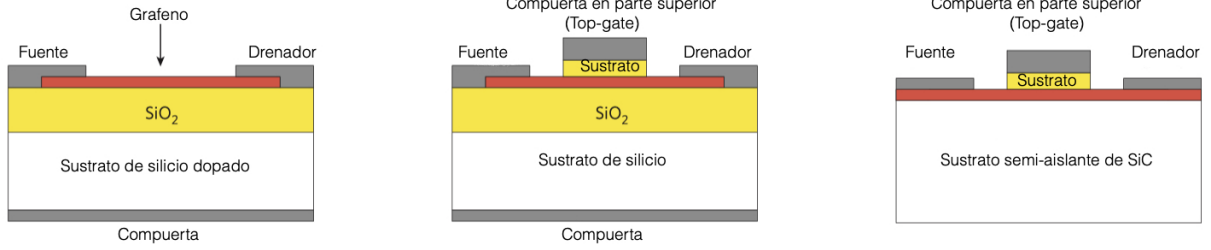


Figura 1-8: Tipos de GFET comúnmente fabricados. Adaptado de [5]

donde $R_{contacto}$ es la resistencia de contacto entre electrodo y grafeno; L y W son el largo y ancho del canal respectivamente, μ es la movilidad electrónica de los portadores de carga; n_0 es la densidad de portadores de carga en el punto de Dirac; n es la densidad de portadores de carga fuera del punto de Dirac, dado por;

$$n = C_g (V_g - V_D) \quad (1-8)$$

donde C_g es la capacitancia de compuerta; V_g es la tensión aplicada a compuerta y V_D es la tensión correspondiente al punto de Dirac. Al considerar el GFET como un sistema de placas paralelas, donde una de las placas será el grafeno, mientras que la otra será el sustrato de silicio, de esta manera, es posible escribir la capacitancia como [27]:

$$C_g = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} \quad (1-9)$$

donde $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ es la permitividad del vacío, ϵ la permitividad relativa del dieléctrico y d es la distancia entre las placas.

A partir de los valores de la resistencia total de la ecuación 1-7 es posible obtener la densidad de portadores de carga en el punto de Dirac y la movilidad electrónica de un GFET mediante un ajuste no lineal a la ecuación 1-7.

La figura 1-10 muestra la relación que existe entre la corriente aplicada en drenaje (I_D) con respecto a la tensión en compuerta (V_G). Por otro lado, de acuerdo a [7] la relación entre la corriente aplicada en el drenaje y la tensión entre la fuente y corriente es lineal.

Al observar las figuras 1-10 y 1-6 observamos que el comportamiento eléctrico de un MOSFET y un GFET difieren considerablemente.

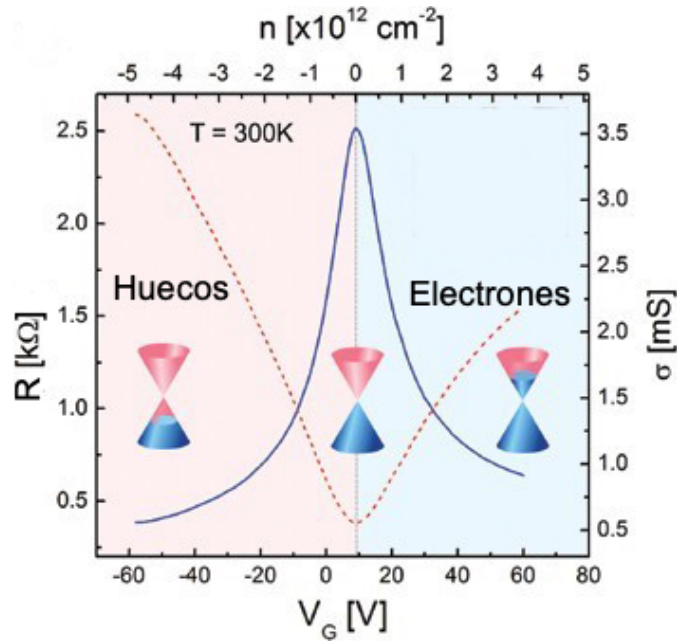


Figura 1-9: En azul y rojo punteado curva de resistividad y conductividad de un GFET (superior derecha) en función de la tensión en compuerta respectivamente. Se observa, cualitativamente, la modulación de la energía de Fermi (conos). Adaptado de [28].

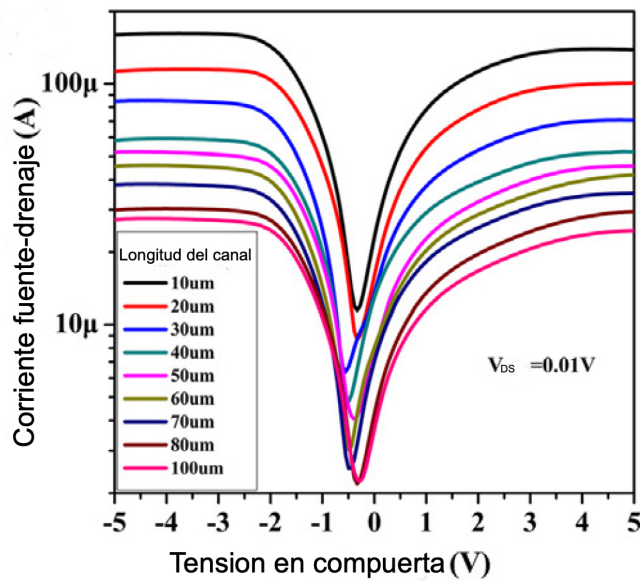


Figura 1-10: Curvas I_D en función de la tensión en compuerta para diferentes longitudes del canal. Adaptado de [8].

Capítulo 2

Métodos de fabricación

2.1. Depósito químico de vapor (CVD) para la fabricación de grafeno

La producción de grafeno mediante la técnica CVD ha sido durante años una de las propuestas más prometedoras [34] ya que es económica comparada con otros métodos, permite la producción de grafeno de área grande y más importante permite la producción de grafeno monocapa de buena calidad. En general, durante el proceso CVD se introducen diferentes tipos de gases precursores dentro de un reactor químico, se realiza una mezcla de estas especies que pasa a través de una zona de alta temperatura en la cual precursores de hidrocarburos son descompuestos a radicales de carbono sobre un sustrato metálico, formando así monocapas y pocas capas de grafeno. Este proceso se divide en tres subprocesos: *recocido*, *crecimiento* y *enfriamiento*. En la primera de ellas, se calienta un sustrato catalizador a temperaturas superiores a los $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un determinado flujo de gases bajo una determinada presión. Para la fase de crecimiento se introduce un flujo de gases precursores y se varían las condiciones de presión y temperatura. Finalmente la fase de enfriamiento consiste en disminuir la temperatura del sustrato a una determinada velocidad.

El sustrato metálico no solo funciona como un catalizador para reducir la barrera energética de la reacción, sino que también determina el mecanismo de depósito, que está estrechamente relacionado con la calidad de grafeno [34]. Los precursores de carbono pueden ser sólidos, líquidos o gases siendo estos últimos los más comunes debido a la pureza comparada con los otros dos, sin embargo por razones de disponibilidad y costo

los precursores líquidos han llamado la atención de investigadores [35]. Los precursores más comunes son: metano (CH_4), fluoreno ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}$), sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), poliestireno, hexano ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) y benceno (C_6H_6). De acuerdo a [35] mediante el uso de éstos precursores se ha logrado obtener grafeno de calidad buena a excelente, esto claramente a diferentes condiciones ambientales y con distintos catalizadores ya que el crecimiento de grafeno de buena calidad depende fuertemente de la presión de estos precursores así como de la concentración de los mismos inyectada al reactor. Los catalizadores pertenecen a los metales de transición, los más estudiados son: platino (Pt), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu). Los catalizadores se dividen, de acuerdo a la dinámica del crecimiento de grafeno, en dos familias: metales cuya solubilidad del carbono es alta y metales cuya solubilidad es baja. En la primera los átomos de carbono se difunden dentro del sustrato, siempre que el sustrato se encuentre a una cierta temperatura que permita dicha difusión, formando una solución sólida. Al enfriar el sustrato los átomos de carbono son difundidos hacia la superficie del sustrato formando de esta manera películas de grafeno. Cabe mencionar que en estos sustratos es complicado obtener grafeno monocapa debido al proceso de difusión ya que la producción de grafeno monocapa depende, también, de la superficie o fronteras de grano del sustrato. La existencia de fronteras de grano en un sustrato provoca la acumulación de átomos en la segunda difusión, generándose así grafeno multicapa. Por otro lado, los sustratos cuya solubilidad del carbono es baja el proceso de producción de grafeno se genera mediante la adsorción química de los átomos de carbono, quienes forman centros de nucleación en los defectos de la superficie o impurezas, estos centros de nucleación crecerán hasta formar islas de grafeno. Debido a que los defectos de superficie y/o impurezas en el sustrato son distintas y aleatorias esta técnica produce islas de grafeno aleatoriamente orientadas y discontinuas, es decir se obtiene grafeno policristalino. Otro de los factores a considerar en la técnica de CVD son las condiciones de enfriamiento del sustrato posterior al crecimiento de grafeno ya que estas modifican la morfología de superficie, así como las propiedades ópticas y electrónicas del grafeno [36]. Un enfriamiento rápido evita la formación de nuevas capas de grafeno y ayuda a una eficiente separación de la superficie del sustrato [37].

2.1.1. Fabricación de grafeno CVD sobre cobre

El carbono presenta baja solubilidad en un sustrato de cobre, por lo que el crecimiento de grafeno tendrá lugar debido a una adsorción de los átomos de carbono en la superficie del cobre. La figura 2-1 muestra un esquema del crecimiento de grafeno sobre cobre. Los gases precursores comúnmente empleados son hidrógeno (H_2) y argón (Ar) para todas las fases, y metano (CH_4) para la fase de crecimiento. La temperatura de la fase de recocido y crecimiento se encuentra entre $1000\text{ }^{\circ}C$ a $1060\text{ }^{\circ}C$, esta temperatura no debe superar los $1084.62\text{ }^{\circ}C$ ya que a esta temperatura se encuentra el punto de fusión del cobre. De acuerdo a [38] los parámetros óptimos para el crecimiento de grafeno monocapa sobre cobre son: presiones menores a 10 Torr, en la fase de crecimiento la concentración de hidrógeno con respecto al metano debe ser mayor de dos a uno, controlado mediante el flujo de estos, y se debe lograr un enfriamiento mayor a $10\text{ }^{\circ}C$ por minuto.

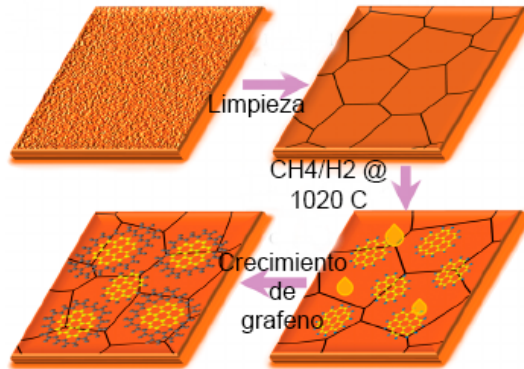


Figura 2-1: Crecimiento de grafeno mediante adsorción química de átomos de carbono en la superficie del cobre. Adaptada de [39]

2.2. Pulverización catódica (Sputtering)

La fabricación de transistores de grafeno, como los de la figura 1-8, requiere de una película de algún dieléctrico. Existe una gran variedad de métodos mediante los cuales es posible depositar dicho dieléctrico sobre la superficie de algún material de interés, que en este caso, es silicio dopado tipo n o p. Para este trabajo el método que se decidió emplear fue el de la pulverización catódica por radiofrecuencia. Por esta razón, esta sección se enfoca en los conceptos básicos de este método.

La colisión mediante partículas, con una determinada energía cinética entre 5 keV y 10

keV [31], como iones, a la superficie de un sólido producirá, principalmente, una dispersión de los átomos en dicha superficie debido al intercambio de momento entre ambos, tal y como se muestra en la figura 2-2. Este fenómeno es conocido como **pulverización catódica** o en inglés **sputtering**. Cuando el sólido bombardeado es suficientemente delgado, algunas de las partículas dispersadas pueden transmitirse a través del sólido, a este fenómeno se le conoce como **pulverización catódica de transmisión**.

La pulverización catódica en una superficie es generalmente causada por una cascada de colisiones en la superficie de un sólido, este proceso es muy parecido a aquellos que causan daño o desgaste en la superficie en un sólido debido a la radiación, siendo estos dos procesos diferentes a la evaporación. Una partícula incidente colisionará con los átomos del sólido transfiriendo, de esta manera, energía al núcleo atómico. Si la energía transferida es mayor que la energía de enlace se crea un átomo de retroceso en un sitio de la red cristalina, iniciando así, una serie de colisiones entre los átomos del sólido provocando un desplazamiento en dichos átomos, que eventualmente será isotrópico debido a colisiones sucesivas, provocando el posible escape de los átomos de la superficie del sólido. La transferencia de energía podría ocurrir en una colisión binaria entre una partícula incidente y un átomo en reposo del sólido. El efecto de sputtering puede ocurrir también mediante un átomo de retroceso producido en un decaimiento radioactivo.

Una de las aplicaciones más comunes de esta técnica consiste en el depósito de películas delgadas en una gran variedad de sustratos. El área de depósito de dichas películas puede alcanzar varios metros cuadrados o incluso pueden ser extremadamente pequeños para uso en microelectrónica.

Pulverización catódica de diodo DC

Se compone de un par de electrodos planares, uno de ellos es un cátodo frío en el cual en una de sus caras es colocado el sólido objetivo mientras que la otra cara se enfría con agua (véase Fig. 2-3 a). El otro electrodo será un ánodo sobre el cual se colocan los sustratos. Al introducir el gas de argón dentro de la cámara de vacío a una presión de 0.1 Torr y aplicar entre los electrodos una tensión de varios de kilovolts de corriente directa (DC), comienza, dentro de la misma cámara, una descarga luminiscente, la existencia de dicha descarga acelera los iones de argón hacia el sólido objetivo provocando la expulsión de partículas de su superficie, estas partículas colisionan con los iones de argón y even-

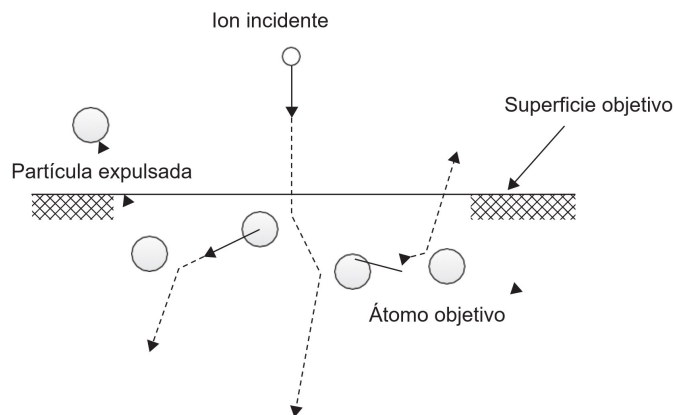


Figura 2-2: Expulsión de partículas de un sólido objetivo debido a partículas incidentes. Adaptada de [33].

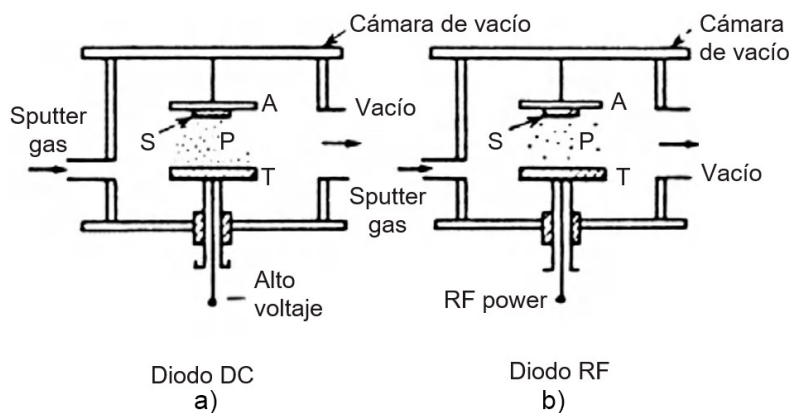


Figura 2-3: Pulverización catódica: a) de diodo DC y b) de diodo RF. T: objetivo, P: partículas, A: ánodo y S: sustrato. Adaptada de [33].

tualmente difunden hacia el sustrato debido a la presión dentro de la cámara y que el camino libre medio de las partículas es menor al espaciamiento entre electrodos. Finalmente el depósito es proporcional a la tensión y corriente aplicados así como el tiempo de depósito.

Pulverización catódica de diodo RF

La sustitución de uno de los electrodos del DC sputtering por una superficie aislante no permite mantener la descarga luminiscente debido a la generación de una superficie de carga de iones positivos en una cara del aislante, sin embargo al sustituir la fuente de

corriente directa por una fuente RF es posible mantener una descarga luminiscente, a este sistema se le conoce como pulverización catódica de diodo RF (ver Fig. 2-3 b). Debido a que el campo eléctrico generado en la cámara de vacío incrementa la probabilidad de colisión entre electrones secundarios y moléculas del gas es necesario reducir la presión de operación a menos de un miliTorr.

Los sólidos objetivo son metales o aleaciones en forma de disco de diámetros que varían entre 5 y 30 cm de acuerdo al tipo de aplicación deseada. Por lo regular se requiere que estos sólidos sean de pureza mayor al 99 % para garantizar la calidad de los depósitos, algunos de los metales o aleaciones son Cromo, oro, titanio, zinc, oxido de zinc, hierro, cobre, carburo de silicio. De la misma manera es posible emplear diferentes tipos de gases tales como oxígeno, argón, nitrógeno, metano, hidrógeno, entre otros, también es necesario que la pureza sea mayor al 99 %. Algunas condiciones durante el depósito deben ser monitoreadas a fin de controlar las propiedades de las películas resultantes [33], entre estas condiciones destacan la tensión, corriente y potencia de descarga, los gases residuales, la temperatura del sustrato, así como su espesor.

Capítulo 3

Métodos de caracterización

3.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido o por sus siglas en inglés *SEM* (scanning electron microscopy) es un instrumento que es capaz de obtener imágenes magnificadas o micrografías que revelan información microscópica tales como el tamaño, forma, composición y otros aspectos físicos y químicos de un objeto de estudio. El principio básico de un SEM se muestra en la figura 3-1. En donde se aceleran electrones provenientes de la emisión termoiónica o emisión por efecto de campo a través de una diferencia de potencial entre un cátodo y un ánodo, esta diferencia de potencial se encuentra en el rango de 0.1 keV a 50 keV, se conoce como *SEM de baja tensión* (LVSEM) al rango que se encuentra entre 0.1 keV y 5 keV [40]. Posterior a la aceleración, el haz de electrones es modificado por aperturas ópticas, lentes magnéticos y/o electrostáticos, y bobinas electromagnéticas a modo de reducir el diámetro de dicho haz, así como focalizarlo en un patrón bidimensional ($x - y$) para posteriormente llevarlo a una serie de lugares separados pero discretos del objeto de estudio. En cada uno de dichos lugares la interacción del haz de electrones y el objeto a estudiar produce dos tipos de electrones salientes: (1) electrones retrodispersados, los cuales son electrones del haz proveniente cuya mayor energía incidente se mantiene intacta después de haber experimentado la desviación y deflexión de los campos eléctricos de los átomos presentes en la muestra. (2) electrones secundarios, se trata de electrones que escaparon de la superficie de la muestra debido a la interacción con los electrones del haz incidente. De acuerdo a [41], a pesar de que los electrones en el haz contengan altas energías, los electrones secundarios experimentan

transferencias de energía cinética bajas en la colisión electrón electrón por lo que los electrones secundarios escapan con una energía cinética en el rango de 0 a 50 eV. La mayoría de éstos tendrá energía cinética menor que 5 eV. En cada lugar del haz incidente se cuantifican las señales provenientes de los dos tipos de electrones salientes mediante uno o más detectores de electrones. Cada señal obtenida en cada ubicación de la muestra es digitalizada y guardada en la memoria de una computadora, y, posteriormente, es usada para determinar el nivel de grises en la ubicación $(x - y)$ correspondiente de una pantalla de computadora, formando un solo elemento de imagen o píxel. En un SEM convencional de vacío, la columna electro-óptica y la cámara donde se coloca la muestra deben estar bajo condiciones de alto vacío ($< 7.5 \times 10^{-4}$ miliTorr), esto para minimizar la dispersión inesperada que puede ocurrir entre el haz de electrones y/o los detectores con las moléculas del gas atmosférico. Objetos de estudio aislantes podrían acumular carga eléctrica en su superficie debido al impacto de los electrones de haz imposibilitando así el estudio de los mismos, es por ello que este tipo de muestras deben ser provistas de un recubrimiento conductivo conectado a tierra para así proveer una ruta de descarga.

La interacción de una muestra con el haz de electrones producido por un microscopio electrónico de barrido genera, también, dos tipos de rayos X, la energía del primero de ellos estará relacionado con un elemento específico de la tabla periódica a excepción del hidrógeno (H) y helio (He), que no emiten rayos X. El segundo tipo de rayos X producido será un continuo que ocurre a todas las energías fotónicas desde los 50 eV hasta la energía de haz incidente E_0 . La condición necesaria para la producción de este espectro característico de rayos X es que la energía del haz de electrones incidentes debe exceder la energía de enlace electrónica, la energía crítica de ionización E_c para las especies atómicas particulares presentes en el objeto de estudio y las capas atómicas K, L, M y/o N. Este espectro de rayos X puede ser usado para identificar y cuantificar elementos específicos presentes en un volumen de interacción haz-muestra, a esta técnica se le llama espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (energy dispersive X-ray spectrometer) EDS.

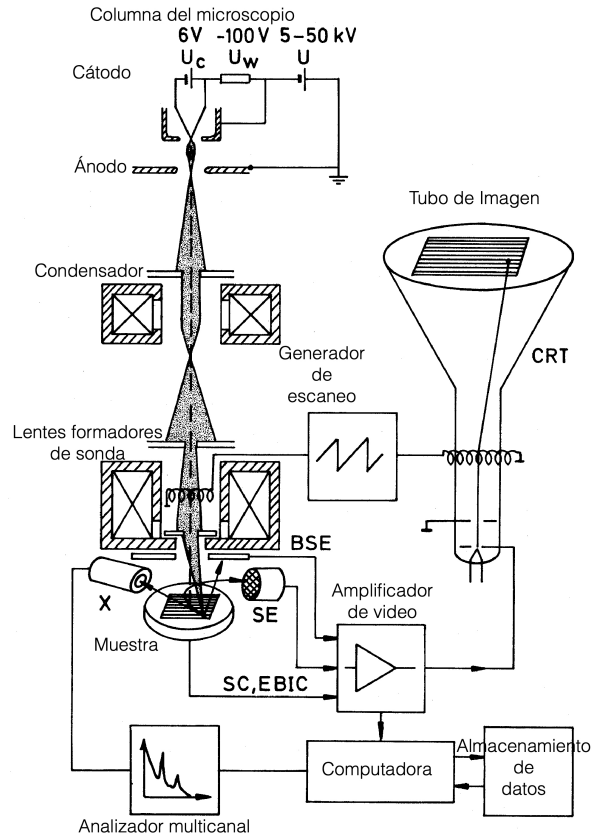


Figura 3-1: Principios básicos de un SEM. BSE: electrones retrodispersados, SE: electrones secundarios, X: rayos X. Adaptada de [40].

3.1.1. SEM para análisis de grafeno

Debido a que el contraste de cada imagen obtenida mediante el microscopio electrónico de barrido está relacionada con alguna de las propiedades físicas o químicas del objeto de estudio, es importante entender este concepto y su relación con dichas propiedades. Algunos de los mecanismos que influyen en este contraste se relacionan con propiedades físicas como campos eléctricos y magnéticos, topografía, composición y aspectos cristalográficos [42]. Mediante la técnica SEM es posible revelar impurezas, rupturas, pliegues, arrugas, discontinuidades y diferenciar, mediante el contraste, los diferentes espesores de una muestra de grafeno de una manera no invasiva (ver fig. 3-2). Sin embargo la obtención de imágenes del grafeno es complicada debido a la limitación de resolución del SEM, recordemos que el grafeno posee un espesor de un átomo, por otro lado el grafeno ultra delgado no interactúa con el haz de electrones incidentes, por esto la imagen mostraría un

scaneo de la superficie que sostiene el grafeno. Además para grafeno de superficie lisa el aparato mostrará contrastes débiles incrementando los niveles de ruido comprometiendo la calidad de la imagen. Uno de los tipos del SEM más conveniente para el análisis de grafeno es el LVSEM de emisión de efecto de campo debido a la combinación de alta resolución, interacción de volumen pequeño, su resolución ante bajos contrastes y baja energía [42].

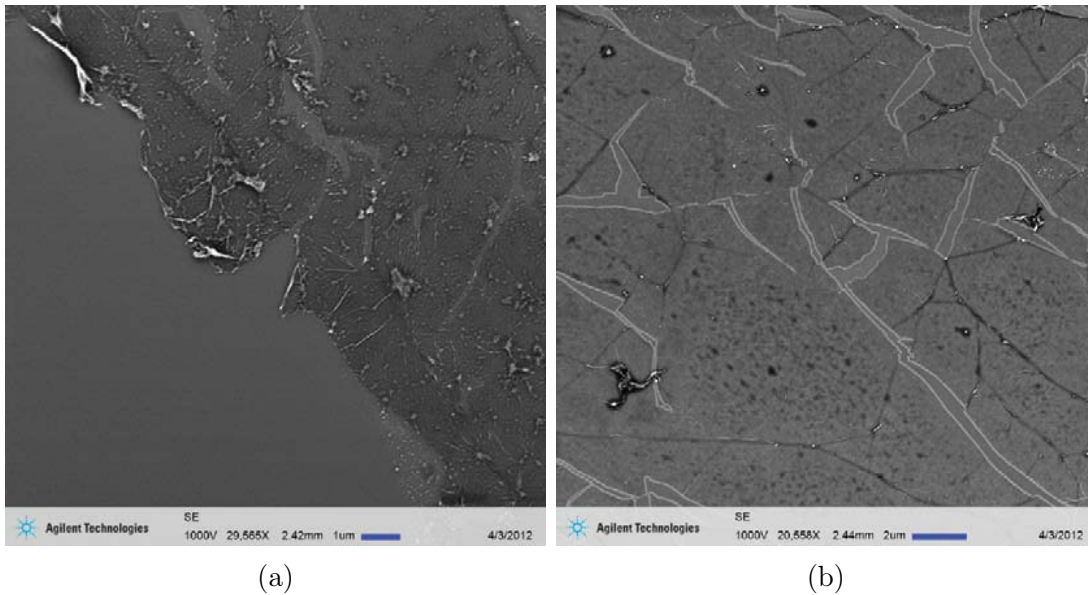


Figura 3-2: a) Micrografía de un borde de una película de grafeno transferida a un sustrato de SiO₂/Si. b) líneas de contorno en los límites de grafeno discontinuo. Nótese las claridad de las imperfecciones en cada micrografía. Tomada de [42]

3.2. Perfilometría

La perfilometría es una técnica que permite obtener datos topográficos de una superficie ya sea en un punto, una línea, un área o un volumen. La esencia de la perfilometría consiste en la determinación de la morfología, espesores o saltos y la rugosidad de la superficie. Este análisis se realiza mediante una sonda mecánica o por luz. En esta sección se describirá únicamente el caso de la sonda mecánica.

