



Universidad Nacional Autónoma de México

*Posgrado en Ciencia e Ingeniería en
Materiales*

Instituto de Investigaciones en Materiales

***“Transferencia de Carga y Modificación de las Propiedades
Ópticas y Electrónicas de Grafeno y Multicapas de Grafeno”***

Que para obtener el grado de Doctora en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Presenta:

Claudia Bautista Flores

TUTOR PRINCIPAL:

Doroteo Mendoza López
Instituto de Investigaciones en Materiales

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

Roberto Ysacc Sato Berrú
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico

Stephen Muhl Saunders
Instituto de Investigaciones en Materiales

Ciudad Universitaria, Febrero de 2016



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.

A MIS PADRES

Inocencia y Simón

***Que siempre dieron todo por sus hijos.
A mi madre, que siempre estuvo conmigo.***

A mis hermanas

Concepción y Mayra

A mis hermanos

Luis Ángel y Simón

A Juan

A Lorena

Al Dr. Doroteo Mendoza López

Por permitirme trabajar con él.

Por su siempre amable disposición para discutir problemas del proyecto.

Por la atención que siempre muestra a sus alumnos.

Por su motivación.

Por sus sugerencias.

Por su paciencia durante mi estancia en este instituto.

Por todo su apoyo.

AGRADECIMIENTOS

Al **Dr. Roberto Y. Sato Berrú** por las facilidades que me otorgó para trabajar en su laboratorio, por sus valiosos consejos y su apoyo en la espectroscopia Raman.

Al **Dr. Stephen Muhl Saunders** por sus valiosos consejos durante este proyecto.

Al **Dr. Enrique Geffroy Aguilar** por su apoyo incondicional durante mi estancia en esta institución y por facilitarme el agua des-ionizada durante todo este proyecto.

AGRADECIMIENTOS

A José Luis Benítez por su apoyo en los programas de Labview y su buen compañerismo.

Al Dr. Francisco Morales por la caracterización eléctrica a bajas temperaturas y sus valiosos comentarios.

Al Dr. Enrique Camps Carvajal y al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por las mediciones de XPS.

A la Doctora Patricia Santiago Jacinto y a Luis Rendón Vásquez por la adquisición de las imágenes en HRTEM. Al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional por las facilidades otorgadas en el uso del Microscopio de Transmisión y a los responsables del mismo, Dr. Nicolás Cayetano y Dr. Raul Borja Urby.

A la Lic. Oralia L. Jiménez Álvarez por su amable apoyo en hacer todo lo posible por conseguir artículos y libros.

A Marcela Cortés Santiago por su apoyo en diversos asuntos relacionados con la biblioteca.

A los bibliotecarios Miguel Ángel Camacho Casales, Patricia Hernández Nápoles y Olga Lidia Ortiz Ríos por su siempre amable actitud en el cumplimiento de sus trabajo.

A la Lic. Gloria Guevara Huazo ayudante del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica del CCADET, por todo su apoyo en ese laboratorio.

A Caín Gonzales Sánchez por su incontable apoyo en resolver problemas del software.

A Omar Novelo Peralta, del Laboratorio Universitario de Microscopia Electrónica del IIM por su apoyo en esta técnica.

A Miguel Canseco por su apoyo en las mediciones UV-Vis e infrarrojo.

A Carlos Flores Morales por su apoyo en la adquisición de imágenes en Microscopia de Fuerza Atómica y Microscopia de Transmisión.

A Adriana Tejeda Cruz por su apoyo en las mediciones en Rayos X.

A Lázaro Huerta Arcos por su apoyo en las mediciones de XPS.

A todos los compañeros del laboratorio que de una u otra forma me apoyaron durante todo este proyecto.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM por todas las facilidades otorgadas en la realización del proyecto de investigación.

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) y al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico-UNAM por facilitarme el uso de sus instalaciones y de los equipos Raman, UV-VIS e IR.

ACRÓNIMOS USADOS EN ESTE TRABAJO.

CVD	Chemical vapor deposition (Depósito químico de vapores)
DFT	Density Functional Theory (Teoría del funcional de la densidad)
DMF	Dimetil Formamida
DOS	Densidad de estados
FET	Field Effect Transistor (Transistor de efecto de campo)
GERS	Graphene Enhanced Raman Scattering (Dispersión Raman mejorada por el grafeno)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Orbital molecular ocupado de mayor energía)
HOPG	High Oriented Pirolitic Graphite (grafito pirolítico altamente orientado)
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución)
I(2D)	Intensidad de la banda 2D
I(G)	Intensidad de la banda G
iTA	Acústico Transversales en el plano
iTO	Óptico Transversales en el plano
LA	Acústico Longitudinales
LO	Óptico Longitudinales
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital molecular desocupado de menor energía)
MG	Multicapas de grafeno
oTA	Acústico Transversales fuera del plano
oTO	Óptico Transversales fuera del plano
PMMA	Polymethylmethacrylate (Polimetilmetacrilato)
Pos(2D)	Posición de la banda 2D
Pos(G)	Posición de la banda G
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopia Electrónica de Barrido)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopía electrónica de transmisión)
UV-Vis	Región Ultravioleta-Visible

CONTENIDO

RESUMEN	8
ABSTRACT.....	9
1 INTRODUCCIÓN.....	10
2 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL GRAFENO	12
3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE MULTICAPAS DE GRAFENO.....	16
3.1 GRAFENO OBTENIDO POR EXFOLIACIÓN MECÁNICA DE GRAFITO	16
3.2 DEPÓSITO QUÍMICO DE VAPORES:	18
4 ESPECTROSCOPIA RAMAN	20
4.1 EFECTO RAMAN.....	20
4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN DE GRAFENO	21
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	27
5 GRAFENO DOPADO CON HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , NaOH, NH ₄ OH, DMF, AZUL DE METILENO Y FE(NO ₃) ₃	27
5.1 DOPAJE DE GRAFENO EXFOLIADO	29
5.2 DOPAJE DE GRAFENO CVD.....	31
6 INTERCAMBIO DE CARGA EN EL SISTEMA C ₆₀ -MULTIGRAFENO: EXISTENCIA DE FOTOCONDUCTIVIDAD NEGATIVA.....	34
7 MULTIGRAFENO DOPADO CON AZUFRE: <i>SULFOGRAFENO</i>	41
7.1 MÉTODO 1: VAPORES DE AZUFRE.....	41
7.1.1 <i>Composición elemental del sulfografeno, XPS</i>	42
7.1.2 <i>Espectroscopía Raman del sulfografeno</i>	43
7.1.3 <i>Transmitancia óptica del sulfografeno</i>	46
7.1.4 <i>Transporte eléctrico en el sulfografeno</i>	47
7.1.5 <i>Espectro Raman del sulfografeno a bajas temperaturas</i>	49
7.2 MÉTODO 2: PELÍCULAS DE AZUFRE	50
7.2.1 <i>Observación in situ de la interacción del azufre y MG durante la sulfurización</i>	50
7.2.2 <i>Análisis del sistema MG/S/MG con espectroscopia Raman</i>	52
7.2.3 <i>Adherencia del azufre en el carbono y absorbancia del sistema MG/S/MG</i>	54
8 SUMARIO DE RESULTADOS CONCERNIENTES A LA TRANSFERENCIA DE CARGA EN EL MULTIGRAFENO.....	56
9 EXPERIMENTOS ADICIONALES	57
9.1 DISMINUCIÓN DE LA INTENSIDAD DE LA FLUORESCENCIA.....	57
9.2 GRAFENO FLOTADO EN LÍQUIDOS.....	60
9.3 MULTIGRAFENO EN ALAMBRES DE COBRE	63
CONCLUSIONES	65
ARTÍCULOS PUBLICADOS DEL PROYECTO DE DOCTORADO.....	66
ARTÍCULOS PUBLICADOS DURANTE EL PROCESO DE INVESTIGACIÓN DEL DOCTORADO.....	66
REFERENCIAS	67

RESUMEN

El grafeno es un semimetal sin brecha prohibida de energía, esta característica puede limitar algunas de sus aplicaciones, es por ello que este proyecto se enfocó en modificar las propiedades ópticas y electrónicas de grafeno y multicapas de grafeno usando adsorción de moléculas, dopaje sustitucional y transferencia de carga al unirse con otro material. El grafeno usado en este proyecto fue obtenido por exfoliación mecánica de grafito y depósito químico de vapores.

Para producir dopaje por adsorción de moléculas las muestras fueron sumergidas en soluciones de ácidos y bases, enjuagadas y finalmente analizadas con espectroscopia Raman. Las moléculas dopantes provenientes del ácido sulfúrico produjeron dopaje de tipo p en el grafeno similar a lo reportado usando ácido nítrico.

En la transferencia de carga entre la unión de multigrafeno con otro material se usó fullereno C₆₀, un material fotoconductor. La conductividad del sistema disminuyó bajo iluminación, esto es, presentaba fotoconductividad negativa. La intensidad de iluminación se incrementó paulatinamente y a cierta intensidad la fotocorriente aumentó. Esto nos indica que el nivel de Fermi del multigrafeno se desplazó de la banda de valencia a la banda de conducción gracias a los portadores de carga generados en el C₆₀.

Proponemos usar vapores de azufre para inducir dopaje sustitucional en el grafeno. Con esta técnica se produjeron enlaces químicos entre átomos de carbono y azufre, el espectro Raman del nuevo material es muy diferente al grafeno prístino y su absorbancia óptica aumentó respecto del material original. Por lo anterior denominamos *sulfografeno* a este nuevo sistema.

En experimentos adicionales encontramos que el multigrafeno disminuye la fluorescencia de la rodamina 6G. Es posible obtener espectros Raman del grafeno flotando en soluciones líquidas. Y finalmente la curvatura local del sustrato sólido también produce cambios en las propiedades electrónicas del grafeno.

ABSTRACT

Graphene is a semimetal material without an energy band gap, this property limits some of its applications that is why in this project we modify optical and electronic properties of graphene and multilayer graphene, to this end we used molecular adsorption, substitutional doping and charge transfer in the junction of graphene and other material. Graphene was obtained by mechanical exfoliation of graphite and chemical vapor deposition technics.

For molecular adsorption our samples were submerged in acid and basic solutions and washed them to finally be analyzed with Raman spectroscopy. Molecules from sulfur acid induced p-type doping on graphene similar to nitric acid previously reported.

To induce charge transfer between multilayer graphene and other material we used fullerene C₆₀, a photoconductive material. The conductivity of this system decreased under illumination, this means that the system show negative photoconductivity. Intensity of illumination was increased gradually and we observed that photocurrent increased. This suggests that Fermi level of multilayer graphene was shifted from valence to conduction band due to the charge carriers created on C₆₀.

We propose to use sulfur in vapor phase to induce substitutional doping in graphene. Using this technic chemical bonding between carbon and sulfur atoms was formed. The Raman spectrum of the new material is very different from pristine graphene and the absorbance also increased. For these findings we call *sulfographene* to the new material.

In additional experiments we observed that multilayer graphene decreased rhodamine 6G fluorescence. Also we could obtain Raman spectrum of graphene when it was on top of liquids. And finally we observed that local curvature of solid substrates induced changes in electronic properties of graphene.

1 INTRODUCCIÓN

Uno de los elementos de la tabla periódica con mayor presencia en la materia viva es el carbono. En 3 dimensiones lo podemos hallar en 3 formas alotrópicas: como grafito, diamante y carbono amorfo. El grafito cristalino está formado por láminas de carbono de 0.34 nm de grosor, cada capa de átomos de carbono con hibridación sp^2 , está densamente empaquetada en una estructura tipo panal de abeja, cada una de éstas es lo que se conoce como grafeno. La importancia de este material recae en que sus propiedades son novedosas y diferentes del grafito en bulto [1, 2], esto es, del ensamble de varias láminas de grafeno. Se obtuvo por primera vez en el 2004 por K. Novoselov y A. Geim usando exfoliación mecánica de grafito HOPG con cinta adhesiva “scotch” [1].

El grafeno es un semimetal, pues no tiene una brecha prohibida [3], así que los portadores de carga del material pueden pasar sin dificultad de la banda de valencia a la banda de conducción. En los puntos K y K' las bandas de valencia y conducción se tocan en un solo punto, justamente a esa altura está el nivel de Fermi. Cerca de los puntos K y K' la energía depende linealmente del momento del electrón, este comportamiento es idéntico al límite de masa cero de los portadores de carga en la ecuación de Dirac [4], por ello es que a estos puntos se les llama puntos de Dirac. La velocidad de Fermi asociada a estos portadores de carga es de $1 \times 10^6 m/s$ [3, 5]. La movilidad de los portadores de carga para muestras de grafeno suspendidas puede ser hasta de $10^6 cm^2/Vs$ [6]; mientras que para muestras soportadas en sustratos la movilidad puede ser de $15\ 000 cm^2/Vs$ a 300 K y $60\ 000 cm^2/Vs$ a 4 K [1]. Estas diferencias son muy importantes, pues indican notablemente que existe una interacción entre el grafeno y el sustrato tal que afecta la dinámica de los portadores de carga del grafeno. La movilidad en el grafeno es sustancialmente mayor a la del silicio y arseniuro de galio, las cuales pueden llegar a ser de $1\ 500$ y $8\ 500 cm^2/Vs$ respectivamente [7]. El grafeno ha mostrado tener propiedades mucho mejores que otros materiales; su conductividad térmica también es muy alta, a temperatura ambiente es de aproximadamente $5000 Wm^{-1}K^{-1}$ [8, 9]. Puede soportar densidades de corriente seis órdenes de magnitud más que el cobre, esto debido a los grandes valores de la movilidad eléctrica y la conductividad térmica, a los enlaces entre los átomos que son de tipo covalente y a las altas velocidades fonónicas [10] Los electrones pueden viajar distancias submicrométricas sin dispersarse sobre la red del grafeno. Puede adsorber moléculas como NO_2 , NH_3 , OH . Puede formar nuevos compuestos al enlazarse con átomos de flúor e hidrógeno, convirtiéndose en fluorografeno [11] (o también denominado teflón bidimensional) y grafano [12] respectivamente. Estos nuevos materiales poseen propiedades muy distintas al grafeno puro.

Otras propiedades de interés son las siguientes: sólo absorbe el 2.3 % de la luz incidente [13], transmitiendo la restante, tal comportamiento es observable para longitudes de onda que van desde aproximadamente 550 nm hasta el infrarrojo con incidencia normal. Esta característica es útil cuando se requiere alta transparencia en la región visible y baja resistividad eléctrica.

Es importante mencionar que el grafeno presenta un efecto Hall cuántico fraccional [14, 15] y tunelaje de Klein [5, 2, 16], este último efecto no se ha observado en ningún otro material.

El grafeno se puede aplicar en dispositivos como transistores de efecto de campo (FET), mezcladores de frecuencia de banda ancha [17], baterías [18], microprocesadores, antenas [19], pantallas táctiles, diodos, láseres, paneles solares [20], fotodetectores [21], cámaras nocturnas, sensores [22], como capa anticorrosiva [23], supercapacitores, circuitos integrados de computadora, transformadores de luz, componentes para microscopios electrónicos de transmisión [10], entre muchos otros. Se ha mencionado que el grafeno podría sustituir al silicio, debido a sus excelentes propiedades; pero en realidad algunas de las aplicaciones propuestas son limitadas por la naturaleza semi-metálica del material. Por ejemplo, en la electrónica de semiconductores, como en los transistores de efecto de campo (FETs) es muy importante abrir una banda prohibida de energía; la mayoría de las aplicaciones electrónicas dependen de la presencia de ésta entre la banda de valencia y conducción [24].

Afortunadamente dopar es una ruta eficiente para adaptar las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales [25]. El grafeno se puede dopar químicamente y su conductividad se puede controlar con un campo eléctrico. Las modificaciones que se pueden lograr dopando a un material dependen fuertemente del tipo de dopante, de las concentraciones y de dónde se localicen dentro del sistema.

Otra vía para modificar las propiedades del grafeno es a través del sustrato. Se ha mostrado que el grafeno obtenido por crecimiento epitaxial sobre un sustrato de carburo de silicio puede tener una brecha prohibida de 0.3 eV [26] o hasta 0.5 eV [27].

La posibilidad de modificar las propiedades ópticas y electrónicas del grafeno mediante dopaje ha motivado este trabajo. Usaremos grafeno obtenido por exfoliación mecánica de grafito y por depósito químico de vapores o CVD por sus siglas en inglés.

2 Estructura electrónica del Grafeno

El átomo de carbono tiene 6 electrones, puede formar 3 tipos de hibridaciones, sp^1 , sp^2 y sp^3 . En el grafeno 2 de estos electrones están fuertemente enlazados al núcleo, 3 electrones sp^2 pueden formar enlaces con sus vecinos. Estos enlaces son enlaces σ y son muy estables, uno de los más fuertes en la naturaleza, están en un plano y forman ángulos de 120° . El electrón $2p_z$ restante forma enlaces π con otro átomo. Este enlace es des-localizado, lo que significa que los electrones π se comparten entre los átomos en la capa de grafeno; este electrón cuasi-libre es el responsable de la conductividad electrónica en el grafeno.

La red del grafeno tipo panal de abeja, se puede ver como una red triangular con 2 átomos **A** y **B** en la base. Los vectores base se pueden escribir como:

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

Donde $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ es la distancia carbono-carbono y la magnitud de los vectores primitivos es: $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 2.46 \text{ \AA}$.

Cada átomo sólo tiene 3 primeros vecinos, los vectores de posición de estos átomos son:

$$\mathbf{A}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \mathbf{A}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad \text{y} \quad \mathbf{A}_3 = -a(1, 0) \quad (2)$$

Los vectores de la red recíproca son:

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

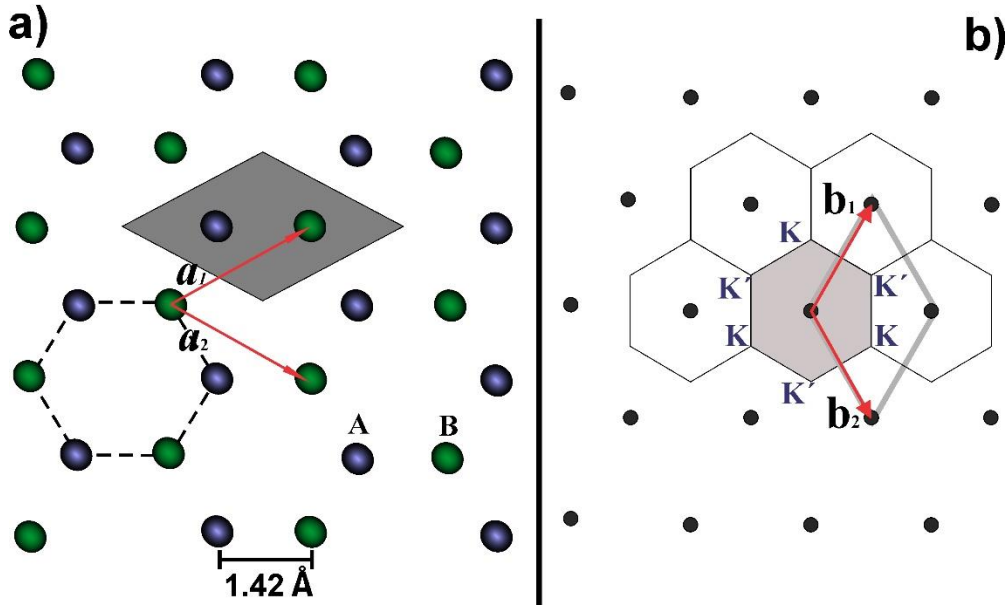


Figura 1: a) Red del grafeno en el espacio real, b) red de grafeno en el espacio recíproco

En la red real, **Figura 1 a**), las líneas punteadas representan los enlaces σ entre los átomos de carbono. El rombo en gris corresponde a una celda unitaria y \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 a los vectores primitivos. En **Figura 1 b**) se muestra la red de grafeno en el espacio recíproco. Los puntos negros son los puntos de la red. La zona en gris representa a la primera zona de Brillouin. El paralelogramo formado por \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 es también una celda unitaria primitiva, pero se prefiere usar la primera zona de Brillouin porque está rodeada de puntos de la red y es más simétrica. Las seis esquinas de esta zona son los llamados puntos de Dirac \mathbf{K} y \mathbf{K}' , **Figura 1 b**).

Debido a las simetrías de translación de la celda unitaria en la dirección de los vectores de la red, \mathbf{a}_i , cualquier función de la red dada por Ψ debe satisfacer el teorema de Bloch:

$$T_{\mathbf{a}_i}\Psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i}\Psi \quad (4)$$

Con $T_{\mathbf{a}_i}$ un operador de translación a lo largo del vector de red \mathbf{a}_i y \mathbf{k} el vector de onda. Funciones que satisfacen la ecuación (4) son los orbitales j-ésimos en una celda unitaria o en un átomo, estas funciones de Bloch están dadas por:

$$\Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{A}}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{A}} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{A}) \quad (5)$$

Donde los vectores \mathbf{A} son las posiciones de los átomos y φ_j son las funciones de onda atómicas en el estado j.

Las eigen-funciones en el sólido $\Psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ se pueden expresar como una combinación lineal de las funciones de Bloch de la siguiente manera:

$$\Psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\mathbf{k}) \Phi_{j'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (6)$$

En donde $C_{jj'}(\mathbf{k})$ son coeficientes a determinar. Lo importante de esto es que como las funciones $\Psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ satisfacen el teorema de Bloch, la suma en la ecuación (6) sólo se toma para los orbitales de Bloch con el mismo valor de \mathbf{k} .

Como lo que nos interesa es hallar la relación de dispersión de la energía como función del momento \vec{k} , debemos resolver la ecuación secular dada por:

$$\det[H - ES] = 0 \quad (7)$$

Donde H es una matriz hamiltoniana del sistema y sus elementos son las integrales de transferencia, E la energía del sistema y S es una matriz en la que cada uno de sus elementos son las integrales de traslape de los orbitales. Las matrices H y S son de la forma:

$$H = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \quad (8)$$

$$S = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \quad (9)$$

$$E_i(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_j | H | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle} \quad (10)$$

Los elementos jj' de H y de S están dados por las siguientes expresiones:

$$H_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle, S_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle \text{ con } j, j' = 1, \dots, n \quad (11)$$

Se encuentra que:

$$H_{AB} = t(e^{ik \cdot A_1} + e^{ik \cdot A_2} + e^{ik \cdot A_3}) = tf(k) \quad (12)$$

donde t es la integral de transferencia dada por:

$$t = \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{A}) | H | \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{A} \pm a/2) \rangle \quad (13)$$

Considerando sólo interacciones a primeros vecinos entonces $H_{AA} = H_{BB} = \epsilon_{2p}$ la energía del orbital $2p$, $S_{AA} = S_{BB} = 1$ y $S_{AB} = sf(k) = S_{BA}^*$, donde s es la integral de traslape entre los átomos más cercanos \mathbf{A} , \mathbf{B} . Sustituyendo estos valores en las matrices de H y S ambas en la ecuación secular se obtiene los eigenvalores de la energía:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm t\omega(\mathbf{k})}{1 \pm s\omega(\mathbf{k})} \quad (14)$$

En donde el signo más es para la banda de energía llamada π y el signo menos es para la banda de anti-enlace π^* y $\omega(\mathbf{k})$ dada por:

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + \cos^2\frac{k_y a}{2}} \quad (15)$$

Usando ahora que $s = \epsilon_{2p} = 0$, la energía queda como [2, 28]:

$$E(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + \cos^2\frac{k_y a}{2}} \quad (16)$$

Representada en la **Figura 2**.

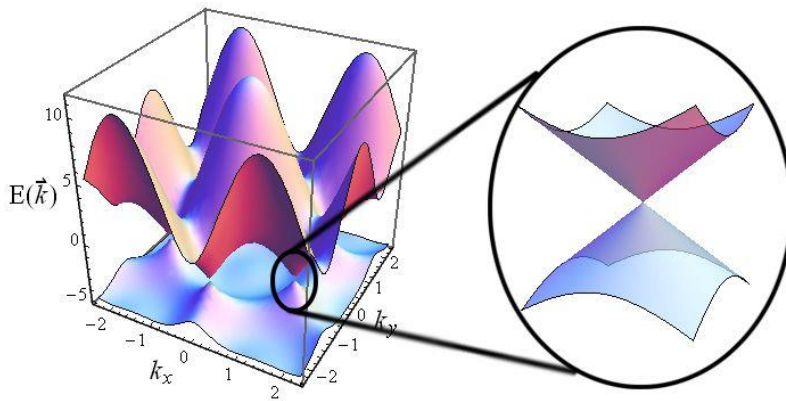


Figura 2: Estructura de bandas del grafeno y comportamiento lineal de la energía alrededor de los puntos de Dirac.