Un perfilómetro consiste de dos partes importantes, un detector, el cual determina la posición de los puntos de la muestra y una plataforma donde se coloca la muestra. Los perfilómetros de aguja emplean una sonda para detectar la superficie a través de mo-

movimientos físicos a lo largo de la superficie, esto es posible gracias a un ciclo sobre el movimiento de tal forma que para cada movimiento con una fuerza determinada la sonda realizará un escaneo de la superficie, de esta manera las variaciones en el eje Z de la sonda permitirán la reconstrucción digitalizada de la superficie [45]. Debido a que la sonda para realizar el escaneo de la superficie debe tocar la muestra, se considera, para algunas muestras, como un método destructivo. La figura 3-3 muestra un esquema de un perfilómetro de aguja.

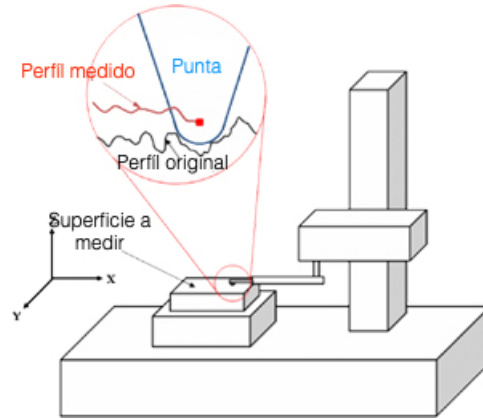


Figura 3-3: Esquemático de un perfilómetro de aguja. Adaptada de [45]

3.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una herramienta muy poderosa empleada para obtener información de la estructura y de las *transiciones vibracionales* de moléculas (cambios en la configuración) presentes bajo la excitación por luz de longitudes de onda entre la luz visible y la radiación infrarroja. Toda molécula consiste en un conjunto de átomos que se encuentran unidos por enlaces químicos que permiten realizar determinados movimientos periódicos llamados *grados de libertad vibracionales*, así mismo, todos los movimientos resultantes de la vibración de los átomos constituyentes con la misma fase y la misma frecuencia normal se conoce como *vibraciones normales*. Moléculas poliatómicas de n átomos tendrán, por ende, $3n - 6$ vibraciones normales, mientras que moléculas cuya geometría molecular es lineal, tendrán $3n - 5$. Estas vibraciones normales definirán el *espectro vibracional* que dependerá de la naturaleza de cada molécula, esto es, dependerá de las masas de los átomos, su estructura geométrica y cada enlace químico que los une. Es esta dependencia la que hace que cada molécula contenga un único tipo de

transiciones vibracionales o su propia huella digital. El espectro obtenido mediante esta técnica muestra bandas relacionadas a las vibraciones características típicas de grupos de átomos particulares definidos por determinados rangos de frecuencias e intensidades. Es importante hacer notar que el espectro vibracional de una sustancia en sus diferentes estados de agregación son similares pero difieren con respecto a la intensidad de las vibraciones, su frecuencia y su estructura de bandas [46].

3.3.1. Dispersión Raman

Al irradiar una molécula con un haz láser monocromático e intenso de frecuencia (ν_0) en la región UV-visible, éste dispersará luz de forma inelástica que usualmente es cuantificada en dirección perpendicular al haz incidente [48]. Esta luz dispersada se divide en dos tipos: la llamada *dispersión de Rayleigh* cuya frecuencia es igual al haz incidente (ν_0) y alta intensidad, mientras que el otro tipo es llamado *dispersión Raman* cuya intensidad es aproximadamente del orden de 10^{-5} del haz incidente [48] y presenta frecuencias $\nu_0 \pm \nu_m$, donde ν_m está relacionada con las frecuencias vibracionales de la muestra. Las frecuencias $\nu_0 - \nu_m$ y $\nu_0 + \nu_m$ son llamadas *Stokes* y *AntiStokes* respectivamente. Es decir, a grandes rasgos, en la espectroscopia Raman se miden las frecuencias vibracionales mediante el cambio de la frecuencia de haz incidente.

Un tratamiento clásico y formal de la dispersión Raman se construye como sigue: el módulo del campo eléctrico del haz láser (una onda electromagnética) tiene una variación en el tiempo dada por [48]:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3-1)$$

donde E_0 es la amplitud vibracional y ν_0 la frecuencia del láser. Al irradiar una molécula con esta luz se inducirá un momento dipolar de enlace dado por

$$P = \alpha E \quad (3-2)$$

donde la constante de proporcionalidad α es llamada *polarizabilidad eléctrica* que cuantifica la distorsión de la nube electrónica debido a la interacción haz-molécula. Ahora bien, si se supone que la molécula se encuentra vibrando a una frecuencia ν_m , se escribe el desplazamiento de la molécula q como:

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_m t \quad (3-3)$$

donde q_0 es la amplitud vibracional. Si q_0 es pequeña α puede aproximarse como una función lineal de q :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (3-4)$$

α_0 es la polarizabilidad eléctrica en la posición de equilibrio, el segundo término es la razón de cambio de la polarizabilidad con respecto al cambio en el desplazamiento nuclear evaluado en el punto de equilibrio. Al combinar las ecuaciones 3-2, 3-3 y 3-4 se obtiene que el momento dipolar inducido se escribirá:

$$\begin{aligned} P = & \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \dots \\ & \dots + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\}] \end{aligned} \quad (3-5)$$

De esta forma el primer término representa un dipolo oscilante que emite radiación con frecuencia ν_0 , esto es, corresponde a la dispersión de Rayleigh. El segundo término corresponderá a las radiaciones Stokes y antiStokes. si la razón de cambio de la polarizabilidad es cero, entonces estas dos últimas radiaciones no habrán tenido lugar y por ende no existiría dispersión Raman. El proceso de dispersión de la luz en la molécula puede entenderse haciendo uso de estados virtuales, relacionados con las transiciones vibracionales y rotacionales de una molécula, ya que la energía que transmite el haz de luz no es suficiente para producir transiciones electrónicas. La figura 3-4 muestra el origen de las dispersiones Rayleigh y Raman. La dispersión Rayleigh se da gracias a la excitación con un haz de energía $h\nu_0$ de la molécula del estado vibracional base o uno excitado a un estado virtual (línea punteada). La molécula regresará a su estado original mediante la emisión de un fotón de energía $h\nu_0$. La dispersión Raman será de dos tipos: la dispersión Stokes que tiene su origen al excitar a la molécula desde un estado base o estado excitado j a un estado virtual, la molécula se desexcitará al estado 1 o $j + 1$ mediante la emisión de un fotón de energía $h(\nu_0 - \nu_m)$, mientras que la dispersión antiStokes consiste en la excitación de la molécula que se encuentra en el estado vibracional 1 o j a un estado virtual, la molécula regresará al estado base o $j - 1$ mediante la emisión de un fotón de energía $h(\nu_0 + \nu_m)$.

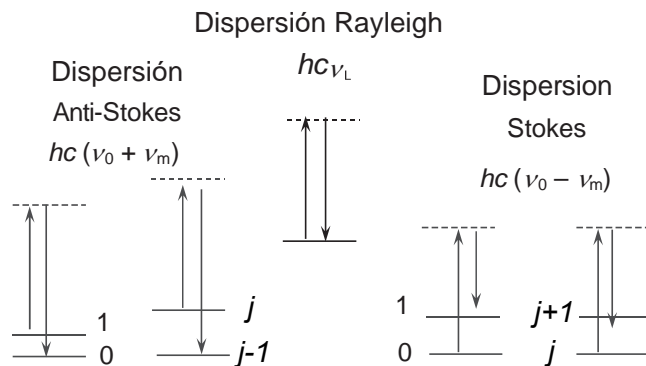


Figura 3-4: Esquema de las dispersiones Rayleigh y Raman. Adaptada de [47].

La dispersión de Rayleigh es más probable que la dispersión de Raman y su intensidad es 10^{-3} veces menor que la intensidad del haz incidente, mientras que las intensidades relativas de la dispersión Raman dependen de la temperatura absoluta de la muestra ya que ésta determinará, por la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann, el nivel de ocupación de los diferentes estados vibracionales y la diferencia de energías entre los estados vibracionales de la molécula y el estado base [46, 47]. A temperatura ambiente la intensidad de la dispersión Stokes es mayor que la dispersión antiStokes, debido a su naturaleza ambas proveen la misma información acerca de la molécula [48]. La figura 3-5 muestra un espectro Raman completo para el tetracloruro de carbono obtenido mediante la excitación con un haz de 448 nm.

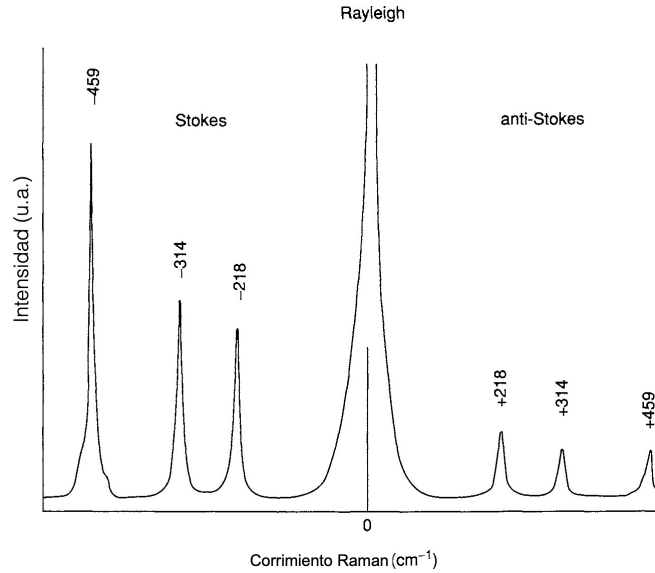


Figura 3-5: Espectro Raman de CCl_4 . Nótese la intensidad y posición de cada pico correspondiente a los dos tipos de dispersión Raman. Adaptada de [48].

3.3.2. Simetrías, vibraciones y espectro Raman del grafeno

La espectroscopia Raman es una de las técnicas más importantes para la caracterización de grafeno ya que provee información importante del mismo, como el número de capas, el orden de apilado de capas, defectos, impurezas y tipo de dopaje presentes en una muestra [51].

Para entender e interpretar el espectro Raman del grafeno es necesario estudiar la dispersión de fonones en el grafeno. Recordando que la celda unitaria del grafeno monocapa contiene dos átomos, existirán por ende seis bandas de dispersión de fonones, en las cuales tres de ellas serán ramas acústicas (A) y las otras tres serán ramas ópticas (O). Estas tres vibraciones se dividen en un conjunto de tres pares, acústicas y ópticas, de acuerdo con las direcciones en las que se presentan [50]:

- Perpendiculares al plano del grafeno, correspondientes a los modos fonónicos fuera de plano denotado como (o).
- En el plano (i) que se subdividen en dos (estas direcciones se consideran con respecto a los átomos vecinos más cercanos): vibraciones paralelas correspondientes a los modos fonónicos longitudinales (L) y las vibraciones perpendiculares correspondientes a los modos fonónicos transversales (T).

De esta manera las seis bandas de dispersión en el grafeno monocapa se asignan con los nombres iLO , iTO , oTO , iLA , iTA y oTA .

Los puntos de simetría Γ , K y M de la celda unitaria del espacio recíproco del grafeno pertenecen a los grupos puntuales D_{6h} , D_{3h} y D_{2h} respectivamente. La tabla de caracteres para cada uno de estos tres grupos puntuales puede encontrarse en el apéndice A de [52]. Las características más prominentes de dispersión que juegan un rol importante en la contribución y descripción del espectro Raman son las bandas iTO cercana al punto K e iLO cercana al punto Γ relacionadas con las representaciones irreducibles A'_1 y E_{2g} respectivamente [51]. La figura 3-6 muestra los dos patrones de vibración relacionados a estas dos representaciones irreducibles.

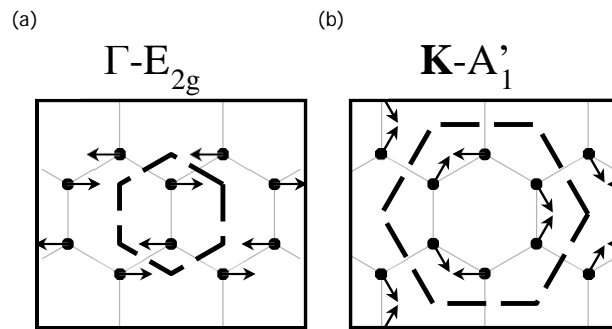


Figura 3-6: Modos de vibración de a) uno de los dos modos degenerados de la representación irreducible E_{2g} correspondientes al punto de simetría Γ del espacio recíproco del grafeno (hexágono punteado) y b) la representación irreducible A'_1 del punto K (El hexágono punteado denota la frontera de una supercelda de seis átomos). Imagen de [51].

El espectro Raman del grafeno (figura 3-7) contendrá a lo más siete picos o bandas (D , G , D' , $D + D''$, $2D$, $D + D'$ y $2D'$), donde cada uno de ellos ofrecerá información importante acerca de la muestra. Las siguientes subsecciones describirán los conceptos más importantes de cada uno de ellos.

Pico G

La banda G está asociada a la doble degeneración de la simetría E_{2g} y a la ausencia de defectos. Este pico es el único originado mediante proceso de dispersión Raman de primer orden. Se encuentra alrededor de 1587 cm^{-1} en el espectro, siendo la posición de ésta altamente sensible al número de capas presentes en la muestra. De esta manera

es posible determinar el espesor de la muestra al comparar la posición del pico G para grafeno monocapa, bicapa y tricapa ya que la cantidad de capas disminuye la energía dispersada. Empíricamente la posición del pico (ω_G) en número de onda está relacionada con el número de capas mediante la ecuación [53]:

$$\omega_G = 1581.6 + \frac{11}{1 + n^{1.6}} \quad (3-6)$$

donde n es el número de capas. Es importante notar que la posición de este pico puede ser afectado por la temperatura, el dopaje así como deformaciones de la muestra. Es por ello que esta ecuación debe usarse con precaución y teniendo en cuenta los factores ya mencionados.

Pico D

El pico D se debe a la presencia de defectos en la red y es asociado a la dispersión fonónica iTO representada por el modo de *respiración de anillo* (*ring breathing mode*) para que este modo sea posible, es necesario que el anillo se encuentre adyacente a un borde del material o a un defecto. Debido a su naturaleza el pico D debe tener una intensidad muy débil para grafeno de alta calidad, dicho de otra forma si en una muestra la intensidad del pico D es comparable con las intensidades de los picos G y 2D ésta contiene una gran cantidad de defectos. Este pico aparecerá al rededor de 1350 cm^{-1} bajo la excitación de un láser de 532 nm .

Pico 2D

La banda 2D es la banda de segundo orden de la banda D, se conoce, también, como *sobretono* de la banda D. Es el resultado de dos procesos vibracionales fonónicos provenientes de la dispersión iTO pero, a diferencia de la banda D, no es necesaria la existencia de defectos en la proximidad para ser activa, es decir, este modo siempre estará presente. Este pico es usado también para determinar el número de capas presentes en la muestra mediante el análisis de su forma [54]. Para grafeno monocapa la forma de dicho pico se podrá ajustar con una función de distribución de Cauchy-Lorentz con una anchura a media altura (FWHM) de entre 20 y 30 cm^{-1} [54, 55]. Al incrementar el número de capas el pico 2D pierde simetría, se ensancha, pierde intensidad y el pico estará presente a menores energías, debido a las fuerzas agregadas de las interacciones entre capas [56]. De acuerdo a [57] es posible identificar cinco o menos capas de grafeno mediante el ajuste

de múltiples funciones de distribución de Cauchy-Lorentz. Seis capas en adelante serán casi indistinguibles del grafito, conformado por dos componentes denotadas como $2D_1$ y $2D_2$ que son aproximadamente $1/4$ y $1/2$ de la altura del pico 2D presente en grafeno respectivamente (ver figura 3-8 c)). Cabe mencionar que tanto la banda D como 2D son resonantes y exhiben comportamiento dispersivo en la posición y forma, esto es, estas dos últimas características dependerán de la energía de excitación del láser empleado. Para un láser de 532 nm el pico 2D se encontrará aproximadamente en 2690 cm^{-1} .

Finalmente la razón entre las intensidades de los picos 2D y G (I_{2D}/I_G) es frecuentemente empleada para conocer la calidad de la muestra. Para grafeno monocapa de alta calidad (libre de defectos) son indispensables las siguientes condiciones: ausencia de la banda D, la razón entre las intensidades de los picos 2D y G debe ser cercana a 2 y el pico 2D debe ser simétrico [54].

Picos débiles D', 2D', D+D'' y D+D'

Las bandas D' y D+D' se deben a procesos fotónicos con defectos presentes en la red, aparentemente, de éstos no es posible obtener más información relevante acerca del grafeno. Aparecerán al rededor de 1600 y 2950 cm^{-1} respectivamente.

Las bandas D+D'' y 2D' son procesos de dos fotones sin defectos, al igual que las dos bandas anteriores no se obtiene información relevante. Se encuentran al rededor de 2450 y 3200 cm^{-1} .

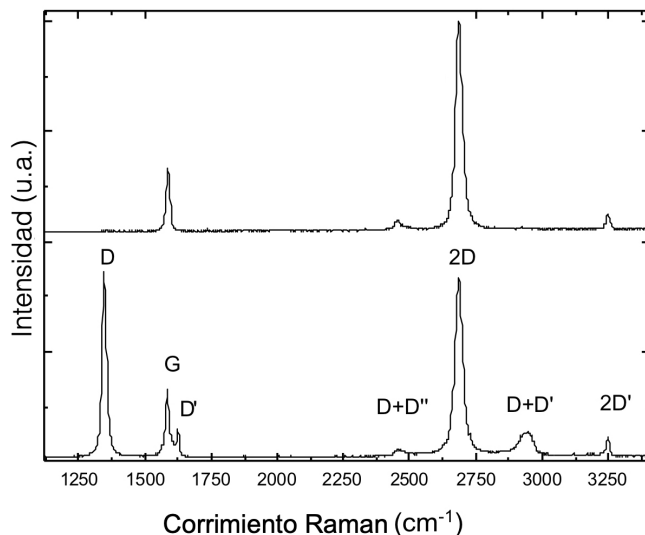


Figura 3-7: Espectro Raman de: (arriba) grafeno sin defectos y (abajo) grafeno con defectos. Adaptada de [51].

Efectos del Dopaje

Los cambios en la densidad de portadores de carga en el grafeno provocan un cambio en el nivel de Fermi. El dopaje con agujeros (tipo p) lleva a que los estados de la banda π se encuentren desocupados, mientras que el dopaje con electrones (tipo n) significa la ocupación de los estados en las banda π^* . Estos cambios influenciarán el espectro Raman de tres maneras [51]:

- Disminución en la altura de los picos 2D y G, así como su correspondiente área, debido al incremento del ancho de decaimiento de los estados electrónicos excitados. El pico 2D será más afectado que el pico G.
- Debido a la nueva ocupación en los estados electrónicos se produce un cambio en la energía propia de los fonones, de esta manera hay un incremento en las frecuencias fonónicas de las ramas ópticas degeneradas cerca del punto Γ provocando un cambio en la posición del pico G hacia mayores frecuencias. De la misma forma la posición de los picos D, D'', D+D'' y 2D sufrirán un cambio en su posición, ya que la dispersión fonónica al rededor del punto K es altamente sensible a los cambios del nivel de Fermi.
- El pico G, además sufrirá un estrechamiento de aproximadamente 4 a 5 cm^{-1} , si el

nivel de Fermi es mayor que $\hbar\omega_p/2$ (la mitad de la energía del fotón) o menor que $-\hbar\omega_p/2$.

Efectos de las deformaciones o tensiones

Las deformaciones o tensiones mecánicas tienen una gran influencia en el espectro Raman ya que existe un cambio en la longitud de enlace de los átomos, lo que conduce tanto a un cambio en las frecuencias de fonones como a los modos de vibración y a un cambio en la estructura electrónica de bandas. El pico G es el que mayor cambios sufre, para ello es necesario reconocer tensiones uniaxiales o biaxiales. Una tensión uniaxial provoca la separación de la banda G y 2D en dos bandas tal y como se muestra en la figura 3-8 a) y b). Para tensiones biaxiales solo se observa un cambio en las posiciones de los picos.

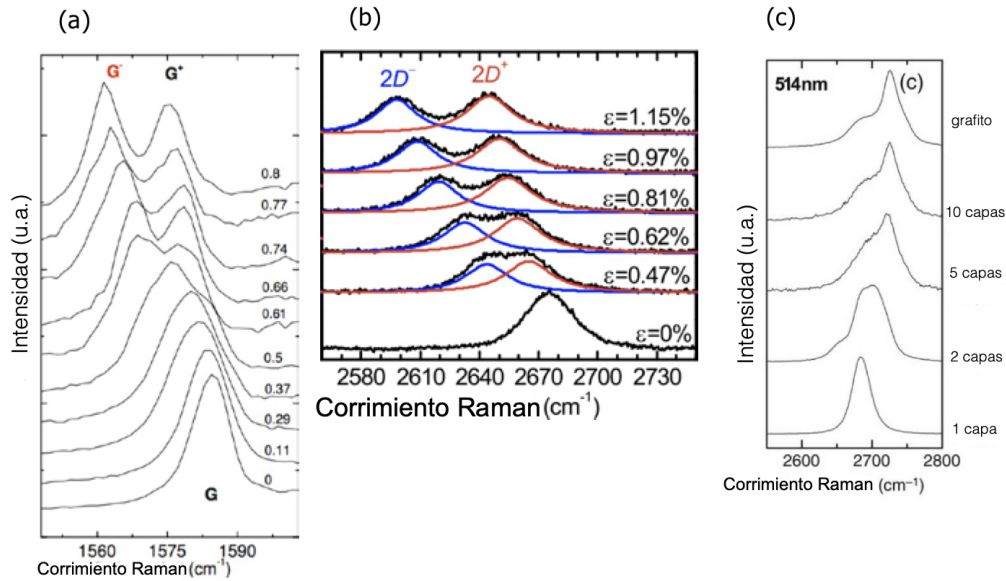


Figura 3-8: Efectos de tensión uniaxial del espectro Raman del grafeno en las bandas a) G y b) 2D marcado con números porcentaje de tensión aplicado a la muestra. c) Cambio de forma e intensidad de la banda 2D con respecto al cambio de capas en la muestra. Adaptada de [51] y [57].

Capítulo 4

Desarrollo experimental

La producción de los transistores de efecto de campo con grafeno es un proceso laborioso que requiere varios pasos a seguir. La consolidación de este proceso requirió la búsqueda, exploración y modificación de algunos métodos, los primeros de ellos llevaron al fracaso, sin embargo estos fueron fundamentales en la comprensión de conceptos tanto teóricos como experimentales, es por ello que en este trabajo serán mencionados, de una manera breve, en sus correspondientes apartados. De esta manera el desarrollo experimental se divide en cuatro partes: **fabricación y análisis Raman de grafeno, producción de sustratos, transferencia de grafeno, elaboración de compuerta y primeras pruebas y consecuente proceso de automatización en la colección de datos.**

4.1. Fabricación y análisis de grafeno

El grafeno empleado en todas las muestras fue fabricado en el Laboratorio de Grafeno del Instituto de Física de la UNAM. La fabricación de éste se realiza mediante el proceso de CVD para el cual se hace uso de un horno corredizo *MTI corp.* modelo OTF-1200X (ver figura 4-1) de temperatura máxima de 1200 °C, con velocidad de calentamiento y enfriamiento programable y variable de acuerdo al rango de temperaturas. La zona de temperatura constante, a partir de 400 °C de acuerdo a sus especificaciones, se encuentra en la parte central con una longitud de 12 centímetros. El soporte metálico además de permitir el movimiento del horno 0.6 metros soporta en la parte superior un tubo de cuarzo fundido de alta pureza de 1.4 metros de longitud y diámetro de 7.5 centímetros.

El extremo izquierdo es sellado con una brida con dos entradas, una de ellas funcionará como una válvula de introducción de gases mientras que la otra permitirá introducir un termopar y servirá para introducir aire dentro del tubo cuando sea necesario. En el extremo derecho se encontrará, también, una brida con conexión a una bomba de vacío y un manómetro digital con el cual es posible monitorear la presión dentro del tubo de cuarzo.

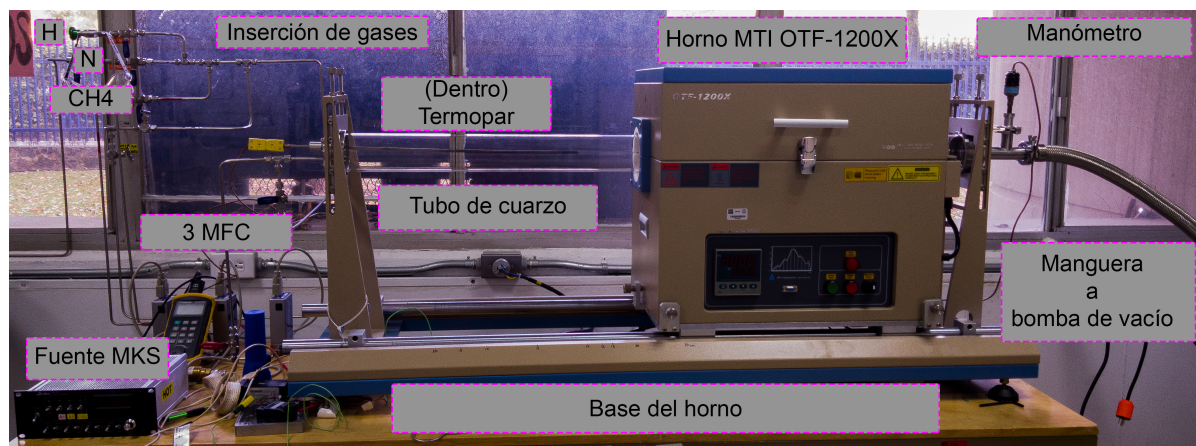


Figura 4-1: Dispositivo empleado para la fabricación de grafeno mediante la técnica de CVD.

Los gases empleados durante el proceso son hidrógeno, nitrógeno y metano cuya pureza es de 99.999 %, 99.99 % y 99.999 %, respectivamente. La introducción de dichos gases es posible gracias a un sistema de control que consta de tres controladores de flujo másico (MFC) *MKS* modelo GE-50, uno por cada gas. El flujo másico que atravesará este controlador puede ser regulado mediante una fuente de cuatro canales *MKS* modelo 274D. Dicha fuente permite al usuario colocar manualmente la cantidad de flujo de un gas en *scm* (standard cubic centimeters per minute), esta cantidad es enviada por la fuente al controlador en forma de una diferencia de potencial que será traducida en la apertura del controlador. En capítulos anteriores se mencionó que no existe una sola receta para la fabricación de grafeno de alta calidad, algunas de ellas requieren de cambios en la cantidad y tiempo efectivo de flujo de un determinado gas, la fuente mencionada es incapaz de realizar automáticamente esta acción, ya que solo permite un flujo constante. Es por ello que también se cuenta con una fuente basada en Arduinos que automatiza mediante un programa en *Labview* estos procesos. La descripción de la construcción y el

funcionamiento de la misma puede encontrarse en [59].

El catalizador empleado es cobre de alta pureza (99.8% *Alfa Aesar*) de dimensiones menores a 3 cm^2 y un espesor de $25 \text{ }\mu\text{m}$. Previo a la fase de recocido, éste es sometido a un tratamiento de limpieza que consiste en la remoción de materiales orgánicos y polvo de ambas superficies al frotar un hisopo previamente humedecido con acetona, frotar, posteriormente, con otro hisopo húmedo con isopropanol y finalmente, es secado con nitrógeno. Durante este proceso es necesario usar guantes y pinzas para así evitar contaminar el catalizador. Una vez realizado este proceso se colocan al menos tres rectángulos de cobre sobre un soporte cuadrado de cuarzo de dimensiones $7 \times 7 \text{ cm}^2$, de tal forma que cada cara de cada muestra pueda identificarse realizando un pequeño doblez a una de sus esquinas, la identificación será importante al momento de realizar el espectro Raman de cada muestra ya que se espera que el crecimiento sea en ambas caras, sin embargo el crecimiento en cada una de ellas es diferente. El soporte se introduce en el tubo de cuarzo a modo que el horno se encuentre a una distancia de la base desde su esquina izquierda a 40 cm. La base de cuarzo se desliza, con ayuda de una varilla metálica, hasta aproximadamente la mitad del horno (zona de temperatura constante) para posteriormente cerrar el sistema con ayuda de las bridas. Se enciende la bomba mecánica para producir vacío dentro del tubo de aproximadamente 10 mTorr. Como medida de seguridad y control el manómetro debe encontrarse encendido a todo momento. Para evitar la existencia de moléculas contaminantes, polvo entre otros factores que pueden afectar el crecimiento de grafeno se dejan fluir pulsos cortos, controlados por el usuario, de nitrógeno procurando que las muestras de cobre no se muevan de su posición original. Una vez realizado esto, se procede a configurar la rampa temporal de calentamiento que llevará a cabo el horno (ver fig 4-2), en ella se configura el tiempo para el cuál el horno debe aumentar a una determinada temperatura o mantenerla. En este proceso se configura el tiempo de los subprocesos: recocido y crecimiento de grafeno. Para el proceso de enfriamiento se recorre el horno dejando la parte cubierta por el horno libre, además de encender el aire acondicionado para procurar que este proceso sea lo más rápido posible, ya que recordemos que este proceso juega un papel importante en la calidad del grafeno obtenido.

El último paso antes de iniciar el proceso es configurar la fuente reguladora MKS, un canal controlará la cantidad de flujo de hidrógeno, que como se muestra en la figura 4-2 será un flujo, continuo y permanente al proceso, de 100 sccm , mientras que otro canal controlará la cantidad de flujo de metano. Este gas solo participa en la fase de creci-

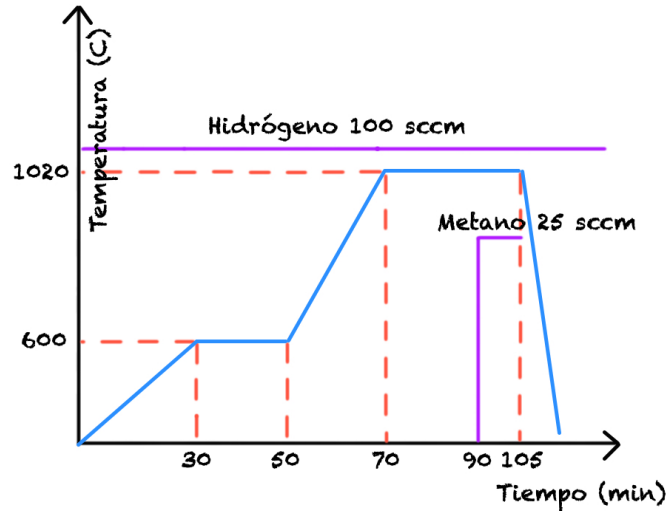


Figura 4-2: Rampa temporal de calentamiento empleada para la obtención de grafeno de alta calidad. El análisis y estudio de diferentes rampas presentadas en diversos artículos, en particular [61], realizado por Axel Rodríguez et. al. [58, 59]

miento cuyo flujo se configura a 25 *sccm*. Cada flujo iniciará al accionar un interruptor perteneciente a la fuente.

El proceso se inicia al accionar el horno y el interruptor de la fuente perteneciente al hidrógeno al mismo tiempo. La introducción de metano para la fase de crecimiento debe ser manual a los noventa minutos de haber iniciado el proceso y debe durar únicamente quince minutos. Finalmente, cabe mencionar que este proceso cumple al menos dos de los tres parámetros óptimos para el crecimiento de grafeno según [38]: la presión dentro del tubo es menor a 10 Torr y en la fase de crecimiento la concentración de hidrógeno con respecto al metano empleado es de cuatro a uno. El cumplimiento de estos parámetros no es un método fiable para la determinación de la calidad de grafeno es por ello que las muestras obtenidas son llevadas al Laboratorio de Materiales Avanzados dentro del mismo Instituto de Física para su análisis mediante espectroscopia Raman. Este laboratorio cuenta con un microscopio Raman *ThermoFisher Scientific* modelo DXR. La muestra a estudiar se coloca en un portamuestras debajo del láser, enfocada con el microscopio óptico y observada en una computadora. Los parámetros empleados para el análisis de cada muestras son un láser de longitud de onda de 532 nm con una potencia de entre dos y cuatro *mW* a temperatura ambiente. A modo de conocer la calidad de grafeno y/o existencia del mismo en ambas caras se realizan múltiples espectros en zonas aleatorias

de la superficie. La manipulación del equipo y software, modificación de parámetros de acuerdo a las necesidades de cada muestra, obtención de espectros entre otros se deben a la Dra. Cristina Zorrilla, a quien se agradece su colaboración.

Una vez obtenidos los espectros Raman de cada muestra se procede realizar un ajuste de la función de distribución no lineal de Cauchy-Lorentz a cada pico presente en cada uno de los espectros. Finalmente, se procede a emplear los criterios ya establecidos en el capítulo 3 para la determinación de la calidad del grafeno presente en la zona analizada. Una vez analizados estos parámetros se escoge la cara que contiene la mayor cantidad de grafeno monocapa, ya que será más probable que dicha cara mantenga una calidad homogénea. Finalmente, se procede a identificar dicha cara para cada muestra y se procede a almacenar cada muestra en una caja de plástico por separado.

4.2. Producción de sustratos

El sustrato base es cortado a partir de una oblea de silicio tipo n dopado con arsénico o p dopado con boro, ambas de marca University Wafer de 50.8 mm de diámetro, $280\ \mu\text{m}$ de espesor, orientación cristalográfica $\langle 100 \rangle$ y una resistividad en el rango de $(0.001\text{ a }0.005)\ \Omega \cdot \text{cm}$ con pulido espejo en una sola cara. Las dimensiones de las primeras muestras realizadas no tenían dimensiones específicas, sólo debían superar los $0.6 \times 0.5\ \text{cm}^2$. Debido al proceso de automatización, que en secciones posteriores será explicado a detalle, se establecieron las dimensiones de los sustratos a $1\ \text{cm}^2$. El corte de la oblea se realizó con una pluma cortadora de punto de diamante.

Una vez obtenidos los sustratos con las dimensiones deseadas se procedía a adherirlos por cuartetos a un portamuestras con ayuda de pequeños trozos de cinta doble cara. En algunos casos a una de estas muestras se le adhería, adicionalmente, cinta de teflón en la parte superior e inferior (recuadro de teflón) con el fin de proteger estas áreas del depósito del dieléctrico y así poder medir la altura del depósito.

Los portamuestras obtenidos eran llevados para el depósito de una película delgada de sustrato dieléctrico (TiO_2) de aproximadamente $282\ \text{nm}$ de espesor mediante la técnica de pulverización catódica de radiofrecuencia, este proceso se llevó a cabo en el Laboratorio de Películas Delgadas y Recubrimientos en el Instituto de Física. Adicionalmente, se realizaron depósitos de SiO_2 y ZnO , correspondientes a las primeras pruebas, mediante la misma técnica en el Laboratorio de Películas Delgadas en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la UNAM. Cabe mencionar que dicho espesor variará por cada

depósito ya que este depende del tiempo de exposición, el ángulo de incidencia y/o posición de la muestra entre otros factores. Por lo que más adelante será necesario realizar un estudio del espesor real y rugosidad mediante perfilometría. El depósito de las películas fue realizada por el M. en C. Alejandro Esparza y el Dr. Carlos Magaña a quienes se les agradece enormemente.

La construcción de dos electrodos en la superficie del dieléctrico depositado requirió de la fabricación de coberturas o máscaras cuyas partes cerradas protegerían el sustrato de un nuevo proceso de sputtering, mientras que las partes abiertas tendrán una forma determinada. El proceso de fabricación de dichas máscaras se divide en dos partes: cobre y vinilo, la primera de ellas corresponde a las primeras pruebas en la cuál mediante el programa Autocad se generaba un rectángulo del tamaño (variable) de cada silicio, dentro del mismo se dibujaban dos cuadrados centrados al rectángulo de dimensiones no mayores a 6 mm^2 , la variación de estos se debe a la variación del tamaño de cada muestra, y con una separación definida de 0.6 mm . La figura 4-3 a) muestra una foto de estos electrodos. Este archivo se lleva al Laboratorio de Electrónica en el Instituto de Física donde se cuenta con una maquina fresadora *LPKF* Protomat 91s controlada por computadora, sobre la base de la misma se coloca, con cinta doble cara, una lámina de cobre. Al configurar la computadora, la fresadora realiza el corte al cobre de tal manera que se obtienen las máscaras de cobre. La fabricación de máscaras de vinilo se debe, principalmente, a la estandarización del tamaño en las muestras. Además el primer diseño presentaba, en algunas muestras, debido a la colocación, espesor y geometría real de las máscaras, defectos en los electrodos como depósito en zonas indeseadas, depósito no uniforme en los extremos y pérdida en la figura original. Otro inconveniente presente era que al realizar la transferencia de grafeno a una de las muestras con el diseño inicial la resistencia de superficie (2D sheet resistance) entre los electrodos a través del canal dependerá de dos parámetros de geometría relacionados con el área de contacto. Si el grafeno cubriese ambos electrodos completamente el cociente entre estos parámetros sería L/W , donde L es la altura del electrodo y W la distancia de separación, de esta forma la resistencia del GFET se vería afectada por dicho cociente. El segundo diseño (ver figura 4-3 d)) elimina ambos parámetros al igualar la distancia de separación entre electrodos con su altura ya que el cociente entre ambos es uno si el grafeno los cubre completamente, razón por la cual el tamaño de estos se minimizó razonablemente. La fabricación de éstas máscaras siguen un proceso similar al anterior: a partir del diagrama realizado en Autocad

se realiza un corte sobre una hoja de vinilo autoadhesivo mediante una maquina de corte Silhouette propiedad del LaNSBioDyT ubicado en la Facultad de Ciencias de la UNAM, esto gracias a la ayuda de Diego Zamarrón.

Al obtener las máscaras y las muestras, se colocan las máscaras a cada muestra sin retirar estas últimas del portamuestras y se envían al ICAT para el depósito de dos películas de aproximadamente 10 nm de cromo y entre 100 y 150 nm de oro mediante sputtering. La capa de cromo servirá para la adherencia efectiva de la capa de oro. La figura 4-3 b) y c) muestra el aspecto final de éstas muestras.

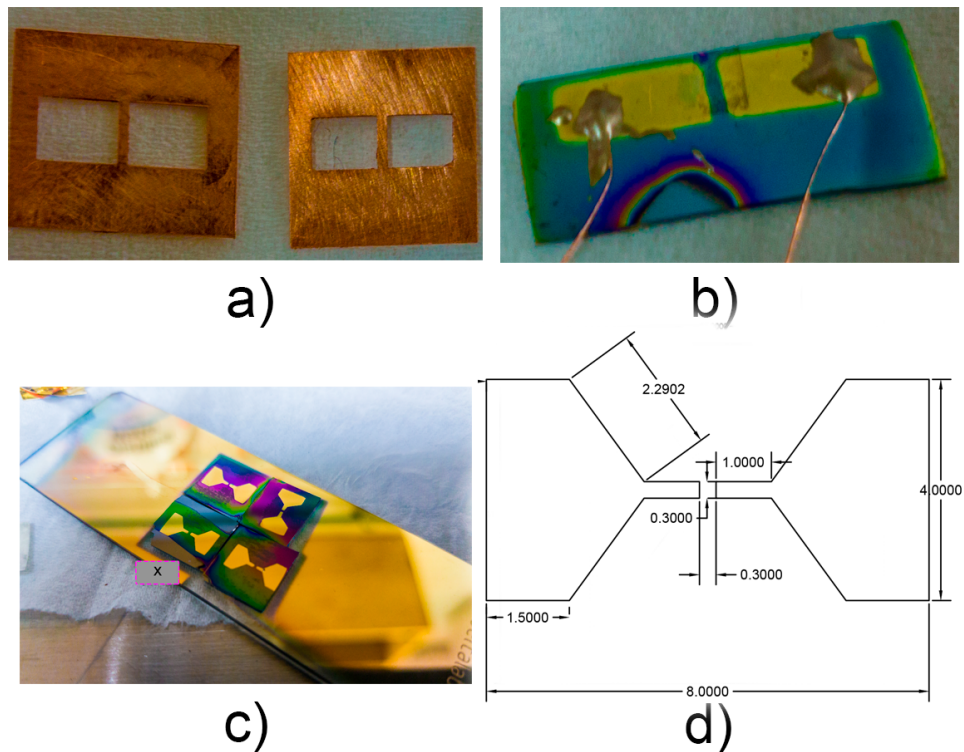


Figura 4-3: a) Máscaras de cobre para dos diferentes muestras. b) Electrodo producto de las máscaras de cobre. c) Producto final del depósito de electrodo del diseño dos. Nótese las áreas sin depósito de la muestra marcada con x. d) Características de las máscaras correspondientes al segundo diseño. Medidas en mm.

4.3. Transferencia de grafeno y fabricación de compuerta

El grafeno fabricado se encuentra sobre la superficie del cobre. Para fabricar un GFET es necesario cambiar la superficie sobre la que se encuentra el grafeno, es decir eliminar completamente el cobre que lo sostiene y ser transferido a la superficie de los sustratos producidos en la sección anterior, de tal manera que el grafeno permanezca en contacto directo con ambos electrodos. Este proceso de transferencia o pesca es un proceso manual que requiere de paciencia para quién lo realice. Es una de las razones principales por la cuál no es posible la reproducibilidad entre dos o más muestras similares, debido a las condiciones en las que se realiza.

El proceso de transferencia se realiza lo más limpio posible. Se vierte al rededor de 1 *mL* de cloruro férrico y 1 *mL* de agua desionizada a un vidrio de reloj previamente lavado, secado con un paño para tareas delicadas Kimtech y expuesto a un flujo de nitrógeno con el fin de evitar la presencia de partículas de polvo en la superficie del mismo. Posteriormente de una de las muestras de grafeno fabricado se cortan pequeños rectángulos no mayores a 6 *mm*². Uno de éstos rectángulos se hace flotar en la disolución de tal manera que la cara previamente seleccionada como la de grafeno de mejor calidad no entre en contacto con dicha solución. El cloruro férrico disolverá por completo el cobre sin dañar el grafeno. Debido a que el cloruro férrico podría dañar o modificar los sustratos fabricados es necesario retirar la mayor cantidad de éste. Al introducir lentamente agua desionizada con una pipeta y con ayuda de otra se retira lentamente la solución en el vidrio de reloj. Es posible, al repetir esto una gran cantidad de veces, obtener una solución cuya cantidad de cloruro férrico sea mínima. Este procedimiento debe hacerse lentamente ya que el grafeno puede sufrir diversos cambios como rompimiento o doblamiento de su superficie generando así un cambio en sus propiedades. Identificar estos últimos es dificultoso debido a la complicación que se presenta al detectar el grafeno ya que éste es prácticamente invisible debido a la poca absorción de luz que presenta. Si durante el proceso el grafeno no sufrió cambios visibles importantes, su tamaño es mayor a la separación entre electrodos y además la disolución tiene baja cantidad de cloruro férrico, se procede a transferirlo a uno de los sustratos fabricados. Para ello con unas pinzas de laboratorio metálicas se toma uno de los sustratos de manera horizontal, se sumerge en la disolución lentamente sujetándolo a todo momento y se mantiene la vista en el grafeno, posteriormente se coloca el sustrato debajo del grafeno haciendo coincidir los electrodos con el

mismo. Lentamente se mueve el sustrato de manera vertical con el fin de extraer ambos de la disolución. La transferencia de grafeno se considera satisfactoria cuando al retirar el sustrato el grafeno se mantiene en la superficie del mismo y mantiene un contacto directo con ambos electrodos, una vez ocurrido ésto se debe mantener el sustrato en el aire en posición horizontal para evitar que el grafeno resbale de la posición deseada ya que el sustrato contendrá agua que debe ser retirada con un pequeño paño Kimtech el cuál no debe entrar en contacto con el grafeno. Dado que es imposible retirar completamente el agua del nuevo dispositivo se deja secar en un lugar con la menor cantidad posible de suciedad.

A pesar de que el proceso se procura lo más limpio posible, dado que no se realiza en una sala blanca y la extrema dificultad que se puede llegar a presentar, existe una enorme posibilidad de obtener muestras contaminadas por partículas de polvo, agua y otros.

La fabricación de la compuerta es el último proceso que se sigue para la fabricación de un GFET y requiere ácido fluorhídrico (HF) y, en algunos casos, pasta conductora *OW circuitworks conductive epoxy* CW2400 y una tercia de cables de cobre de (0.119 ± 0.009) mm. La compuerta se realiza al aplicar una gota de ácido (entre $0.1 \mu L$ y $0.4 \mu L$), con una micropipeta, en el centro de la parte posterior de cada sustrato. El ácido es retirado al transcurrir entre treinta segundos y un minuto después de su aplicación mediante la exposición de un chorro continuo de agua desionizada. El propósito de su aplicación consiste en la remoción de la capa de óxido producida naturalmente en una de las superficies del silicio que dificultaría la conducción y producción de una diferencia de potencial sobre la misma. Debido a ésto, se mide la resistencia eléctrica en una vecindad del centro de dicha superficie, si esta resistencia supera 100Ω el proceso se repite, en caso contrario se procede a aplicar pasta conductora al rededor de la misma. Para el caso de las primeras pruebas se colocaba sobre la misma pasta un cable de cobre a cuyos extremos se les retiraba previamente el barniz protector. De la misma manera para dichas muestras se seguía el mismo procedimiento para ambos electrodos. Para las muestras consideradas ya por el proceso de estandarización del tamaño se observó la facilidad con la cuál era posible retirar la película de oro y cromo, debido a su espesor, por lo que en algunos casos se recubría una pequeña porción de ésta con pasta conductora. La figura 4-4 muestra el aspecto final de dichas combinaciones.

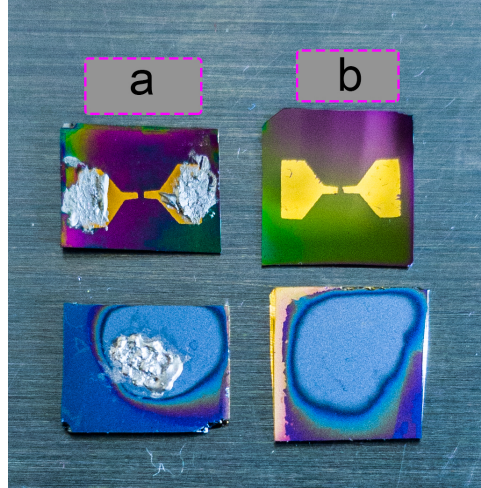


Figura 4-4: Columna a: GFET con pasta conductora en electrodos y/o parte posterior. Columna b: GFET sin pasta conductora. Primera fila: parte fuente y drenaje. Segunda fila: compuerta.

4.4. Primeras pruebas y automatización

La obtención de la curva 1-9 para el estudio de las propiedades de los GFET creados gracias a los pasos anteriores, requiere de un circuito eléctrico (ver figura 4-5) que consistirá de dos fuentes de poder variables de corriente directa, un par de resistencias eléctricas y, al menos, un amperímetro. La corriente y diferencia de potencial serán provistos y cuantificados a la fuente y drenaje del GFET por un instrumento híbrido, que conjunta una fuente de poder y amperímetro conocido, en inglés, como *source measure unit* (SMU) marca Keithley modelo 2450. La fuente del GFET estará precedida por una resistencia de $1\text{ k}\Omega$ esto con el fin de prevenir modificaciones en la conducción del canal debido a una sobrecorriente. La compuerta será alimentada por otra fuente de poder marca GW Instek modelo *GPD-3303D*. Por la misma razón que en el caso anterior, se emplea una resistencia de $220\text{ k}\Omega$.

4.4.1. Primeras pruebas

Para esta primera parte, el circuito de la figura 4-5 fue montado en un protoboard. La obtención de datos se realizaba de una manera semimanual. Se comprobaba, para cada muestra, que la resistencia entre compuerta y electrodos fuera mayor que la resistencia entre electrodos. Posteriormente, mediante el software *KickStart*, provisto por el fabri-

cante del SMU, se obtuvo una curva de tensión en función de la corriente para un valor en la tensión de la compuerta fijo. Al obtenerse dicha curva se suministró, manualmente, otra diferencia de potencial en compuerta y se repetía el proceso. Para cada curva obtenida se realizó un ajuste lineal cuya pendiente corresponde a la resistencia. Finalmente, se construyó la gráfica de resistencia en función de la tensión en compuerta. Un proceso completo de -10 V a 10 V en compuerta tomó al rededor de 6 horas.

Los resultados arrojados eran siempre insatisfactorios y además, no se obtenía de ellos repetibilidad alguna, esto llevó a diferentes cambios en la configuración inicial del experimento como son el aumento y disminución de la corriente y tensión suministradas a la fuente y compuerta del dispositivo por ambas fuentes de poder. A pesar de dicha variación los resultados encontrados continuaron siendo insatisfactorios y al medir la resistencia entre compuerta y electrodos se encontró que para todas las muestras dicha resistencia era menor que aquella presente entre electrodos por lo que se consideró que dichas muestras quedaron inutilizables. La razón por la cual estas muestras sufrieron este cambio se atribuye a la posible existencia de estática eléctrica entre la compuerta y el dieléctrico, ya que ambas fuentes se encontraban en diferentes tierras o referencias eléctricas, que provocaría un rompimiento en el dieléctrico depositado debido a la variación en los parámetros iniciales. Este hecho fue descubierto gracias a la comunicación con el Dr. Joseph Friedman.

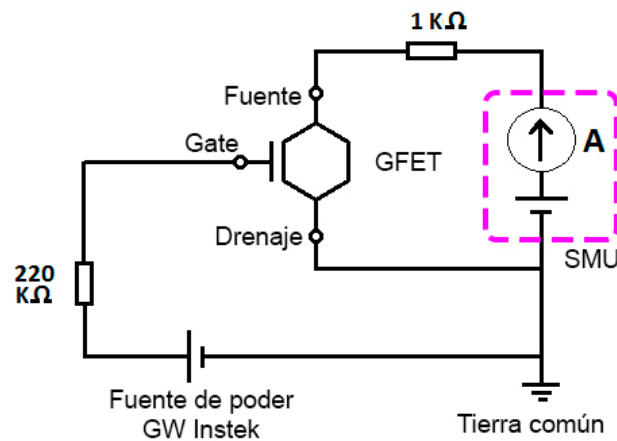


Figura 4-5: circuito eléctrico para el estudio de GFETs [60]. Imagen de Carlos Borja Hernández.

4.4.2. Estandarización y automatización

La solución a los dos principales problemas presentados en las primeras pruebas y el tiempo necesario para obtener una cantidad de datos considerablemente buena y cuyo ruido sea menor que el provisto por los cables de cobre y la protoboard requirió de la fabricación de una montura o base donde se colocarían muestras de un determinado tamaño, dos placas de circuito impreso que sustituirán el protoboard y los cables de cobre y la generación de dos programas: uno en el lenguaje de programación Labview y otro en Python. El primero de ellos consistiría en la automatización total de la toma de datos, mientras que el segundo calcula las incertidumbres asociadas a cada medición. El código de cada programa y los planos de la montura se encuentran en los apéndices A y B, respectivamente.

La estructura general de la montura se muestra en la figura 4-6. El diseño y la fabricación de la misma se deben a la M. en I. Maira Pérez perteneciente al Laboratorio de Electrónica del Instituto de Física. Esta montura es, básicamente, una caja que en su parte central sostendrá un GFET de dimensiones no mayores a $1.1 \times 1.1 \text{ cm}^2$ y en sus partes posterior e inferior se introducirá uno de los circuitos impresos. Estas tres piezas fundamentales son unidas con un pivote, el cuál permite el movimiento de las mismas. Adicionalmente éstas tres cuentan con un sistema de cerrado que asegura, mediante la inserción de un clip en uno de sus extremos, el menor espaciado entre estas tres.

Uno de los circuitos impresos contendrá el subcircuito correspondiente a la parte de la fuente y el drenaje, mientras que el otro corresponde a la compuerta. El contacto eléctrico, para ambos circuitos impresos, será de manera mecánica mediante un pin de resorte Mill-Max modelo 0914 de $20 \text{ m}\Omega$ de resistencia máxima de contacto. Dicho pin se conectará a la parte central de un conector BNC hembra, la cubierta del mismo conector será conectada a la tierra física de uno de los circuitos impresos.

La fabricación de los circuitos impresos inicia al construir el circuito deseado, procurando las dimensiones deseadas de cada placa, en el programa Eagle de *Autodesk*. Los archivos generados en dicho programa son interpretados por una computadora conectada a la máquina fresadora, con la que se realizaban las máscaras de cobre, que realizó primeramente los agujeros necesarios para la inserción de los pines y aquellos que funcionarán como tierra física de la placa. Antes del procedimiento de corte de las pistas se sometieron ambas placas a un proceso de crecimiento de cobre de tal manera que ambas caras de cada placa se encontraran conectadas entre sí. Al comprobarse el éxito de este proceso se procede a

imprimir con la máquina fresadora los circuitos sobre ambas caras. Con el fin de proteger el cobre de ambas placas, éstas se recubrieron con una resina fotopolimérica. Finalmente, se procede a soldar los componentes empleados a cada placa.

El diseño de ambas placas se muestra en la figura 4-6 a) y b), éste permite al usuario elegir en ambas placas, mediante el uso de un saltador o jumper, si tres de los pines de resorte (pin de compuerta y pin de fuente) estarán conectados a una resistencia ($220\text{ k}\Omega$ y $2 \times 1\text{ k}\Omega$ respectivamente) o no. Adicionalmente, el subcircuito perteneciente a la parte fuente y drenaje contendrá cuatro pines ya que se planea investigar, en futuros experimentos, el efecto Hall y resistividad, de una muestra de las mismas dimensiones, mediante la técnica de Van der Pauw. El experimento desarrollado solo empleó dos pines. Antes de proceder con las mediciones correspondientes a los GFETs se corroboró el que el sistema arrojará datos acordes con la caracterización de un GFET. Para ello se montó el circuito de la figura 4-5 en un protoboard con la diferencia de que se emplearon dos diferentes transistores comerciales y se procedió a caracterizarlos de forma separada. La caracterización de éstos consiste en obtener las curvas características y compararlas con los mostrados en sus respectivas hojas de especificaciones. Al obtenerse dichas curvas se procedió a medir las curvas correspondientes a los GFETs.