Los puntos de particular interés son $K = (\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a})$ y $K' = (\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a})$, ubicados en las esquinas de la primer zona de Brillouin del grafeno. Alrededor de estos puntos la energía depende linealmente del momento (acercamiento de la **Figura 2**). Para ver esto hacemos una expansión en serie de Taylor de $f(\mathbf{k})$ cerca de los puntos de Dirac.

$$f(K+k) = f(K) + \frac{\partial f(K)}{\partial k_x}(k_x - K_x) + \frac{1}{2} \left[(k_x - K_x)^2 \frac{\partial^2 f(K)}{\partial k_x^2} + (k_y - K_y)^2 \frac{\partial^2 f(K)}{\partial k_y^2} + 2(k_x - K_x)(k_y - K_y) \frac{\partial^2 f(K)}{\partial k_x \partial k_y} \right] \quad (17)$$

Los dos primeros términos del desarrollo son igual a cero y el tercer es $\frac{1}{4}9a^2|k - K|^2$, introduciendo este valor en la ecuación **(16)** la energía resulta ser:

$$E(k) = \pm t \sqrt{\frac{1}{4}9a^2|k - K|^2} = \pm t \frac{3}{2}a|k - K| \quad (18)$$

Si a esta ecuación la multiplicamos y dividimos por \hbar y usamos $\hbar k = \mathbf{p}$ con \mathbf{p} el momento, obtenemos la dependencia lineal en \mathbf{p} de la energía:

$$E(\mathbf{p}) = \frac{3at}{2\hbar} |\mathbf{p}| = \pm v_F |\mathbf{p}| \quad (19)$$

Donde $v_F = \frac{3at}{2\hbar} \approx 10^6 m/s$ es la velocidad de Fermi [2].

3 Métodos de obtención de multicapas de grafeno

Los métodos de producción de grafeno más importantes son: Exfoliación mecánica de grafito, exfoliación en fase líquida, reducción de óxido de grafeno, crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio y depósito químico de vapores o CVD por sus siglas en inglés. Sólo se describirán los 2 métodos usados en este trabajo.

3.1 Grafeno obtenido por exfoliación mecánica de grafito

La exfoliación mecánica de grafito consiste en colocar pequeñas hojuelas de grafito (en nuestro caso usamos grafito Kish de Graphene market), en un trozo de cinta adhesiva “scotch”, **Figura 3 a)**, la cinta se pega y despega sobre sí misma para deshojar las láminas de grafito, **Figura 3 b)**. La interacción que hay entre las láminas de grafeno dentro del grafito en bulto es de tipo Van der Waals, así que usando cinta adhesiva es suficiente para separarlas. Después de varias repeticiones de este proceso (**Figura 3 c)**), se pega la cinta adhesiva, por la zona en la que sea más probable hallar grafeno, sobre un sustrato de silicio con 306 nm de grosor de óxido de silicio, las hojuelas se adhieren al sustrato por fuerzas de van der Waals.

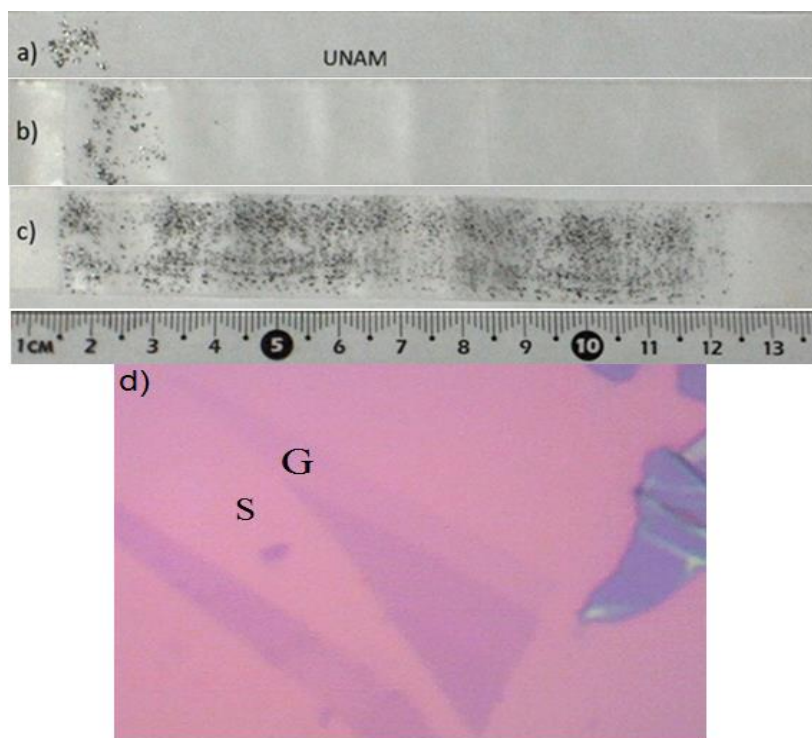


Figura 3: a) hojuelas de grafito sobre cinta adhesiva; b) y c) proceso de exfoliación mecánica de grafito, d) Imagen óptica de grafeno (representado por G) sobre un sustrato (señalado por S) de silicio con 306 nm de óxido de silicio.

A continuación, la parte más complicada del proceso: se observa al microscopio óptico tal sustrato en búsqueda del grafeno, **Figura 3 d**). La exfoliación mecánica introduce el mínimo daño a la red del cristal, así que con esta técnica se obtienen las muestras de mejor calidad. Pero también son muy pequeñas, de unas cuantas micras. Con ellas principalmente se realiza investigación básica, la producción a gran escala no es viable.

Una vez encontradas las muestras de grafeno sobre el sustrato, **Figura 4** dentro del hexágono en morado, marcamos el silicio con un indentador con punta de diamante (óvalos en rojo) para facilitar su búsqueda en una inspección posterior.

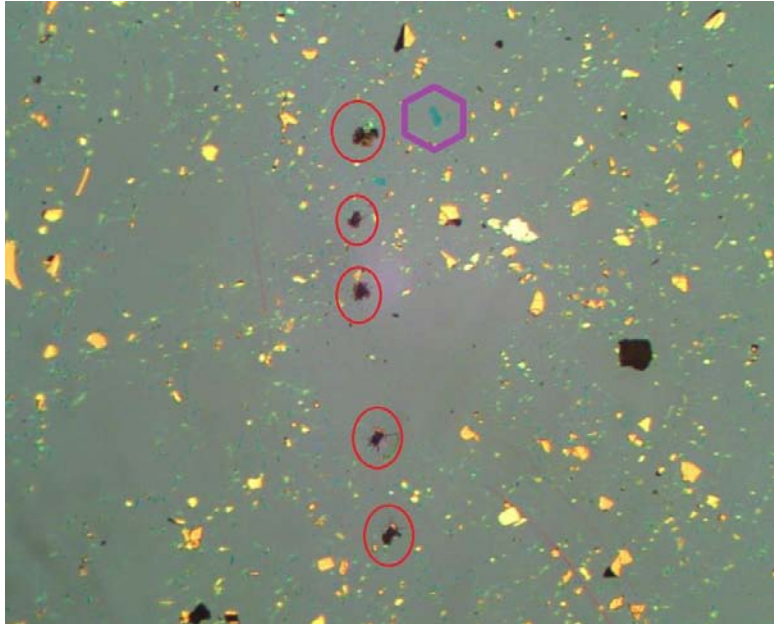


Figura 4: imagen óptica (10X) de hojuelas de grafito exfoliadas con cinta scotch, depositadas sobre silicio con óxido de silicio. Los óvalos en rojo señalan las marcas de indentación para encontrar fácilmente al grafeno señalado en el hexágono en morado en una inspección posterior.

3.2 Depósito químico de vapores:

El depósito químico de vapores (CVD) se conforma de tres etapas fundamentales: i) calentamiento del catalizador, el sistema de calentamiento se muestra en la **Figura 5**, ii) descomposición y depósito de los gases precursores y iii) enfriamiento del sistema. Usamos laminillas de cobre (Alfa Aesar 10950, 99.999%) de 1cmx3cm como catalizador. Introducimos 164 sccm de hidrógeno en el tubo de cuarzo durante 5 minutos para desplazar el aire del ambiente. Entonces se calienta el horno hasta 1000 °C, mantenemos el sistema a esa temperatura durante 90 minutos para limpiar y uniformizar la superficie del cobre y así obtener mejores muestras de grafeno. Pasado este tiempo aumentamos el flujo de hidrógeno y admitimos 42 sccm de gas metano, estos flujos se mantienen durante 30 minutos. Durante este tiempo el metano se descompone en CH_x y al tocar la superficie del catalizador (el cobre) el enlace se rompe, el carbono se difunde parcialmente en el interior del cobre y el hidrógeno es arrastrado. Se usaron 1000 °C pues a esta temperatura puede coexistir el carbono y el cobre. A continuación se corta el flujo de CH_4 , se disminuye el flujo de H_2 y se apaga el horno para enfriar el sistema hasta temperatura ambiente. Se ha encontrado que entre más rápido se enfríe el sistema, la calidad del grafeno también se mejora. Durante el enfriamiento el carbono difundido en el cobre ya no puede estar ahí, entonces sale a la superficie y parte de este forma una película que cubre al cobre. Obtuvimos así un sustrato de cobre cubierto completamente de carbono, a lo que llamaremos multicapas de grafeno (MG) debido a que consiste de unas zonas de grafeno y otras de pocas capas de grafeno. Para caracterizar estas MG es necesario transferirlas a sustratos adecuados. Es altamente probable que las películas se rompan durante la transferencia desde el cobre hasta el sustrato final, por ello se ha propuesto en la literatura el uso de una película de PMMA [29] para soportar la muestra durante este proceso. Para ello antes de disolver el cobre, ver **Figura 6 a**), depositamos una película de PMMA (26mg de PMMA en 10ml de tolueno) por el método de giro del sustrato sobre una de las caras de la muestras, al disolverse el cobre la muestra (PMMA/MG) se

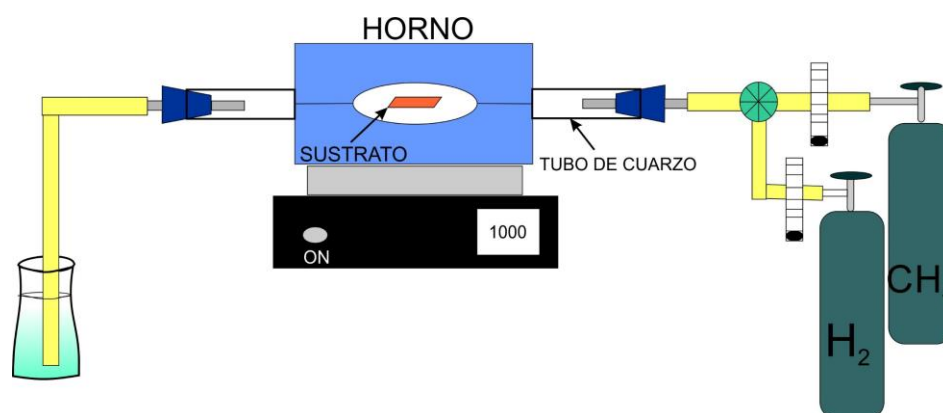


Figura 5: Sistema para CVD

enjuaga en agua des-ionizada (**Figura 6 b**) y después se transfiere sobre el sustrato deseado y se dejan secar al ambiente los residuos. Esto es calentado durante 5 minutos a 160 °C para relajar la película de PMMA. Finalmente el polímero es disuelto con acetona. Sólo usamos PMMA en el proceso de transferencia en la primera parte de este trabajo, esto para evitar que residuos de este polímero influyan en los resultados de mediciones eléctricas.

En la imagen SEM de la **Figura 6 c**) se muestran las fronteras de grano de las películas obtenidas, éstas tienen formas hexagonales y como se aprecia en la **Figura 6 d**) se obtienen películas que no son homogéneas, la muestra está en un sustrato de silicio con 306.2 nm de óxido de silicio.

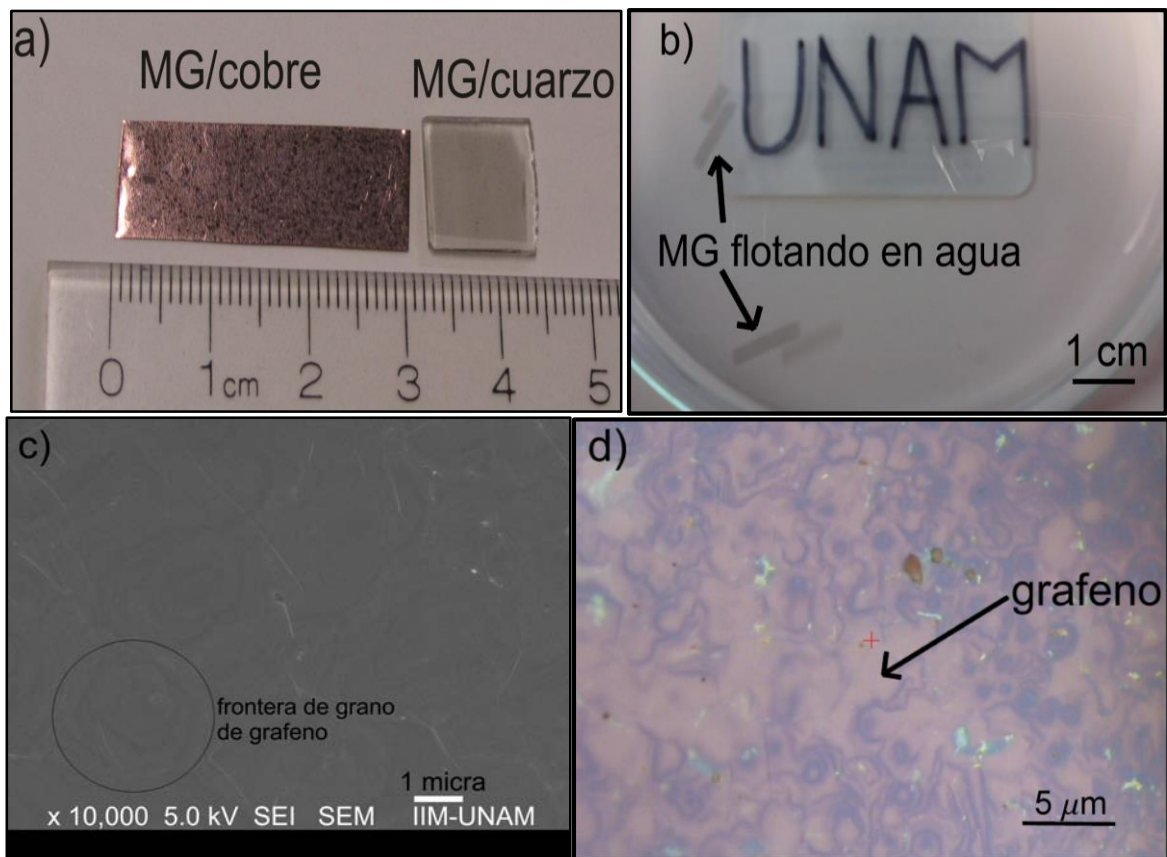


Figura 6: a) MG sobre cobre después de la síntesis de CVD y MG transferido sobre cuarzo; b) MG flotando en agua después de disolver el cobre; c) imagen SEM para señalar las fronteras de grano del grafeno; d) MG depositada en silicio con óxido de silicio después de disolver el cobre, se señala una zona que corresponde a grafeno.

4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

4.1 Efecto Raman

El efecto Raman fue descubierto experimentalmente por el indú Chandrasekhara Venkata Raman en 1928 y predicho teóricamente por Smekal en 1923. Raman y Krishnan, quienes por primera vez publicaron la existencia de un nuevo tipo de radiación secundaria, en líquidos y gases, consideraban que tratándose de la luz se deberían esperar 2 tipos de dispersiones: una debía estar determinada por las propiedades ópticas de los átomos o las moléculas, y la otra estaría representada por el efecto de las fluctuaciones de sus estados normales [30]. A la par, los rusos Grigory Landsberg y Leonid Mandelstam observaron el mismo efecto en cuarzo.

Cuando los fotones de cierta longitud de onda inciden sobre un material, la mayoría de estos después de interactuar con la muestra serán dispersados elásticamente, sólo cambiarán de dirección, esto es lo que se conoce como dispersión Rayleigh. Aproximadamente un fotón de entre un millón será dispersado inelásticamente, cambiará su frecuencia y por tanto su energía. Esta dispersión de fotones es la dispersión Raman. Si la frecuencia inicial de los fotones era ν_i y la final ν_f , entonces la diferencia de frecuencias es $\nu_f - \nu_i = \Delta\nu$ y esta cantidad puede ser positiva o negativa y su magnitud será la frecuencia Raman [31]. Cuando $\nu_f < \nu_i$ se ha transferido energía de la luz (radiación electromagnética) al sistema. Mientras que la luz ha ganado energía del sistema si $\nu_f > \nu_i$. Después del proceso de dispersión el estado final del sistema es diferente del inicial. Y así cada pico del espectro Raman corresponde a una dispersión inelástica de la luz, a varios estados excitados de la muestra [32]. Veamos como sucede este intercambio de energía.

La perturbación introducida por un fotón de energía $\hbar\nu_0$, incrementa la energía total a $E_{EB} + \hbar\nu_0$, donde E_{EB} es la energía del estado base. En general, $E_{EB} + \hbar\nu_0$ no corresponde a un estado estacionario, entonces se dice que el sistema está en un estado virtual. En el lenguaje clásico, un nivel virtual corresponde a una oscilación forzada de los electrones con una frecuencia ν_0 . Una vez que el fotón se da cuenta de que el sistema no está en un estado estacionario de energía $E_{EB} + \hbar\nu_0$, deja esta situación inestable. Entonces se puede considerar formalmente que el fotón ha sido emitido por el sistema perturbado, el cual brinca de regreso a uno de sus estados estacionarios.

Si el sistema regresa sin cambiar su energía a su estado inicial, hablamos de la dispersión Rayleigh. La frecuencia del fotón emitido sigue siendo la misma que la del incidente. Esta es una dispersión elástica como ya se mencionó antes, y todo lo que le puede pasar al fotón es un cambio en su dirección de propagación. La dispersión elástica puede dar información útil. Por ejemplo en el caso del grafeno, la dispersión elástica es comúnmente usada para deducir el número de capas [33, 34].

Si el fotón pierde parte de su energía en el proceso de interacción con la materia hablamos del proceso Raman Stokes. Puesto que la muestra ha regresado a su estado estacionario $\hbar\nu_{EE}$, la energía perdida debe corresponder a la energía del fonón, $\hbar\nu_0 - \hbar\nu_{EE} = \hbar\nu_F$. Pero si el

fotón que llega encuentra a la muestra en un estado vibracional excitado, y después de la interacción el sistema regresa a su estado nivel base, el fotón puede dejar al cristal con un incremento en su energía $\hbar\nu_{EE} = \hbar\nu_0 + \hbar\nu_F$, este proceso corresponde al proceso Raman Anti Stokes.

En un espectro Raman se grafica la intensidad de la luz dispersada como una función de la diferencia entre la energía del fotón incidente y la energía del fotón dispersado, el llamado “corrimiento Raman”. Aunque las unidades del corrimiento Raman deberían ser de energía, son históricamente graficadas como cm^{-1} .

4.2 Espectroscopia Raman de grafeno

La forma, la intensidad y la posición de los picos Raman dan una considerable cantidad de información sobre la muestra, se puede distinguir entre un carbono amorfo, un nanotubo metálico o una muestra de grafeno dopado. Con espectroscopia Raman se puede obtener información de los bordes de la muestra, tensión, desorden, oxidación, hidrogenación, funcionalización química, movilidad eléctrica [35, 36], conductividad térmica, interacción electrón fonón, electrón- electrón, campos magnéticos, acoplamiento intercapa. Y también es posible calcular la posición del nivel de Fermi cuando se le inyectan portadores de carga formando parte de un dispositivo FET [37, 38, 39].

La dispersión Raman de fonones es en gran medida determinada por los electrones, por cómo se mueven, como interfieren unos con otros y cómo se dispersan. Así que cualquier variación de las propiedades electrónicas debida a defectos, orillas, dopaje o campos magnéticos que afecten posiciones, anchos e intensidades de los picos Raman nos permitirán sondear a los electrones vía los fonones [40]. Así que para entender el espectro Raman debemos primero entender la dispersión fonónica.

Como la celda unitaria del grafeno tiene 2 átomos, **A** y **B**, entonces existen 6 ramas de dispersión fonónica, 3 ramas acústicas (A) y 3 ópticas (O) [41]. Para una rama acústica y para una óptica las vibraciones atómicas son perpendiculares al plano del grafeno y corresponden a modos fonónicos fuera del plano, que denotaremos con una “o”. Para dos ramas acústicas y dos ramas ópticas las vibraciones son en el plano, a las que nos referiremos con una “i”. A su vez, si las vibraciones son paralelas o perpendiculares a la dirección de propagación de la onda, los modos fonónicos se clasificarán como Longitudinales (L) o transversales (T) respectivamente. Luego, los modos acústico longitudinales (LA) y los óptico longitudinales (LO) son siempre modos dentro del plano, junto con los modos iTA (acústico Transversales en el plano) e iTO (óptico transversales en el plano), los cuales son normales a los modos LA y LO. Además hay dos modos fuera del plano denotados por oTA y oTO que a su vez son normales a los cuatro modos anteriores. Por lo tanto, a lo largo de las direcciones de alta simetría Γ -**K** y Γ -**M** las 6 curvas de dispersión fonónica son: LO, iTA, oTO, LA, iTA y oTA, mostradas en la **Figura 7** [42].

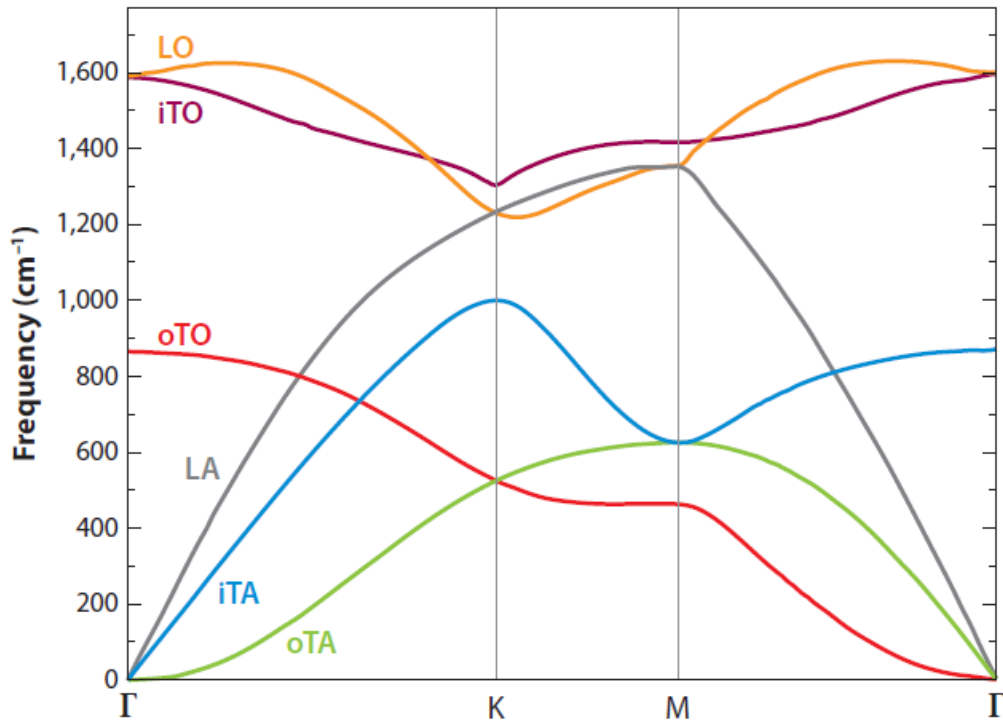


Figura 7: Relación de dispersión fonónica del grafeno. Ramas fonónicas LO, iTO, oTO, LA, iTA y oTA. Figura tomada de la Referencia [42].

Lo importante de esto es que en el centro de la zona (Γ) los modos ópticos en el plano iTO y LO corresponden a las vibraciones de la subred de átomos de tipo **A** moviéndose en contra de la subred de átomos tipo **B** y estos modos son degenerados en el punto Γ [42, 43].

Los fonones también se pueden clasificar de acuerdo a la representación irreducible de un grupo puntual al cual pertenece la celda unitaria del grafeno. La simetría de la monocapa pertenece al grupo puntual $P6/mmm$, el cual es isomórfico al grupo puntual D_{6h} . Este a su vez es la simetría del vector de onda en el centro de la zona de Brillouin en el espacio recíproco [44]. Los seis modos normales de la monocapa se transforman de acuerdo a las representaciones E_{2g} , B_{2g} , E_{1u} y A_{2u} del grupo puntual D_{6h} . Las representaciones A_{2u} y E_{1u} son las translaciones del plano; el modo B_{2g} es un fonón óptico donde los átomos de carbono se mueven perpendicularmente a los planos del grafeno. Finalmente el modo E_{2g} es una vibración óptica en el plano doblemente degenerada. De estos modos, sólo la representación E_{2g} es un modo Raman activo [45, 46]. Estos modos normales de vibración se representan en la **Figura 8**.

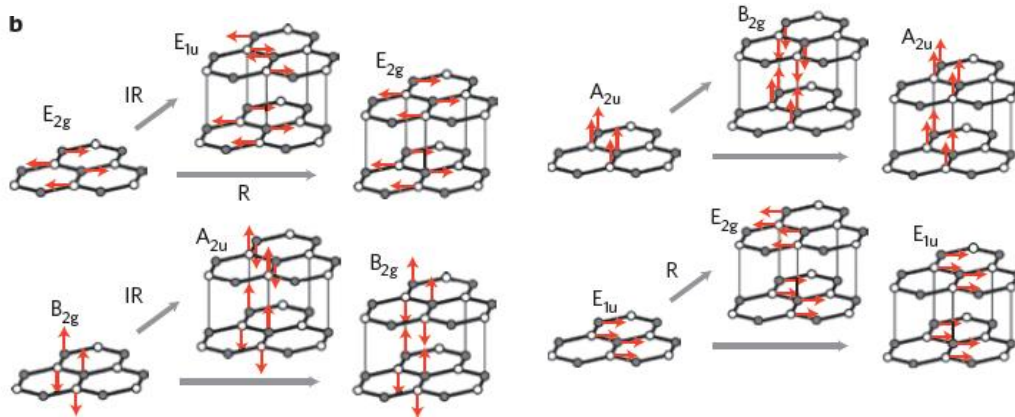


Figura 8: Desplazamiento de los átomos en los distintos modos de vibración [40]. *IR* significa que son modos infra rojo activos y *R* que son Raman activos

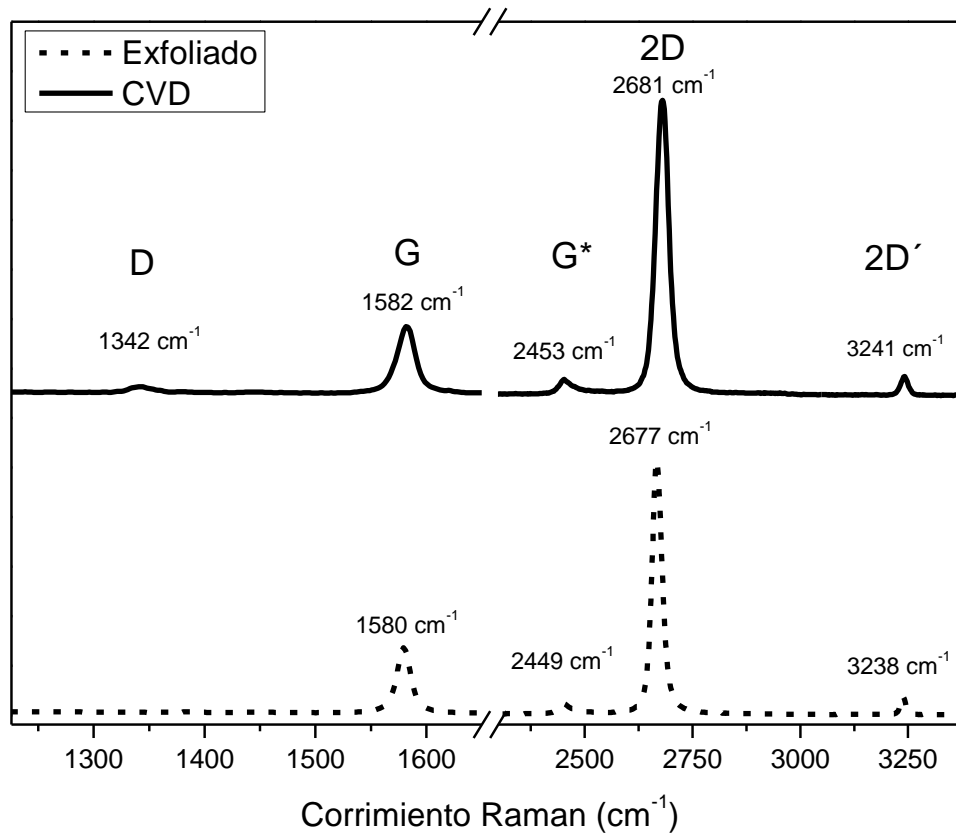


Figura 9: Espectro Raman de grafeno obtenido por exfoliación mecánica de grafito y por CVD

Ahora sí podemos discutir el espectro Raman del Grafeno. El espectro característico de grafeno, sobre un sustrato de silicio con óxido de silicio es el que se presenta en la **Figura 9**. Si suponemos que tal muestra de grafeno está libre de defectos estructurales, no aparecerá la banda D en aproximadamente 1342 cm^{-1} . El pico D es debido a modos vibracionales de los 6 átomos de carbono de los anillos y requiere de un defecto para su activación. Se origina por fonones TO alrededor de la esquina **K** de la zona de Brillouin. Se activa por una doble resonancia y su posición varía con la energía de excitación del láser [40]. Esta banda aparece cuando la zona que interactúa con el láser, contiene desorden estructural o porque la zona a tratar está en el borde del grafeno. La banda G, en 1581 cm^{-1} , corresponde al fonón de alta frecuencia E_{2g} , está asociada a una doble degeneración de los modos fonónicos en el centro de la zona de Brillouin. Y es la única banda que proviene de un proceso normal de dispersión Raman de primer orden. Mientras que las bandas D y 2D provienen de un proceso de segundo orden. La banda G* en 2450 cm^{-1} también proviene de un proceso Raman doblemente resonante, esta banda es muy sensible a la energía del láser, su posición decrece al aumentar la energía de excitación. La posición de la banda 2D es aún más sensible a la energía del láser [43].

Una técnica sencilla y preliminar para determinar el número de capas de grafeno es la del contraste óptico, por dispersión elástica como ya se enfatizó anteriormente [47, 33], pero la espectroscopia Raman es una técnica rutinaria y más precisa en este aspecto. Al aumentar el número de capas de grafeno, la forma y el tamaño de las bandas G y 2D cambian sustancialmente, ver **Figura 10**. Pero es la forma de la banda 2D quien determinará el número exacto de capas de grafeno.

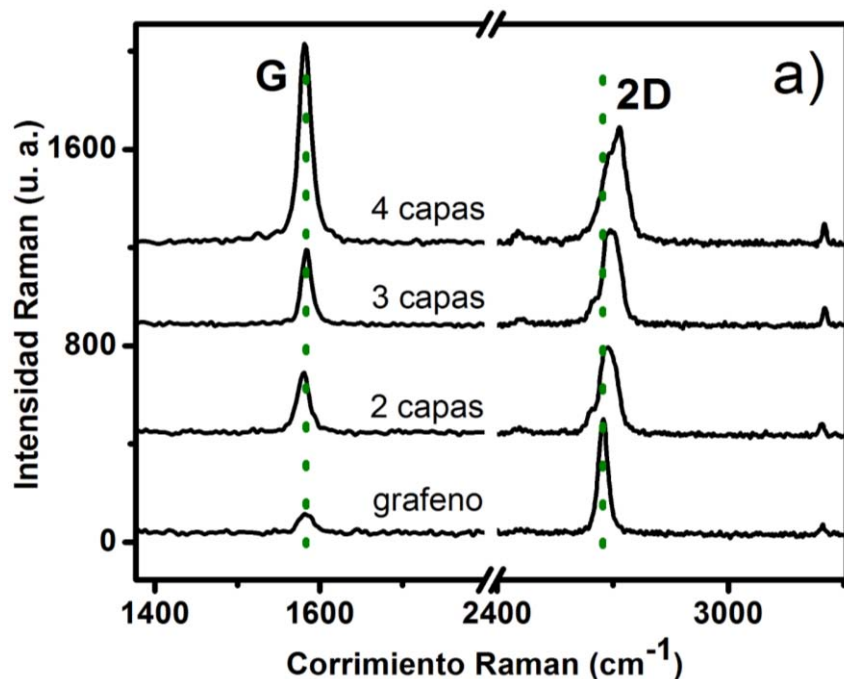


Figura 10: Espectros Raman de una a 4 capas de grafeno [47].

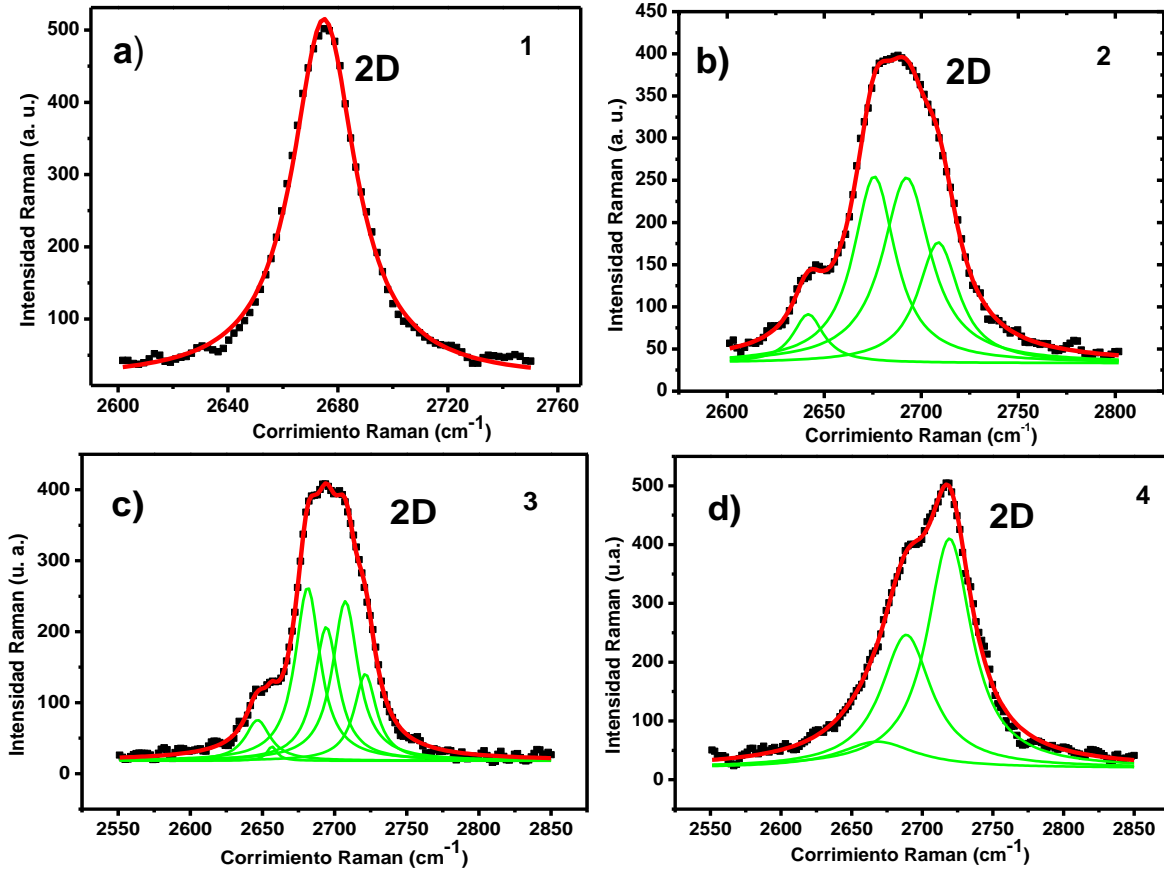


Figura 11: Ajuste de lorentzianas de la banda 2D para a) una, b) dos, c) tres y d) cuatro capas de grafeno.

Con un ajuste del número de lorentzianas de la banda 2D podemos al menos determinar de 1 a 4 capas de grafeno [43, 48]. Esto es válido para un apilamiento tipo Bernal (AB) de las capas de grafeno [48]; para un número mayor a cinco capas de grafeno el espectro Raman es difícilmente distinguible del correspondiente al grafito [40]. La banda 2D de una sola capa de grafeno se debe ajustar a una lorentziana, **Figura 11 a)**; la banda 2D de la bicapa se ajusta a cuatro lorentzianas, como en la **Figura 11 b)**; a seis lorentzianas se debe ajustar la banda 2D de tres capas de grafeno, ver **Figura 11 c)** y finalmente para cuatro capas de grafeno su banda 2D se ajusta a tres lorentzianas, **Figura 11 d)**. Y finalmente la banda 2D del grafito tiene sólo dos componentes. Este número de lorentzianas tienen su razón de ser, provienen de los posibles procesos entre las bandas de valencia y conducción del grafeno, bicapa, etc.

Por ejemplo, en el caso de la bicapa de grafeno la interacción de las monocapas produce que las bandas π y π^* se dividan en cuatro, **Figura 12**. Los electrones tendrán entonces una relación de dispersión parabólica, con dos bandas de conducción y dos bandas de valencia. Podrán suceder entonces cuatro procesos de dispersión esquematizados en la **Figura 12**. Estos cuatro procesos corresponden a los cuatro picos Raman de la banda 2D de la bicapa de

grafeno. Estos procesos consisten de lo siguiente: Un electrón de la banda denotada por π_1 cerca del punto K en **a**) o **c**) (o π_2 en **b**) o **d**)) es excitado hasta la banda π_1^* (o π_2^*), después es dispersado por un fonón cerca del punto K', finalmente dispersados hasta su estado inicial [43].

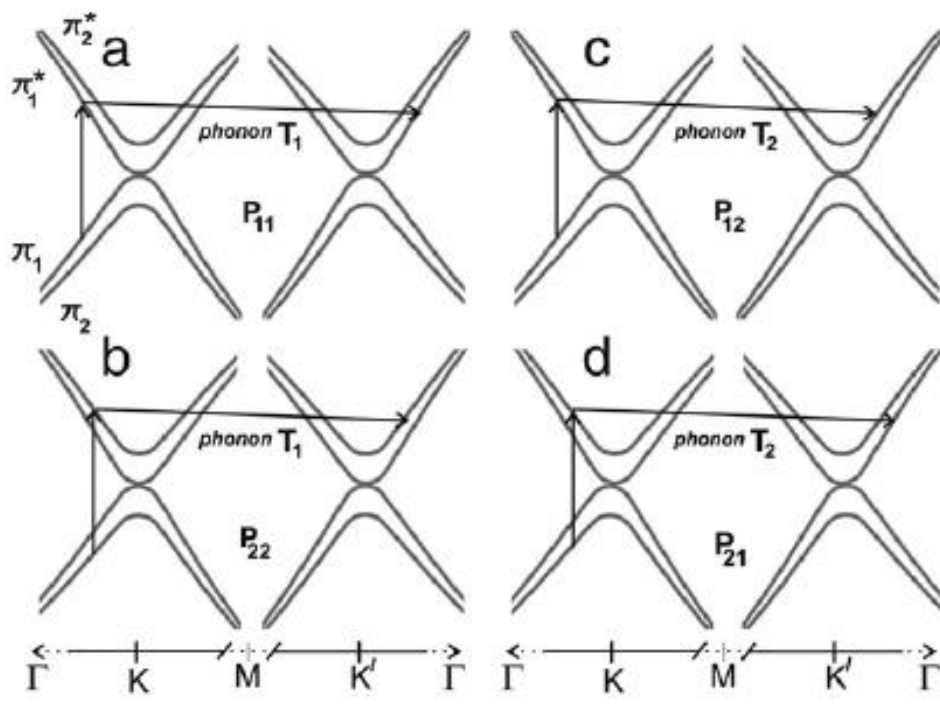


Figura 12: Dispersión electrónica de la bicapa de grafeno cerca de los puntos K y K'. Se muestran 4 procesos de dispersión [43].

RESULTADOS Y DISCUSIONES

5 Grafeno dopado con HNO₃, H₂SO₄, NaOH, NH₄OH, DMF, azul de metileno y Fe(NO₃)₃.

El dopaje de grafeno se puede clasificar en dos categorías [25]: *dopaje eléctrico* y *dopaje químico*. Para el primer caso podemos mencionar el dopaje controlado por el voltaje de compuerta en un dispositivo de transistor de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés), dopaje inducido por clústeres metálicos o dopaje inducido por sustratos. El dopaje químico ocurre cuando se cambia la estructura de la red del grafeno a través de rutas químicas, tales como dopaje sustitucional con distintos átomos; esto es, se sustituyen algunos átomos de carbono de la red del grafeno por átomos diferentes; o dopaje molecular, en el que se adsorben moléculas en la superficie del grafeno. En esta parte del trabajo nos enfocaremos en el dopaje molecular o dopaje inducido por adsorción.

A excepción del dopaje sustitucional dentro de la red del grafeno, la adsorción física de moléculas sobre la superficie puede inducir cambios significativos en el transporte eléctrico de las capas de carbono con hibridación sp². Esta adsorción superficial puede causar transferencia de carga entre el grafeno y las moléculas adsorbidas, modificando así la densidad de carga en el grafeno [25].

Ya se ha investigado el dopaje en grafeno con varias moléculas, tales como NO₂ [49], HNO₃ [50], tolueno [51], triacina (en bicapa de grafeno) [52], etc. En este trabajo se investiga el dopaje que se puede producir con: ácido sulfúrico (H₂SO₄), hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de amonio (NH₄OH), Dimetilformamida (DMF), nitrato Férrico (Fe(NO₃)₃) y azul de metileno (C₁₆H₁₈N₃ClS). También usamos HNO₃ para comparar con lo ya publicado en la literatura. En el caso del HNO₃ se ha encontrado que el intercambio de carga con el carbono se debe principalmente a radicales OH⁻ [53, 54]. En el caso de tratamientos con H₂SO₄ la transferencia de carga sucede debido al H⁺ [55].

La espectroscopia Raman ha probado ser una excelente herramienta para identificar el número de capas de grafeno [48], monitorear el dopaje en el grafeno [56], el desorden [57], la estructura de borde [58] y esfuerzos/tensión [59]. Para el dopaje de grafeno de tipo n, en el caso de absorción de moléculas, la banda G del grafeno se recorre hacia la izquierda (menores frecuencias). Para el caso de dopaje de tipo p, la banda G se recorre hacia la derecha (mayores frecuencias). En ambos casos la banda 2D se recorre a mayores frecuencias [60]. Analizando la posición de la banda G es posible calcular la posición de la energía de Fermi (E_F) y la concentración de carga (n) a partir de las siguientes ecuaciones [61, 62]:

$$|E_F(eV)| = [Pos(G)(cm^{-1}) - 1580]/42 \quad (20)$$

$$n(cm^{-2}) = [E_F/\hbar v_F]^2/\pi \quad (21),$$

donde $v_F = 1.1 \times 10^6 \text{ m/s} = 1.1 \times 10^8 \text{ cm/s}$ es la velocidad de Fermi y $\hbar = 6.5821 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}$ es la constante de Planck dividida por 2π . La ecuación (20) es válida para la longitud de onda usada de 532 nm [63].

Para nuestro estudio del dopaje de grafeno, inicialmente determinamos el número de capas por contraste óptico [33, 47] del material carbonaceo depositado sobre sustratos de silicio con una capa de óxido de silicio de 306 nm de grosor y corroboramos con espectroscopia Raman. Usamos un Espectrómetro Nicolet Almega XR y láser de 532 nm. Los espectros Raman se adquieren antes y después de atacar a las muestras durante 24 horas para comparar entre sí. El proceso de funcionalización que proponemos es muy sencillo [64]. Sumergimos las muestras de grafeno prístino en soluciones acuosas de HNO_3 (al 65.9%) [50], H_2SO_4 (al 65.9 %), NaOH (2M), NH_4OH (al 29%), DMF (99.9%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (100 mg/20 ml agua) y $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$ (2%). Después de las 24 horas en estas soluciones las muestras son enjuagadas con agua des-ionizada y secadas con aire comprimido.

5.1 Dopaje de Grafeno exfoliado

En la **Figura 13** se presentan las principales observaciones de la funcionalización con 2 bases y 2 ácidos: HNO_3 , H_2SO_4 , NaOH (2M) y NH_4OH (al 29%), para muestras de grafeno obtenidas por exfoliación mecánica de grafito. En la **Figura 13 a)** se muestran los espectros Raman de grafeno prístino y funcionalizado, en esta figura podemos notar que con HNO_3 y H_2SO_4 los corrimientos en la banda G y 2D son más notables. En la **Figura 13 b)** se muestran los promedios de la posición 2D (Pos(2D)) como función de la posición G (Pos(G)) para cada caso. Al parecer las mediciones Raman muestran que las distintas sustancias usadas conducen a grafeno dopado de tipo p [56, 57], pues para todos los casos la banda G y la banda 2D se recorren hacia la derecha, hacia mayores frecuencias. Pero como el límite de resolución del equipo Raman es de 4 cm^{-1} no podemos concluir que el NH_4OH produce dopaje de tipo p. Así que en nuestro caso, sólo el HNO_3 , H_2SO_4 y NaOH producen grafeno de tipo p, la energía de Fermi se encuentra por debajo del punto de Dirac, ver **Figura 13 d)**.

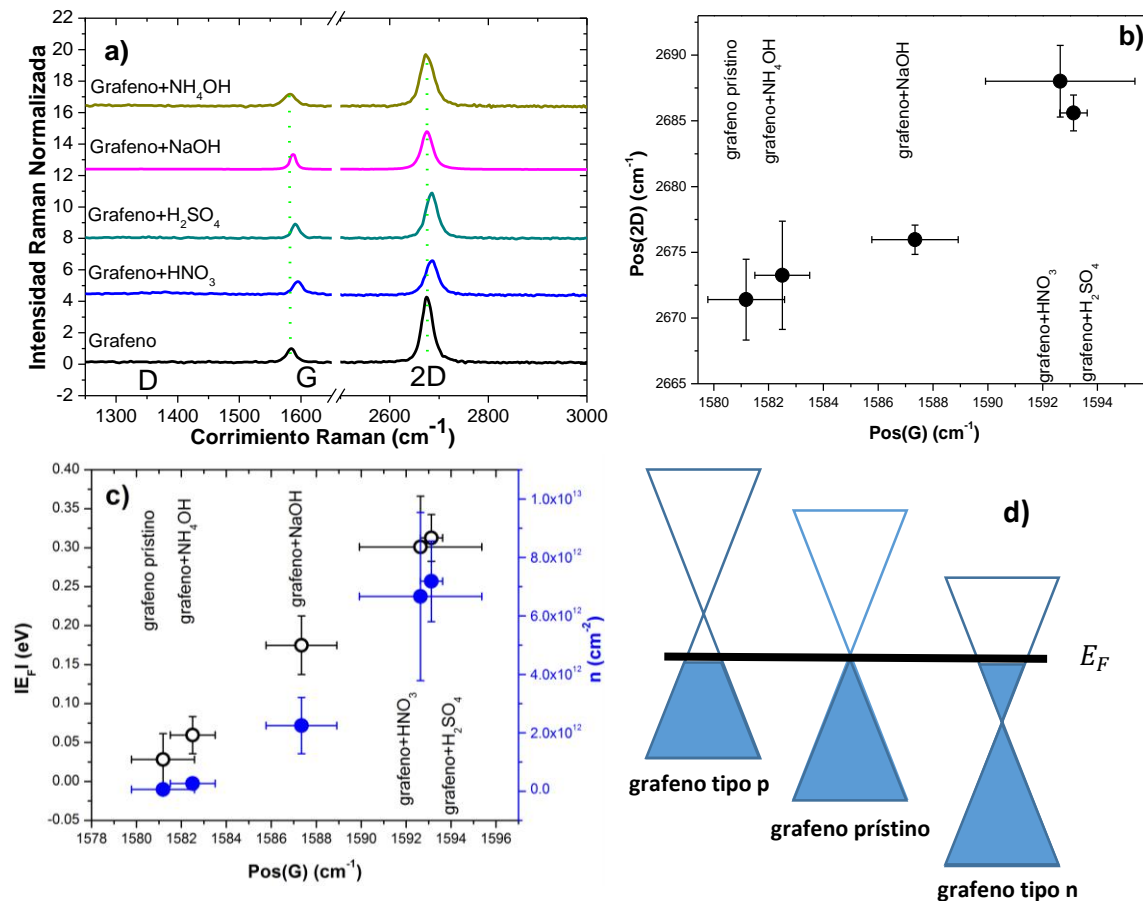


Figura 13: Grafeno exfoliado a) Espectros Raman de grafeno antes y después de la funcionalización durante 24 horas. b) Promedio de la posición de la banda 2D vs la posición de la banda G medidas en diferentes muestras. c) Energía de Fermi y concentración de carga como función de la posición de la banda G. d) Representación esquemática de la posición de la energía de Fermi para grafeno prístino, de tipo n y de tipo p.