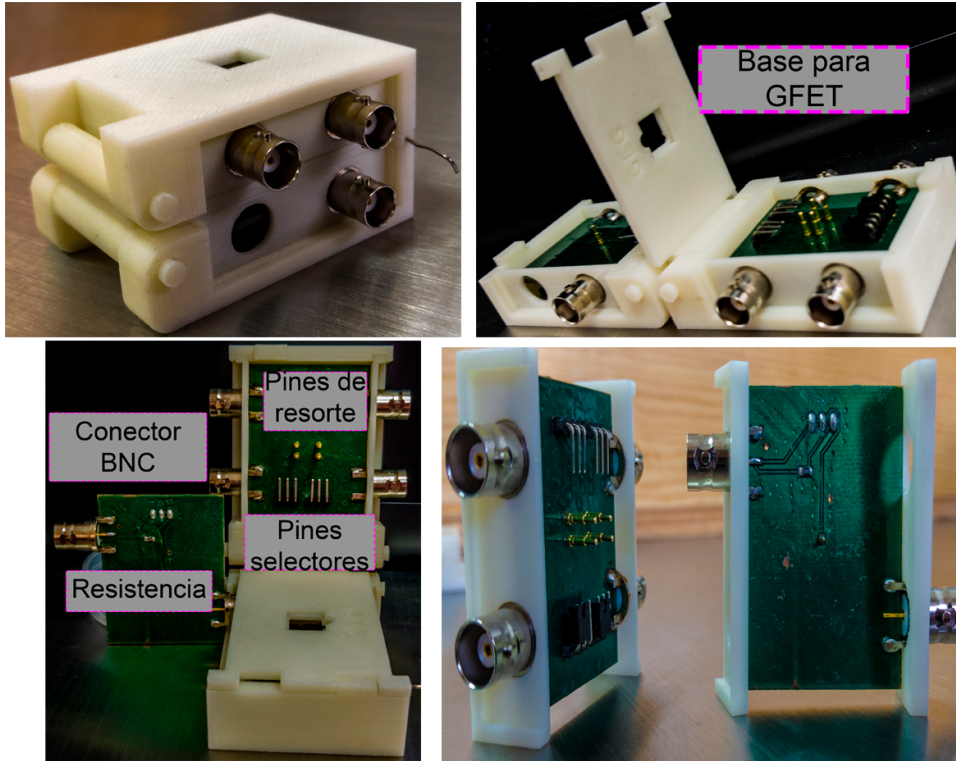


Figura 4-6: Montura y circuitos impresos

La caracterización mediante espectroscopia Raman, SEM y EDS de los GFETs es el último paso a seguir, ya que las dos últimas comprometen la integridad de la muestra al requerir la adición de las mismas, mediante cinta, a la platina del aparato SEM. La espectroscopia Raman se realizó a cada muestra, obteniéndose dos espectros en la zona central y uno para cada electrodo.

Capítulo 5

Resultados, análisis y discusión

Los resultados obtenidos para cada GFET fabricado serán presentados en subsecciones, en cada una de éstas se encontrarán los espectros Raman del canal en la zona central y sobre electrodos, micrografías de zonas de interés como el canal y parte central así como su topografía a una escala de cientos de micrómetros a centésimas de micrómetros, la curva de resistencia en función de la tensión en compuerta y sus respectivos análisis de datos. Los espectros de difracción de rayos X se muestran en otra sección. Finalmente, se presentará una discusión de los datos obtenidos.

5.1. Grafeno sobre cobre

Antes de proceder con el análisis correspondiente a cada transistor, se presenta, en la figura 5-1, el espectro Raman, con su respectivo ajuste no lineal, de cuatro diferentes muestras de grafeno fabricadas en diferentes días. Como ya se ha mencionado, estos espectros sirven como referencia para el proceso de fabricación de grafeno mediante la técnica de CVD e indican si las muestras obtenidas pueden usarse o no. Cabe mencionar, también, que dichos espectros aquí presentados serán indicadores generales de la calidad de todas las muestras que se producen en el laboratorio y, a pesar de no mostrar todos los espectros, todas las muestras empleadas durante el proceso de fabricación de GFETs pasaron por dicho procedimiento.

Finalmente el proceso de transferencia de grafeno no siempre resultaba en la fabricación de un dispositivo tal y como se esperaba, siendo el comportamiento de éstos totalmente diferente a lo esperado, esto es atribuido a dicho proceso ya que en un análisis rápido de

dichas muestras, mediante espectroscopía Raman, se observó una discontinuidad en el canal, es decir, el grafeno era localizado sobre zonas muy específicas y parecía no existir una comunicación entre electrodos. Por ello los resultados correspondientes a dichas muestras no serán presentados en este trabajo y serán consideradas como muestras fallidas.

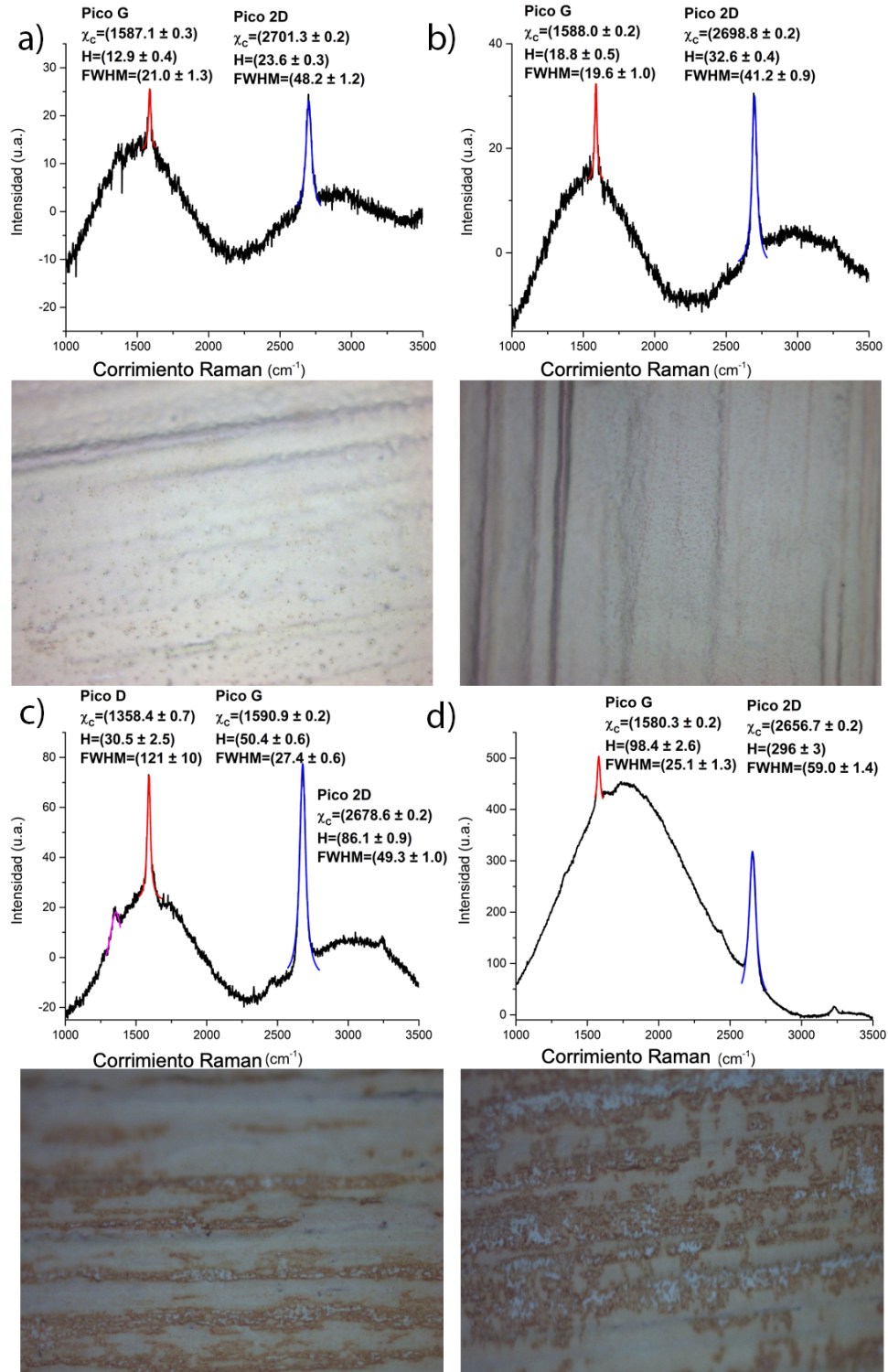


Figura 5-1: Espectro Raman de grafeno sobre cobre para cuatro diferentes muestras. Nótese la existencia de una curva base debida al cobre. En la parte posterior se muestra la zona analizada. El cociente entre los picos 2D y G es: a) (1.83 ± 0.06) , b) (1.73 ± 0.05) , c) (3.00 ± 0.08) y d) (1.71 ± 0.03) .

En general, el cociente entre los picos 2D y G es cercano o mayor a dos, el pico 2D muestra una alta simetría y la naturaleza de los ajustes no lineales a la distribución de Cauchy-Lorentz muestra grafeno monocapa y el pico D es pequeño o inexistente. Es por ello que la calidad general del grafeno fabricado se considera de buena a excelente.

5.2. Transistores de efecto de campo de grafeno

Las muestras fabricadas para el sustrato de silicio tipo p son menores comparadas con el silicio tipo n debido a la intención inicial de este trabajo. A los datos de la resistencia total (R_T) en función de la tensión en compuerta obtenidos de cada transistor se les ajustó dos curvas, que corresponden al conjunto de datos desde el punto de Dirac hacia valores mayores o menores de la tensión, dadas por la ecuación 5-1. Ambos ajustes realizados a dicha función para cada conjunto de datos se deben a que ésta presenta simetría axial. Al realizarse un solo ajuste se supondría que el comportamiento de los portadores de carga (electrones y huecos) es el mismo, dicha suposición omitiría, en consecuencia, el dopaje intrínseco del semiconductor base [26],

$$R_T = R_{contacto} + \frac{1}{\mu \sqrt{e^2 n_0^2 + C^2 (V_g - V_D)^2}} \quad (5-1)$$

donde C es la capacitancia de compuerta correspondiente a $\epsilon \epsilon_0 / d = 2.2 \times 10^{-7} \frac{F}{cm^2}$ con $\epsilon = 70$ y $d = 282nm$ correspondientes a la constante dieléctrica y espesor del dióxido de titanio. n_0 es la densidad de portadores de carga en el punto de Dirac, V_D es la tensión en el punto de Dirac, valor constante que depende de cada muestra, V_g la tensión en compuerta (variable independiente), μ la movilidad electrónica y $R_{contacto}$ la resistencia de contacto entre electrodos y grafeno. Nótese que la ecuación 1-7 y 5-1 difieren en el cociente $\frac{L}{W}$ que tendrá un valor de 1 para todas las muestras debido al diseño de electrodos. A partir de la ecuación 5-1 se obtienen los valores n_0 , $R_{contacto}$ y μ mediante cada ajuste realizado.

En las siguientes subsecciones se presentan los resultados de la caracterización de los cuatro transistores de grafeno fabricados. Cada subseccion corresponde a cada transistor y se divide en tres partes: **caracterización mediante espectroscopia Raman** cuyo fin radica en la caracterización del grafeno en dos zonas importantes que son: la zona central entre electrodos y sobre un electrodo. **caracterización topográfica** en donde

se muestran micrografías de la superficie del dieléctrico depositado sin tomar en cuenta el grafeno y **caracterización electrónica** donde se presentan los datos experimentales del valor de la resistencia en función de la tensión en compuerta así como sus respectivos ajustes a la función 5-1. Cabe mencionar que en cada una de estas subsecciones se hace uso de las palabras *GFET*, *transistor* y *muestra* como sinónimos.

La tabla que a continuación se presenta resume las principales características de cada transistor.

Transistor	Espesor promedio de la película depositada (TiO ₂) [nm]	Sustrato
GFET 1	282 ± 72	Si tipo p
GFET 2	282 ± 72	Si tipo n
GFET 3	282 ± 72	Si tipo n
GFET 4	282 ± 72	Si tipo n
GFET 5	282 ± 72	Si tipo p

Tabla 5-1: Características de cada transistor fabricado.

5.2.1. GFET 1: transistor de 282 nm de TiO₂ sobre sustrato de Si tipo p

Espectro Raman

La figura 5-2 muestra dos espectros Raman de grafeno sobre a) el centro y b) electrodo. Las imágenes inferiores corresponden a dichas zonas, éstas fueron tomadas con un microscopio óptico (incluido en el microscopio Raman) con un objetivo de 50X.

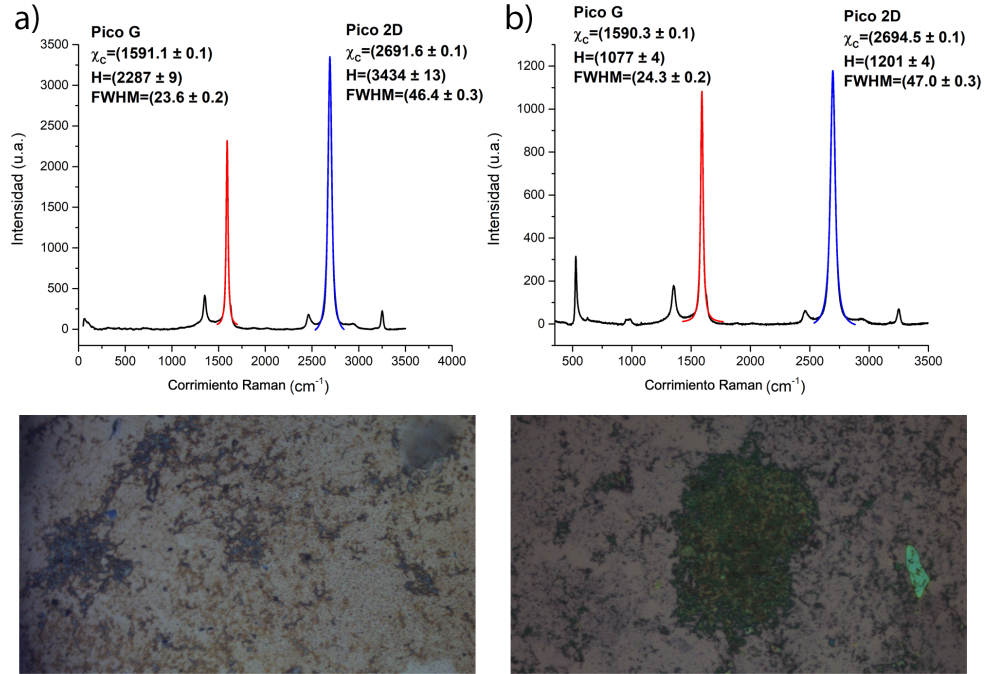


Figura 5-2: Espectro Raman del GFET 1 en las zonas: a) electrodo y b) centro.

	D	G	2D
	T		
	i		
	O ₂		
x_c	1353.4 ± 0.1	1590.3 ± 0.1	2694.5 ± 0.1
H	163.1 ± 1.6	1076.6 ± 4.2	1200.5 ± 4.1
W	37.8 ± 0.5	24.3 ± 0.2	46.9 ± 0.3
	O		
	R		
	O		
x_c	1352.5 ± 0.1	1591.1 ± 0.1	2691.6 ± 0.1
H	348.6 ± 2.9	2287.0 ± 9.3	3433.5 ± 13.0
W	34.2 ± 0.5	23.6 ± 0.2	46.4 ± 0.3

Tabla 5-2: Parámetros de los ajustes Lorentzianos de los espectros Raman del GFET 1. Arriba: en TiO₂. Abajo: en oro.

Caracterización topográfica

Las micrografías realizadas muestran, cualitativamente, la calidad del grafeno y la geometría de los electrodos de oro a una escala de 1 mm (figura 5-3). La figura 5-4 proporciona una idea intuitiva de la morfología de la superficie.

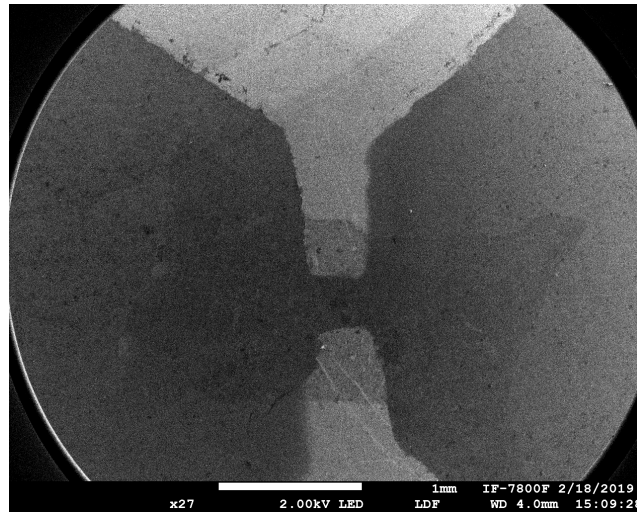


Figura 5-3: Micrografía general de la zona de interés del GFET 1.

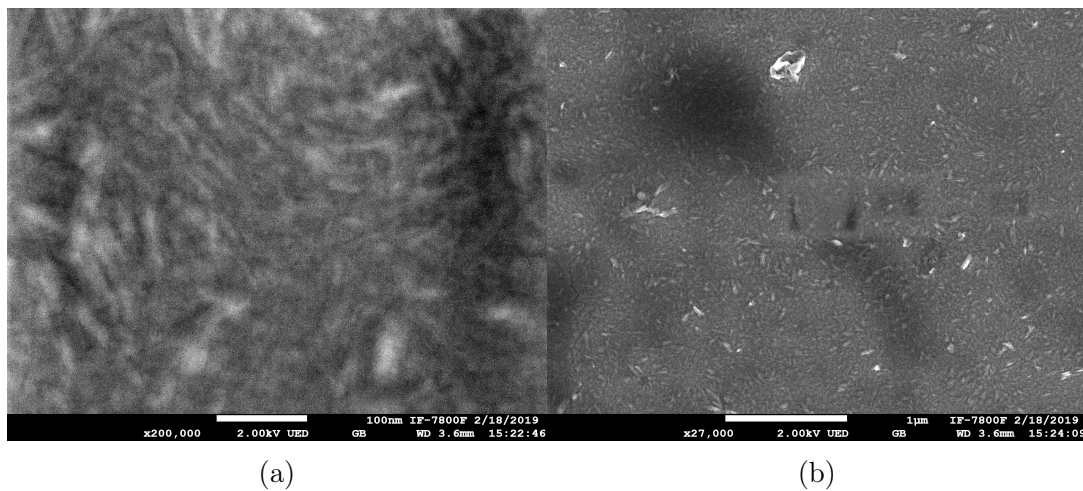


Figura 5-4: Superficie del dieléctrico en una zona cercana al grafeno de la muestra 1. (a) 100 nm. (b) 1 μm

Caracterización electrónica

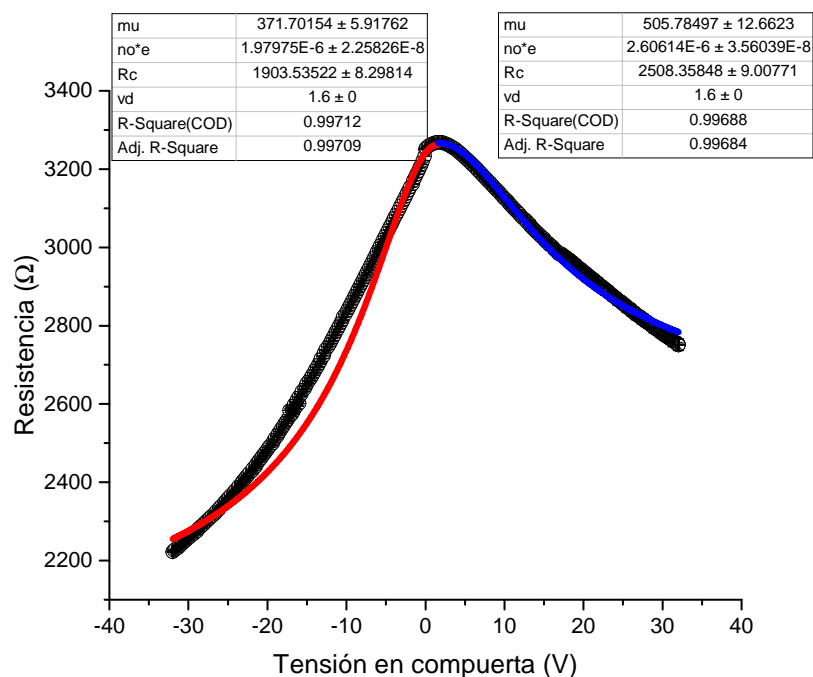


Figura 5-5: Datos obtenidos y ajustes a la ec. 5-1 para la muestra 1 de silicio tipo p. Los parámetros, calculados por el software Origin, correspondientes a cada ajuste se muestran en una tabla en la parte superior de los mismos.

El espectro Raman del transistor 1 presenta el pico D debido a los defectos del canal. Por otro lado la relación entre las bandas 2G y D resultan (1.12 ± 0.01) y (1.50 ± 0.01) en la zonas central y electrodo, respectivamente. Las movilidades de huecos y electrones presentes en este GFET son $(371.7 \pm 5.9) \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ para huecos y $(505.8 \pm 12.7) \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ para electrones. La densidad de portadores de carga n_0 a $V_D = (1.6 \pm 0.1)$ resulta en $1.236 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \pm 1.1\%$ y $1.627 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \pm 1.4\%$.

5.2.2. GFET 2: transistor de 282 nm de TiO_2 sobre sustrato de Si tipo n

Para este transistor sólo se cuenta con los datos de la resistencia en función de la tensión en compuerta, ya que, lamentablemente, este transistor sufrió una fractura mecánica dejándolo totalmente inservible. Este hecho fue ocasionado por un descuido con

la montura.

La cantidad de datos experimentales obtenidos para este transistor es mucho menor a los otros cuatro transistores ya que este transistor fue de los primeros que se habían logrado obtener a lo largo de la realización de este trabajo y al desconocer la cantidad máxima de tensión en compuerta que se podía aplicar, se decidió suministrar valores entre -2.5 y $+2.5$ V_g de la tensión en compuerta por el miedo a que éste pasara a ser inutilizable. De esta manera, los valores obtenidos de la movilidad electrónica para este GFET deben considerarse cuidadosamente, ya que la pequeña cantidad de datos obtenidos y la fuerte dependencia de cada ajuste con la cantidad de los mismos, podría cambiar los valores significativamente.

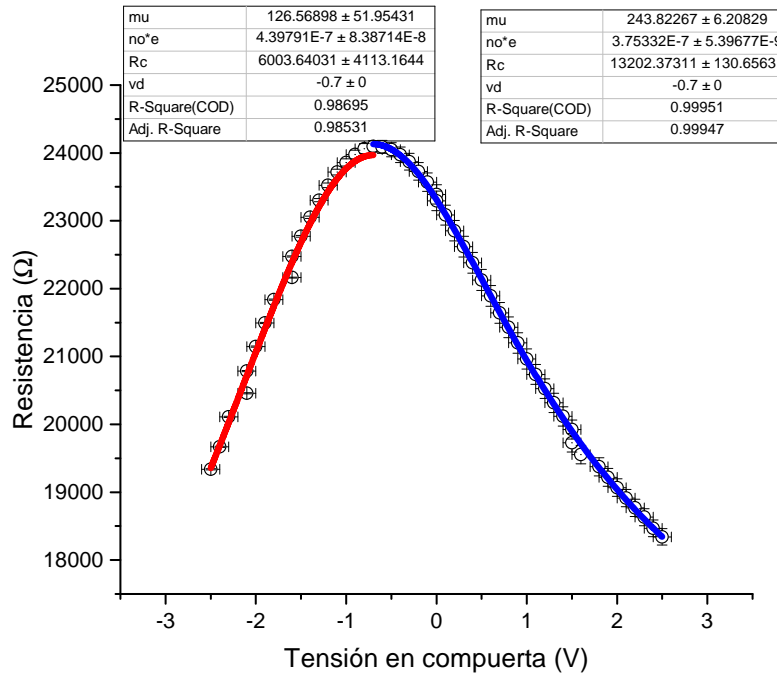


Figura 5-6: Datos obtenidos y ajustes a la ec. 5-1 para la muestra 2 de silicio tipo n. Los parámetros, calculados por el software Origin, correspondientes a cada ajuste se muestran en una tabla en la parte superior de los mismos.

Los ajustes indican una movilidad para huecos de $(126.6 \pm 52.0) \text{ cm}^2/(Vs)$ y una movilidad para electrones de $(243.8 \pm 6.2) \text{ cm}^2/(Vs)$. La densidad de portadores de carga en el punto de Dirac correspondiente a $(-0.7 \pm 0.1) \text{ V}$ resulta estar en el rango entre $2.745 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \pm 19\%$ y $2.343 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \pm 1.4\%$.

5.2.3. GFET 3: transistor de 282 nm de TiO₂ sobre sustrato de Si tipo n

Este transistor fue sometido dos veces al proceso de transferencia ya que la primera de ellas se consideró insatisfactoria y se procedió, inmediatamente después, a un segundo proceso. Por esta razón se cree que este dispositivo presenta una anomalía en el punto de Dirac.

Espectro Raman

La figura 5-7 muestra dos espectros Raman de grafeno sobre a) el centro y b) electrodo. Las imágenes inferiores corresponden a dichas zonas, éstas fueron tomadas con un microscopio óptico (incluido en el microscopio Raman) con un objetivo de 50X.

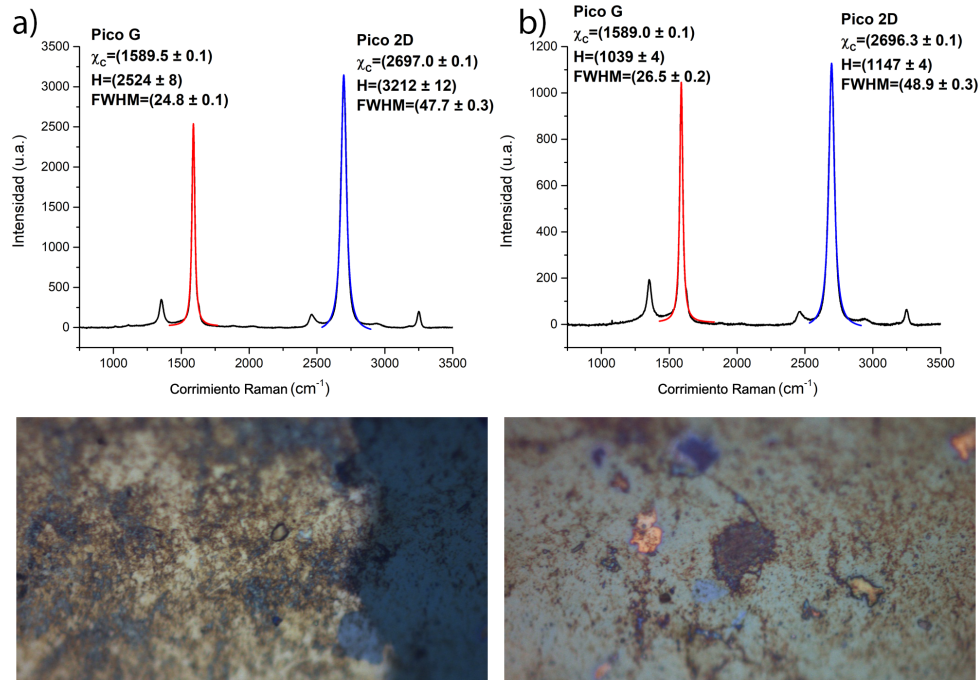


Figura 5-7: Espectro Raman del GFET 3 en las zonas: a) electrodo y b) centro.