Los ácidos con los que se logra un mayor efecto son el ácido nítrico y el ácido sulfúrico. La banda G se recorre aproximadamente 12 cm^{-1} mientras que la banda 2D se recorre 15 cm^{-1} para las muestras tratadas con ácido nítrico, estos resultados son comparables con los de la referencia [50]. Por otro lado ambas bandas G y 2D se recorren 13 cm^{-1} para el caso del ácido sulfúrico. El NaOH recorre las bandas 8 y 5 cm^{-1} respectivamente. En la **Figura 13 c)** se presenta la Energía de Fermi y la concentración de carga como función de la Pos(G). Encontramos que la energía de Fermi para las muestras funcionalizadas con HNO_3 , H_2SO_4 es de aproximadamente de 0.3 eV y su correspondiente concentración de carga es de $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Se ha mencionado en la literatura [65] que las muestras de grafeno obtenidas por CVD son intrínsecamente de tipo p. Es por ello que nos interesó analizar el dopaje que produce el $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, sustancia con la que usualmente se disuelve el cobre usado en CVD. Para tal estudio se usaron muestras exfoliadas, en el capítulo 9.2 se presenta otra propuesta para analizar este dopaje directamente en las muestras de CVD.

En la **Figura 14** podemos ver que el $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ induce corrimientos en la banda G de 2 cm^{-1} y 6 cm^{-1} en la banda 2D. Como el corrimiento de la banda G cae dentro del límite de resolución del equipo no podemos concluir se induzca dopaje en el grafeno exfoliado. Así que el $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ no es quien le da el carácter de tipo p al grafeno. Y tampoco podemos inferir que esta sustancia no produzca dopaje en las muestras de CVD, mientras se disuelve el cobre. Así que la pregunta sigue abierta: ¿qué produce el dopaje de tipo p en las muestras de grafeno CVD?

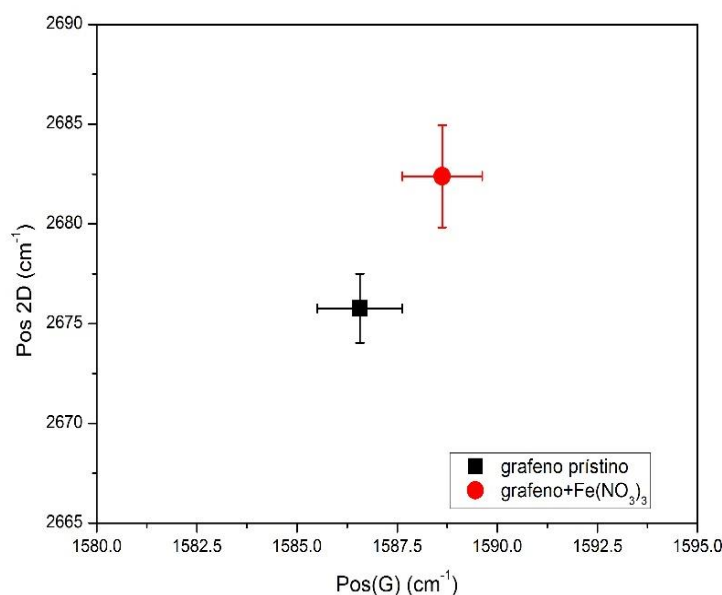


Figura 14: Corrimientos Raman de las bandas G y 2D de grafeno funcionalizado con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

5.2 Dopaje de grafeno CVD

En la **Figura 15 a)** se presentan los espectros Raman de muestras de grafeno obtenidas por CVD antes y después de la funcionalización con 2 ácidos y una base. El tratamiento se realizó para uno y seis días, señalados en la figura como 1d y 6d respectivamente. Aquí no se presentan resultados de NaOH pues las muestras se despegaban instantáneamente del SiO₂ al ser sumergidas en la solución. En esta figura es más evidente el corrimiento de las bandas G y 2D para el caso del HNO₃ y del H₂SO₄ respecto del grafeno antes del ataque o grafeno prístino, espectro en negro. En la **Figura 15 b)** las muestras tratadas con los ácidos, sugieren otra vez un comportamiento de tipo p, aunque con un menor desplazamiento respecto de las muestras obtenidas por exfoliación mecánica de grafito. La banda G en el caso del H₂SO₄ se recorre 5 cm⁻¹ en 24 horas y 10 cm⁻¹ en seis días. La banda 2D casi no sufre cambio de uno a 6 días, recorriéndose 7 y 8 cm⁻¹ respectivamente. Para el caso del HNO₃ la banda G del grafeno se recorre 8 cm⁻¹ en 24 horas y 9.5 cm⁻¹ en seis días de funcionalización.

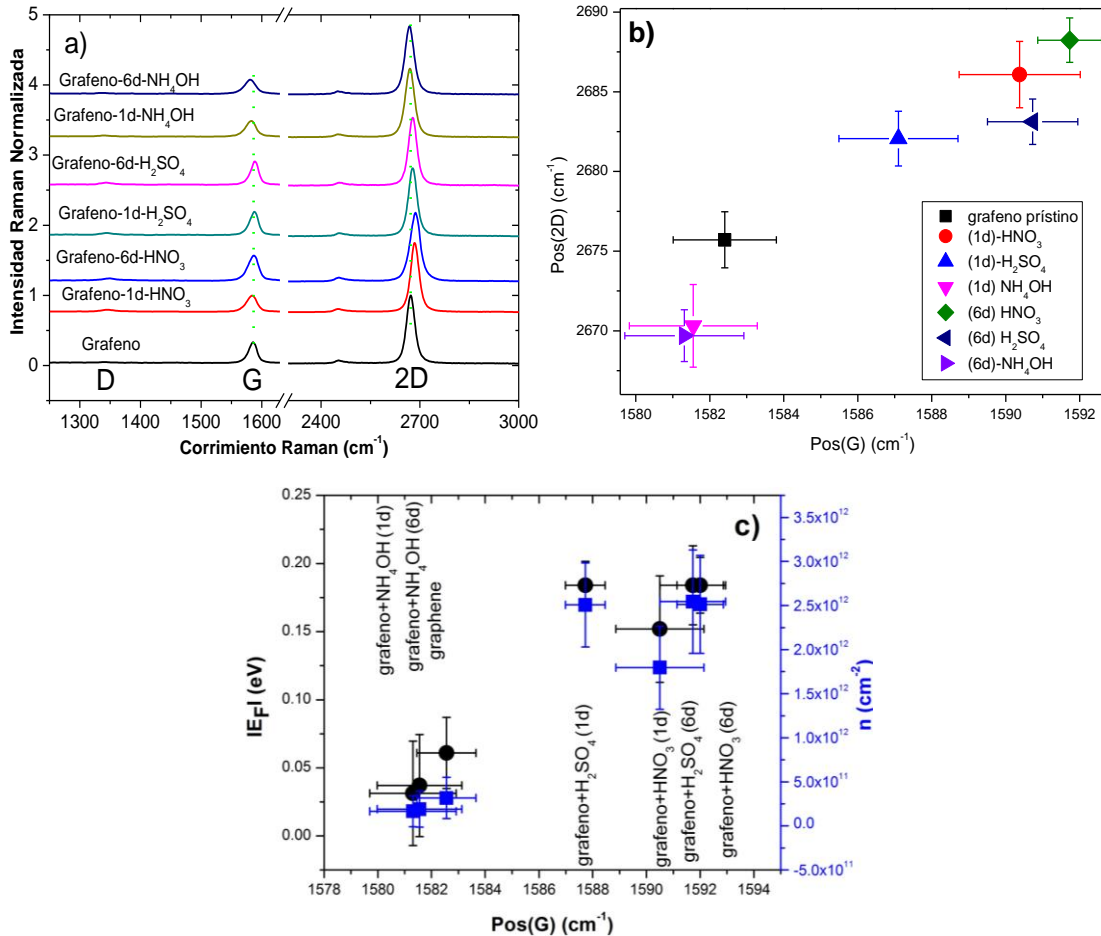


Figura 15: Grafeno CVD, a) espectros Raman de grafeno CVD antes y después de uno y 6 días de funcionalización. b) Pos(2D) contra Pos(G). c) Energía de Fermi y concentración de carga como función de la Pos(G).

Los resultados obtenidos para el caso de hidróxido de amonio, son significativamente diferentes en comparación con lo obtenido en muestras de grafeno obtenidas por exfoliación de grafito; ambas bandas se recorren hacia menores frecuencias. Pero recordemos que el límite de resolución del equipo es de 4 cm^{-1} , así que podemos concluir que con esta sustancia no se logra dopar significativamente al grafeno, al menos con el método que se usa en este trabajo.

En la **Figura 15 c)** se muestra la energía de Fermi y la concentración de carga como función de la Pos(G). En estas muestras de CVD la posición de la energía de Fermi está en 0.17 eV para el caso del H_2SO_4 con una correspondiente concentración de carga de $2.5 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$. La energía de Fermi del grafeno atacado con HNO_3 se encuentra en 0.15 eV y 0.17 eV para uno y seis días respectivamente, con concentración de carga de $1.75 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ y $2.5 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ respectivamente.

Los corrimientos de las bandas G y 2D, la energía de Fermi E_F y la concentración de carga n en las muestras de CVD son menores a las encontradas en las muestras obtenidas por exfoliación. Una posible razón es que los residuos de PMMA en el proceso de transferencia de las muestras de CVD, evitan la adecuada adhesión de las moléculas de las soluciones con las que intercambia carga el grafeno. Además de ácidos y bases usamos 2 sustancias de interés en las muestras de CVD: DMF y $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$ o azul de metileno. La importancia de estudiar al DMF como sustancia dopante surge debido a que es usado en la exfoliación en fase líquida de grafito. Con esta sustancia no se producen corrimientos notables ni en la banda G ni en la 2D del grafeno. Con el azul de metileno la banda G se recorre en promedio 4 cm^{-1} mientras que la banda 2D se recorre 6 cm^{-1} . En el capítulo 8 veremos lo que sí le produce el grafeno al azul de metileno, que tiene que ver con disminución de fluorescencia.

Como con el tratamiento con H_2SO_4 se obtiene un mayor dopaje de las muestras de CVD, comparable a lo encontrado con el HNO_3 , se analizaron muestras con XPS antes y después del tratamiento con H_2SO_4 . No se observaron enlaces entre el carbono y las moléculas dopantes, esto se debe a que la cantidad de moléculas dopantes es menor a la que el equipo puede detectar (3% en porcentaje atómico) y porque la transferencia de carga en este caso se da por moléculas adsorbidas en la superficie del multigrafeno.

Como ya se mencionó, el dopaje químico induce un corrimiento de la energía o nivel de Fermi. Esto es porque hay un intercambio de electrones entre el material y los dopantes que se absorben en la superficie del material [66]. Este tipo de dopaje no afecta la estructura del grafeno y en la mayoría de los casos el dopaje químico puede ser reversible. La transferencia de carga se determina por la posición relativa de la densidad de estados (DOS) del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y del orbital molecular vacío de menor energía (LUMO) del dopante y el nivel de Fermi del grafeno. Si el HOMO de un dopante está arriba del nivel de Fermi del grafeno, la carga se transfiere del dopante a la capa de grafeno y el dopante actúa como un donador; si el LUMO está abajo del nivel de Fermi del grafeno, hay una transferencia de carga del grafeno al dopante, entonces el dopante actúa como receptor. De esta manera el grafeno se puede dopar de tipo p y n mediante dopaje químico. El dopaje de tipo p mueve el nivel de Fermi por debajo de los puntos de Dirac

mientras que en el dopaje de tipo n el nivel de Fermi se encuentra por encima de los puntos de Dirac [66, 67], como se muestra en la **Figura 13 d)**. Tratándose del espectro Raman del grafeno, se pueden producir variaciones en éste, debido a *desorden estructural, estrés, y dopaje* [57]. El dopaje tiene dos principales efectos: 1) modificación de los parámetros de red en equilibrio con un consecuente fortalecimiento/atenuación de los fonones [68]; 2) la aparición de efectos dinámicos más allá de la aproximación de Born-Oppenheimer que modifican las dispersiones fonónicas cercanas a las anomalías de Kohn, las cuales suceden en el punto K de la banda TO y en el punto Γ de las bandas fonónicas LO y LA [56, 69]. En la referencia [60] se sugiere que el dopaje molecular impone defectos en las películas de grafeno, así estos defectos dispersan eficientemente a los electrones.

6 Intercambio de carga en el sistema C_{60} –Multigrafeno: Existencia de fotoconductividad negativa.

La absorción de la luz por un sólido es un proceso en el cual los electrones del material son excitados a niveles de energía mayores. Esto conduce a una mayor conductividad, particularmente cuando estos electrones son excitados desde un estado localizado hacia la banda de conducción o desde un estado en la banda de valencia hacia la banda de conducción. Este proceso puede ser producido por foto-excitación, por bombardeo de electrones o por inyección eléctrica [70]. Por el momento sólo nos enfocaremos en plasmar algunos aspectos de foto-excitación. Así que el efecto fotoconductor se da cuando la conductividad de un material aumenta (o disminuye) al ser iluminado.

El fullereno C_{60} fue sintetizado por primera vez en 1985 por H. W. Kroto y colaboradores [71]. Este material es una molécula con 60 átomos de carbono dispuestos en los vértices de un icosaedro truncado, 20 hexágonos y 12 pentágonos como se ve en la **Figura 16**. Sus 2 distancias características interatómicas son de 0.140 nm entre átomos de carbono compartidos por hexágonos y de 0.145 nm entre átomos de carbono compartidos entre un hexágono y un pentágono. Esta molécula tiene un diámetro de 0.71 nm. Su especial estructura atómica lo provee de interesantes propiedades físicas y químicas. Es un semiconductor con brecha óptica de 1.7 eV y fotoconductor [72, 73], además de ser bueno aceptando electrones [74, 75, 63]. Debido a la última propiedad, el C_{60} es de interés para intercambiar carga con el grafeno. El interés por esta combinación es que el sistema resultante constituido únicamente de átomos de carbono puede usarse en dispositivos fotovoltaicos o como un fotodetector. Para estudiar este sistema, se evaporó térmicamente C_{60} sobre la superficie del multigrafeno.

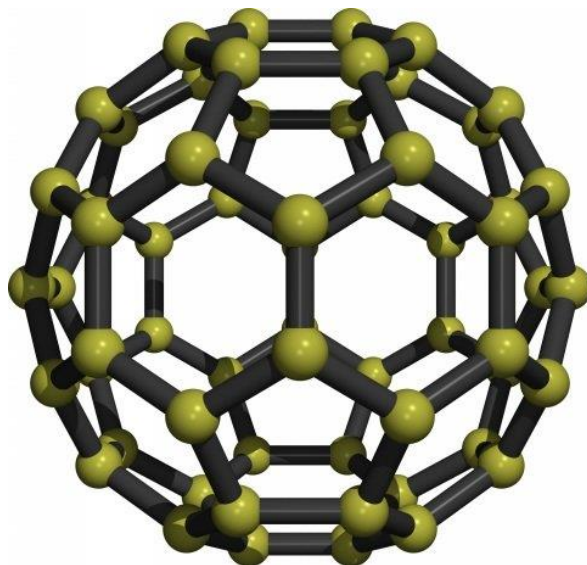


Figura 16: Átomos de carbono formando la estructura de fullereno C_{60} . Imagen tomada de: <https://www.unocero.com/wp-content/uploads/2015/11/fullereno.jpg>

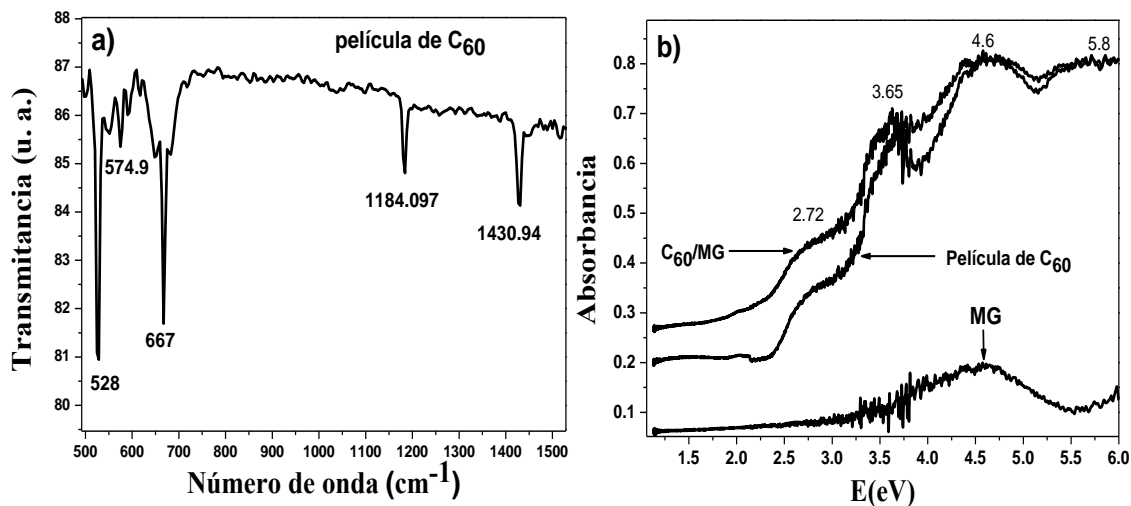


Figura 17: Espectro de Infrarrojo de una película de C_{60} , b) Espectros UV-Vis de C_{60} y multigrafeno

En la **Figura 17 a)** se presenta el espectro de Infrarrojo de una película de aproximadamente 50 nm de C_{60} depositada sobre silicio. El C_{60} se depositó por evaporación térmica a 5×10^{-6} Torr y se usó un monitor de grosor Maxtek, modelo TM-100. Los picos en 528 cm^{-1} , 574.9 cm^{-1} , 1184 cm^{-1} y 1430.94 cm^{-1} corresponden al C_{60} [76]. En la **Figura 17 b)** se presentan espectros UV-Vis para multigrafeno (MG), una película delgada de C_{60} y otra película de C_{60} sobre MG. La interface entre estos 2 materiales está gobernada por fuerzas de Van der Waals relativamente débiles, se ha investigado teóricamente que no existen procesos fuertes de quimisorción entre estos dos materiales, al menos cuando se deposita térmicamente el C_{60} sobre el grafeno [77, 78]. Experimentalmente se han encontrado interacciones débiles en la interface de estos dos materiales cuando hay un flujo de electrones de uno a otro [79, 80].

En la **Figura 18 a)** podemos ver una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés) de las MG, en principio no se observa algún ordenamiento en especial, a esta escala todavía no es posible ver la estructura tipo panel de abeja del grafeno, lo interesante se observa al depositar una película de C_{60} sobre las MG. En la **Figura 18 b)** aparecen zonas con un ordenamiento especial como los señalados en líneas punteadas, esto puede corresponder a lo mencionado en la literatura de que el grafeno induce patrones de ensamblaje en el C_{60} que no ocurrirían en cualquier sustrato [81, 77], como por ejemplo no los induce el carbono amorfo usado normalmente en las rejillas para Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM-siglas en inglés). En la **Figura 18 c)** se muestra el patrón de difracción de una zona de grafeno seleccionada de la película de MG. Como se puede ver es un patrón hexagonal como el del grafito. Y sabemos que corresponde a grafeno y no ha grafito porque al rotar la muestra y adquirir nuevamente el patrón, no aparecen más puntos fuera del hexágono principal, de lo contrario esa zona no correspondería a grafeno sino a 2 o más capas. En la **Figura 18 d)** se presenta el patrón de difracción de electrones de C_{60}

depositado sobre las multicapas de grafeno. Los puntos más grandes corresponden a la red del grafeno y los más pequeños a la simetría hexagonal del C_{60} .

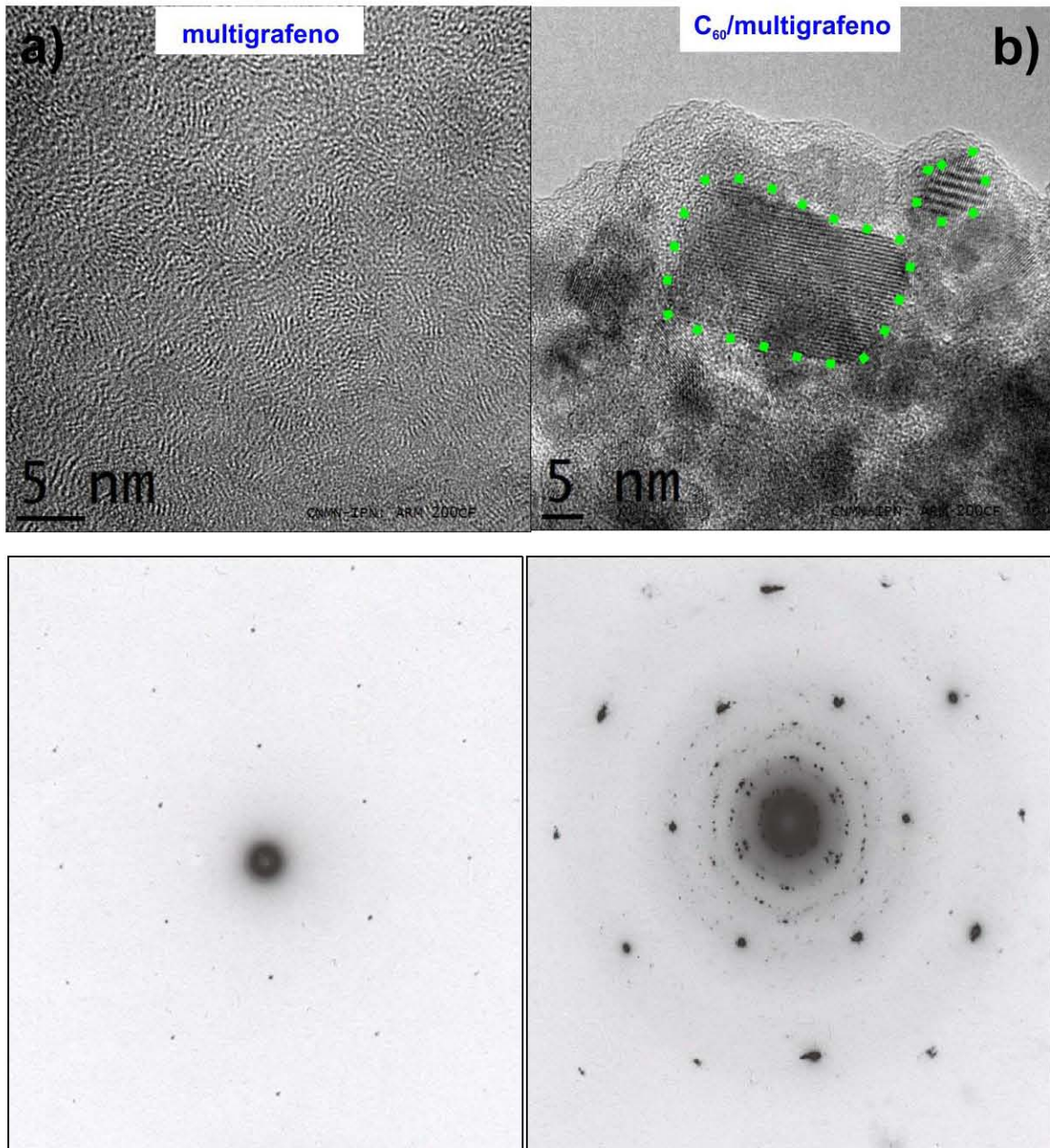


Figura 18: a) Imagen de alta resolución obtenida por microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) de multicapas de grafeno; b) imagen HRTEM de C_{60} y multicapas de grafeno. Imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión JEM-ARM200CF. c) patrón de difracción de electrones del grafeno, d) patrón de difracción de electrones de C_{60} sobre grafeno. Patrones obtenidos con un microscopio electrónico de transmisión JEOL, modelo JEM-1200EX.

En la **Figura 19 a)** se presenta la resistencia por cuadro (R_s) de las MG como función del grosor de C_{60} [82]. R_s está dada por la relación: $R_s = \frac{Vw}{iL}$, donde V es la diferencia de potencial aplicada en los electrodos, w es el ancho de la muestra, i es la corriente eléctrica medida entre los electrodos y L es la separación entre los electrodos. Esta característica eléctrica fue medida en completa obscuridad al momento de depositar el C_{60} por evaporación térmica sobre las MG. R_s inicialmente decrece y permanece constante después de 75 Å aproximadamente. Esto indica una longitud característica de difusión de portadores de carga en el C_{60} . El decremento en R_s prueba que el C_{60} afecta la concentración de carga en las MG. En la **Figura 19 b)** se muestra la conductancia del nuevo sistema (C_{60}/MG) como función de la temperatura, en obscuridad y bajo iluminación. Cuando el sistema está bajo iluminación, la conductancia decrece a diferencia de muchos semiconductores fotoconductorivos comunes, en los cuales la conductancia incrementa al ser iluminados, como en el propio C_{60} . En ambos casos en obscuridad y bajo iluminación, la conductancia aumenta cuando aumenta la temperatura, comportamiento característico de un semiconductor. Tomemos en cuenta que en este arreglo coplanar de electrodos la característica eléctrica medida corresponde principalmente a las MG porque la conductividad eléctrica de la película de C_{60} es órdenes de magnitud menor que la de MG, esto es, la corriente eléctrica sólo fluye a través de la película de MG. Debido a que el C_{60} tiene una alta electronegatividad, es un buen receptor de electrones [83]. Así que en contacto directo C_{60} y MG, los electrones fluyen hacia el C_{60} creando huecos en el grafeno. Siendo el grafeno inicialmente de tipo p [84], el aumento de huecos hace que su resistencia disminuya, como se observa en **Figura 19 a)**.

Por otra parte, cuando el sistema se ilumina, se crean pares electrón hueco en el C_{60} y creemos que algunos de estos foto-electrones fluyen a la película de MG destruyendo huecos, esto hace que la cantidad de huecos en MG disminuya.

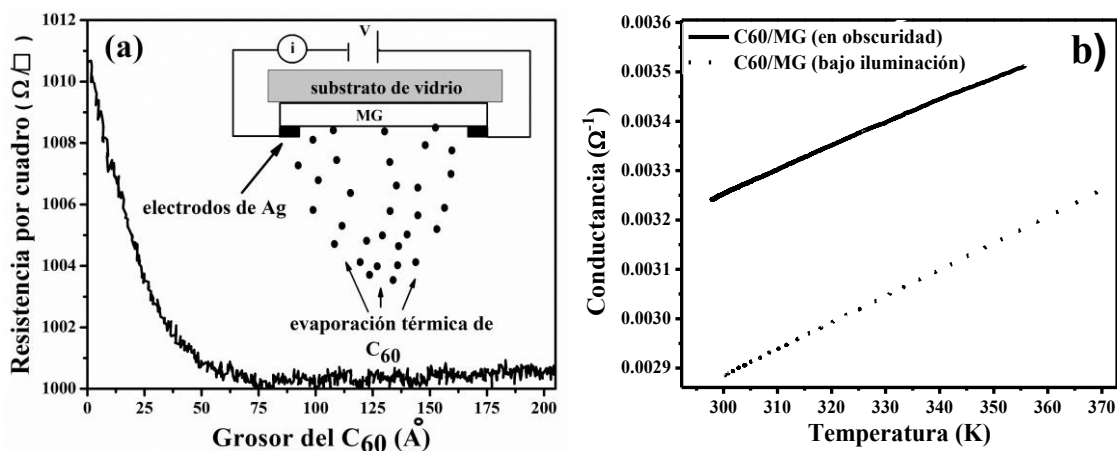


Figura 19: a) Resistencia por cuadro de las multicapas de grafeno como función del grosor de C_{60} . Se aplicó un voltaje de 10 mV (medición realizada en completa obscuridad). b) Conductancia del nuevo sistema C_{60}/MG como función de la temperatura (en obscuridad y bajo iluminación usando un láser de argón de 514 nm y 10mW).

El resultado final es que bajo iluminación la conductividad del grafeno decrece, y este efecto puede explicar el resultado experimental obtenido en **Figura 19 b)**, lo que se puede clasificar como una fotoconductividad negativa [70].

Es importante descartar efectos fotovoltaicos en nuestro sistema. El efecto fotovoltaico está asociado principalmente con propiedades de superficie y con interfaces entre metal-semiconductor o semiconductor-semiconductor. Los efectos fotoconductorivos están asociados principalmente con las propiedades volumétricas del material en cuestión. Los electrodos usados en las mediciones se consideran ideales si no introducen resistencia al flujo de la corriente, si no reaccionan químicamente con el material que se quiere estudiar y si no son afectados por variaciones en la iluminación, temperatura o por campos intensos aplicados [85]. Para identificar la existencia de cualquier fotocorriente generada en las uniones, se realizó una medición de control con voltaje de 0 volts, no se encontró respuesta del sistema tanto en oscuridad como al ser iluminado con la máxima intensidad de la fuente de luz (9.5 mW/cm^2).

En la **Figura 20** se presenta la conductancia como función de la intensidad de la luz. Lo interesante de este resultado experimental es que para intensidades bajas la fotoconductividad es negativa y es positiva a intensidades de luz más grandes, es decir que al aumentar la intensidad de iluminación se está aumentando la conductividad eléctrica del sistema. Esto indica que electrones del C_{60} están fluyendo hacia el multigrafeno haciendo que la energía de Fermi se recorra hacia el punto de Dirac, en el punto mínimo de conductancia la energía de Fermi se encuentra justo en el punto de Dirac y mientras más se siga aumentando la

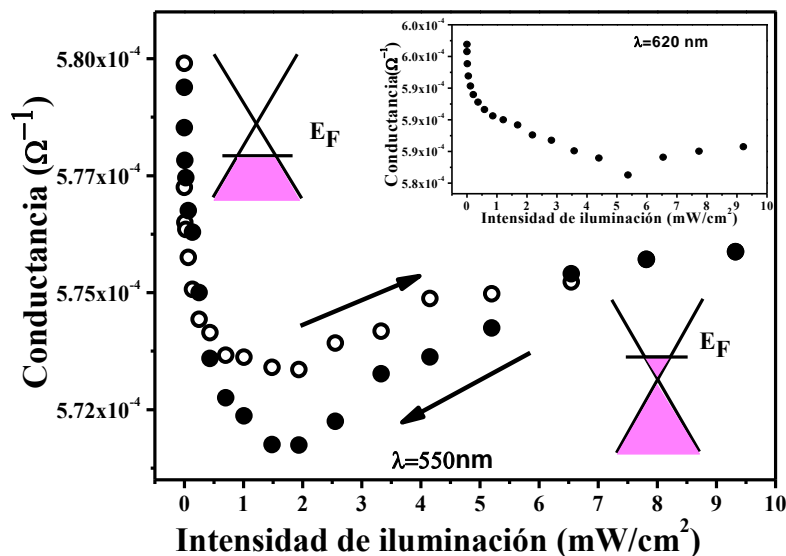


Figura 20: Conductancia del sistema C_{60}/MG como función de la intensidad de iluminación, el esquema del diagrama de bandas de energía muestra la posición del nivel de Fermi para bajas y altas intensidades de iluminación. En este caso se usaron filtros de 550 nm y 620 nm. Las flechas muestran la dirección en la cual se varía la intensidad de iluminación.

intensidad de la luz, el nivel de Fermi pasa a la banda de conducción; tal como se muestra en las figuras esquemáticas de la estructura de bandas del grafeno dentro de la **Figura 20**. Este fenómeno también se observó al usar una longitud de onda de 620 nm, como se muestra en la figura insertada.

En la **Figura 21** se presentan resultados Raman del sistema C_{60} /Grafeno. Para este estudio se usaron diferentes grosores de C_{60} , de 21, 66, 77 y 100 Å. La señal Raman del C_{60} es muy débil, pero es claramente intensificada cuando está sobre el grafeno, esto es probablemente debido al llamado “Graphene Enhanced Raman Scattering” (GERS) [86]. Uno de los dos modos Hg de alta energía del C_{60} , el modo Hg(7) alrededor de 1450 cm^{-1} es claramente intensificado sólo cuando el C_{60} está sobre grafeno.

La Pos(2D) de la mono y bicapa de grafeno en ambos casos se recorre a la derecha después de evaporar el C_{60} . El mayor corrimiento (20 cm^{-1}) de la Pos(2D) se observa para el caso del C_{60} más delgado. Se ha encontrado que el cociente de intensidades $I(2D)/I(G)$ de grafeno tipo n aumenta al depositarle C_{60} en su superficie, mientras que en el caso de grafeno dopado de tipo p sucede lo contrario [87]. En nuestro caso observamos un pequeño decremento en

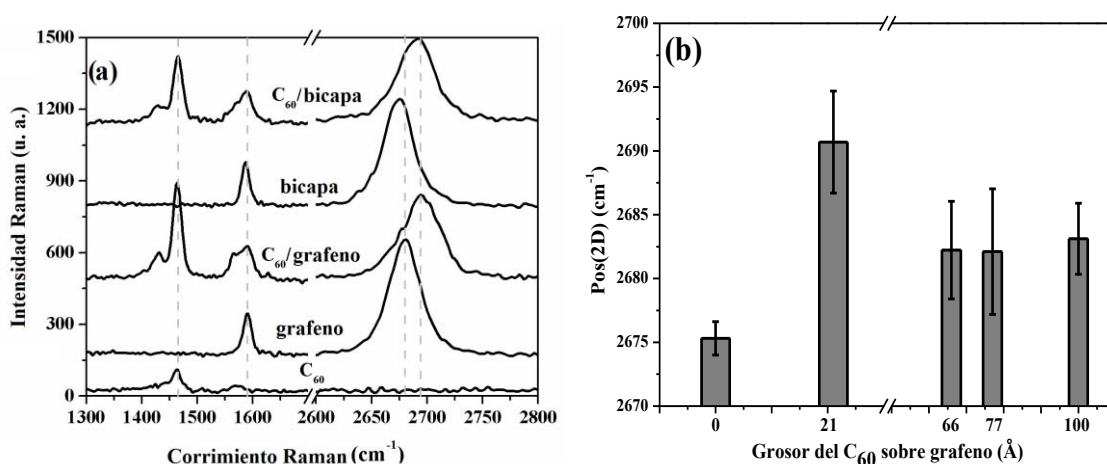


Figura 21: a) espectro Raman de Grafeno, bicapa de grafeno, C_{60} , C_{60} /grafeno, y C_{60} /bicapa. b) posición de la banda 2D para los distintos grosores del C_{60} .

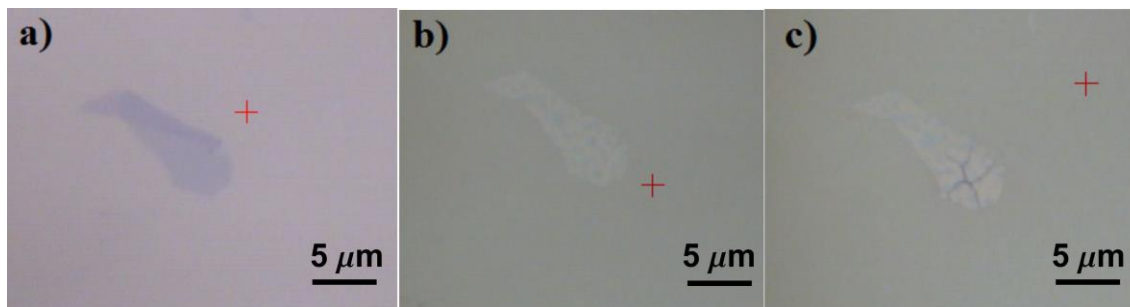


Figura 22: a) imagen óptica de grafeno obtenido por exfoliación depositada en sustrato de silicio; b) C_{60} depositado sobre el grafeno del inciso a); c) misma muestra en b) después de hacer incidir el láser de 532 nm y 16 mW.

esta relación, de 2.9 a 2.6. El corrimiento de Pos(2D) y el decremento de $I(2D)/I(G)$ nos sugiere que al estar en contacto grafeno con C_{60} se induce un dopaje de tipo p en el primero.

Algo interesante que observamos en este sistema (C_{60}/MG) es que sólo en el caso del grafeno exfoliado (**Figura 22 a**) al depositarle C_{60} (**Figura 22 b**) y hacer incidir el láser de 532 nm y 16 mW se producen grietas sobre el C_{60} (**Figura 22 c**). Posiblemente estas grietas se deban a efectos térmicos, como propagación de calor.

Finalmente visualicemos el presente problema en términos del nivel de Fermi. El nivel de Fermi del grafeno ideal está localizado en los puntos K, donde la banda de valencia y conducción se tocan, **Figura 23 a**). Por otra parte se sabe que el grafeno CVD se obtiene normalmente de tipo p, debido a contaminantes en el proceso de transferencia desde el cobre hasta el sustrato final [65]. Así que el nivel de Fermi estará por debajo del punto de Dirac, **Figura 23 b**). Cuando el C_{60} se pone en contacto con el grafeno la conductancia de este último aumenta, así que el nivel de Fermi se mueve por debajo del caso del grafeno CVD, pues a bajas energías la densidad de estados es mayor, **Figura 23 c**). Bajo iluminación, los electrones foto-generados en el C_{60} fluyen hacia el grafeno produciendo un corrimiento de nivel de Fermi a energías donde la densidad de estados decrece en la banda de valencia, **Figura 23 d**), lo que produce que la conductancia decrezca. Si la intensidad de iluminación es suficiente, la inyección de electrones al grafeno hace que el nivel de Fermi se mueva a la banda de conducción, **Figura 23 e**), y así la conductancia pasa por un mínimo y finalmente aumenta como en la **Figura 20**. Esto significa que bajo iluminación el grafeno pasa de tipo p para bajas intensidades de iluminación, a tipo n para intensidades mayores al estar en contacto con el C_{60} .

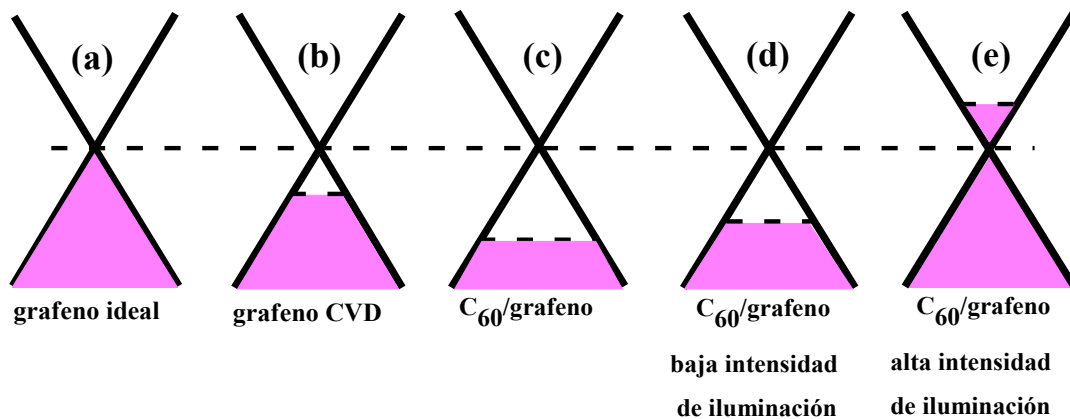


Figura 23: Bandas de energía y corrimientos del nivel de Fermi del grafeno al estar en contacto con el C_{60}

La descripción anterior es sólo un modelo para describir lo observado en las mediciones eléctricas, por el momento no tenemos evidencia del cambio de portadores, pero usando transistores de efecto de campo se podría confirmar este modelo.

7 Multigrafeno dopado con azufre: *sulfografeno*.

El dopaje de estructuras de carbono con azufre ha sido ampliamente investigado [88, 89, 90]. Se ha intentado incorporar azufre en los nanotubos para después retener con mayor facilidad nanopartículas de oro, con su potencial uso como inmovilizadores de moléculas biológicas en los nanotubos y después trasportarlas a zonas específicas de seres vivos [91]. Las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono se modifican al ser dopados con azufre, una importante consecuencia es que este nuevo material es altamente sensible a la humedad, por lo que podría ser usado como un sensor [92, 93]. En el caso del grafito, al incorporar azufre entre sus láminas, el nuevo sistema exhibe propiedades superconductoras por debajo de 35 K [94, 95]. Por otra parte se ha demostrado teórica y experimentalmente que el grafeno puede ser dopado con azufre [96]. Cálculos de DFT (density functional theory) muestran que la densidad de estados electrónicos (DOS) del grafeno dopado con azufre en el nivel de Fermi incrementa con la absorción de NO₂, esto demuestra que este nuevo material podría ser usado como sensor de gases tóxicos debido a su alta sensibilidad a estos materiales [97]. Usando cálculos de primeros principios, se encontró que se podrían inducir diferentes efectos de transporte electrónico dependiendo de la localización y concentración de los átomos; la capa de grafeno dopada podría tener una pequeña brecha prohibida semiconductor, o podría mostrar propiedades metálicas en comparación con el grafeno prístino [96]. Además, el azufre por sí solo puede mostrar comportamiento metálico a altas presiones [98], cuando en condiciones normales es un aislante. Por estas razones resulta interesante estudiar las propiedades opto-electrónicas del grafeno modificado por la incorporación del azufre. Como veremos más adelante, los espectros Raman del grafeno se ven notablemente modificados al interaccionar con el azufre, por lo que al nuevo sistema lo llamaremos “*sulfografeno*”. Y como se mostrará con espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayo-X el dopaje producido por la sulfurización es de tipo sustitucional. A diferencia de lo que se ha discutido en los apartados anteriores con los ácidos, bases y el fullereno C₆₀.

Usaremos muestras exfoliadas y películas de MG. Proponemos 2 métodos para dopar o sulfurizar: 1) mediante vapores de azufre y 2) usando películas de azufre.

7.1 Método 1: Vapores de azufre

El proceso que proponemos para dopar al grafeno con vapores de azufre consiste de lo siguiente: Una vez que se ha transferido el material de carbono en el sustrato adecuado, las muestras son colocadas en el horno, como se muestra en la **Figura 5** para calentarlas a 500 °C y puedan reaccionar con el azufre. El polvo de azufre (99.999%, J. T. Baker) es colocado en la posición del horno correspondiente a 200 °C para asegurar que éste se evapore [99]. Mantenemos el sistema a 500 °C durante 30 minutos con un flujo de Argón para arrastrar el vapor de azufre hasta el carbono, ver **Figura 24**. Los sitios vacantes en la estructura del grafeno son propicios para que átomos de azufre se enlacen allí sustitucionalmente [100]. En el

siguiente apartado veremos que efectivamente este proceso de sulfurización permite dopar al grafeno con azufre.

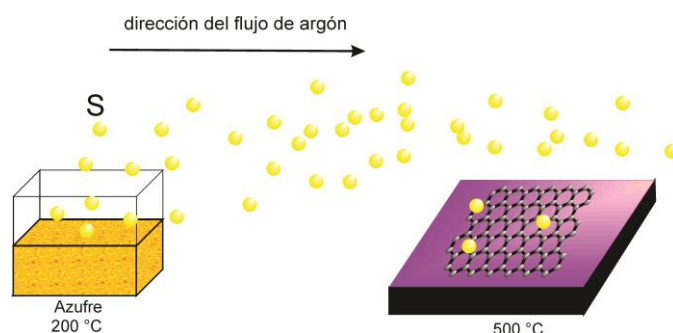


Figura 24: Proceso de sulfurización con vapores de azufre.

7.1.1 Composición elemental del *sulfografeno*, XPS

El objetivo de la sulfurización es incorporar azufre en el MG. En la **Figura 25 a)** podemos ver el espectro de XPS con la señal del azufre, carbono, oxígeno y silicio (los dos últimos son debidos al sustrato). Esto sugiere que el azufre fue incorporado exitosamente en el MG.

El pico alrededor de 284.3 eV de la **Figura 25 b)** corresponde al C1s. Éste puede descomponerse en 3 picos centrados en 284.3 eV (C=C) [101], 284.6 eV (C-C) [102] y 286.2 eV (C=OH). El pico más intenso correspondiente a enlaces C=C (hibridación sp^2) indica que

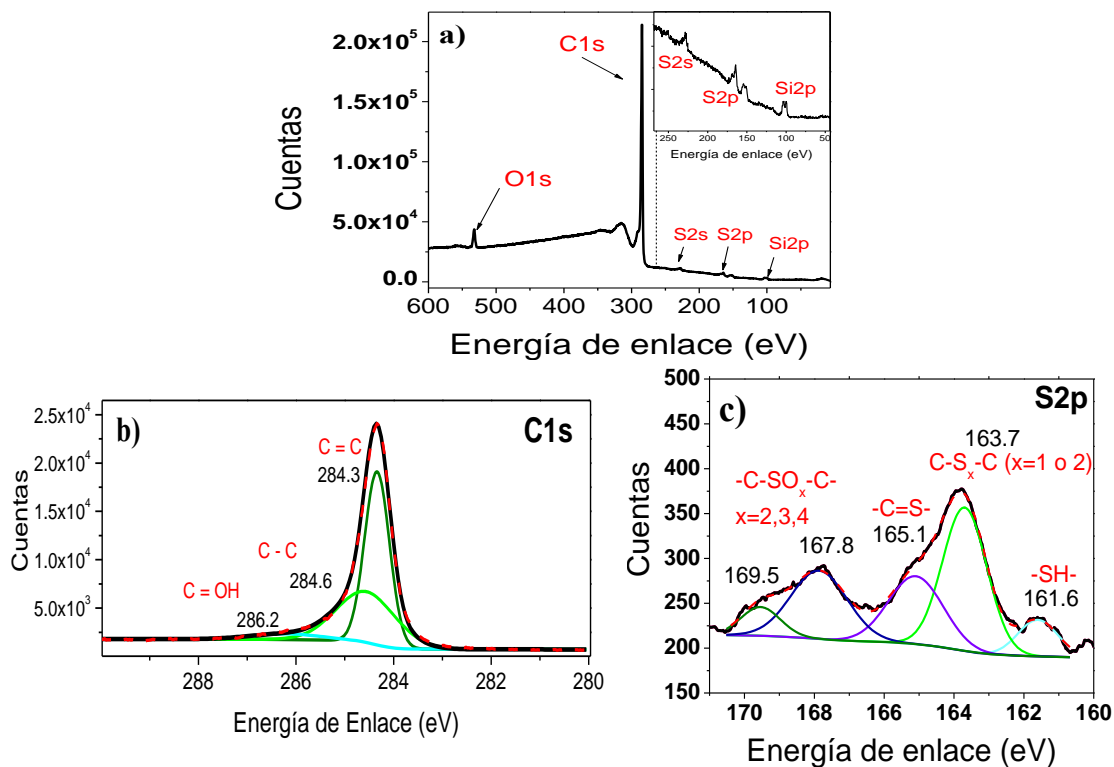


Figura 25: a) Espectro XPS de la región correspondiente a O, C y S; b) Espectro XPS del orbital 1s del carbono; c) espectro XPS del orbital 2p del azufre. Para estas mediciones se usaron muestras obtenidas por CVD y un equipo de XPS k-Alpha Thermo Fisher Scientific.

ésta es la principal configuración, la cual construye la matriz de grafito [101, 102]. La señal del azufre la podemos ver en S2s alrededor de 227 eV (acercamiento de la **Figura 25 a**) y S2p, **Figura 25 c**). Los enlaces químicos carbono-azufre son revelados en C1s y S2p. El espectro XPS S2p se puede descomponer en 5 picos: i) en 161.6 eV para enlaces tipo –SH, los cuales ocurren en las orillas del grafeno [103]; ii) 163.7 eV para enlaces C-S_x-C (x=1 ó 2); 165.1 eV para enlaces C=S que indican que el azufre está ocupando lugares vacantes en la estructura de carbono (está sustituyendo a átomos de carbono) [103, 104]; iii) 167.8 eV y iv) 169.5 eV para enlaces tipo C-SO_x-C (con x=2,3 ó 4) [104]. Los radicales H⁺ y OH⁻ provienen del proceso de transferencia del MG. Recordemos que usamos una solución de nitrato férrico para disolver al cobre y agua des-ionizada para enjuagar las muestras, es en este proceso donde el MG absorbe moléculas y después del proceso de sulfurización se forman los enlaces C=OH, SO_x y SH que son detectados con XPS.

Una vez demostrado que la sulfurización propuesta permite la incorporación de azufre en el MG es importante analizar lo que esta sulfurización le produce particularmente al grafeno, pues como ya se mencionó anteriormente, las películas de MG están formadas de zonas con diferente número de capas.

7.1.2 Espectroscopía Raman del sulfografeno

Con espectroscopia Raman podemos hacer una análisis “puntual” (de un par de micras de diámetro) de las películas de MG sulfurizadas. Además en este análisis podemos usar grafeno obtenido por exfoliación mecánica de grafito para así comparar un material de mucha mejor calidad estructural (grafeno exfoliado) con el grafeno obtenido por CVD.

Para este análisis, antes de sulfurizar identificamos el grafeno en las películas de MG y el obtenido por exfoliación y adquirimos su espectro Raman. En seguida sulfurizamos las muestras como se indica en el apartado 7.1 y finalmente volvemos a adquirir espectros Raman de las zonas previamente identificadas para comparar.

El espectro Raman después de la sulfurización, espectros en rojo de la **Figura 26 a) y b)**, es notablemente diferente al del grafeno prístino (espectros en negro) en ambos tipos de muestras. El mayor cambio se encuentra en la región entre la banda D y G, esto podría corresponder a desorden estructural en el grafeno ya sea porque la estructura tipo panel de abeja se está rompiendo por el calentamiento [105] y/o por enlaces C-S que desde luego cambiarán los parámetros de red haciendo que la banda D crezca y las bandas G y 2D se recorran. El aumento en la banda D con respecto a la banda G indica que la estructura tipo panel de abeja se está desordenando [106]. Los enlaces covalentes carbono-azufre no están en el plano del grafeno [100, 107], se pierde la bidimensionalidad, esto justifica que la banda D aumente.