	D	G	2D
	T	i	O ₂
x_c	1353.9 ± 0.5	1589.0 ± 0.1	2696.3 ± 0.1
H	173.9 ± 1.1	1038.7 ± 3.8	1146.7 ± 3.8
W	49.5 ± 0.8	26.5 ± 0.1	48.9 ± 0.3
	O	R	O
x_c	135.5 ± 0.1	1589.5 ± 0.1	2697.0 ± 0.1
H	318.4 ± 2.3	2524.3 ± 8.3	3211.9 ± 11.8
W	36.9 ± 0.5	24.9 ± 0.1	47.7 ± 0.3

Tabla 5-3: Parámetros de los ajustes Lorentzianos de los espectros Raman del GFET 3. Arriba: en TiO₂. Abajo: en oro.

Caracterización topográfica

Las micrografías realizadas muestran, cualitativamente, la calidad del grafeno y la geometría de los electrodos de oro a una escala de 1 mm (figura 5-8). La figura 5-9 proporciona una idea intuitiva de la morfología de la superficie.

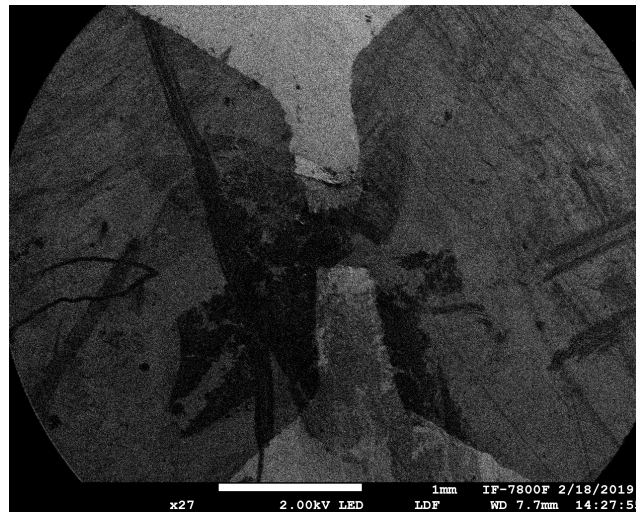
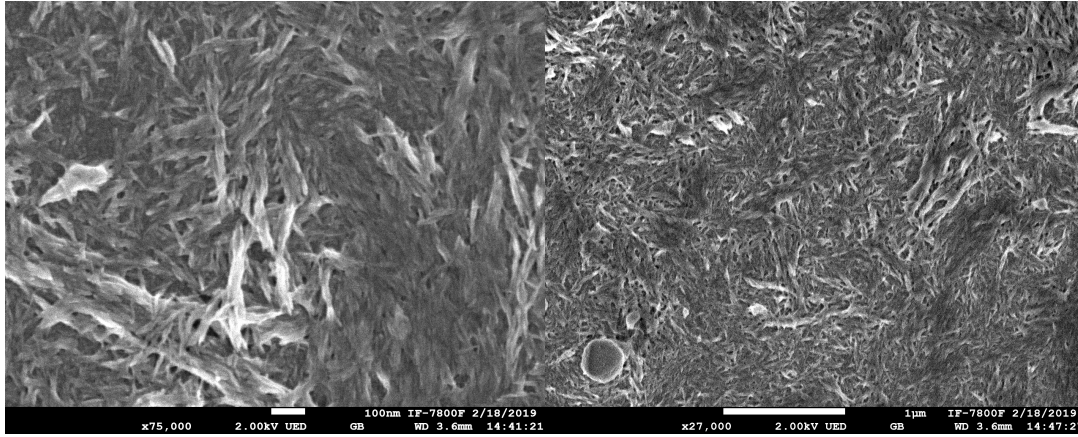


Figura 5-8: Micrografía general de la zona de interés del GFET 3. Obsérvese las discontinuidades presentes en el canal, así como las líneas o rayones presentes en el dieléctrico.



(a)

(b)

Figura 5-9: Superficie del dieléctrico en una zona cercana al grafeno de la muestra 3. (a) 100 nm. (b) 1 μ m

Caracterización electrónica

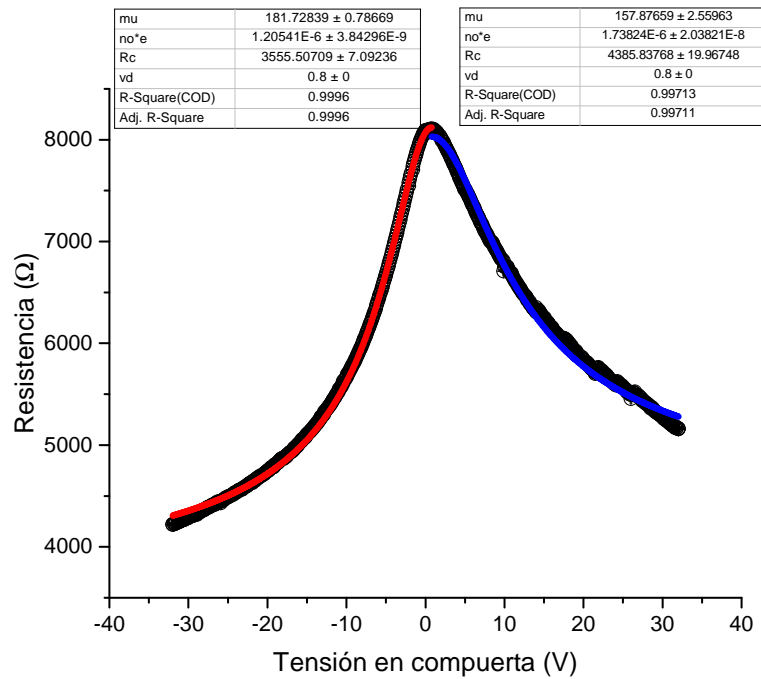


Figura 5-10: Datos obtenidos y ajustes a la ec. 5-1 para la muestra 3 de silicio tipo n. Los parámetros, calculados por el software Origin, correspondientes a cada ajuste se muestran en una tabla en la parte superior de los mismos.

El punto de Dirac en el GFET 3 se encuentra a una tensión de $(0.8 \pm 0.1) V$, debido al exceso de electrones producido por el dopaje del sustrato base se esperaría que el punto de Dirac se encontrará en valores más negativos o cero de la tensión en compuerta ya que el silicio es tipo n. Pero, la dinámica se vio afectada por el hecho de haber sometido a la muestra a dos procesos de transferencia, en los cuales se confinaron restos de la solución acuosa y polvo entre ambas capas de grafeno, por lo que se estarían detectando dichos elementos. La densidad de portadores en este punto se encontrará en el intervalo de $7.524 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \pm 0.3\%$ y $10.85 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \pm 1.2\%$. Las movilidades corresponden a $(181.7 \pm 0.8) \text{ cm}^2/(Vs)$ para el caso de huecos y $(157.9 \pm 2.6) \text{ cm}^2/(Vs)$. El espectro Raman muestra una relación entre picos 2D y G de 1.10 ± 0.01 y 1.27 ± 0.01 para la zona central y electrodo.

5.2.4. GFET 4: transistor de 282 nm de TiO_2 sobre sustrato de Si tipo n

Espectro Raman

La figura 5-11 muestra dos espectros Raman de grafeno sobre a) el centro y b) electrodo. Las imágenes inferiores corresponden a dichas zonas, éstas fueron tomadas con un microscopio óptico (incluido en el microscopio Raman) con un objetivo de 50X.

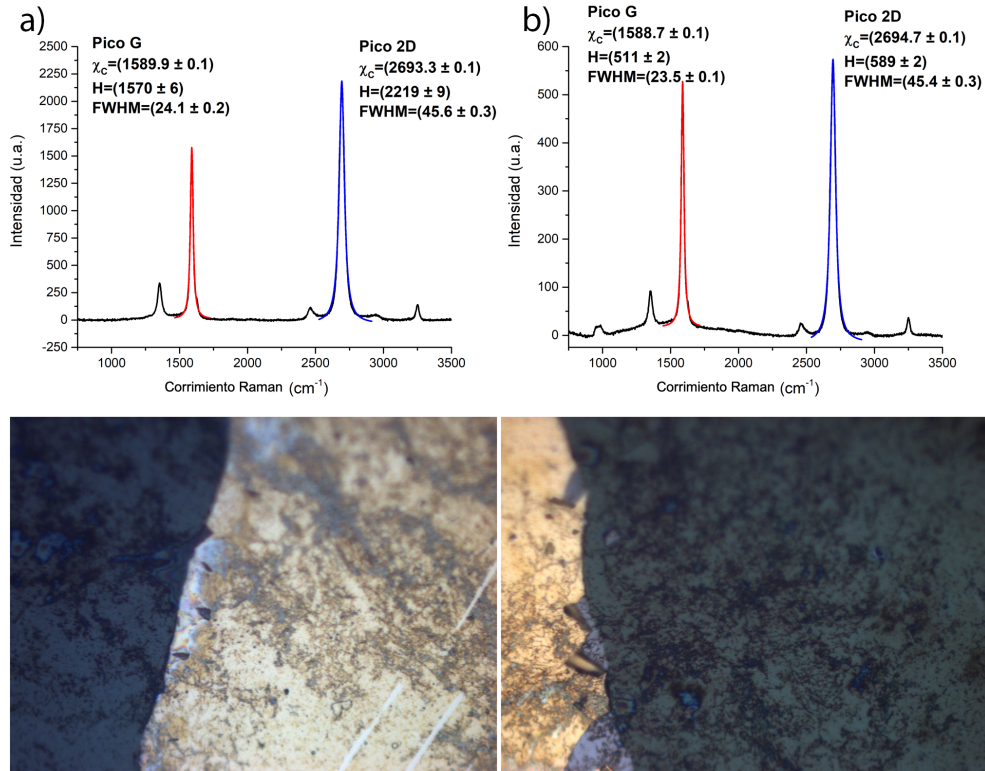


Figura 5-11: Espectro Raman del GFET 4 en las zonas: a) electrodo y b) centro.

	D	G	2D
	T		O ₂
x_c	1353.1 ± 0.1	1588.7 ± 0.1	2694.7 ± 0.1
H	73.2 ± 0.5	511.0 ± 1.9	589.1 ± 2.2
W	31.5 ± 0.5	23.5 ± 0.1	45.4 ± 0.3
	O		R
x_c	1353.5 ± 0.1	1589.9 ± 0.1	2693.3 ± 0.1
H	318.7 ± 1.6	1570.5 ± 6.4	2219.3 ± 8.7
W	33.9 ± 0.3	24.1 ± 0.2	45.6 ± 0.3

Tabla 5-4: Parámetros de los ajustes Lorentzianos de los espectros Raman del GFET 4. Arriba: en TiO₂. Abajo: en oro.

Caracterización topográfica

Las micrografías realizadas muestran, cualitativamente, la calidad del grafeno y los electrodos de oro a una escala de 1 mm (figura 5-12) así como la calidad del dieléctrico depositado (figura 5-13).

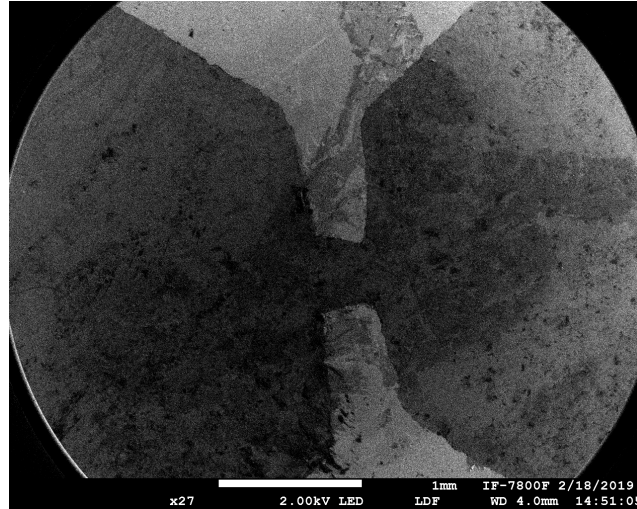
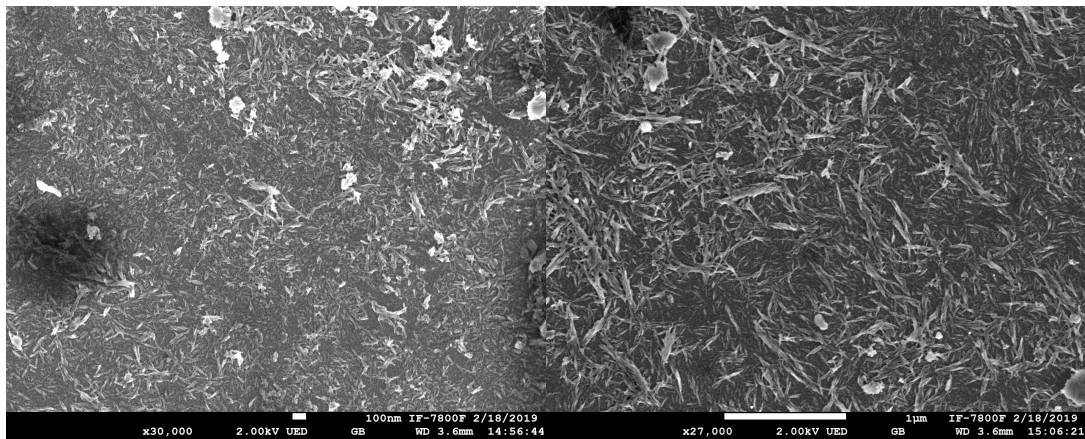


Figura 5-12: Micrografía general de la zona de interés del GFET 4.



(a)

(b)

Figura 5-13: Superficie del dieléctrico en una zona cercana al grafeno de la muestra 4.
(a) 100 nm. (b) 1 μm

Caracterización electrónica

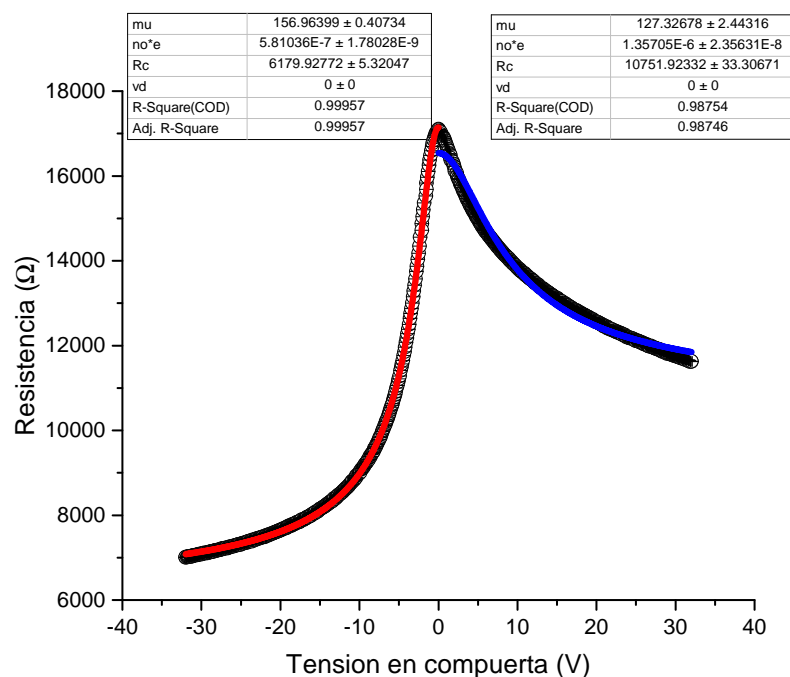


Figura 5-14: Datos obtenidos y ajustes a la ec. 5-1 para la muestra 4 de silicio tipo n. Los parámetros, calculados por el software Origin, correspondientes a cada ajuste se muestran en una tabla en la parte superior de los mismos.

El punto de Dirac en el GFET 4 se presenta a una tensión en compuerta de (0.0 ± 0.1) V. La movilidad electrónica de huecos corresponde a un valor de $(157.0 \pm 0.4) \text{ cm}^2/(\text{Vs})$, en el caso de los electrones se tiene un valor de $(127.3 \pm 2.4) \text{ cm}^2/(\text{Vs})$. La curva ajustada (azul) tiene una separación considerable en los puntos cercanos al punto de Dirac y en los puntos cercanos a (32.0 ± 0.1) V. Al modificar la cantidad de puntos a analizar por el programa esta situación no mejora significativamente. Este error en el ajuste es considerable para esta muestra, sin embargo, mediante una inspección minuciosa a los ajustes correspondientes a las otras muestras este error puede presentarse en ambos ajustes o solo en uno de ellos. Al considerar la incertidumbre asociada a cada medición, que, en algunos casos es pequeña gracias a la precisión provista por el SMU, no es posible justificar esta desviación entre los datos experimentales y el ajuste teórico. Este hecho sugiere que el ajuste teórico presenta fallas u omisiones en la dinámica de este tipo de dispositivos. Finalmente, la densidad de portadores de carga se encuentra en el rango de

$3.627 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \pm 0.3\%$ y $8.470 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \pm 1.7\%$. EL cociente entre los picos 2D y G corresponden a los valores 1.15 ± 0.01 y 1.41 ± 0.01 para la zona central y electrodo respectivamente.

5.2.5. GFET 5: transistor de 282 nm de TiO₂ sobre sustrato Si tipo p

En la primeras mediciones realizadas le fue suministrado a este transistor una corriente en compuerta de 0.05 A. Dichas mediciones no presentaron una tendencia clara y posteriormente se cuantificó la resistencia entre electrodos y compuerta confirmándose así una falla debida a una sobrecorriente por lo que se consideró una muestra fallida y se almacenó. Dos meses después se midió nuevamente la resistencia entre electrodos y compuerta, se observó un aumento considerable con respecto a los valores previamente obtenidos por lo que se procedió a la caracterización electrónica. Si bien es cierto que los valores obtenidos presentan una tendencia similar a la esperada, debe considerarse el incidente ocurrido tomando en cuenta que dicha sobrecorriente pudo modificar las propiedades eléctricas del dieléctrico.

Espectro Raman

La figura 5-15 muestra dos espectros Raman de grafeno sobre a) el centro y b) electrodo. Las imágenes inferiores corresponden a dichas zonas, éstas fueron tomadas con un microscopio óptico (incluido en el microscopio Raman) con un objetivo de 50X.

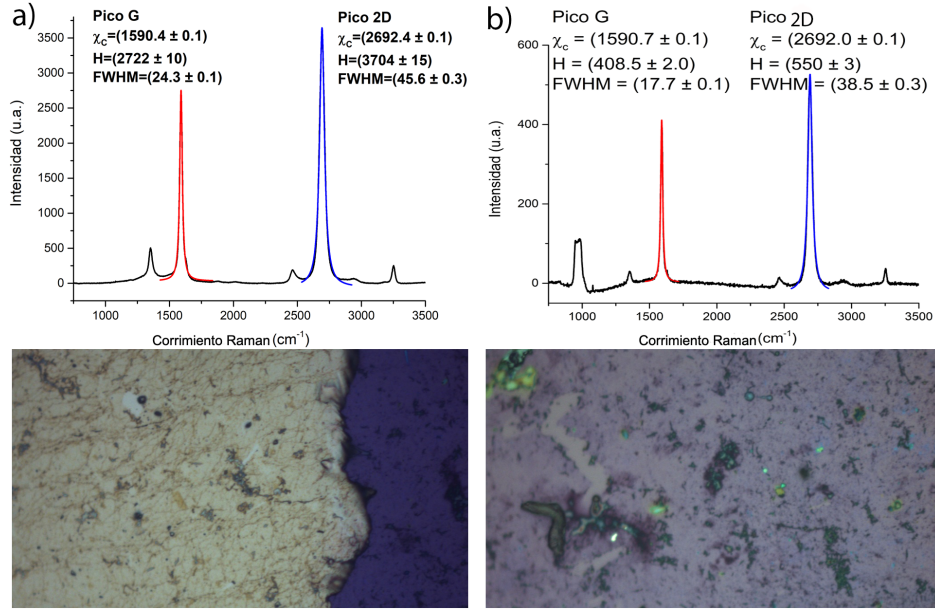


Figura 5-15: Espectro Raman del GFET 5 en las zonas: a) electrodo y b) centro.

	D	G	2D
	T		
	i		
	O ₂		
x_c	1353.4 ± 0.4	1590.4 ± 0.1	2692.4 ± 0.1
H	30.1 ± 1.1	408.5 ± 1.6	546.7 ± 2.8
W	21.2 ± 1.4	17.7 ± 0.1	37.4 ± 0.3
	O		
	R		
	O		
x_c	1352.9 ± 0.2	1590.4 ± 0.1	2692.4 ± 0.1
H	33.9 ± 0.6	2721.9 ± 10.5	3703.5 ± 15.2
W	33.9 ± 0.6	24.3 ± 0.1	45.6 ± 0.3

Tabla 5-5: Parámetros de los ajustes Lorentzianos de los espectros Raman del GFET 5. Arriba: en TiO₂. Abajo: en oro.

Caracterización topográfica

Las micrografías realizadas muestran, cualitativamente, la calidad del grafeno y la geometría de los electrodos de oro a una escala de 1 mm (figura 5-16). La figura 5-17 proporciona una idea intuitiva de la morfología de la superficie.

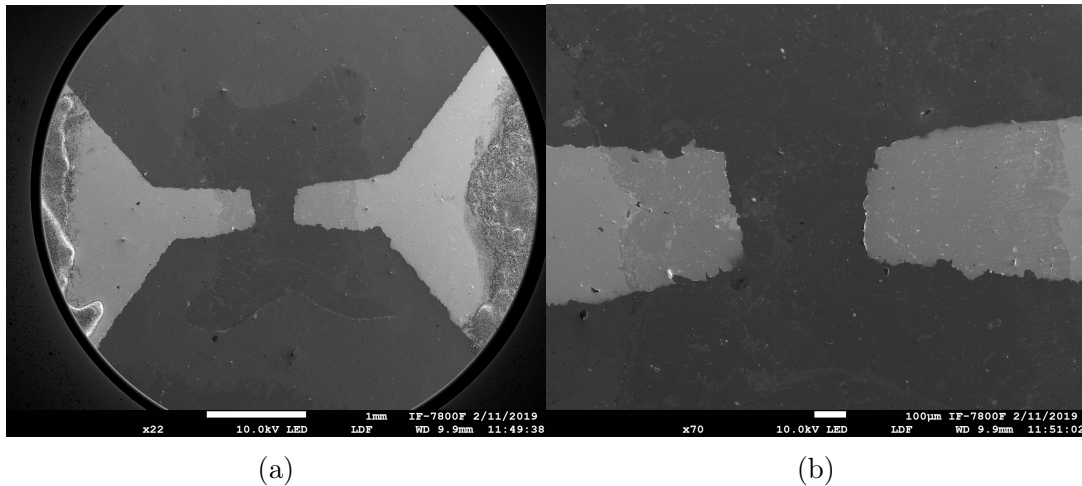


Figura 5-16: Análisis del GFET 5 mediante SEM. a) Micrografía general de la zona de interés. En los extremos izquierdo y derecho puede observarse pasta conductora. b) Canal del GFET. Obsérvese las islas de grafeno e imperfecciones presentes.

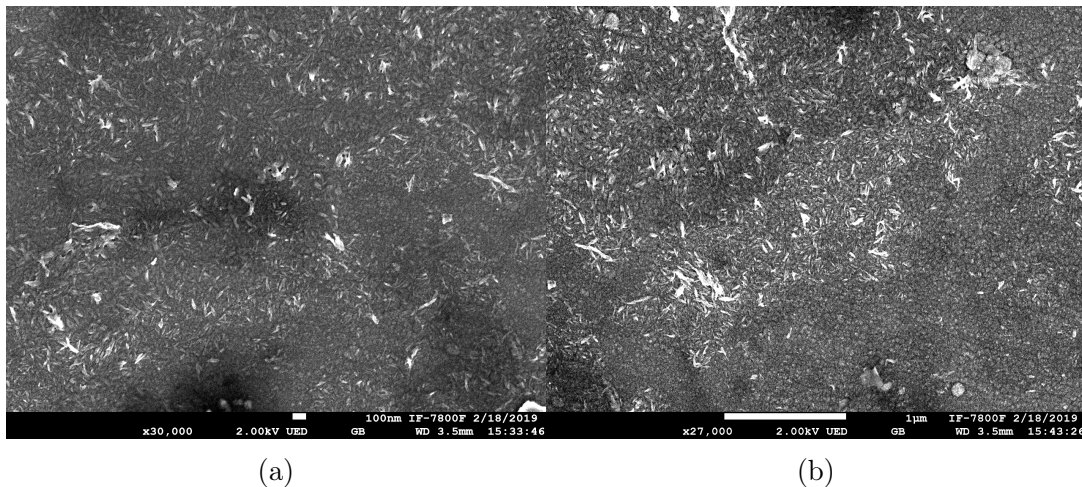


Figura 5-17: Superficie del dieléctrico en una zona cercana al grafeno de la muestra 5. (a) 100 nm. (b) 1 μm

Caracterización electrónica

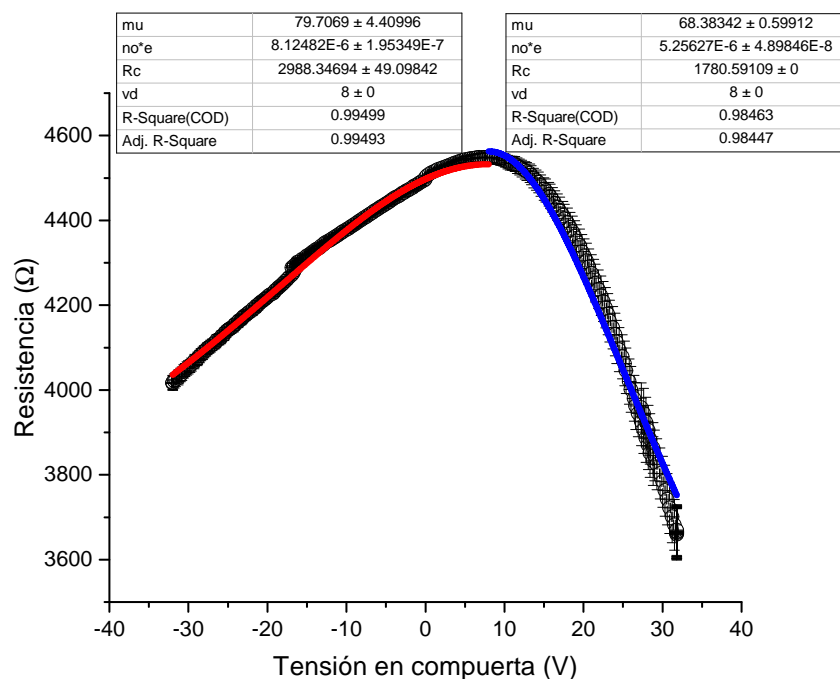


Figura 5-18: Datos obtenidos y ajustes a la ec. 5-1 para la muestra 5 de silicio tipo p. Los parámetros, calculados por el software Origin, correspondientes a cada ajuste se muestran en una tabla en la parte superior de los mismos.