Para corroborar que estos enlaces no son meras adsorciones físicas sino enlaces covalentes, se calentaron las muestras a 500 °C durante 30 minutos en vacío (se usó una bomba mecánica

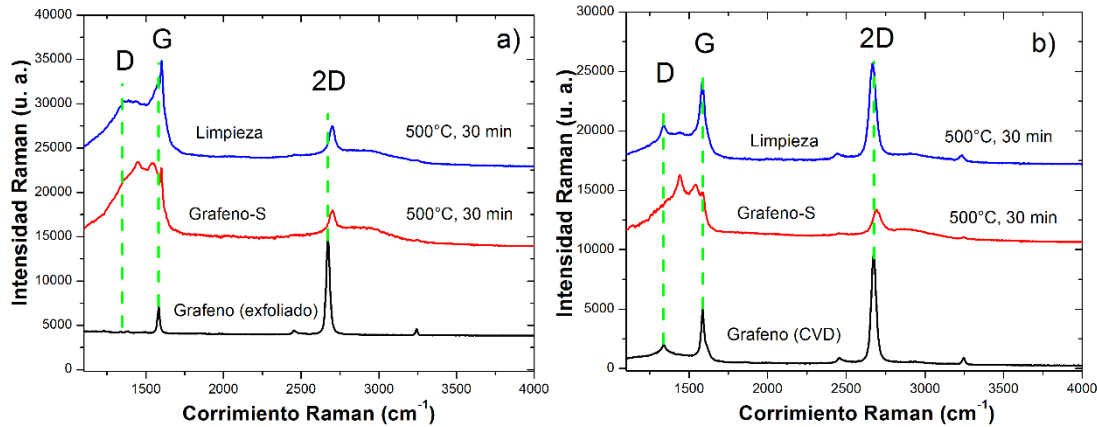


Figura 26: Grafeno atacado con vapores de azufre. a) grafeno obtenido por exfoliación mecánica de grafito. b) grafeno obtenido por CVD.

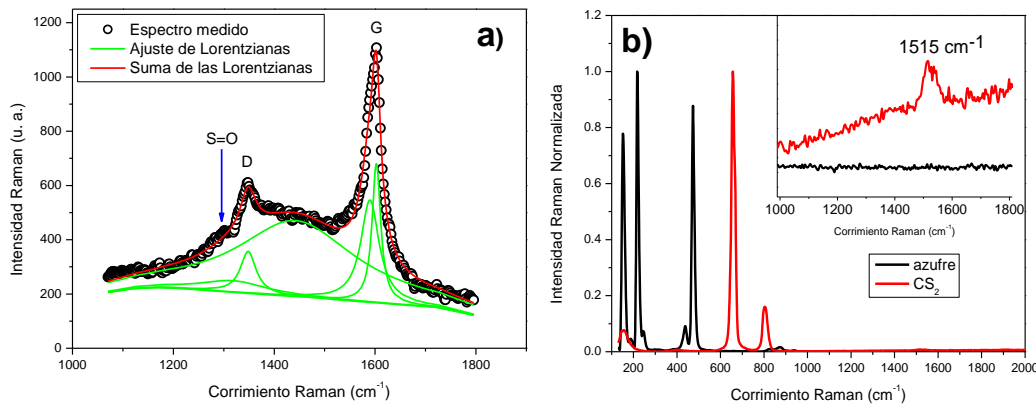


Figura 27: a) ajuste de Lorentzianas para la zona de las bandas Raman D y G; b) Espectro Raman de azufre y CS_2 .

y se alcanzaron presiones de 0.1 Torr). Aquellas adsorciones físicas de azufre deberían desaparecer y el espectro Raman volver a ser el negro de la **Figura 26**.

Encontramos que la limpieza en vacío, espectros en azul, no borra las bandas entre D y G, aunque disminuye un poco la intensidad de esta zona; podemos concluir entonces que mayoritariamente se produjeron enlaces covalentes por la sulfurización.

La región en el espectro Raman de grafeno CVD afectada por el dopaje con azufre, **Figura 27 a)**, puede ser la suma de varias bandas. Un ajuste de lorentzianas de esta región sugiere que hay 5 bandas. Podemos justificar el origen de 3 de éstas, la ubicada en 1602 cm^{-1} corresponde a la banda G del grafeno. La banda en 1347 cm^{-1} es la banda D, y la de 1300 cm^{-1} posiblemente corresponde a enlaces S=O [108]. La lorentziana más ancha entre la banda D y G puede corresponder a enlaces C-S pues como se ve en la **Figura 27 b)** existe una banda en 1515 cm^{-1} en el CS_2 que no existe en el S. Por el momento no sabemos a qué se debe la banda restante.

Una vez más analizamos las posiciones de las bandas D, G y 2D del grafeno para determinar si existe dopaje o sólo es desorden lo producido por la sulfurización. En la **Figura 28** la posición de las 3 bandas importantes del grafeno y la bicapa de grafeno se recorren con respecto a su posición prístina. En el caso del grafeno la banda G se recorre hacia la derecha 25 cm^{-1} y la banda 2D 20 cm^{-1} . Para la bicapa de grafeno ambas bandas se recorren aproximadamente 15 cm^{-1} . El que las Pos(G) y Pos(2D) se recorran a mayores frecuencias indica dopaje de tipo p, así que se están transfiriendo electrones desde el grafeno hacia el azufre. Como el cociente de intensidades de estas bandas también decrece, se confirma que el azufre está produciendo dopaje y no sólo desorden estructural. Pues la posición de la banda D (Pos(D)) también se recorre aproximadamente 15 cm^{-1} en ambos casos, y se intensifica con respecto a la banda G. Usando las ecuaciones (20) y (21), encontramos que el nivel de Fermi se recorre de 0.119 eV a 0.666 eV por debajo de los puntos de Dirac debido al dopaje producido por el azufre. Lo cual corresponde a una variación en la concentración de carga de $8.59 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ hasta $2.69 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Debido a la forma de la estructura de bandas del grafeno, al recorrer el nivel de Fermi más abajo de los puntos de Dirac la concentración de huecos aumenta.

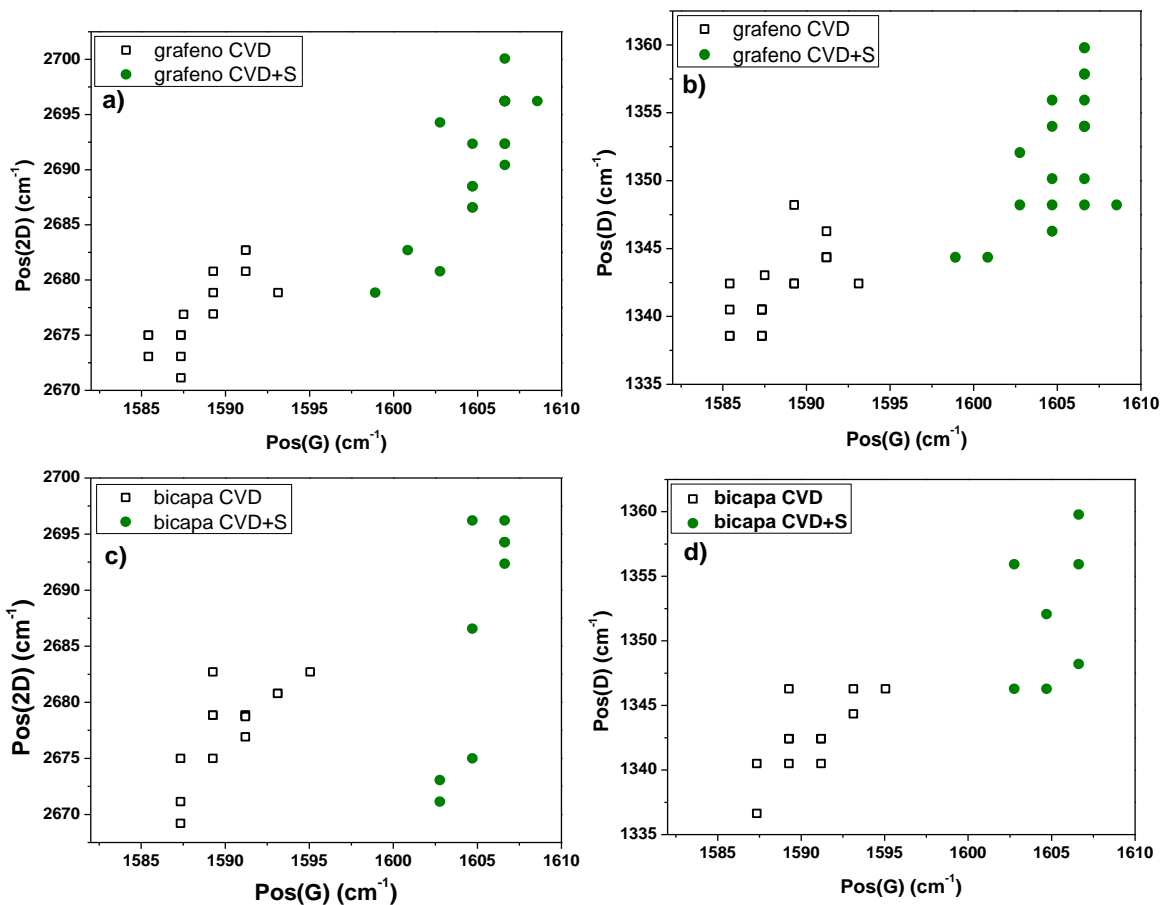


Figura 28: Grafeno CVD: a) Pos(2D) contra Pos(G) con y sin azufre; b) Pos(D) contra Pos(G); Bicapa de grafeno CVD: c) Pos(2D) contra Pos(G) y d) Pos(D) contra Pos(G). Cada punto corresponde a una zona diferente de grafeno.

7.1.3 Transmitancia óptica del *sulfografeno*

En la **Figura 29** se muestra el espectro UV-Vis de una película de MG antes y después de ser sulfurizada. El espectro UV-Vis del MG CVD se caracteriza por un pico de absorción en 266 nm aproximadamente. Teóricamente el grafeno absorbe el 2.3 % de la luz incidente mientras que transmite el 97.7 %, en el intervalo del visible al infrarrojo, es decir en esta región el espectro es casi plano. Debido a contaminación en el proceso de transferencia esta región puede no ser plana. Se ha encontrado experimentalmente que conforme se aumenta el número de capas la absorción aumenta en 2.3% por cada capa, hasta un máximo de 5 capas. Usando una generalización de esta regla para calcular el número de capas de nuestras muestras obtenemos de 8 a 9 capas de grafeno antes de sulfurizar. La medición de UV-Vis nos da una medida promedio de la muestra, pero no olvidemos que ésta es una mezcla de zonas de monocapas y multicapas de grafeno, es precisamente la generalización de que cada capa absorbe 2.3% lo que nos da el valor de 8 a 9 capas. La diferencia en la transmitancia entre estas dos situaciones nos indica que el azufre está cambiando las propiedades ópticas de las MG. En este caso el *sulfografeno* absorbe más que el MG sin sulfurizar.

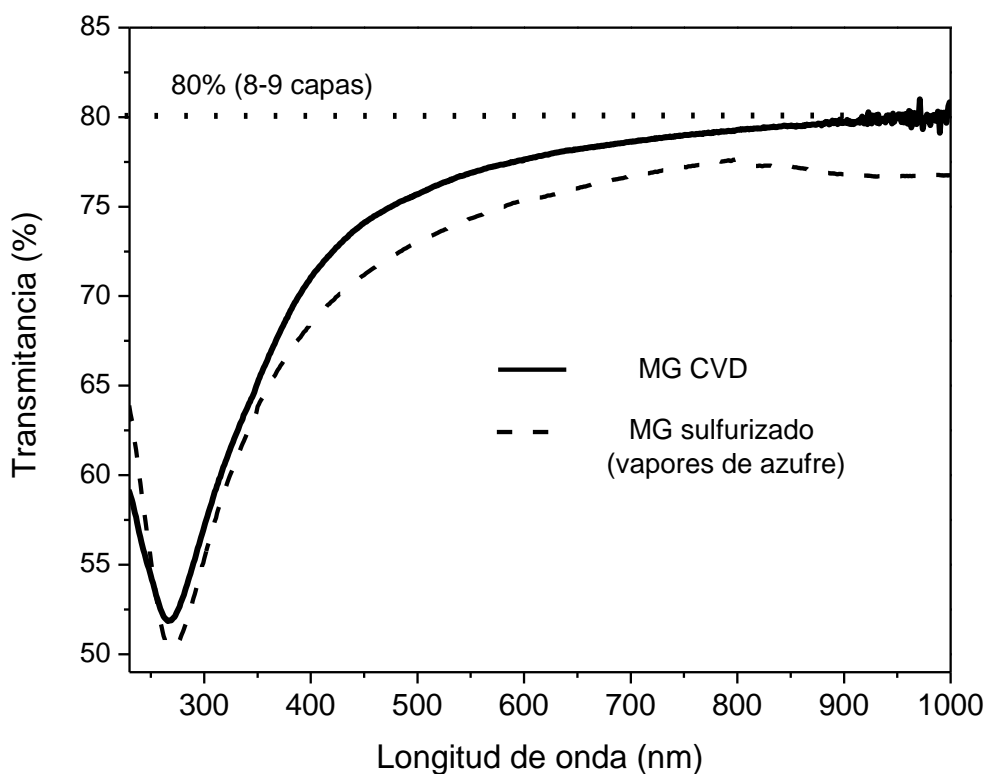


Figura 29: UV-Vis de MG antes y después del proceso de sulfurización.

7.1.4 Transporte eléctrico en el *sulfografeno*

Las propiedades superconductoras que muestra el grafito dopado con azufre se pueden perder en la monocapa sulfurizada, ya que los estados o interacciones entre las capas de grafito juegan un papel importante [94, 97]. Es por esta razón que nos interesó estudiar el transporte electrónico de MG intercalado con azufre. Para ello realizamos mediciones de la resistencia como función de la temperatura de una bicapa de MG sulfurizada, la cual se prepara de la siguiente manera: después de sulfurizar la primera película de MG depositada sobre sustratos de vidrio, se transfirió otra película de MG y se vuelve a sulfurizar. Se depositaron electrodos de oro sobre las muestras en la configuración mostrada en la **Figura 30 a)**. La muestra se enfrió con helio líquido desde temperatura ambiente hasta 3K **Figura 30 b)**.

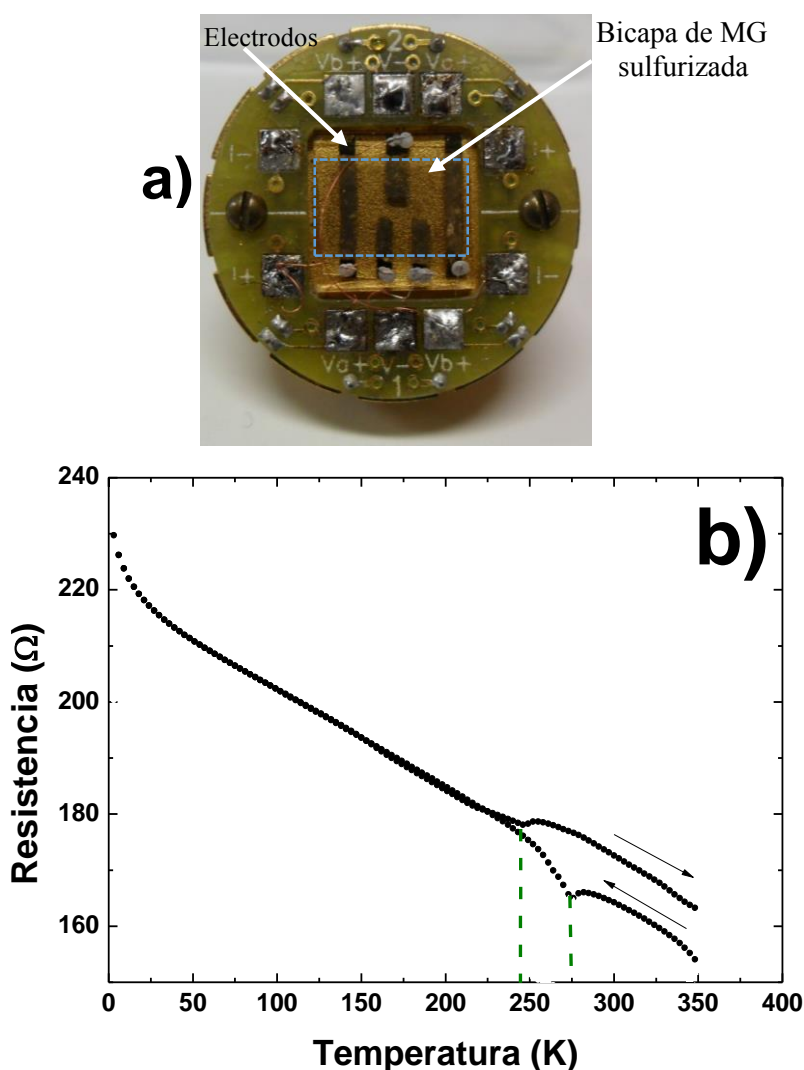


Figura 30: a) Portamuestras y b) configuración con cuatro terminales para medir la resistencia como función de la temperatura de la bicapa de MG sulfurizada. Las flechas indican el sentido de variación de la temperatura.

Como se ve en la **Figura 30 b)** el comportamiento de la bicapa de MG sulfurizada es de tipo semiconductor, pero lo interesante es que durante el enfriamiento aparece un punto de inflexión en 276 K que durante el calentamiento ya no se observa sino en 246 K. Este comportamiento es similar al de la monocapa de MG sulfurizada de la **Figura 31 a)**. En el caso de la monocapa de MG sulfurizada el pico anómalo se encuentra en 239 K. Estos picos tanto en la bicapa de sulfografeno como en la monocapa de sulfografeno deben estar relacionados con la presencia de azufre, pues en la monocapa de MG sin sulfurizar no se presenta esta anomalía, ver **Figura 31 b)**. Entonces el MG se volvió más sensible (cambios en su comportamiento eléctrico) al doparse con azufre, similar a los nanotubos de carbono dopados con azufre que son sumamente sensibles a vapores de agua [92, 93, 109].

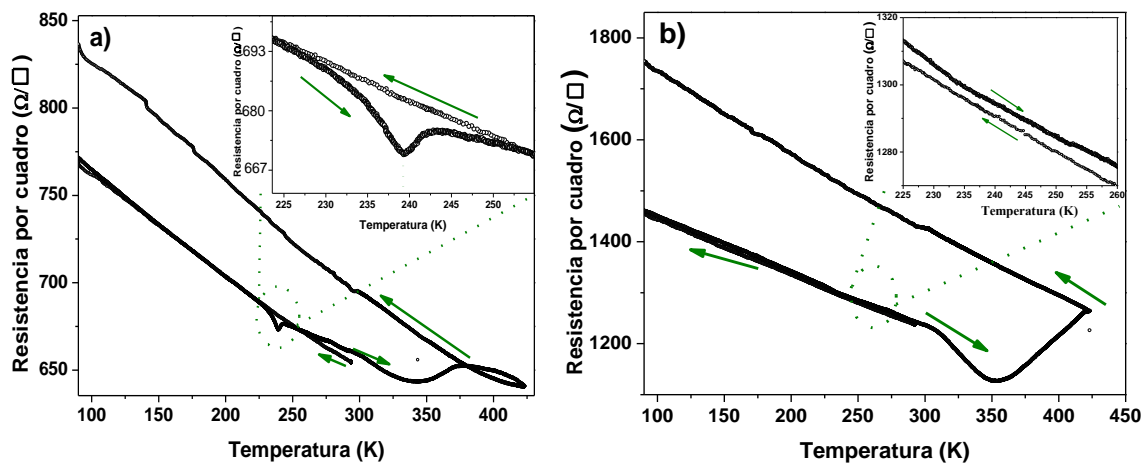


Figura 31: Comportamiento eléctrico de a) monocapa de MG sulfurizada y b) monocapa de MG sin sulfurizar. Estas mediciones se realizaron en una cámara de vacío a 5×10^{-4} Torr. Las muestras se enfriaron con nitrógeno líquido.

7.1.5 Espectro Raman del sulfografeno a bajas temperaturas

Debido a la presencia de este pico anómalo a 239 K en la resistencia de la película de sulfografeno, **Figura 31**, es necesario investigar con espectroscopía Raman si a bajas temperaturas se modifica la región de las bandas D y G. Para ello se utilizó una cámara especial para enfriar a la muestra con nitrógeno líquido y al mismo tiempo monitorear el espectro Raman.

En efecto, al enfriar la muestra el pico en 1453 se intensifica a partir de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, **Figura 32**, temperatura que corresponde al pico de resistencia de la **Figura 31**. A bajas temperaturas los modos activos Raman sufren menos dispersiones y por ello es normal observar las bandas más intensas. En estudios controlados de transporte eléctrico de nanotubos de carbono dopados con azufre se ha observado un aumento significativo de la resistencia eléctrica en presencia de agua [109] para temperaturas similares. Proponemos que el efecto observado en nuestro caso, tanto en Raman como en el transporte eléctrico, podría estar relacionado con interacciones entre el azufre y moléculas de agua ambientales.

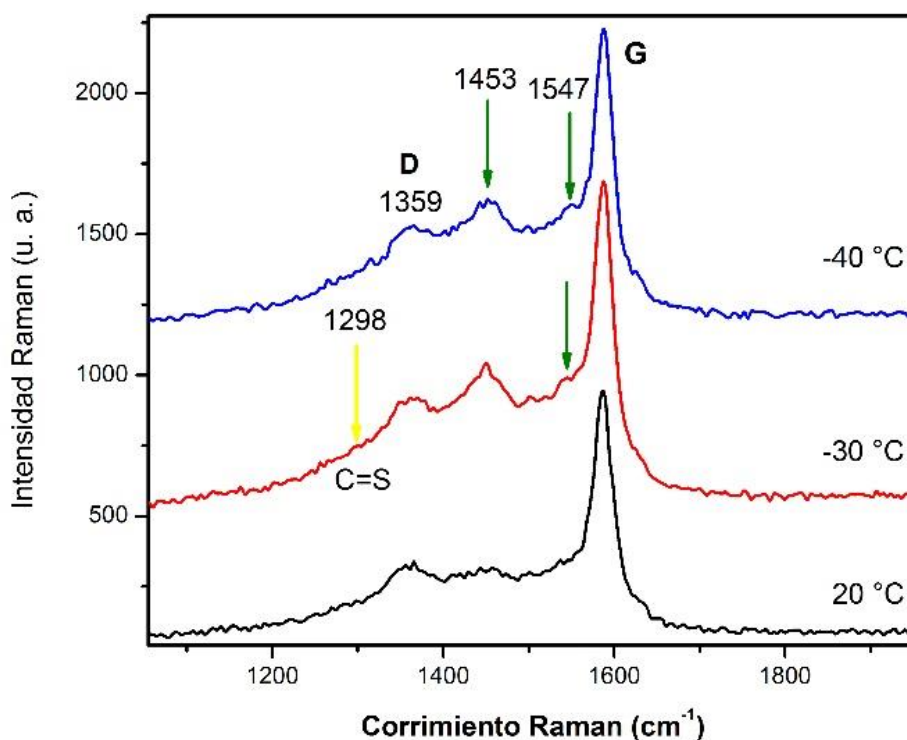


Figura 32: Espectro Raman de sulfografeno a distintas temperaturas.

7.2 Método 2: películas de azufre

Con el método de sulfurización anterior no es posible caracterizar eléctricamente a la bicapa de MG durante la interacción con el azufre en sus distintas temperaturas de transición de éste último. Es por ello que proponemos el siguiente método para intercalar azufre en MG e in situ monitorear la resistencia eléctrica del sistema. i) Cortamos tiras 2mmx10mm de MG que aún están sobre cobre, tal y como se obtienen del proceso de síntesis de CVD; ii) se disuelve el cobre de las tiras y una de ellas se transfiere a un sustrato de vidrio portaobjetos; iii) en una área de 2mmx2mm en el medio de la tira se deposita una película de azufre por el método de depósito por giro del sustrato, para ello usamos una solución de CS₂ con polvo de azufre (5ml/1mg) y una mascarilla de papel para delimitar el área; iv) sobre estas dos películas anteriores se deposita otra película de MG formando una cruz y se deja secar al ambiente.