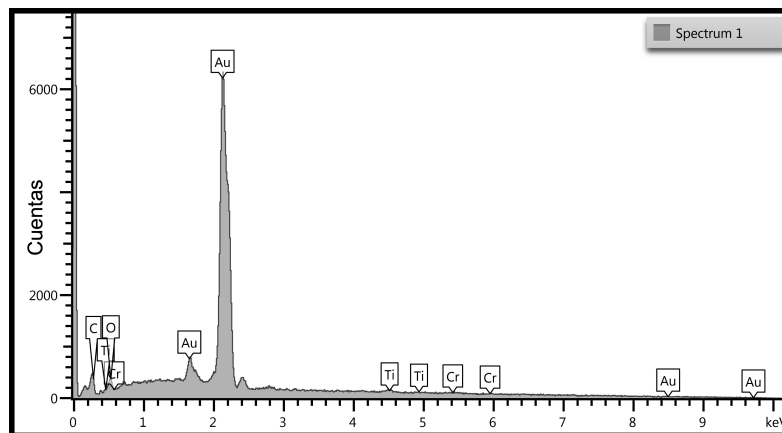
Las micrografías 5-16 del transistor revelan una topografía semiuniforme en el canal, donde se aprecian ligeros pliegues y discontinuidades. Este hecho se confirma al observar la aparición del pico D cuya intensidad es baja comparada con la de los picos G y 2D. El cociente entre los picos G y 2D corresponde a (1.34 ± 0.01) y (1.36 ± 0.01) en las zonas central y electrodo respectivamente. La aparición o intensificación del pico D en el espectro Raman de la muestra 5 con respecto al análisis realizado para el grafeno sobre cobre y el cambio en la relación entre los picos G y 2D muestran un considerable impacto negativo en el grafeno debido al proceso de transferencia, la interacción entre las superficies de oro y del dieléctrico con el grafeno así como los efectos del dopaje. Dicho impacto negativo justifica, de alguna manera, las bajas movilidades arrojadas por los ajustes no lineales, obteniéndose $(79.7 \pm 4.4) \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ y $(68.4 \pm 0.6) \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ para huecos y electrones respectivamente. El punto de Dirac se encuentra a una tensión en compuerta de $V_D = (8.0 \pm 0.1) \text{ V}$, en el cual se obtiene una densidad de portadores

de carga de $5.071 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \pm 2.4\%$ y $3.281 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \pm 0.9\%$. Teóricamente éstas dos últimas cantidades debían ser iguales, sin embargo la discrepancia entre ambos se debe únicamente a los errores de cálculo producidos por el software y generados por la antisimetría presente. A pesar de ello, ambas proporcionan un rango para el cual se encuentra el valor exacto de la densidad de portadores de carga. No debe considerarse uno de ellos como un valor fijo ya que al realizar el segundo ajuste con uno de los valores de n_0 fijo, los parámetros pueden variar significativamente y finalmente no existe algún indicador que demuestre cuál de ellos debe ser el valor a considerar.

5.2.6. Difracción de Rayos X y EDS

Se recolectaron los espectros EDS para cada muestra, sin embargo al no existir un cambio considerable en los mismos solo se presenta uno de ellos correspondiente a la muestra 1 (figura 5-19). Con el fin de conocer la fase cristalina del dióxido de titanio depositado, la figura 5-20 muestra el espectro de difracción de rayos X para el dieléctrico. Éste último espectro se realizó en el Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas del Instituto de Física con la colaboración de Antonio Morales, a quien se le agradece su valiosa participación.

Figura 5-19: Espectro EDS de la muestra 1, se observan los elementos constituyentes del transistor.



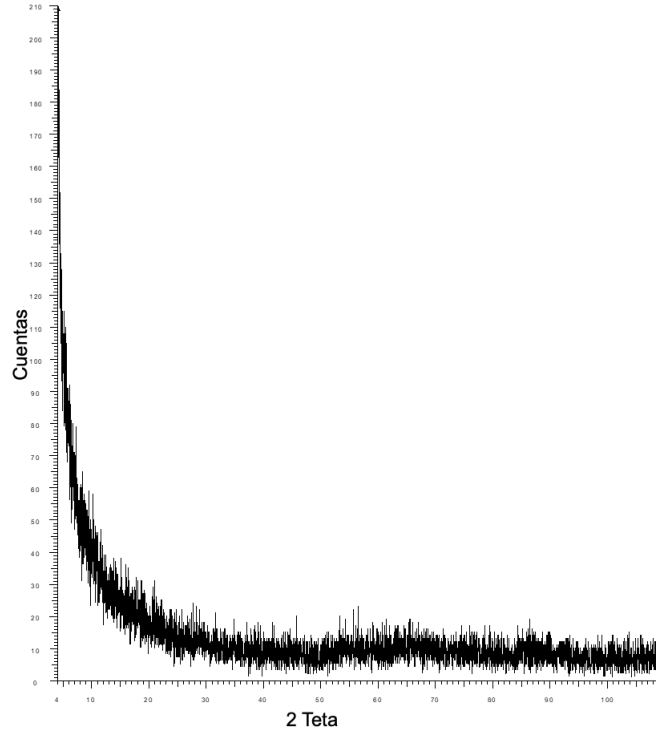


Figura 5-20: Difracción de rayos X del dióxido de titanio para una muestra determinada.

Debido a la ausencia de picos en la difracción de rayos X se considera que el dióxido de titanio se encuentra en fase amorfa.

5.3. Discusión de resultados

5.3.1. Espectros Raman de los transistores

Los picos de los espectros Raman de todos los transistores muestran valores similares al valor x_c de su posición y la aparición del pico D, esto se debe a dos principales factores, el primero de ellos a la interacción grafeno- dieléctrico o electrodos y el segundo, mediante el cuál es posible justificar el hecho de obtenerse diferentes intensidades para cada muestra en dichos picos, corresponde a la calidad del grafeno que dependerá del proceso de transferencia. Si bien es cierto que este proceso se realiza lo más análogo entre sí, existen parámetros incontrolables tales como la solubilidad de cloruro férrico en la solución, el tiempo total de transferencia, la concentración de partículas de polvo en el ambiente y la fuerza aplicada en cada proceso que, empíricamente, causan y/o agregan defectos, generan pliegues y discontinuidades en el canal. Dichos defectos se reflejan,

también, en la forma de las curvas y la posición del punto de Dirac.

Al comparar los espectros Raman realizados en los electrodos con los realizados en el dieléctrico o zona central se observa que la intensidad de los picos de los primeros es aproximadamente dos veces mayor, este efecto se conoce como *espectroscopia Raman amplificada en la superficie* (SERS por sus siglas en inglés) producido por mecanismos físicos y químicos. El aumento de la intensidad proveniente de los mecanismos físicos es inducida por las fuertes interacciones entre la luz y nanoestructuras metálicas [62] como el oro de los electrodos.

5.3.2. Rugosidad y espesores

Las micrografías de la topografía obtenidas para cada transistor muestran una topografía ligeramente diferente y proporcionan una idea general sobre la rugosidad presente en cada depósito. Mediante un análisis rápido de éstas se infiere fácilmente que el tamaño de grano del dieléctrico depositado así como su homogeneidad varía de acuerdo a cada muestra, siendo el GFET 1 el que contiene un menor tamaño de grano y mayor homogeneidad en su superficie. Recordemos que la rugosidad es un parámetro de suma importancia ya que las propiedades del grafeno dependen del mismo. Se espera, tal y como se observa en el GFET 1, que a menor rugosidad de la superficie se obtenga una mayor movilidad electrónica. Este hecho es intuitivamente claro: la rugosidad, por definición, es el conjunto de imperfecciones presentes en la superficie del sustrato, al transferir grafeno sobre dicha superficie éste se acoplará y se adaptará a la forma de dicha superficie por lo que ahora se tendrá grafeno rugoso. Por otro lado la movilidad electrónica depende directamente del camino libre medio de los electrones o huecos en movimiento por lo que esta cantidad se verá afectada de acuerdo a la rugosidad de la superficie. De esta manera, es claro o intuitivo, esperar mayores movilidades a bajas rugosidades. Ésta tesis se confirma o desecha mediante el análisis de las superficies de las muestras y comparación de sus rugosidades con los datos experimentales obtenidos.

Los datos de la rugosidad para cada muestra obtenidos por el perfilómetro empleado se resumen en la tabla 5-6. La caracterización de la rugosidad para cada muestra se obtuvo al tomar diez perfiles en una zona cercana entre electrodos sin grafeno. El espesor pudo medirse únicamente para el transistor 1, resultando (253 ± 16) nm, ya que fue el único al cual su parte superior e inferior fueron cubiertas a modo de evitar el depósito del dieléctrico. Dado que se quería obtener el espesor de cada transistor se intentó retirar, en una

zona específica, el dieléctrico mediante cinta adhesiva y ácido clorhídrico sin resultados positivos. La segunda técnica retiraba la película delgada de una manera no uniforme por lo que se consideró inútil. Sin embargo se obtuvieron los espesores para otros cuatro transistores con las mismas condiciones de depósito, considerados como muestras fallidas y/o inconclusas. Los valores reportados son: (259 ± 17) nm, (275 ± 49) nm, (323.55 ± 21.81) nm, (297.58 ± 43.05) nm. De esta manera el valor del espesor, considerado para todos los transistores, será el promedio de éstos valores siendo (282 ± 72) nm.

Transistor	Rugosidad aritmética [nm]	Rugosidad RMS [nm]
1	3.54 ± 1.92	9.60 ± 6.58
3	6.89 ± 1.46	13.99 ± 5.56
4	6.23 ± 4.31	16.71 ± 7.61
5	4.19 ± 1.60	12.23 ± 7.50

Tabla 5-6: Valores de la rugosidad: aritmética y media cuadrática (RMS) para cada transistor.

La figura 5-21 muestra una gráfica de la movilidad electrónica para huecos y electrones en función de la rugosidad considerando los valores de la rugosidad RMS que considera la magnitud de una cantidad variable. Se prefirió esta medida por dos razones principales: por definición la media cuadrática se usa para magnitudes de cantidades variables, que al usarse un perfilómetro de aguja, el contacto con la muestra puede hacer variar la rugosidad debido a la naturaleza de la película y la incertidumbre asociada a la rugosidad aritmética del transistor 5 es mayor que las rugosidades aritméticas de los transistores 1 y 2 por lo que no permite asociar una tendencia de los valores clara.

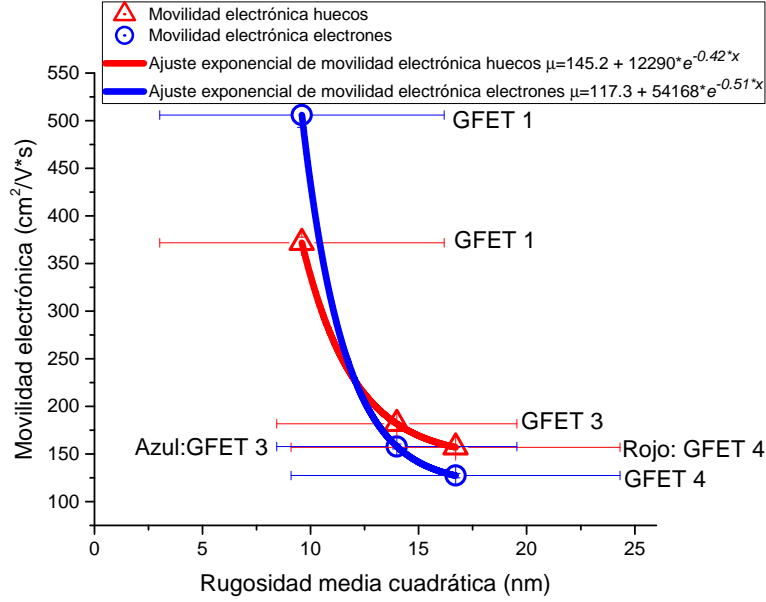


Figura 5-21: Movilidad electrónica de electrones en función de la rugosidad RMS.

Los valores correspondientes al transistor 5 se han omitido debido a la ruptura del dieléctrico previa a la toma de datos. Por lo que se observa una tendencia decreciente en el cambio de la movilidad con respecto a la rugosidad presente en la película depositada. Este hecho confirma la tesis postulada en párrafos anteriores: la movilidad electrónica depende, además de otros factores, de la rugosidad promedio, obteniéndose mayores valores en la movilidad para rugosidades pequeñas. De forma fenomenológica se ha ajustado una curva exponencial.

5.3.3. Parámetros de ajuste y su relación con la capacitancia

En los ajustes previamente presentados se fijó el valor de la capacitancia como $2.2 \times 10^{-7} \frac{F}{cm^2}$ que se obtiene mediante la relación:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{TiO_2}}{d}$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío, ϵ_{TiO_2} es la permitividad relativa del TiO_2 y d es el espesor del dieléctrico. Estas dos últimas son observables del sistema. En este trabajo, la permitividad relativa se fijó a un valor constante de 70 [64]. El dióxido de titanio presenta tres fases nombradas *Rutilo*, *anatasa* y *brookita* una estructura romboé-

drica inestable y raramente observable en películas delgadas [63]. Las primeras dos son estructuras tetragonales y frecuentemente coexisten en las películas delgadas. Así mismo la constante dieléctrica es diferente para cada una de ellas y se trata de un valor que depende principalmente del método (químico o físico) mediante el cual se obtiene el dióxido de titanio. Para el caso de la pulverización catódica dichos valores dependerán del tipo de técnica (D.C. o R.F.), la pureza y calidad del objetivo, la potencia, temperatura, presión y tiempos aplicados para su depósito, así como del espesor del mismo depósito. Los autores de [63–66] han estudiado este dieléctrico y han encontrado que la constante dieléctrica varía de acuerdo a la frecuencia aplicada en corriente alterna y sus valores tienen una intensa dependencia a valores hasta 1000 nm en el espesor de la película delgada, a partir de tal punto se encuentran valores constantes alrededor de 100. Algunos valores de la constante dieléctrica reportados son de 2.11 ± 0.01 a 1000 Hz para el caso de anatasa, 1.59 ± 0.01 a 1000 Hz para el caso de la fase de coexistencia anatasa-rutilo, 4.46 ± 0.01 a 1000 Hz para el caso de rutilo, para un valor promedio del espesor de 300 nm. De acuerdo a [63] la potencia empleada dictará la fase del depósito. Los valores por [65], quienes emplearon la técnica de pulverización catódica D.C., reportan los valores de la constante dieléctrica de 100 para el caso de rutilo y 30 para el caso de anatasa, en este estudio no se da información acerca del espesor de los depósitos. Por otro lado, [64] y [66] estudian las propiedades dieléctricas de películas entre 300 nm y 1000 nm, cuya estructura cristalina o fase consideran amorfas al no presentar picos de difracción de rayos X. El primero de ellos menciona haber encontrado una dependencia débil con respecto a los valores del espesor siendo $\epsilon = 70$ para un espesor de 300 nm y $\epsilon = 50$ para un espesor de 600 nm. El segundo de ellos reporta un cambio importante en la constante dieléctrica de acuerdo a su espesor, algunos de los valores reportados son 14.3 para un espesor de 410 nm, 56.9 para 660 nm y 119.0 para 820 nm a una frecuencia de 55 Hz para un objetivo de dióxido de titanio en fase anatasa. Para un objetivo de dióxido de titanio en fase rutilo se encuentran los valores de 53.5 para un espesor de 540 nm, 69.4 para 950 nm y 77.7 para 1600 nm a una frecuencia de 55 Hz . La considerable discrepancia entre dichos valores reportados llevó a la consideración a dos de estos valores para la realización de los ajustes a los datos experimentales. En consecuencia, se observó que no existe un aparente cambio en la forma de los ajustes (véase la figura 5-22), sin embargo se observa un cambio significativo en los valores de μ y n_0 . La tabla 5-7 muestra los valores de μ y n_0 obtenidos mediante el uso de dos de las constantes dieléctricas reportadas en los estudios mencionados ($\epsilon = 14.3$ y 50) y el valor empleado en los ajustes previamente

presentados ($\epsilon = 70$).

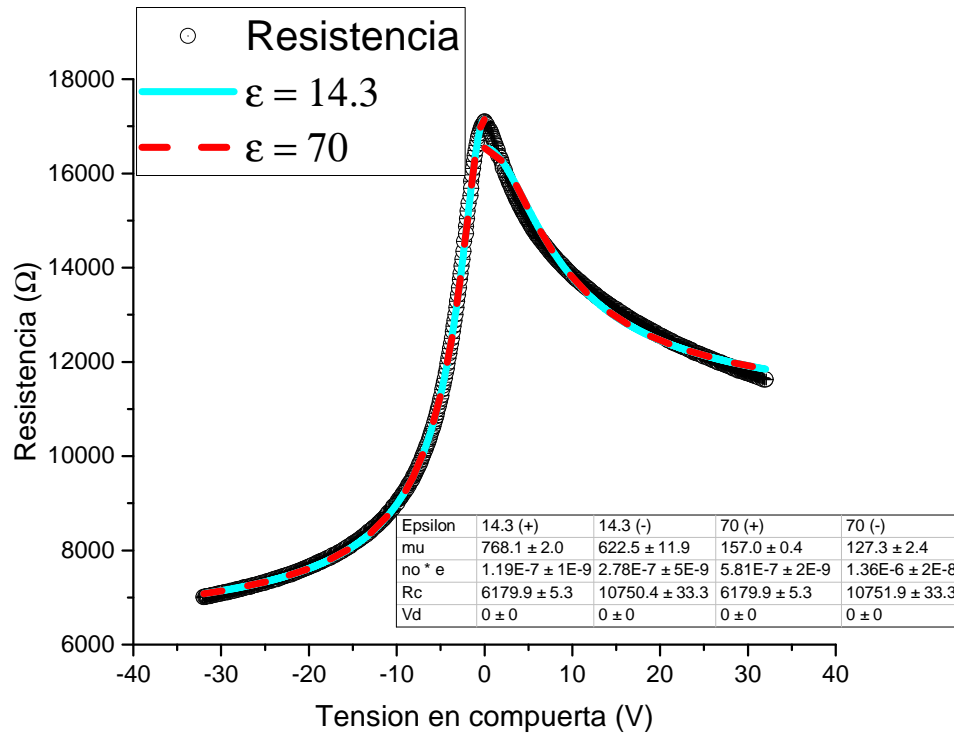


Figura 5-22: Ajustes no lineales a la ec. 5-1 para la muestra 4. Se establecieron $\epsilon = 14.3$ (curva cian) y $\epsilon = 50$ (curva roja) a un espesor de $282nm$. Al comparar los cuatro ajustes no se observa un cambio significativo en las formas que adquieren las curvas de ajuste. Los parámetros de ajuste se presentan en la tabla donde: (+) corresponde a huecos y (-) a electrones.

GFET	ϵ [u.a.]	μ_h [$cm^2/(Vs)$]	μ_e [$cm^2/(Vs)$]	n_0 [cm^{-2}]
1	14.3	1818.8 ± 29.0	2474.9 ± 62.0	$[2.525 \pm 1.1\%, 3.322 \pm 1.4\%] \times 10^{12}$
	50	520.2 ± 8.3	707.8 ± 17.7	$[8.829 \pm 1.1\%, 11.62 \pm 1.4\%] \times 10^{12}$
	70	371.7 ± 5.9	505.8 ± 12.7	$[1.236 \pm 1.1\%, 1.627 \pm 1.4\%] \times 10^{13}$
2	14.3	619.4 ± 254.2	1193.1 ± 30.4	$[5.610 \pm 19\%, 4.787 \pm 1.4\%] \times 10^{11}$
	50	177.1 ± 72.7	341.2 ± 8.7	$[1.961 \pm 19\%, 1.674 \pm 1.4\%] \times 10^{12}$
	70	126.6 ± 52.0	243.8 ± 6.2	$[2.745 \pm 19\%, 2.343 \pm 1.4\%] \times 10^{12}$
3	14.3	889.3 ± 3.8	772.3 ± 12.5	$[1.538 \pm 0.3\%, 2.218 \pm 1.2\%] \times 10^{12}$
	50	238.7 ± 1.2	199.4 ± 2.8	$[5.692 \pm 0.5\%, 8.552 \pm 1.1\%] \times 10^{12}$
	70	181.7 ± 0.8	157.9 ± 2.6	$[7.524 \pm 0.3\%, 10.85 \pm 1.2\%] \times 10^{12}$
4	14.3	768.1 ± 2.0	622.5 ± 11.9	$[0.7411 \pm 0.3\%, 1.732 \pm 1.7\%] \times 10^{12}$
	50	219.7 ± 0.6	178.1 ± 3.4	$[2.591 \pm 0.3\%, 6.053 \pm 1.7\%] \times 10^{12}$
	70	157.0 ± 0.4	127.3 ± 2.4	$[3.627 \pm 0.3\%, 8.470 \pm 1.7\%] \times 10^{12}$
5	14.3	390.0 ± 21.6	334.6 ± 2.9	$[10.36 \pm 2.4\%, 6.704 \pm 0.9\%] \times 10^{12}$
	50	111.6 ± 6.2	95.7 ± 0.8	$[3.623 \pm 2.4\%, 2.344 \pm 0.9\%] \times 10^{13}$
	70	79.7 ± 4.4	68.4 ± 0.6	$[5.071 \pm 2.4\%, 3.281 \pm 0.9\%] \times 10^{13}$

Tabla 5-7: Valores de la movilidad electrónica para huecos (μ_h) y electrones (μ_e) así como el intervalo para la densidad de carga en el punto de Dirac de cada muestra para diferentes valores de ϵ a un espesor fijo de $282nm$.

La tabla 5-7 muestra la relación existente entre la movilidad, la densidad de portadores de carga en el punto de Dirac y la constante dieléctrica: para constantes dieléctricas menores, en el caso del dióxido de titanio, se obtienen mayores movilidades electrónicas. Al variar el valor de la constante dieléctrica en un factor de tres, la movilidad aumenta o reduce su valor en un factor de cuatro aproximadamente. De este modo uno podría pensar que si se cambiase el dieléctrico por uno cuya constante dieléctrica sea menor que el dióxido de titanio, digamos dióxido de silicio ($\epsilon = 3.9$), se obtendrán valores más altos en la movilidad electrónica. Este hecho justificaría, parcialmente, las bajas movilidades obtenidas en este trabajo comparadas con los valores reportados en múltiples artículos que varían entre 10000 y $8600 cm^2/(Vs)$.

Por otro lado la variación en los valores de la constante dieléctrica revelan un hecho difícil de observar en la ecuación 5-1: la movilidad electrónica y la densidad de portadores de carga (n_0) son inversamente proporcionales. Es decir, una mayor cantidad de portadores de carga se traduce a una movilidad menor comparada a la movilidad con una baja cantidad de portadores de carga. Esta relación entre la densidad de portadores de carga n_0 y la movilidad (μ) fue estudiada por Shaffique et al. en [67]. Este estudio consiste en la caracterización teórica del transporte electrónico de grafeno. Se reporta una aproximación

entre μ y n_0 dada por:

$$\mu \cong \frac{6.6e}{hn_0} \quad (5-2)$$

donde e es la carga del electrón, h es la constante de Planck, μ es la movilidad electrónica y n_0 es la densidad de portadores de carga en el punto de Dirac.

Al observar los datos proporcionados por la variación de los parámetros de la constante dieléctrica surge, inmediatamente, una pregunta muy simple: ¿Qué razón impidió medir la capacitancia del sistema y así olvidarse de ésta variación de parámetros realizando una extrapolación con los estudios aquí referidos? La respuesta a este cuestionamiento es sencilla pero importante de entender: de acuerdo a la teoría presentada en el capítulo de transistores, el valor de la capacitancia empleada en los ajustes corresponde a un subsistema presente en el transistor mismo que consiste en únicamente un capacitor de placas paralelas, donde una de las placas será el silicio base y la otra será el grafeno, donde el dióxido de titanio será el dieléctrico encerrado entre ambas. Por lo que al medir la capacitancia del sistema, ésta se vería afectada por las películas delgadas de oro y cromo. Por otro lado, al suponer que este observable fuera fácilmente cuantificable aún se presentarían dos inconvenientes más: el primero de ellos consiste en la demostrada, por las referencias, dependencia del valor de la capacitancia a las frecuencias aplicadas en la corriente alterna necesaria para la obtención de dicho valor. Dado que el experimento realizado empleó únicamente corriente directa, no existe una relación directa que muestre cuál de todos los valores que se podrían obtener de la capacitancia sería el ideal para nuestro caso. Si en su lugar se tratara de calcular la constante dieléctrica del dióxido de titanio se encontraría con el segundo inconveniente: este valor requiere del conocimiento del valor de carga en cada placa, que es sumamente complicado cuantificar o el conocimiento del área del sistema de placas paralelas. Este último valor es fácilmente cuantificable, sin embargo para nuestro caso se obtendría un valor lejano del real ya que como se observa en las micrografías obtenidas para cada transistor muestra que la geometría de los electrodos no es uniforme y además el grafeno presenta importantes discontinuidades en su superficie por lo que para obtener un valor no tan disperso sería ideal cuantificar las discontinuidades y medir el área efectiva de contacto, sin embargo esta tarea es demasiado complicada y poco razonable. Por estas razones es sumamente complicado obtener un valor real de la capacitancia de las muestras fabricadas.

La obtención de los valores de la capacitancia del subsistema y/o constante dieléctrica del dióxido de titanio correspondiente a nuestros depósitos, es un problema que no logró

solucionarse, sin embargo la variación de parámetros realizada nos da un intervalo de confianza para los valores de la movilidad y densidad de portadores de carga en el punto de Dirac. Finalmente, se encontró que la rugosidad del dieléctrico juega un papel importante en la movilidad electrónica y por ende para la densidad de portadores de carga en el punto de Dirac.

5.4. Comparación de Resultados

Esta sección tiene como único fin comparar las gráficas de resistencia en función de la tensión en compuerta obtenidas por otros dos grupos experimentales. Sería ilógico comparar los valores de la movilidad electrónica y densidad de portadores de carga en el punto de Dirac ya que los procesos de fabricación y sus características difieren significativamente. Recordemos que en este trabajo no fue posible realizar los procesos en una sala blanca.

La figura 5-23. a) Son dos curvas para un transistor de grafeno con dieléctrico SiO_2 de espesor de 300 nm y sustrato silicio tipo n. Se presentan dos curvas, la primera (derecha) corresponde a mediciones sin remover PMMA del canal, la segunda (izquierda) corresponde a mediciones después de remover el PMMA mediante limpieza láser. Para más detalles del experimento consulte [38]. Con intención de comparar los datos presentados por este grupo con el ajuste proporcionado por nuestro software Origin se transfirieron los datos y se realizaron los dos ajustes a la ec. 5-1, esto se presenta en 5-23 b). Los ajustes coinciden con los datos reportados en [38].

La figura 5-24 muestra el conjunto de datos obtenido por [75] cuyo transistor emplea como dieléctrico óxido de itrio (Y_2O_3) y silicio tipo n como sustrato. Cabe mencionar que en este artículo se realiza el ajuste a otro modelo. Por esta razón la curva es simétrica.