7.2.1 Observación in situ de la interacción del azufre y MG durante la sulfurización

La configuración de la muestra para estas mediciones es la mostrada en la imagen insertada en la **Figura 33 a)**. Los tratamientos térmicos se realizaron desde temperatura ambiente hasta 200 °C, una vez que el sistema alcanza esta temperatura se enfría inmediatamente. Esta configuración es muy sensible a los cambios en las propiedades electrónicas del sistema, pues estamos midiendo lo que sucede justamente en la intersección de las MG. En la gráfica de resistencia contra temperatura comparamos los casos con y sin azufre entre las juntas de MG. Durante el calentamiento y en ausencia de azufre, no existen cambios en la resistencia del sistema como aquellos tan marcados en el caso con azufre. En el enfriamiento, de 200 °C a temperatura ambiente, ambos casos MG/S/MG y MG/MG son muy parecidos, pues casi todo el azufre ya reaccionó con el carbono o se evaporó, así que ya no se observan los mismos cambios que en el calentamiento de MG/S/MG. En estas mediciones también se realizó otro ciclo de calentamiento-enfriamiento y el comportamiento es el mismo que el observado durante el enfriamiento, de tipo semiconductor. En la **Figura 33 b)** se presentan dos curvas de calorimetría diferencial de barrido adaptadas de la referencia [110], esta información la usamos para comparar las temperaturas de transición de fase del azufre en bulto (S), azufre embebido en alúmina anódica nanoporosa (AAN+S) con la resistencia como función de la temperatura de nuestro sistema (MG/S/MG). En condiciones normales la molécula más estable del azufre es la de anillos de 8 átomos S₈. A 95 °C (T_{α-β}) inicia un cambio de fase ortorrómbica α a fase monoclinica β y corresponde al máximo en resistencia del sistema MG/S/MG. La fase β es estable desde 95 °C hasta 119 °C, el punto de fusión del azufre (T_m). Después de estas temperaturas la resistencia del sistema MG/S/MG disminuye. En los mínimos de resistencia del sistema suceden 2 transiciones importantes del azufre: i) en el punto lambda a 159 °C (T_λ) la viscosidad del azufre aumenta bruscamente porque se rompen los anillos y ii) finalmente a 170 °C el azufre se polimeriza [99]. Estas temperaturas son reportadas para el azufre en condiciones normales, pero se ha encontrado que en situación de confinamiento (AAN+S) el azufre puede cambiar drásticamente sus propiedades [110], como se aprecia en las calorimetrías diferenciales de barrido. En nuestro caso (MG/S/MG) el azufre

también se encuentra confinado entre las MG, y se observan picos de resistencia en las mismas temperaturas que el caso de la muestra de azufre confinada en AAN. Así que este sistema de juntas en cruz con azufre permite monitorear transiciones de fase del azufre y temperaturas características de interacciones MG-azufre bajo condiciones de confinamiento.

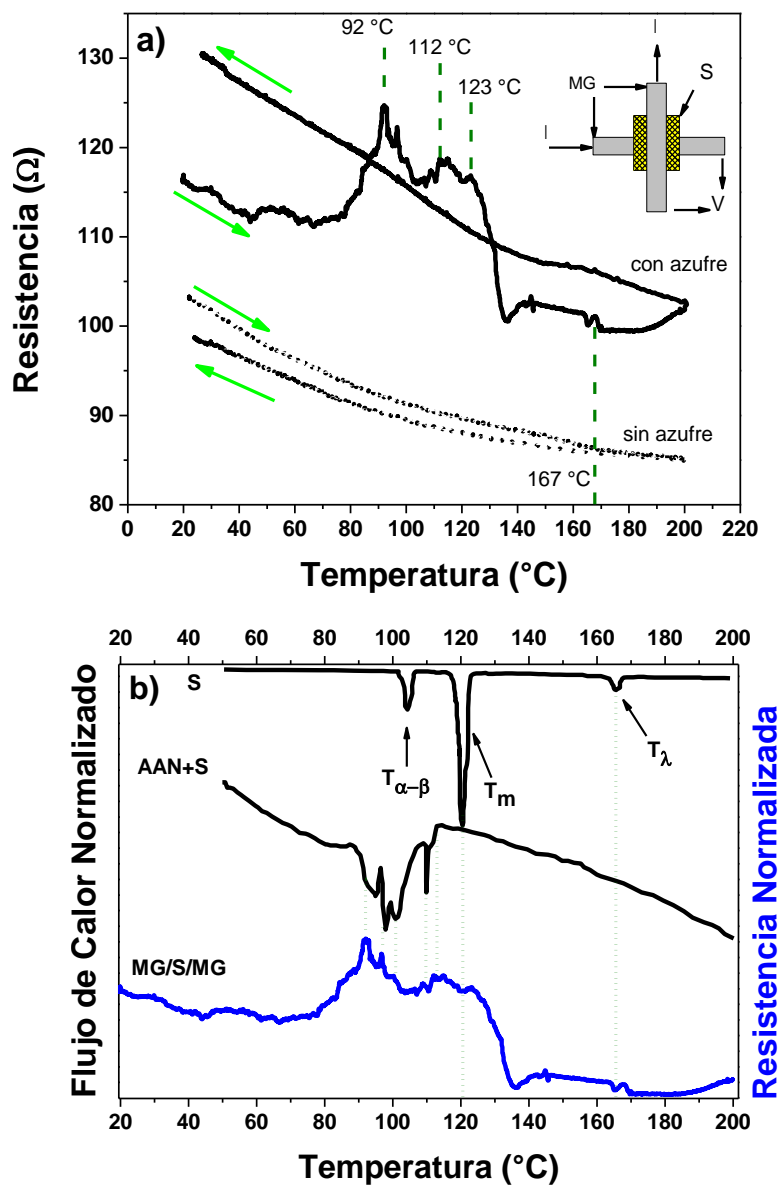


Figura 33: a) Resistencia como función de la temperatura de una junta en configuración de cruz con y sin azufre; b) Calorimetría diferencial de barrido de azufre en bulto (S), azufre embebido en alúmina anódica nanoporosa (AAN) y resistencia de MG/S/MG como función de la temperatura. Las curvas de calorimetría diferencial de barrido fueron tomadas de la referencia [110].

7.2.2 Análisis del sistema MG/S/MG con espectroscopia Raman

Para analizar al sistema MG/S/MG con espectroscopia Raman usamos sustratos de silicio con óxido de silicio. En la **Figura 34 a)** se presenta un espectro Raman del sistema en donde podemos ver la presencia de azufre y grafeno. Sólo el calentar a la muestra en atmósfera de N_2 no produce cambios en el espectro Raman de la bicapa de MG sin azufre, esto es comparando los espectros MG/MG con y sin tratamiento térmico (TT) de la **Figura 34 b)**. Pero al intercalar azufre entre las MG hay un cambio notable en el espectro del sistema y es más notorio para un tratamiento térmico de 5 minutos y $400\text{ }^\circ\text{C}$, llamado MG/S/MG 5 min en TT de la **Figura 34 b)**, que para 20 minutos de tratamiento térmico (MG/S/MG 20 min). Esto sugiere que en unos cuantos minutos de TT (5 min.) habrá más azufre que interaccione con el MG, si el TT dura más tiempo estaremos perdiendo azufre de la estructura del MG. Pero lo importante es que el espectro Raman del grafeno se distorsiona por la interacción con el azufre.

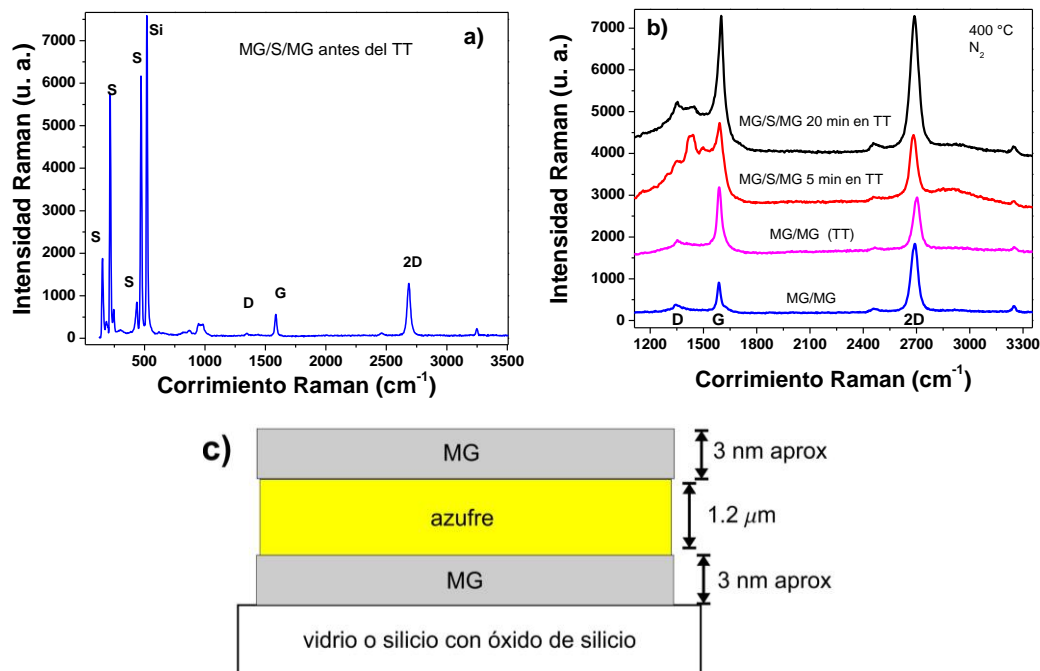


Figura 34: a) Espectro Raman de la muestra MG/S/MG antes del tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno; b) espectros Raman de muestras de MG con y sin azufre, antes y después del tratamiento térmico. c) esquema del sistema.

Se analizaron varias zonas de grafeno de la bicapa de MG con y sin azufre, los principales resultados de corrimientos y cocientes de intensidades se resumen en la **Tabla 1**. En general en los 2 tiempos usados en el tratamiento térmico ambas bandas G y 2D se recorren hacia la derecha, esto indica otra vez que se está induciendo dopaje de tipo p. El cociente de intensidades $I(2D)/I(G)$ disminuye lo que indica que el proceso de sulfurización efectivamente produce dopaje.

<u>400 °C y atmósfera de Nitrógeno</u>	MG/S/MG 5 min	MG/S/MG 20 min
$\Delta\omega(D)$ (cm^{-1})	18	~5
$\Delta\omega(G)$ (cm^{-1})	~10	~10-15
$\Delta\omega(2D)$ (cm^{-1})	~3	~5
I2D/IG	0.5	1
IG/ID	~1.8	~2.6

Tabla 1: Corrimientos de las bandas D, G y 2D; y cociente de intensidades I(2D)/I(G) y I(G)/I(D) para la bicapa de CVD con azufre en el medio.

7.2.3 Adherencia del azufre en el carbono y absorbancia del sistema MG/S/MG

En la **Figura 35 a)** se observa una película de MG sobre cuarzo. Al depositar la película de azufre, sobre una película de MG, sí se formaba una película uniforme que cubre sólo las zonas de MG, **Figura 35 b)**. Cuando se trató de depositar azufre por giro de sustrato sobre vidrio portaobjetos, silicio cristalino o cuarzo, no se lograron obtener películas continuas, la única forma de depositar azufre sobre estos sustratos a partir de la solución de CS_2+S es colocar gotas sobre el sustrato y esperar a que el CS_2 se evapore, muestra de la **Figura 35 c)**. Una manera de visualizar que el azufre se dispersa uniforme y preferencialmente sobre el carbono es la siguiente: sobre un sustrato de vidrio se deposita una película de MG, encima de ésta se coloca polvo de azufre y también sobre una zona libre de carbono **Figura 35 d)**, a continuación se calienta la muestra hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$ para que el azufre se vuelva líquido **Figura 35 e)**, claramente observamos que el azufre líquido se dispersa preferencialmente sobre la zona del carbono y no sobre el vidrio. Entonces las MG pueden funcionar como un soporte para depositar películas continuas de azufre y poder analizarlas posteriormente, por ejemplo

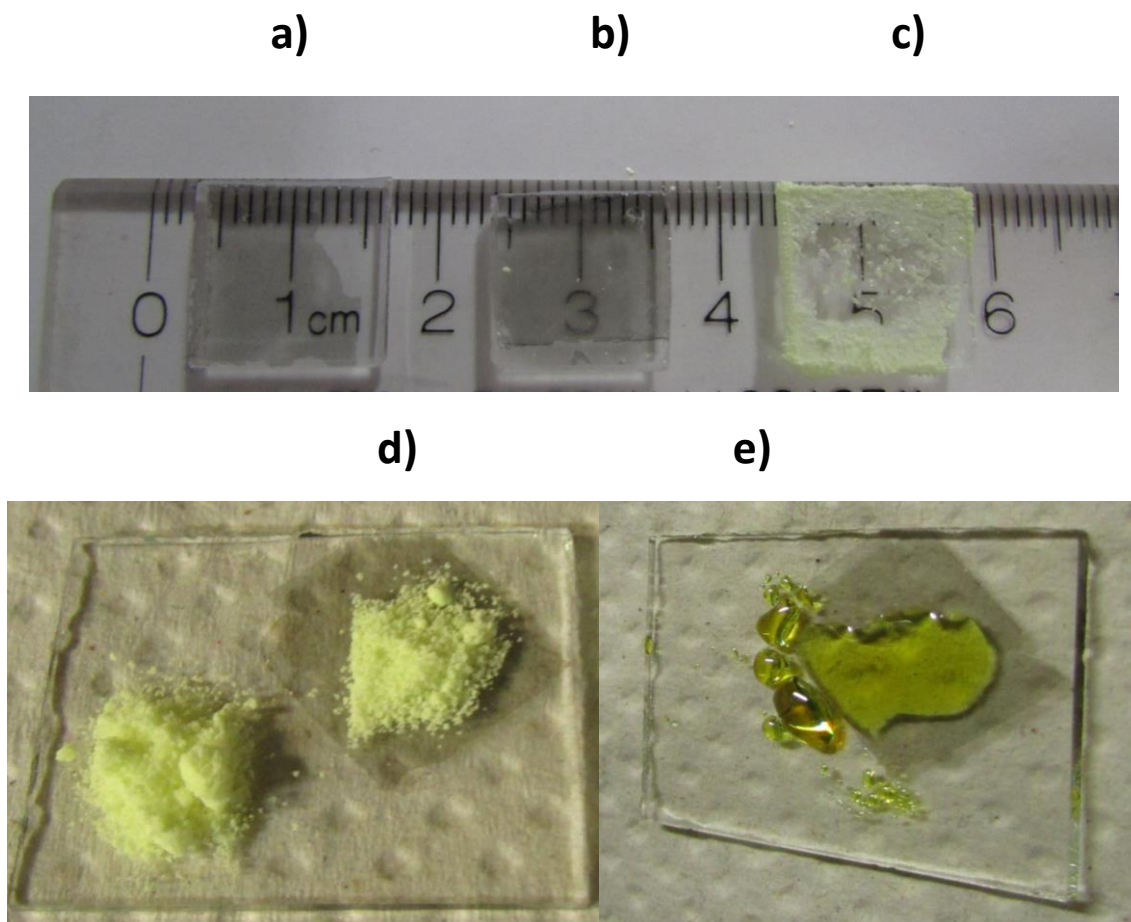


Figura 35: a) MG sobre cuarzo; b) se depositó una película de azufre por giro de sustrato sobre MG; c) sólo se depositaron gotas de la solución $\text{CS}_2\text{-S}$ sobre cuarzo; d) polvo de azufre sobre vidrio y sobre MG; e) azufre calentado a 200°C , el azufre se adhiere preferencialmente sobre el carbono.

para adquirir su espectro UV-Vis **Figura 36 a)**. El espectro en rojo corresponde a una película de MG, el espectro en negro (S/MG) corresponde a una película de azufre depositada por giro del sustrato sobre MG, el espectro en rosa proviene de cristales de azufre obtenidos al depositar gotas de la solución de CS_2+S . El espectro en azul se obtuvo después de restar la absorbancia de las MG de la muestra S/MG, este espectro (S/MG-MG) que en esencia es sólo del azufre está mejor definido que el espectro de los cristales de azufre. Además el espectro UV-Vis de S/MG sugiere que este sistema puede servir como un filtro de la zona del UV. Usando $(\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g$, donde $h\nu$ es la energía del fotón y α es la absorbancia [111] encontramos que la brecha óptica para el azufre (S/MG-MG) es de 3.09 eV. Este valor es mayor al observado en el polvo de cristales de azufre que es de 2.79 eV [112].

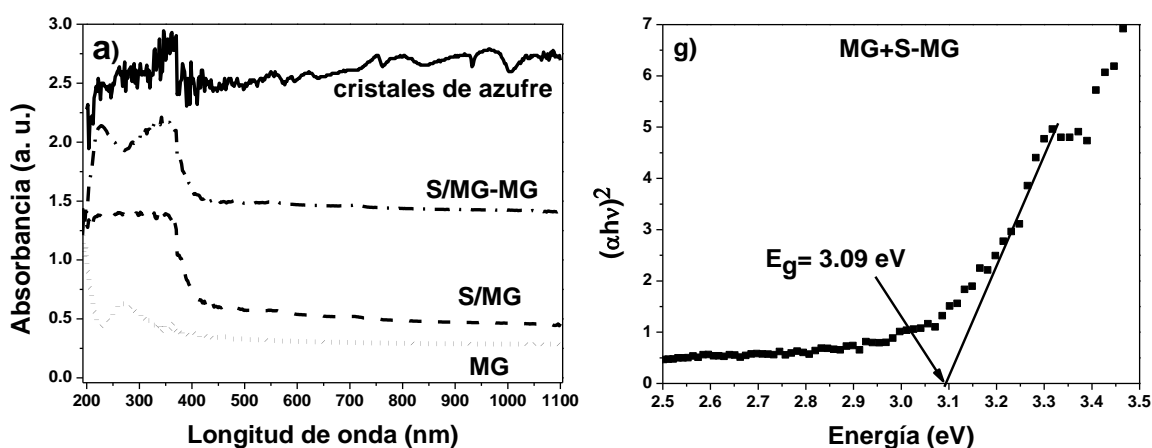


Figura 36: a) espectros UV-Vis de MG, S/MG, la resta en absorbancia de los 2 anteriores, cristales de S que se obtuvieron dejando secar la solución de CS_2 y azufre sobre el sustrato; b) brecha óptica de la película de azufre

8 Sumario de resultados concernientes a la transferencia de carga en el multigrafeno

Este trabajo de investigación se centra en modificar las propiedades ópticas y electrónicas del grafeno y multicapas de grafeno (MG). El grafeno puede doparse principalmente por 3 vías: 1) al adsorber en su superficie moléculas donadoras o receptoras de electrones, 2) al estar en contacto con un material que también pueda donar o recibir electrones del grafeno o 3) sustituyendo átomos de carbono por diferentes átomos. Lo interesante es proponer nuevos materiales o nuevas maneras de inducir el cambio en las propiedades del grafeno. De esta manera el presente trabajo se organizó en los siguientes apartados: i) dopaje con ácidos y bases, ii) Transferencia de carga entre el grafeno y fullereno C_{60} y iii) dopaje de grafeno con azufre. A continuación discutiremos brevemente cada una de estas secciones.

- i) La finalidad de dopar al grafeno y a las MG fue obtener materiales de tipo n y p. Encontramos que los ácidos usados sólo producen grafeno de tipo p mientras que ninguna de las otras sustancias usadas produjeron grafeno de tipo n. Éste tipo de material en general es más difícil de obtener y los métodos reportados con los que se ha obtenido son mucho más sofisticados que el usado para obtener grafeno de tipo p. La importancia de esta parte del trabajo es que encontramos que el ácido sulfúrico produce un dopaje parecido al reportado para el ácido nítrico, que es el más usado en la literatura.
- ii) La unión de MG con fullereno C_{60} resultó sumamente interesante pues al depositar C_{60} sobre MG se induce un flujo de electrones desde el grafeno. Cuando el nuevo sistema (C_{60}/MG) se ilumina muestra fotoconductividad negativa, esto es que la conductividad disminuye al ser iluminado. Más aún, la conductividad sigue disminuyendo al aumentar la intensidad de iluminación pero después de aproximadamente $1mW/cm^2$ la conductividad empieza a aumentar. Proponemos un modelo para describir esta observación experimental, que simplemente consiste en que al generarse pares electrón hueco en el C_{60} , ahora los electrones fluyen hacia el grafeno recorriendo el nivel de Fermi hacia el punto de Dirac, hasta que éste pasa de la banda de valencia a la banda de conducción. Desde luego se requieren más experimentos para demostrar nuestro modelo, proponemos entonces estudiar este sistema con transistores de efecto de campo para demostrarlo.
- iii) Los métodos propuestos en este trabajo para dopar al grafeno con azufre inducen mayores cambios en el espectro Raman que los que se han reportado en la literatura, además de que el nuevo material es más absorbente en el visible que el MG, se están formando enlaces covalentes carbono-azufre, esto indica que estamos obteniendo un nuevo material, al cual hemos llamado “*sulfografeno*”. Además la unión tipo cruz de MG con azufre permite observar las transiciones de fase del azufre y a corroborar que bajo confinamiento éstas se modifican respecto del azufre libre y en bulto.

9 Experimentos adicionales

9.1 Disminución de la intensidad de la Fluorescencia

Se ha mencionado en la literatura [113, 114] que el grafeno puede aumentar la intensidad de la señal Raman de algunos materiales como el C_{60} [82], efecto conocido como GERS. En algunos casos la señal Raman puede ser pequeña debido a pequeñas cantidades del material, en otros casos la fluorescencia no permite detectar la señal Raman. Es por ello que se requieren sustratos adecuados (metales) para disminuir la intensidad de la fluorescencia y poder detectar la señal Raman. La rodamina es una molécula de prueba que permite estudiar este efecto. En este trabajo se usó Rodamina 6G en una concentración de 10^{-6} M sobre grafeno exfoliado, multigrafeno CVD y grafito exfoliado en fase líquida. Para la exfoliación en fase líquida se usó polvo de grafito (Merck) con DMF mezclados en agua des-inozada, esta solución a su vez estuvo en un baño ultrasónico (Cole-Parmer 8891) durante 1 hora para exfoliar las hojuelas. En nuestro caso no encontramos ni GERS ni disminución de la fluorescencia usando grafeno exfoliado. En el caso del grafeno obtenido por CVD de la **Figura 37 a)** se depositó una microgota de la solución de rodamina sobre las MG, encontramos apagamiento de Fluorescencia de la rodamina y su espectro es más intenso sobre

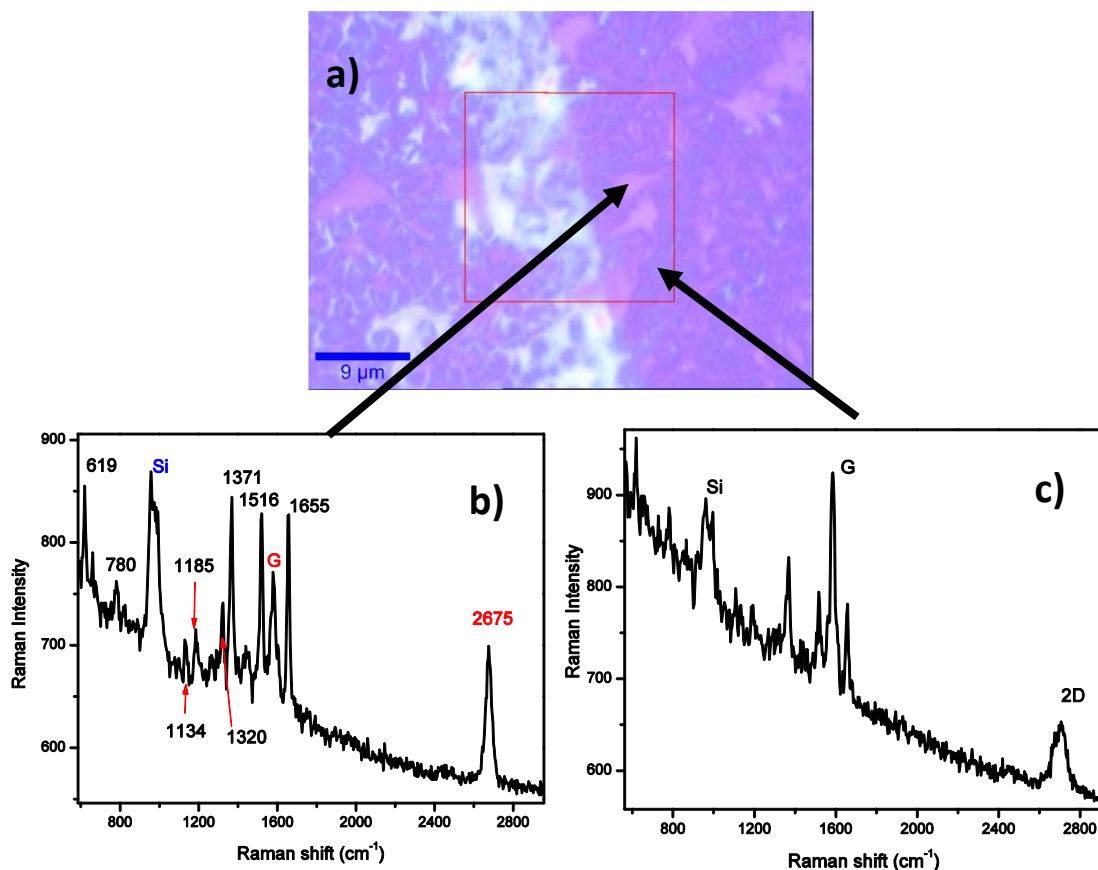


Figura 37: a) MG sobre silicio; b) Espectro Raman de grafeno después de agregar una gota de rodamina (10^{-6} M); c) más de 4 capas de grafeno después de depositar rodamina.

las zonas de grafeno, **Figura 37 b)**; para más capas de grafeno el espectro de la rodamina es menos intenso, **Figura 37 c)**.