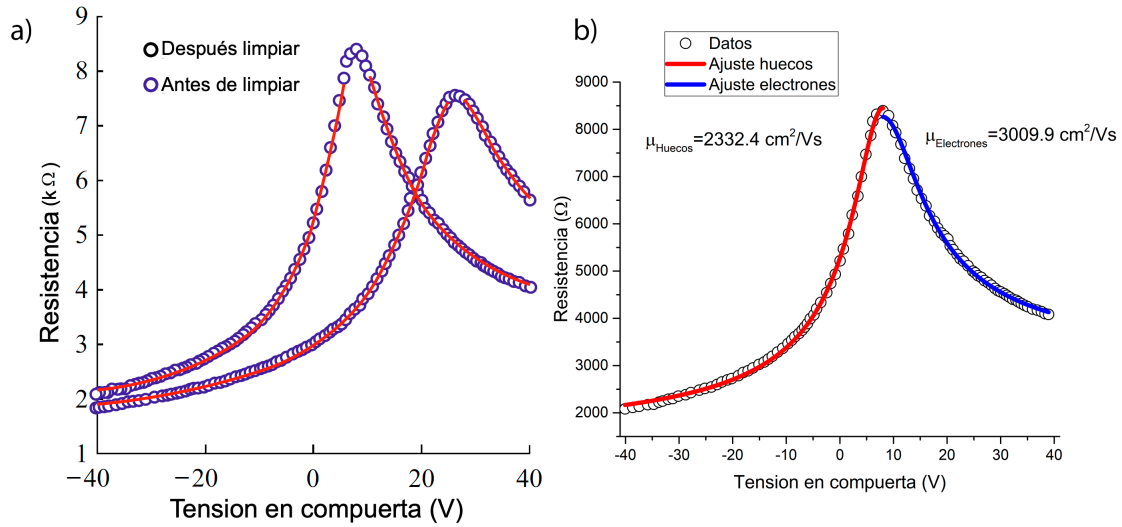


Figura 5-23: a) Datos experimentales (círculos) y ajustes a la ec. 5-1 (líneas rojas) para un transistor de grafeno obtenidos por [38]. b) Ajustes, propios, en origen a la ec 5-1 de los datos obtenidos por [38]

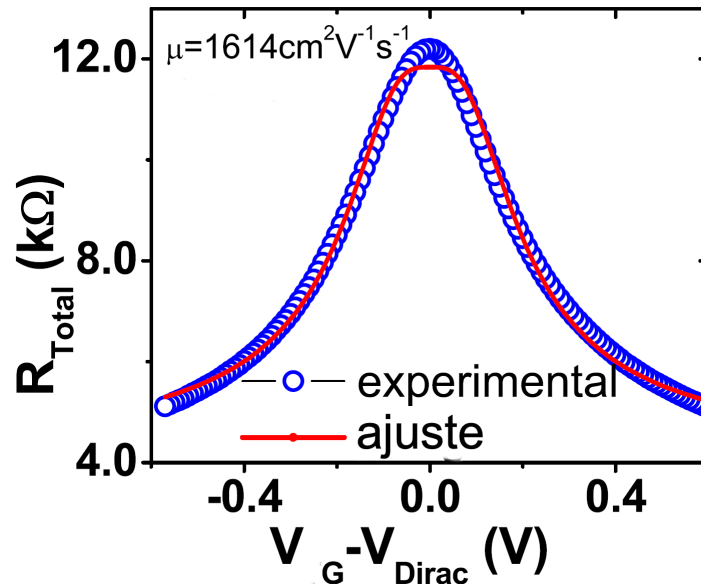


Figura 5-24: Datos experimentales obtenidos por [75].

Notemos que los datos, tanto los presentados en este trabajo, salvo por el transistor cinco, como los obtenidos por diferentes grupos siguen la misma tendencia. De esta manera, podemos decir que los transistores fabricados son acordes a la teoría de los tran-

sistores de grafeno. El transistor número cinco parece no seguir muy bien esta tendencia. Sin embargo, recordemos que este transistor pudo haber sufrido rompimiento dieléctrico debido a una sobrecorriente.

5.5. Trabajo a futuro: Aplicaciones

Las aplicaciones inmediatas que pueden realizarse, una vez caracterizados los transistores, son dos: como detectores de señales en frecuencias de radio, milimétricas y Terahertz apoyándose de estudios realizados por [68–70] cuya aplicación reside mayormente en las telecomunicaciones, para uso en equipos de testeo y monitoreo, seguridad electrónica y aplicaciones biológicas. La segunda aplicación se trata de la detección o sondeo de moléculas como ADN [71, 72], bacterias y rodamina B [73].

Capítulo 6

Conclusiones

Se diseñaron, fabricaron y caracterizaron cinco diferentes transistores de efecto de campo de grafeno. Del análisis de los resultados obtenidos se obtuvo lo siguiente:

- Para el caso del dióxido de titanio, la constante dieléctrica depende del espesor del depósito, esta dependencia modifica los valores de la movilidad electrónica de tal manera que valores menores en la constante dieléctrica se traducen en valores mayores de la movilidad.
- La movilidad electrónica, también, es afectada por la rugosidad del dieléctrico: valores altos en la rugosidad del dieléctrico se traducen en menores valores de la movilidad.
- Los valores de la movilidad electrónica y densidad de portadores de carga en el punto de Dirac están inversamente relacionados: esto quiere decir que valores altos en la densidad de portadores de carga en el punto de Dirac implican movilidades menores comparadas con valores bajos en la densidad de portadores de carga.
- El punto de Dirac, la movilidad, la densidad de portadores de carga y la forma que adquieren los datos de la resistencia en función de la tensión en compuerta son sensibles a los procesos de fabricación: a pesar de seguir un proceso de fabricación similar en todas las muestras ninguna de ellas presento similitud alguna entre sí.
- Los valores reportados de la movilidad electrónica de un GFET en diversos artículos superan con creces a los valores reportados en este trabajo. Esta discrepancia se debe, principalmente, al tamaño del canal [74], su calidad y la limpieza general

de fabricación, ya que en dichos artículos el canal se diseña en menos de decenas de micrómetros, con grafeno producido por el método de exfoliación mecánica y la fabricación del dispositivo se realiza en sala blanca. En cambio, los transistores fabricados en este trabajo, tienen un canal de 300 micrómetros, el grafeno se produce por la técnica de CVD y la fabricación no es limpia.

- El dopaje del silicio no dicta una preferencia en los valores de la movilidad de huecos y electrones, es decir, para un dopaje determinado, cualquiera de las movilidades (huecos y electrones) puede ser mayor que la otra.
- La posición del punto de Dirac depende del dopaje intrínseco del silicio: para silicio tipo n el punto de Dirac aparece a valores negativos de la tensión en compuerta, mientras que para silicio tipo p, el punto de Dirac se encuentra a valores positivos de la tensión en compuerta.
- Los valores de la movilidad electrónica son mucho menores en comparación con los reportados para el uso del dieléctrico dióxido de silicio debido a la constante dieléctrica, sin embargo el punto de Dirac para estos últimos transistores se encuentra a valores mayores a 20 V de tensión en compuerta, mientras que los fabricados con dióxido de titanio se encuentra a valores cercanos a 0 V. Por esta razón se cree que el punto de Dirac depende de los valores de la constante dieléctrica, siendo muy cercano a cero para valores altos de dicha constante.

Apéndice A

Código programas realizados

A.1. Obtención de datos mediante la automatización: Programa en Labview

El programa realizado en el lenguaje de programación Labview consta de dos partes principales: la primera de ellas es la interfaz de usuario o panel frontal (A-1) en el cuál el usuario puede configurar la tensión que se aplicará *Tensión Inicial* y *Repeticiones*, así mismo la corriente aplicada en la misma (*Current Level*). La división en el intervalo de tensión inicial y final se escoge en el recuadro *Salto*, donde el mínimo es 0.1 V, la resolución de la fuente.

La configuración del SMU se realiza en las secciones o recuadros: *Source Mode* donde el usuario puede elegir entre las opciones *Voltage* y *Current*, estas opciones indican al instrumento la magnitud física a enviar, por ejemplo, si el usuario selecciona la opción *Voltage* el instrumento envía una determinada cantidad de tensión y cuantificará la corriente. La cantidad (corriente o tensión) enviada por el instrumento la elige el usuario en el recuadro *Sweep Points* donde la opción *Start* indica al aparato el valor inicial y *Stop* indica al aparato el valor final. La opción *Number of Points* permite al usuario elegir la cantidad de puntos a medir, es decir, divide por partes iguales el intervalo elegido en las opciones *Start* y *Stop* a modo de obtener la cantidad de puntos deseada.

La opción *Limit Level* permite establecer un valor límite enviado por el aparato. Las opciones *Delay* y *Measurement Speed* se dejan en los valores preestablecidos que se muestran en la figura ya que éstos sólo sirven para aumentar o disminuir el tiempo de las mediciones.

El recuadro *template* permite al usuario elegir una carpeta o ubicación donde se guardan los datos de la corriente, tensión de drenaje y fuente, el valor de la tensión de compuerta aplicado y el valor de la resistencia, este valor el programa lo calcula automáticamente al realizar un ajuste lineal al conjunto de datos de la resistencia y tensión en fuente y drenaje ya que un transistor de efecto de campo de grafeno es un material Ohmíco.

Finalmente, las gráficas permiten la observación en tiempo real de los datos obtenidos. La gráfica verde permite monitorear las tendencias de la corriente y tensión en fuente y drenaje aplicados, es importante que estas tendencias sean siempre lineales ya que en caso contrario los datos obtenidos no serían acordes a la teoría del transistor de efecto de campo de grafeno. Por otro lado, la gráfica blanca muestra, en tiempo real, los valores de la resistencia en función de la tensión en compuerta aplicada.

Los recuadros *Actual Voltage* y *Actual Current* muestran los valores de la tensión y corriente en compuerta que se aplican. Finalmente, en las opciones *Visa SMU* y *Visa DC Power Supply* el usuario debe indicar las "direcciones físicas" de los instrumentos. El código fuente se muestra en la figura A-2.

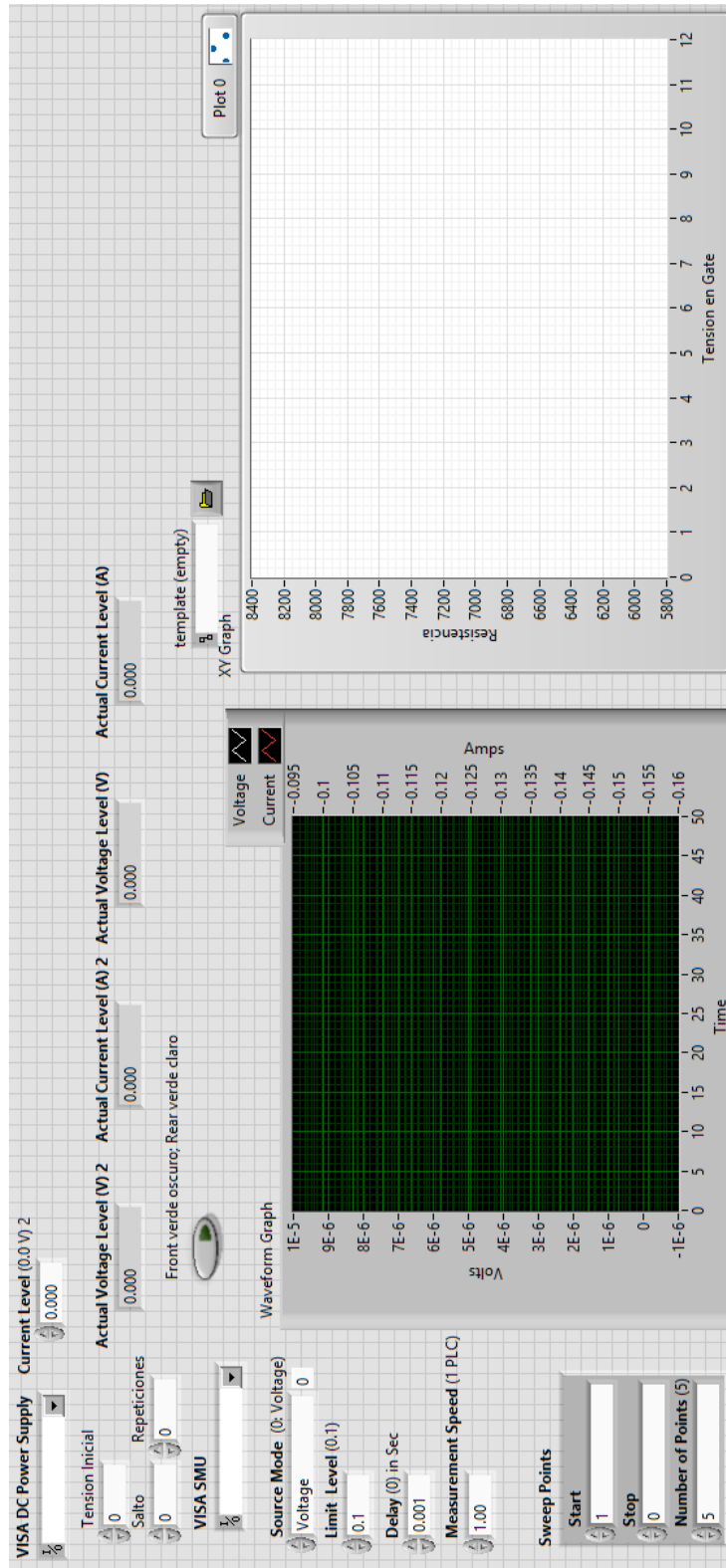


Figura A-1: Panel frontal del programa en Labview.

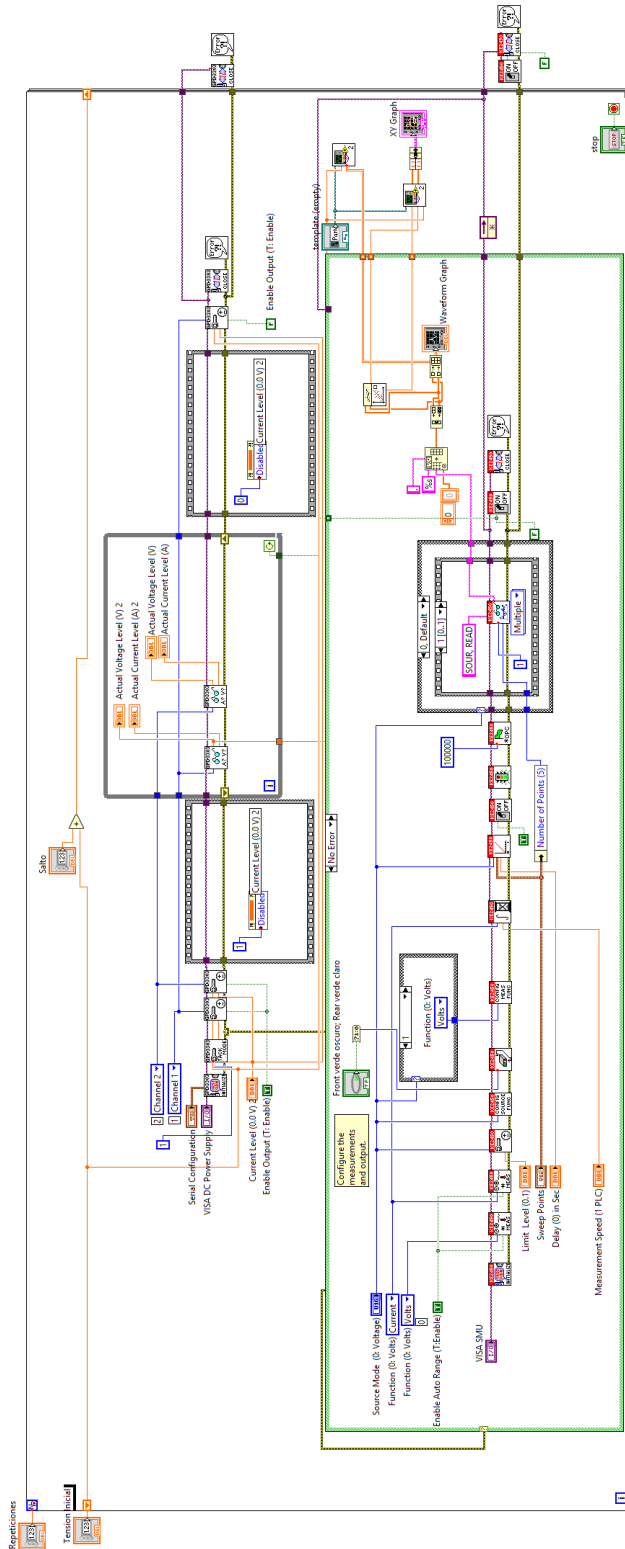


Figura A-2: Código fuente del programa en Labview.

A.2. Incertidumbres asociadas a cada medición: Programa en Python

El código fuente del programa escrito en el lenguaje de programación Python para el cálculo de las incertidumbres asociadas a cada medición se muestra en la figura A-3.

```
1 """
2 Created on Sat Dec 15 12:04:26 2018
3
4 @author: Pedro Flores
5 """
6 import os
7 import glob
8 import pandas
9 import numpy as np
10 import matplotlib.pyplot as plt
11 import statsmodels.api as sm
12
13 path = os.getcwd()
14 files = os.listdir(path)
15 files_xls = glob.glob("*.xls")
16
17 dflist=[]
18 dflistres=[]
19 dfliester=[]
20 colnames=["Corriente", "Voltaje", "Incertidumbre Corriente", "Incertidumbre Tension", "Resistencia", "Error Resistencia"]
21
22 for filename in files_xls:
23     print(filename)
24     df=pandas.read_excel(filename, header=None)
25     df['Incertidumbre corriente'] = ((df.iloc[:,0]*0.025)/100) +1.5e-9
26     df['Incertidumbre tension'] = ((df.iloc[:,1]*0.012)/100) +300e-6
27     weights = df.iloc[1:,3]
28     C = df.iloc[1:,0]
29     V = df.iloc[1:,1]
30     C = sm.add_constant(C)
31     wls_fit = sm.WLS(V, C , weights=1/weights).fit()
32     a = wls_fit.params
33     b = wls_fit.bse
34     resistance = a[0]
35     error = b[0]
36     print(resistance)
37     print(error)
38     df.loc[0,2]= resistance
39     df.loc[0,3] = error
40     dflist.append(df)
41     dflistres.append(resistance)
42     dfliester.append(error)
43
44 concatDf=pandas.concat(dflist,axis=0)
45 concatDf.columns=colnames
46 concatDf.to_excel("TODOS_LOS_SMU.xlsx",sheet_name='Datos',index=None)
47
48 Resistenciayerror= pandas.DataFrame(
49     {'Resistencia': dflistres,
50     'Error Resistencia': dfliester})
51 Resistenciayerror.to_excel("RESISTENCIA_Y_ERROR.xlsx",sheet_name='Resistencia con error',index=None)
```

Figura A-3: Código fuente para la obtención de incertidumbres asociadas.

A grandes rasgos este programa toma todos los archivos con extensión .xml, generados por el programa de Labview, en la carpeta raíz donde se encuentra el programa. Para una columna fija se lee cada valor de cada fila y se realiza una operación aritmética. Dicha operación aritmética depende de la naturaleza del valor (corriente aplicada o tensión cuantificada) ya que el manual del SMU proporciona la incertidumbres relacionadas a

cada punto de acuerdo a su rango. Una vez realizada dichas operaciones, el programa realiza un ajuste lineal a los datos de la corriente y tensión tomando en cuenta sus incertidumbres ya calculadas y escribe el valor de la pendiente con su incertidumbre en el archivo RESISTENCIA_Y_ERROR.xlsx. Como este proceso se realiza sobre todos los archivos .xml, este último contiene la información necesaria para proceder a los ajustes no lineales. Adicionalmente, el programa reescribe todos los datos de los archivos .xml en un solo archivo llamado TODOS_LOS_SMU.xlsx.

Cabe mencionar que este proceso tarda a lo más cinco segundos en ejecutarse en una computadora con procesador Intel Core i7 6700K @ 4.3 GHz y 16 GB de memoria RAM.

Apéndice B

Montura y circuitos PCB

Los planos, con sus respectivas medidas en mm, correspondientes a la montura realizados por la M. en I. Maira Pérez se muestran en las figuras B-1, B-2 y B-3

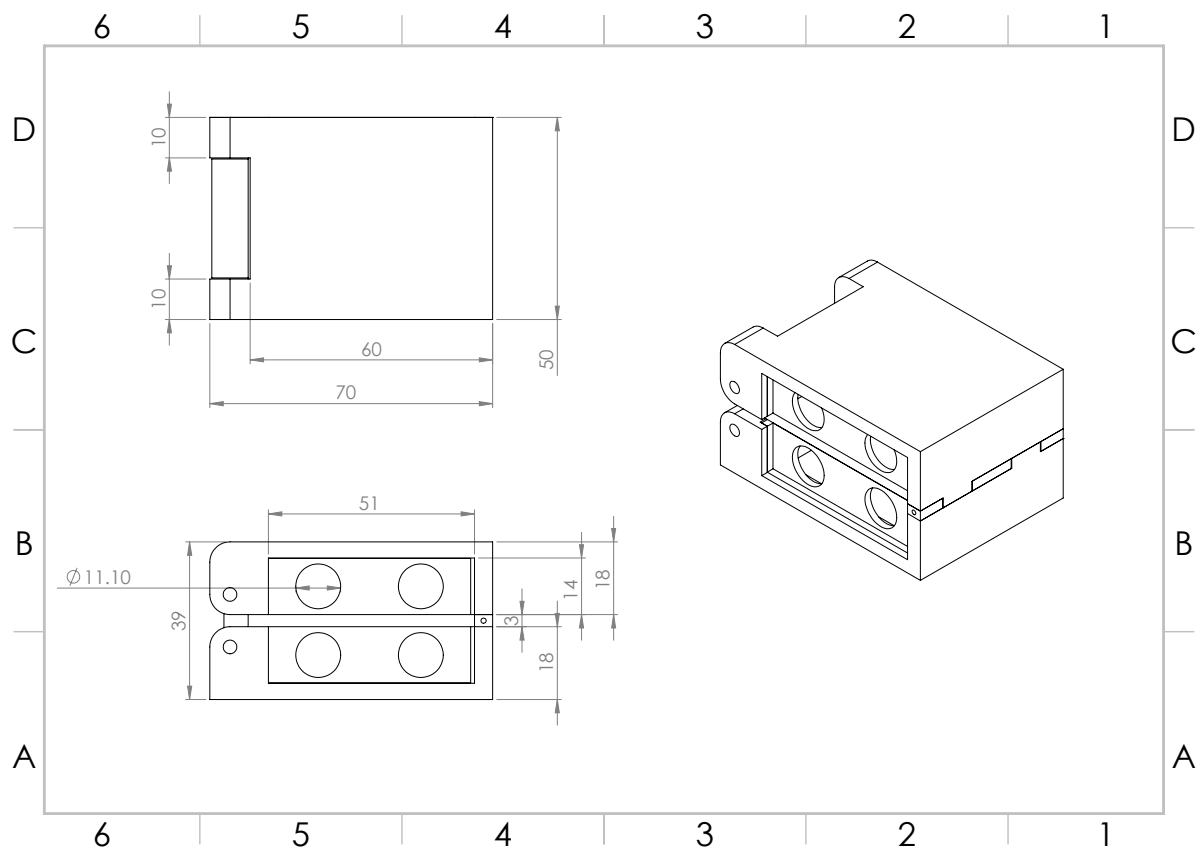


Figura B-1: Ensamble.

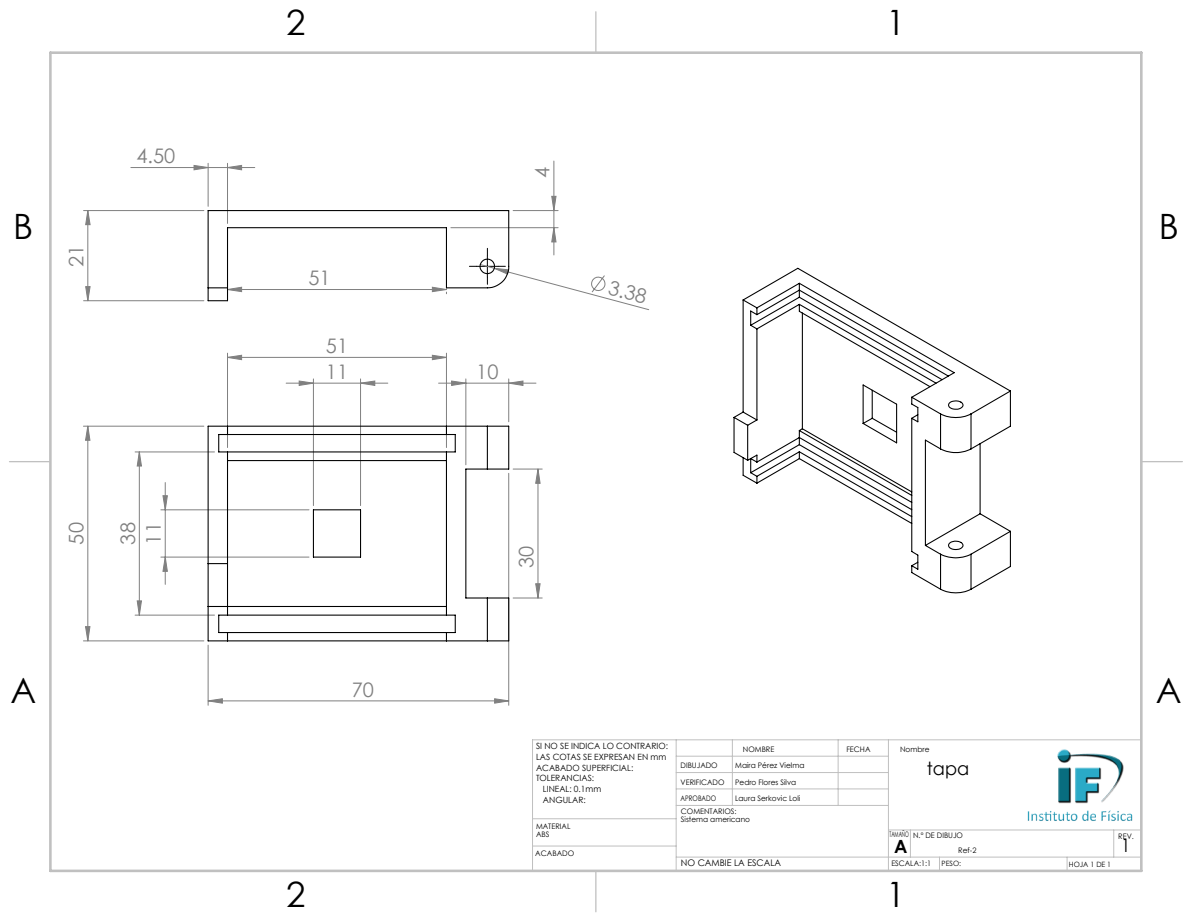


Figura B-2: Tapa.

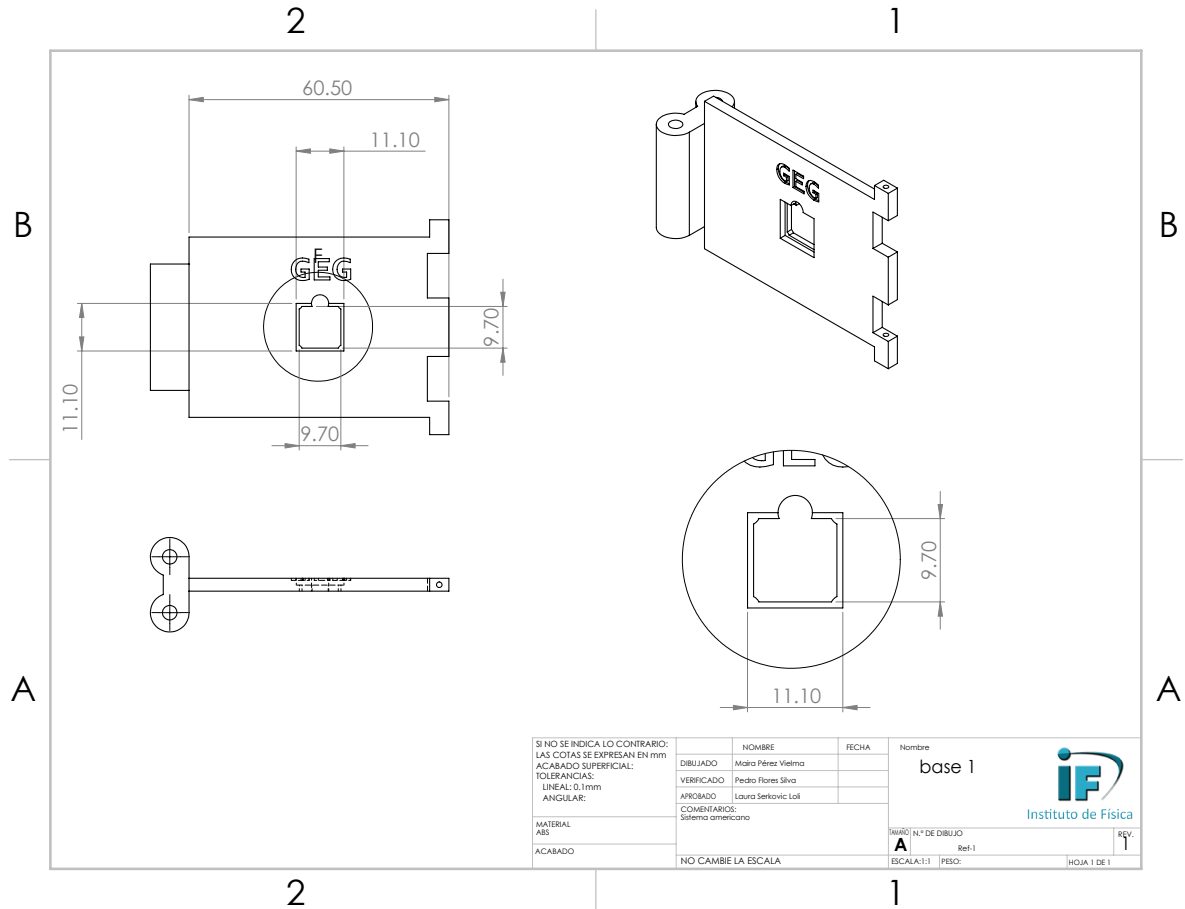


Figura B-3: Centro.

Las figuras B-4, B-5, B-6, B-7 muestran los circuitos eléctricos necesarios para la fabricación de las placas de PCB y los esquemas de cada placa respectivamente. Todos los archivos fueron realizados en el programa Eagle de AutoDesk con la apreciable ayuda del I. Rodrigo Gutiérrez. Los nombres correspondientes a cada pieza son: BNCAM: conector BNC hembra, SL#: jumper eléctrico, R#: resistencia, PIN: pin de contacto, GRAF S,D: Transistor de grafeno, fuente y drenaje y GNDA: tierra física.

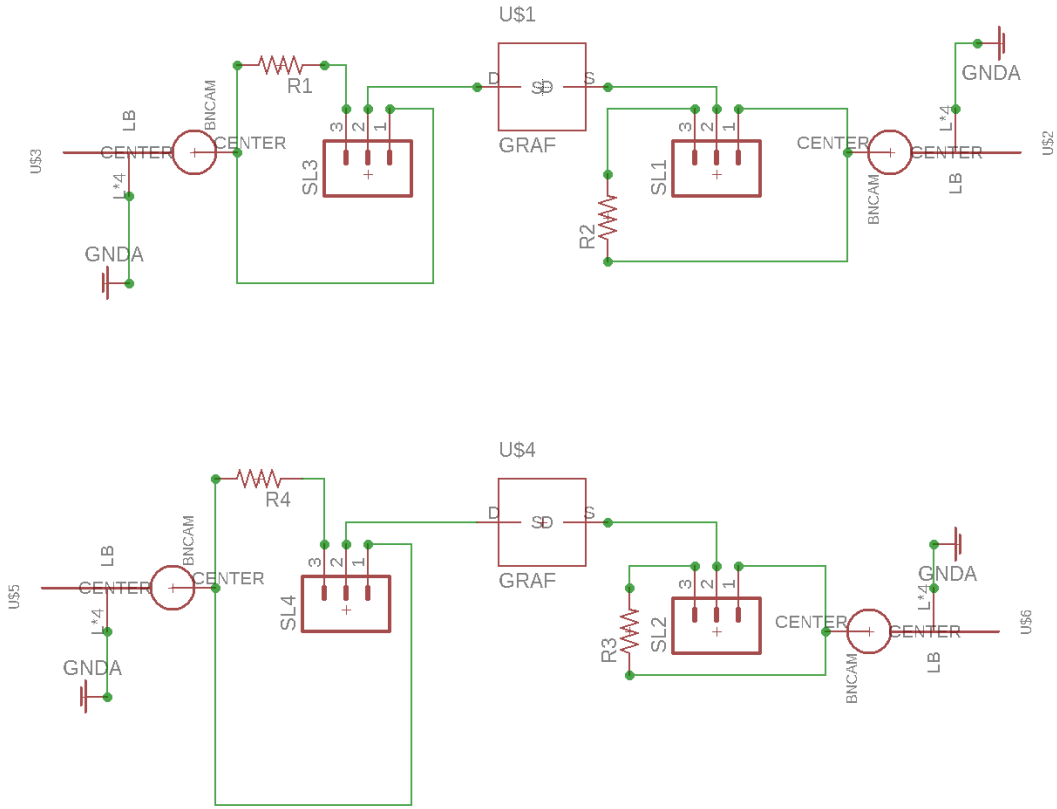


Figura B-4: Circuito eléctrico para la placa PCB superior.

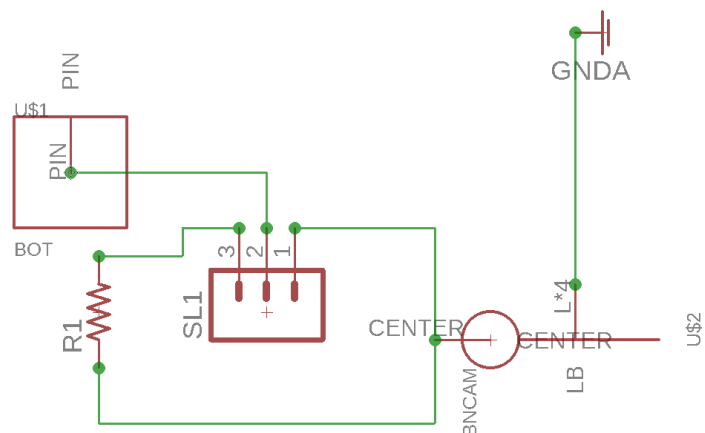


Figura B-5: Circuito eléctrico para la placa PCB inferior.

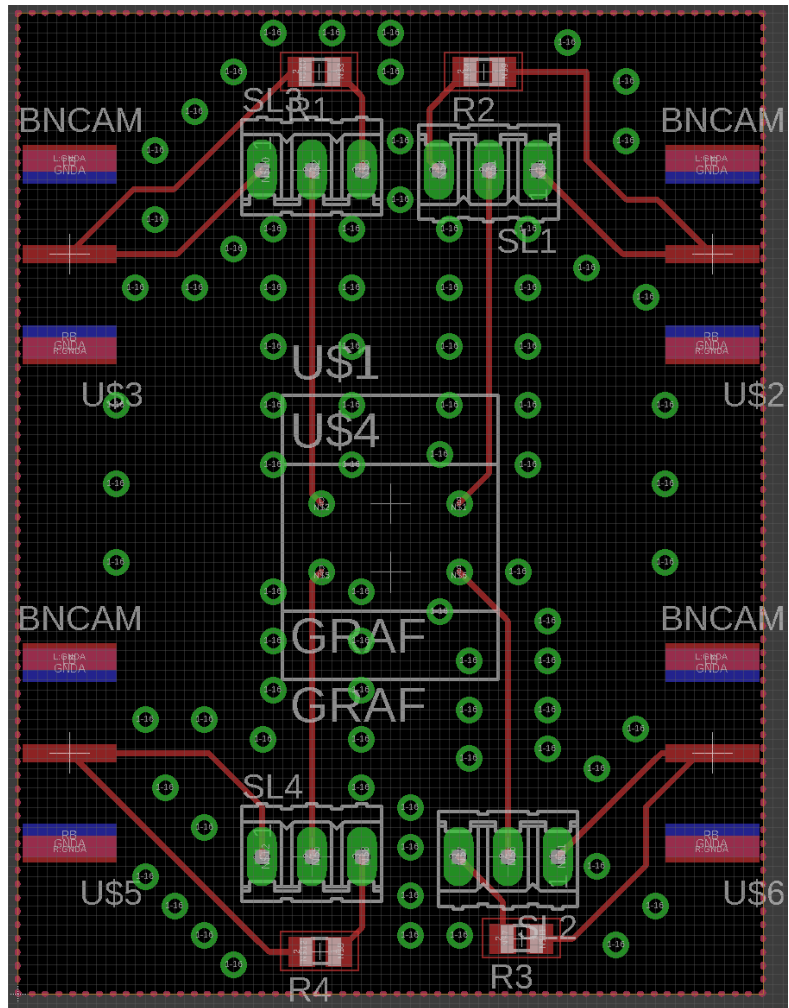


Figura B-6: Esquema de la placa PCB superior.

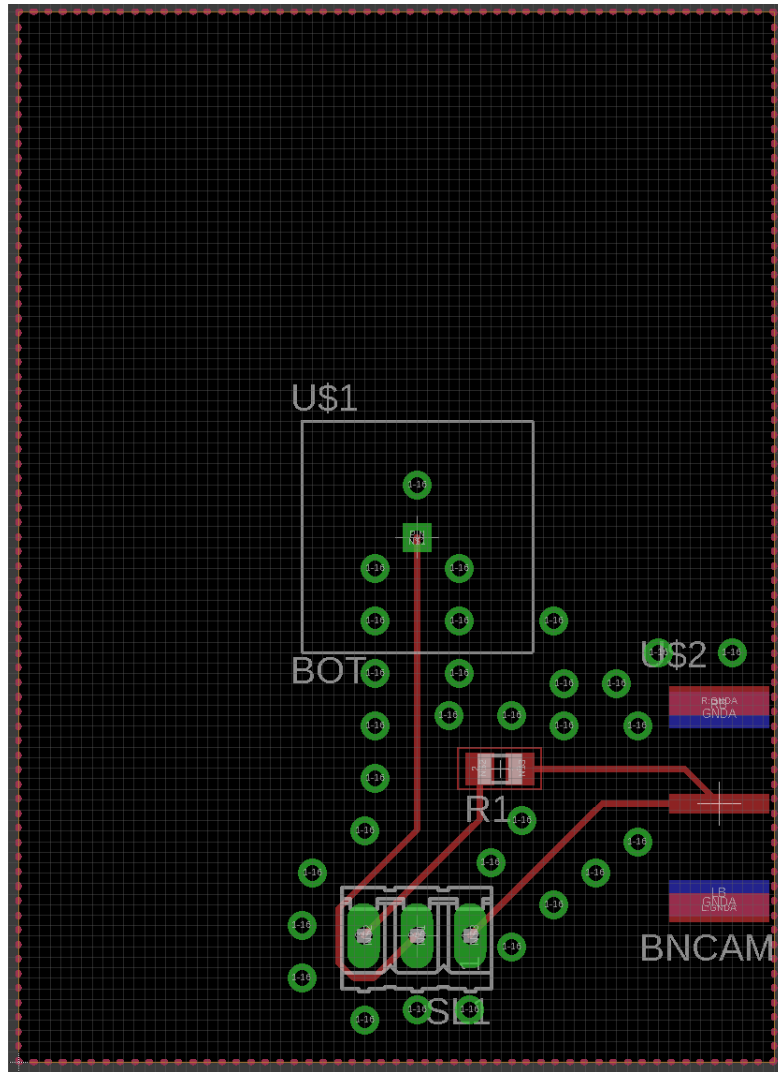


Figura B-7: Esquema de la placa PCB inferior.

Bibliografía

- [1] Brownson, D. & Banks, C. (2014). **The Handbook of Graphene Electrochemistry** Springer-Verlag London.
- [2] Jorio, A., Saito, R., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. (2011). **Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems** WILEY-VCH.
- [3] Foa, L., Roche, S. & Charlier, J. (2014). **Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport** Reino Unido: Cambridge University Press.
- [4] Jemmis, E., Pathak, B., King R. & Schaefer III, H. (2006). **Bond length and bond multiplicity: σ -bond prevents short π -bonds.** Chem. Commun., 20, 2164-2166.
- [5] Schwierz, F. (2010). **Graphene transistors.** Nature Nanotechnology, 5, 487-496.
- [6] Boylestad & Nashelsky. (2009). **Electrónica: teoría de circuitos y dispositivos electrónicos.** (octava ed.). Pearson education.
- [7] Wang, L., Peng, S., Wang, W., Xu, G., Ji, Z., Lu, N., Li, L., Jin, Z. & Liu, M. (2016). **Surface-potential-based physical compact model for graphene field effect transistor.** j. Appl. Phys., 120, 084509-1 - 084509-6.
- [8] Liu, J., Qian, Q., Zou, Y., Li, G., Jin, Y., Jiang, K., Fan, S. & Li, Q. (2014). **Enhanced performance of graphene transistor with ion-gel top gate.** Carbon, 68, 480-486.
- [9] Fuchs, J. & Goerbig, M. (2008). **Introduction to the Physical Properties of Graphene.** Recuperado el 03 de Julio de 2018, de http://web.physics.ucsb.edu/~phys123B/w2015/pdf_CoursGraphene2008.pdf

- [10] Maffucci, A. & Miano, G. (2014). **Electrical Properties of Graphene for Interconnect Applications**. Appl. Sci., 4, 305-317.
- [11] Grosso, G. & Parravicini, G. (2013). **Solid State Physics**. (segunda ed.) Academic Press.
- [12] Fuhrer, M., Lau, C. & MacDonald, A. (2010). **Graphene: Materially Better Carbon**. MRS Bulletin, 35, 289-295.
- [13] Guo, B., Fang, L., Zhang, B. & Gong, J. (2011). **Graphene Doping: A Review**. Insciences J., 1(2), 80-89.
- [14] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. & Jone, J. (2008). **Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene**. SCIENCE, 321, 385-388.
- [15] Bao, W., Miao, F., Chen, Z., Zhang, H., Jang, W., Dames, C. & Lau, C. (2009). **Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes**. Nature Nanotechnology, 4, 562-566.
- [16] Balandin, A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. & Lau, C. (2008). **Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene**. Nano Lett., 8(3), 902-907.
- [17] Novoselov, K., Geim, A., Morozov, S., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S., Grigorieva, I. & Firsov, A. (2004). **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films**. Science., 306, 666-669.
- [18] Bhuyan, S., Uddin, N., Islam, M., Bipasha, F. & Hossain, S. (2016). **Synthesis of graphene**. Int Nano Lett., 6, 65-83.
- [19] Bracho, S. (1999). **La ingeniería microelectrónica ante el cambio de milenio** Universidad de Cantabria.
- [20] ScienCentral, Inc. & The American Institute of Physics. (1999). **Silicon P-N Junction**. Recuperado el 19 de Julio de 2018, de <http://www.pbs.org/transistor/science/events/pnjunc.html>

- [21] American Physical Society. (2000). **November 17 - December 23, 1947: Invention of the First Transistor**. Recuperado el 19 de Julio de 2018, de <https://www.aps.org/publications/apsnews/200011/history.cfm>
- [22] ScienCentral, Inc. & The American Institute of Physics. (1999). **The Miracle Month: The Invention of the First Transistor, November 17-December 23, 1947**. Recuperado el 19 de Julio de 2018, de <http://www.pbs.org/transistor/background1/events/miraclemo.html>
- [23] González, M. (2015). **Dispositivos Electrónicos**. (primera ed. adaptada) Editorial de la Universidad de La Plata.
- [24] Grosso, G. & Parravicini, G. (2013). **Solid State Physics**. (segunda ed.) Academic Press.
- [25] Pinto, H. & Markevich, A. (2014). **Electronic and electrochemical doping of graphene by surface adsorbates**. Beilstein J. Nanotechnol, 5, 1842–1848.
- [26] Jia, Y., Gong, X., Peng, P., Wang, Z., Tian, Z., Ren, L., Fu, Y. & Zhang, H. (2016). **Toward High Carrier Mobility and Low Contact Resistance: Laser Cleaning of PMMA Residues on Graphene Surfaces**. Nano-Micro Lett., 8(4), 336-346.
- [27] Saito, R., Sato, K., Araujo, P., Mafra, D. & Dresselhaus, M. (2013). **Gate modulated Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes**. Solid State Commun, 175-176, 18-34.
- [28] Klekachev, V., Nourbakhsh, A., Asselberghs, I., Stesmans, A., Heyns, M. & De Gendt, S. (2013). **Graphene transistors and photodetectors**. Electrochem. Soc. Interface, 22(1), 63–68.
- [29] Chen, J., Jang, C., Adam, S., Fuhrer, M., Williams, E. & Ishigami M. (2008). **Charged-impurity scattering in graphene**. Nature Physics, 4, 377–381.
- [30] Dorgan, V., Bae, H. & Pop, E. (2010). **Mobility and saturation velocity in graphene on SiO_2** . Appl. Phys. Lett., 97, 082112-1 - 082112-3.

- [31] **Deposition of Metals Using Either E-Beam Evaporation or Sputtering Techniques.** Recuperado el 13 de noviembre de 2018, de <https://engineering.dartmouth.edu/microeng/courses/es194/student/jiaying/sem/topic.html>
- [32] Behrisch, R. (1981). **Sputtering by Particle Bombardment I: Physical Sputtering of Single-Element Solids.** (primera ed.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [33] Wasa, K., Kanno, I. & Kotera, H. (2012). **Handbook of Sputter Deposition Technology Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nanomaterials, and MEMS.** (segunda ed.) ELSEVIER.
- [34] Zhang, Y., Zhang, L. & Zhou, C. (2013). **Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications.** Accounts of Chemical Research, 46 (10), 2329-2339.
- [35] Lee, C., Wei-Wen, L., Siang-Piao, C., Mohamed, A., Lai, C., Khe, C., Voon, C., Hashim, U. & Hidayah, N. (2016). **Synthesis of Single-layer Graphene: A Review of Recent Development.** Procedia Chemistry, 19, 916–921.
- [36] Seo, J., Lee, J., Jang, A., Choi, Y., Kim, U., Shin, H. & Park, H. (2017). **Study of Cooling Rate on the Growth of Graphene via Chemical Vapor Deposition.** Chem. Mater., 29 (10), 4202–4208.
- [37] Kim, k., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S., Kim, J., Kim, K., Ahn, J., Kim, P., Choi, J. & Hong, B. (2009). **Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes.** Nature, 457, 706-710.
- [38] Deokar, G., Avila, J., Colambo, I., Codron, J., Boyaval, C., Galopin, E., Asensio, M. & Vignaud, D. (2015). **Towards high quality CVD graphene growth and transfer.** Carbon, 89, 82-92.
- [39] Wu, T., Ding, G., Shen, H., Wang, H., Sun, L., Zhu, Y., Jlang, D. & Xie, X. (2013). **Continuous graphene films synthesized at low temperatures by introducing coronene as nucleation seeds.** Nanoscale, 5, 5456-5461.
- [40] Reimer, L. (1998). **Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis.** (segunda ed.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

- [41] Goldstein, J., Newbury, D., Michael, J., Ritchie, N., Scott, J. & Joy, D. (2017). **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. (cuarta ed.) Springer.
- [42] Xie, J. & Spallas, P. (2012). **Different Contrast Mechanism in SEM Imaging of Graphene**. Agilent Technologies, Application Note.
- [43] Hu, H., Sinha, D., Lee, J. & Liehr, M. (2014). **Substrate dielectric effects on graphene field effect transistors**. Journal of Applied Physics, 115, 194507-1 - 194507-6.
- [44] Nagashio, K., Yamashita, T., Fujita, T., Kita, K. & Toriumi, A. (2010). **Impacts of graphene/SiO₂ interaction on FET mobility and Raman spectra in mechanically exfoliated graphene films**. IEEE, IEDM10, 564–567.
- [45] nanoScience instruments. **Optical Profilometry**. Recuperado el 27 de diciembre de 2018, de <https://www.nanoscience.com/techniques/optical-profilometry/>.
- [46] Schrader, B. (1995). **Infrared and Raman Spectroscopy**. (primera ed.) VCH.
- [47] Larkin, P. (2011). **Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation**. (primera ed.) Elsevier.
- [48] Ferraro, J., Nakamoto, K. & Brown, C. (2003). **Introductory Raman Spectroscopy**. (segunda ed.) Elsevier.
- [49] **Teoría de grupos aplicada a la simetría**. Notas de la licenciatura en Química, Universidad de Alcalá. Recuperado el 01 de enero de 2019. de www3.uah.es/edejesus/resumenes/DECI/tema_1.pdf
- [50] Malard, L., Pimenta, M., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. (2009). **Raman spectroscopy in graphene**. Physics Reports, 473, 51-87
- [51] Reichardt, S. & Wirtz, L. (2017). **Raman Spectroscopy of Graphene**. World Scientific , Optical Properties of Graphene, 85-132.
- [52] Reich, S., Thomsen, C. & Maultzsch, J. (2004). **Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties**. (primera ed.) WILEY-VCH.
- [53] Wang, H., Wang, Y., Cao, X., Feng, M. & Lan, G. (2009). **Vibrational properties of graphene and graphene layers**. J. Raman Spectrosc., 40, 1791-1796

- [54] Wall, M. (2011). **The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness**. Thermo Fisher Scientific. Application Note: 52252
- [55] Ferrari, A. & Basko, D. (2013). **Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene**. *Nature Nanotechnology*, 8, 235–246.
- [56] **Raman Spectroscopy of Graphene Related Materials**. Childres, I., Jauregui, L., Park, W., Cao, H. & Chen, Y. Recuperado el 04 de enero de 2019, de https://www.physics.purdue.edu/quantum/files/Raman_Spectroscopy_of_Graphene_NOVA_Childres.pdf
- [57] Ferrari, A. (2007). **Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects**. *Solid State Communications*, 143, 47-57.
- [58] Rodríguez-Gómez, A. (2018). **Síntesis CVD de grafeno sobre materiales dieléctricos evitando el proceso de transferencia**. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de México.
- [59] Rodríguez-Gómez, A., López-Castillo, A., Gutiérrez-Arenas, R. & Serkovic-Loli, L. (2019). **Low-cost Arduino-based interface for controlling gas flow in chemical vapor deposition graphene synthesis**. *Revista Mexicana de Física*, 65, 89-94.
- [60] Luna-Amador, G. (2017). **Construcción y caracterización de circuitos con grafeno: modulación de la función de trabajo**. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de México.
- [61] Huet, B. & Raskin, J. (2017). **Pressure-Controlled Chemical Vapor Deposition of Single-Layer Graphene with Millimeter-Size Domains on Thin Copper Film**. *Chem. Mater.*, 29, 3431-3440.
- [62] Knag, L., Chu, J., Zhao, H., Xu, P. & Sun, M. (2015). **Recent progress in the applications of graphene in surface-enhanced Raman scattering and plasmon-induced catalytic reactor**. *J. Mater. Chem. C*, 3, 9024-9037.
- [63] Akgul, U. (2019). **Structural and dielectric properties of TiO₂ thin films grown at different sputtering powers**. *Eur. Phys. J. Plus*, 134:3.

- [64] Stamate, M. (2000). **Dielectric properties of TiO₂ thin films deposited by a DC magnetron sputtering system.** Thin Solid Films, 372, 246-249.
- [65] Stamate, M., Lazar, G. & Lazar, I. (2008). **Anatase - Rutil TiO₂ thin films deposited in a D.C. magnetron sputtering system.** Rom. Journ. Phys., 53, 217-221.
- [66] Takeuchi, M., Itoh, T. & Nagasaka, H. (1978). **Dielectric properties of sputtered TiO₂ films.** Thin Solid Films, 51, 83-88.
- [67] Shaffique, A., Hwang, E., Galitski, V. & Sarma, D. (2007). **A self-consistent theory for graphene transport.** PNAS, 104 (47), 18392-18397.
- [68] Yang, X., Vorobiev, A., Generalov, A., Andersson, M. & Stake, J. (2017). **A flexible graphene terahertz detector.** Appl. Phys. Lett., 111, 021102-1 - 021102-4.
- [69] Moon, J., Anteliffe, M., Lin, S., McGuire, C., Le, D., Nyakiti, L., Gaskill, D., Campbell, P., Lee, K. & Asbeck, P. (2012). **Graphene FET-Based Zero-Bias RF to Millimeter-Wave Detection.** IEEE Electron Device Letters. 0741-3106, 1-3.
- [70] Wang, Z., Zhang, Z. & Peng, L. (2012). **Graphene-based ambipolar electronics for radio frequency applications.** Chin Sci Bull. 57 (23), 2956-2970.
- [71] Brown, E., Zhang, D., Viveros, L., Neff, D., Green, N., Norton, M., Pham, P. & Burke, P. (2015). **Sensing of DNA by graphene-on-silicon FET structures at DC and 101 HGz.** Sensing and Bio-Sensing Research. 5, 19-23.
- [72] Dontschuk, N., Stacey, A., Tadich, A., Rietwyk, K., Schenk, A., Edmonds, M., Shimoni, O., Pakes, C., Praver, S. & Cervenka, J. (2015). **A graphene field-effect transistor as a molecule-specific probe of DNA nucleobases.** Nature Communications. 6, 1-7.
- [73] Aliofkharazaei, M., Milne, W., Ali, N., Ozkan, C., Mitura, S. & Gervasoni, J. (2016). **Graphene Science Handbook: Mechanical and Chemical properties.** CRC Press.
- [74] Venugopal, A., Chan, J., Li, X., Magnuson, C., Kirk, W., Colombo, L., Ruoff, R. & Vogel, E. (2011). **Effective mobility of single-layer graphene transistors as**

a function of channel dimensions. Journal of Applied Physics, 109, 104511-1 - 104511-5.

- [75] Zhang, Z., Xu, H., Zhong, H. & Peng, L. (2012). **Direct extraction of carrier mobility in graphene field-effect transistor using current-voltage and capacitance-voltage measurements.** Appl. Phys. Lett., 101, 213103-1 - 213103-4.