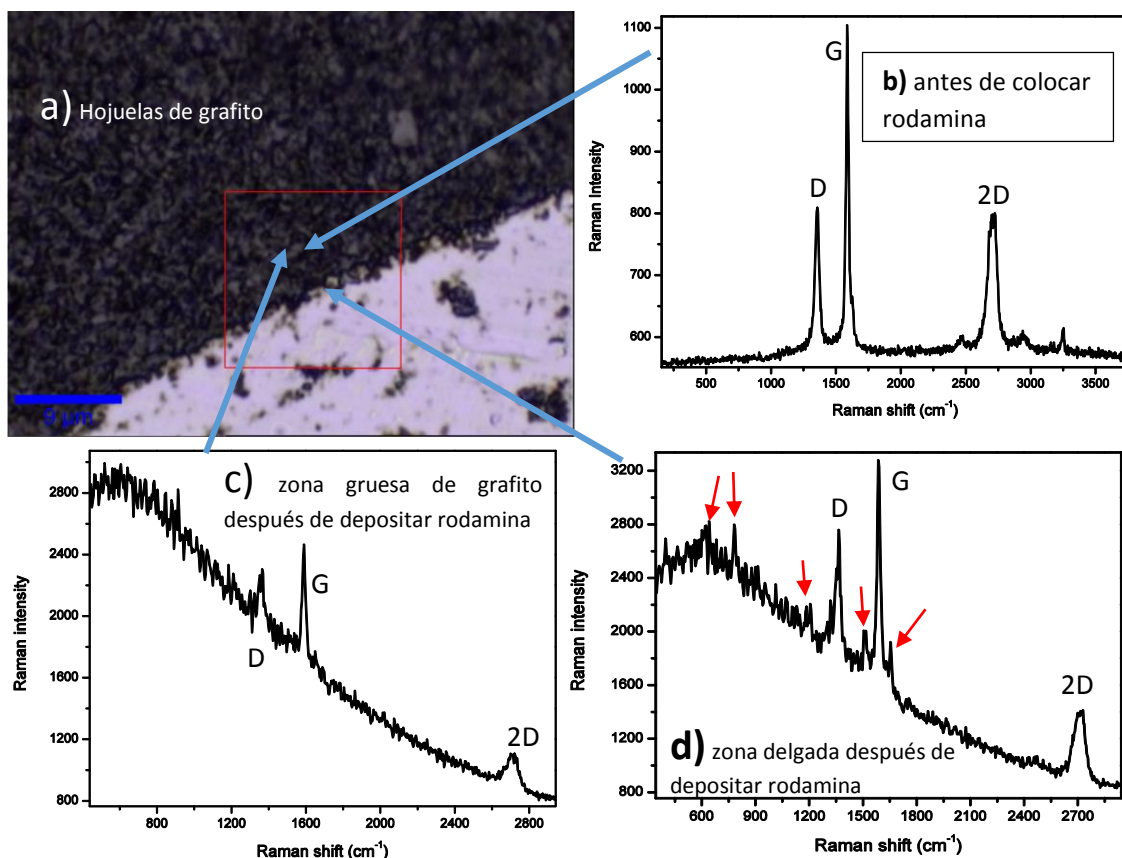


Figura 38: a) imagen óptica de hojuelas de grafito exfoliadas en ultrasonido, después de que el DMF se evaporó; b) espectro Raman de las hojuelas antes de colocar rodamina; c) espectro Raman de una zona donde las hojuelas se aglomeraron y después de colocar la rodamina; d) espectro Raman después de colocar la rodamina en una zona con pocas hojuelas de grafito, las flechas señalan las bandas de la rodamina.

En la **Figura 38** se presenta una imagen óptica de las hojuelas de grafito sobre un sustrato de aluminio, en este caso usamos el sustrato de aluminio para que la señal del silicio que comunmente se usa no se confunda con la de la rodamina. Después de dejar secar el DMF, en donde se encuentran suspendidas las hojuelas de grafito, se toman espectros Raman. En la **Figura 38 b)** se notan las bandas D, G y 2D de varias capas de grafito, la banda D al ser muy grande indica mucho desorden. Después de colocar y dejar secar una microgota de rodamina se vuelven a tomar espectros y encontramos que en donde hay mayor aglomeración de hojuelas, **Figura 38 c)** la señal Raman de la rodamina no se alcanza a distinguir, sólo la fluorescencia de ésta. En las orillas de los residuos de las hojuelas de grafito hay menos cantidad de hojuelas y la señal Raman de la rodamina se empieza a notar, picos señalados

con flechas rojas en la **Figura 38 d**). Entonces se procedió a dispersar más las hojuelas usando depósito por giro del sustrato, **Figura 39 a**).

Tomamos espectros antes y después de colocar la rodamina (**Figuras 39 b**) y **c**) respectivamente), luego comparamos la misma zona señalada por la flecha en donde en principio hay menos aglomeración de hojuelas de grafito. En esa zona la señal de la rodamina es más clara, confirmando la observación de la **Figura 38**. Así que las hojuelas de grafito exfoliadas por ultrasonido también disminuyen la intensidad de la fluorescencia de la rodamina.

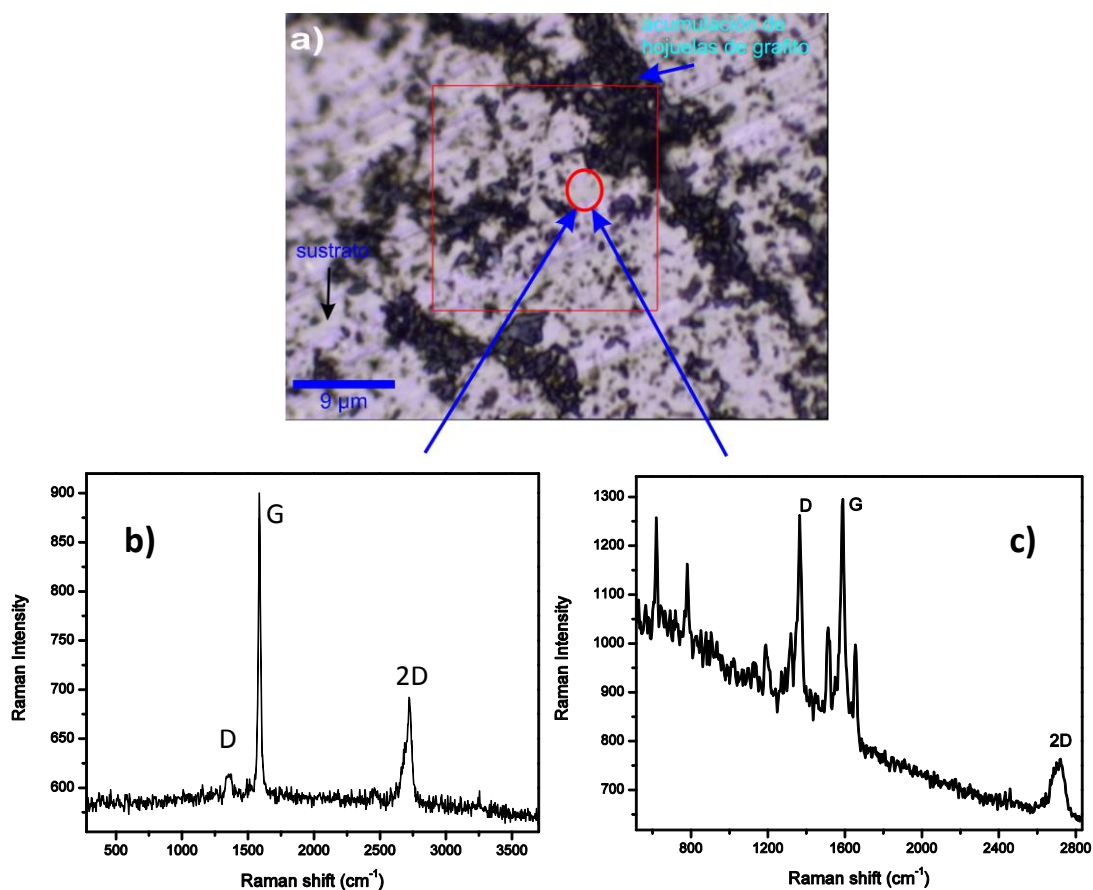


Figura 39: a) imagen óptica de hojuelas de grafito depositadas por giro del sustrato; b) espectro Raman de las hojuelas antes de colocar rodamina; c) espectro Raman después de colocar la rodamina. La flecha indica la zona en la que se tomó el espectro.

9.2 Grafeno flotado en líquidos

En espectroscopía Raman se pueden analizar muestras líquidas, sólidas y gases. Siempre y cuando tengamos al menos cantidades de materia de 10^{-6} cm^3 en líquidos, 10^{-12} cm^3 en sólidos y presiones de 10 torr en gases [115]. En Micro-Raman, para el caso de los sólidos la luz incide perpendicularmente sobre la muestra. En líquidos se usa una cubeta especial y la luz incide perpendicularmente por un costado de la cubeta. Por la técnica de CVD después de disolver el cobre se obtiene una película flotando en las soluciones de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, nos preguntamos entonces sobre una posible interacción entre el líquido y el grafeno. Así que para estudiar este efecto se propone usar espectroscopía Raman y analizar al grafeno directamente sobre las soluciones de interés. En la **Figura 40 a)** se muestra la configuración necesaria para analizar grafeno por espectroscopía Micro-Raman directamente sobre líquidos.

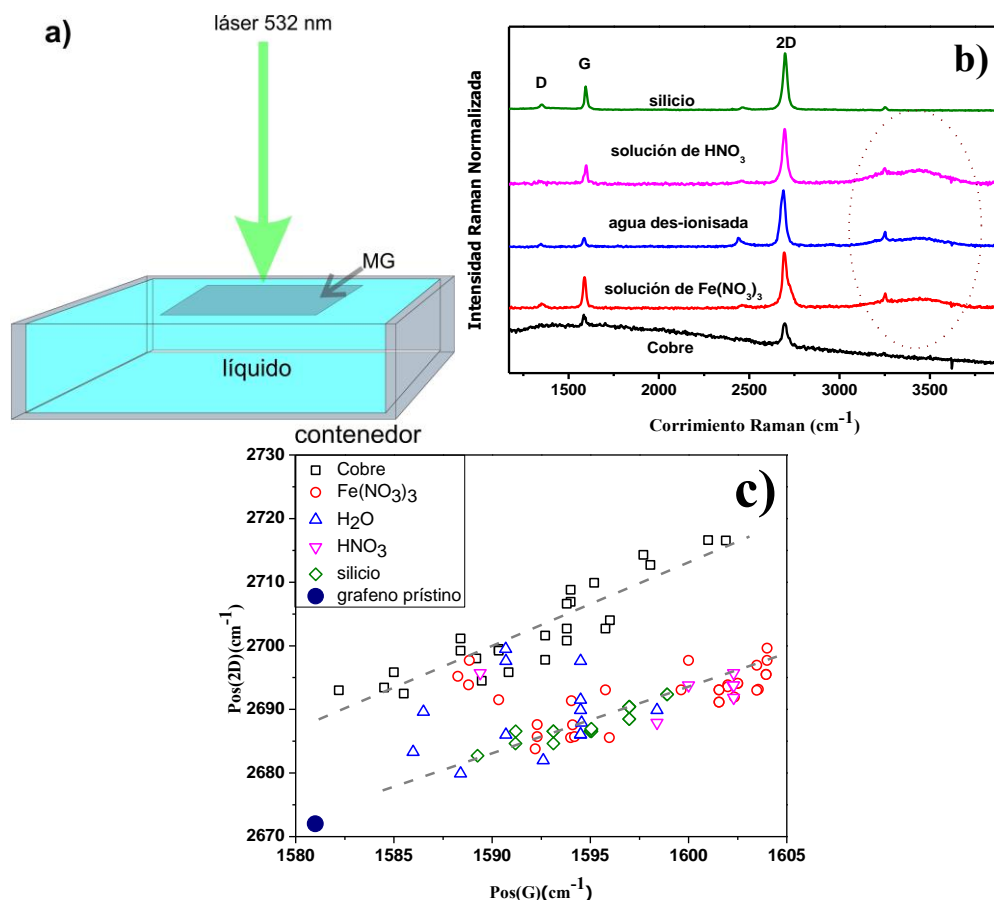


Figura 40: a) Arreglo experimental para Espectroscopía Raman sobre líquidos, b) espectros Raman de grafeno flotado sobre distintos líquidos. c) Pos(2D) contra Pos(G) de varias muestras de grafeno sobre los distintos sustratos. Las líneas punteadas sólo son una guía visual.

El primer análisis que nos interesa es sobre los líquidos usados en el proceso de transferencia. Estos son: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, agua des-ionizada y en algunos casos HNO_3 . En la **Figura 40 b)** probamos que es posible obtener espectros del grafeno estando éste sobre un líquido, la zona del óvalo punteado corresponde a la señal del agua usada en las distintas soluciones. Analizamos entonces varias zonas de grafeno.

Los espectros fueron tomados en las mismas zonas partiendo del sustrato inicial, i) cobre en este caso y después sobre los distintos líquidos, ii) solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, iii) agua des-ionizada, iv) solución de HNO_3 y finalmente sobre v) silicio. Los resultados se presentan en la **Figura 40 c)**. Las líneas punteadas son una guía para mostrar que los resultados se agrupan alrededor de estas 2 líneas. La línea superior agrupa principalmente al grafeno en estado virgen, tal y como se obtiene del proceso de síntesis. Una vez que se disuelve el cobre y el MG se encuentra flotando en las distintas soluciones hasta llegar al sustrato de silicio, el espectro Raman cambia a otro estado que podría estar relacionado con estrés y/o dopaje en el grafeno [116, 117]. Se incluye también el promedio de Pos(G) y Pos(2D) para grafeno exfoliado (grafeno prístino en la figura), el cual podemos considerar como una referencia, esto es sin ninguna influencia de líquidos. Existe una dispersión mayor de las posiciones de las bandas G y 2D del grafeno cuando está sobre las soluciones líquidas y el cobre en comparación con el silicio. Pero evidentemente hay un corrimiento en la Pos(2D) debido al cambio de sustrato, de sólido (cobre) al líquido.

Al encontrar cambios en las posiciones de las bandas G y 2D del grafeno al transferirlos a líquidos, surge la inquietud de analizar distintas sustancias a las usadas en el proceso de transferencia pues con otras sustancias quizá existan interacciones especiales o dopaje que puedan ser visibles con espectroscopia Raman. Probamos usar una solución de NaCl y encontramos que la concentración de la solución de 1M a saturada produce un corrimiento de la banda 2D de hasta 22 cm^{-1} , **Figura 41 a)**. Pero usando esta misma solución saturada y monitoreando la misma zona durante varios días (**Figura 41 b)** la Pos(2D) se va recorriendo a menores frecuencias mientras el tiempo que la muestra está en contacto con la solución de NaCl aumenta. En 10 días la banda se recorre 7 cm^{-1} , la banda G se recorre 3 cm^{-1} a mayores frecuencias. La banda 2D se recorrió 16 cm^{-1} al pasar del sustrato líquido al sólido (silicio con óxido de silicio), mientras que la banda G se recorrió 6 cm^{-1} , ambas a menores frecuencias.

Observamos que sólo cuando la película de MG está sobre esta solución sobresaturada de NaCl, sufre daños al interactuar con el láser. Se producen perforaciones en la película de unas 7 micras de diámetro, como se compara antes y después de hacer incidir el láser sobre la muestra en la **Figura 41 c)** y **Figura 41 d)** respectivamente. Para lograr obtener el espectro se tuvo que disminuir la potencia del láser de 2.5 mW a 1mW.

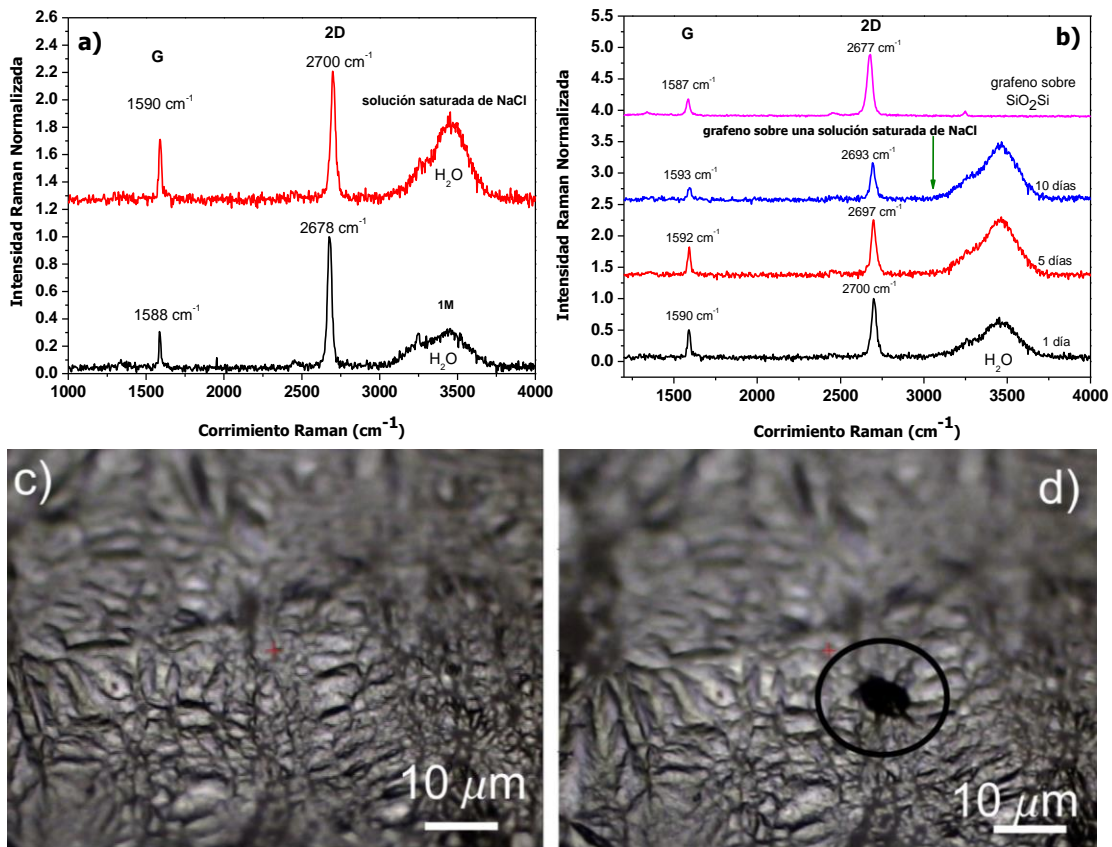


Figura 41: a) Raman sobre una solución de NaCl 1M y sobresaturada. b) Evolución del espectro Raman de grafeno sobre una solución saturada de NaCl y después de 10 días de ser transferida a silicio. c) Imagen de una zona de MG sobre la solución de NaCl antes de hacer incidir el láser. d) Misma zona en c) después de hacer incidir el láser.

9.3 Multigrafeno en alambres de cobre

Como ya se mencionó en la introducción, el sustrato puede inducir transferencia de carga al grafeno, por ello se estudió con espectroscopia Raman al grafeno directamente sobre el cobre en forma de laminillas como se usa en el proceso de CVD y pensando que la curvatura también puede inducir cambios en las propiedades electrónicas, usamos alambres de cobre de 15 micras de diámetro. Se tomaron espectros Raman de grafeno y bicapas de grafeno sobre el cobre (laminilla y alambre), se disolvió el cobre y finalmente se transfieren las muestras al silicio, se tomaron otra vez espectros Raman y se comparan ambas situaciones. Se observa un claro efecto del sustrato sobre el grafeno (**Figura 42 a**) y la bicapa de grafeno (**Figura 42 b**), el cual se manifiesta en un corrimiento de las bandas G y 2D. En la **Figura 42 a**) comparando los 2 espectros de la parte superior, notamos que hay un corrimiento importante de 8 cm^{-1} de la banda 2D del grafeno que está sobre el alambre respecto del grafeno colapsado (después de disolver el alambre de cobre y depositar el tubo de carbono en silicio) [118], mientras que la banda G no es sustancialmente modificada. El espectro para grafeno obtenido por CVD usando laminillas de cobre y trasladado al sustrato de silicio es otra vez diferente respecto de los 2 anteriores, hay una pequeña diferencia en la posición de los picos G y una muy marcada para la posición de la banda 2D de 30 cm^{-1} . El espectro de la parte inferior corresponde a grafeno obtenido por exfoliación de grafito y es muy similar al obtenido por CVD. Entonces podemos decir que el cobre induce un efecto importante en el espectro Raman del grafeno, y más aún, la curvatura del cobre. Este efecto es muy claro también en la bicapa de grafeno, **Figura 42 b**). Para la bicapa de grafeno la banda 2D se recorre 10 cm^{-1} cuando está en el alambre de cobre respecto al de la laminilla plana.

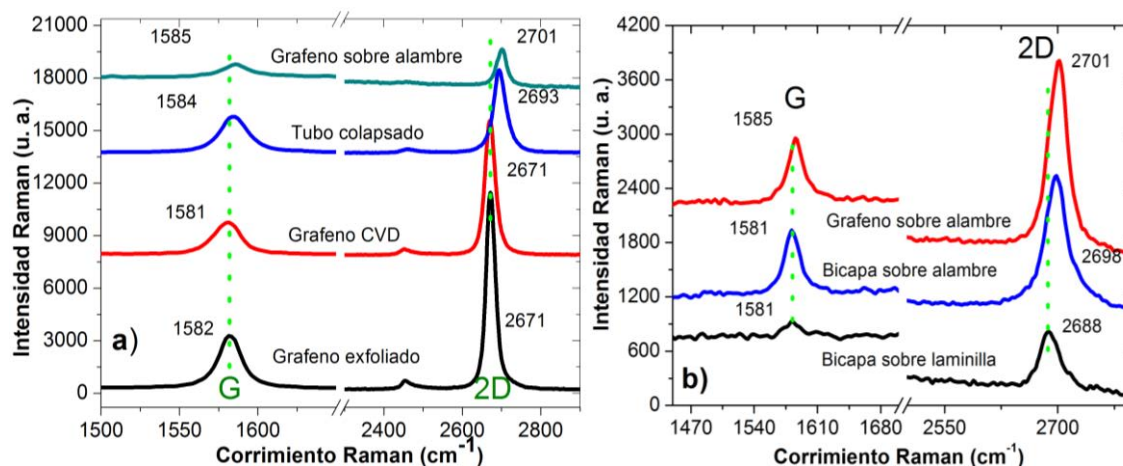


Figura 42: a) Espectros Raman de grafeno exfoliado, grafeno obtenido por CVD sobre silicio y óxido de silicio, tubo colapsado (después de disolver el alambre el tubo de carbono se colapsa quedando plano al depositarlo sobre el silicio) [118] y grafeno sobre alambre de cobre de 15 micras de diámetro; b) bicapa de grafeno (BG) sobre laminilla de cobre, bicapa de grafeno sobre alambre de cobre y grafeno (G) sobre alambre de cobre.

Otra posibilidad de modificar las propiedades electrónicas del grafeno es a través de deformaciones mecánicas, el grafeno puede deformarse más de un 20% [119]. Se ha predicho teóricamente que bajo condiciones especiales de tensión el grafeno puede exhibir una brecha prohibida de energía. La brecha se puede abrir si la tensión es aplicada en la dirección tipo zigzag, pero nunca se abrirá si es aplicada a lo largo de la dirección armchair [120]. Esto en la práctica es muy difícil de lograr. Por otra parte la banda G se modifica hasta convertirse en dos bandas al aumentar la tensión uniaxial aplicada sobre el grafeno [59]. Mientras que la tensión biaxial sólo produce corrimientos en la banda 2D [121]. Como además los modos fonónicos óptico transversales en los nanotubos de carbono se ven modificados por la curvatura [38], se consideró la posibilidad de inducir tensión sobre el grafeno crecido en una superficie curva. Encontramos que la temperatura a la que sintetizamos las muestras de CVD (100 °C) propicia la formación de estructuras esféricas en los alambres de cobre. En la **Figura 43** se presenta una imagen SEM del alambre de cobre después de la síntesis de CVD, estas esferas son mayoritariamente de unos 200 nm de diámetro. En esta misma figura se ven unas esferas de color gris y otras blancas, el análisis de EDS en ambos tipos de esferas sólo muestra la existencia de cobre y carbono. El espectro Raman de MG sobre las esferas muestra una banda G* muy intensa, lo que no sucede en el grafeno que está sobre las laminillas de cobre, espectro en negro de la **Figura 40 b**). Estos cambios en la banda G* pueden deberse a la curvatura local del sustrato, lo que saca al grafeno de la bidimensionalidad, produciendo esfuerzos y modificación en sus parámetros de red; como consecuencia de estos efectos se ha reportado que la curvatura induce pseudo campos magnéticos intensos sobre el grafeno de hasta 300 teslas o más [122], Esto hace más atractivo estudiar al grafeno en superficies curvas.

Podemos concluir que la interacción del grafeno con el sustrato de cobre modifica al espectro Raman y más notablemente la curvatura de los alambres y las nano esferas de cobre.

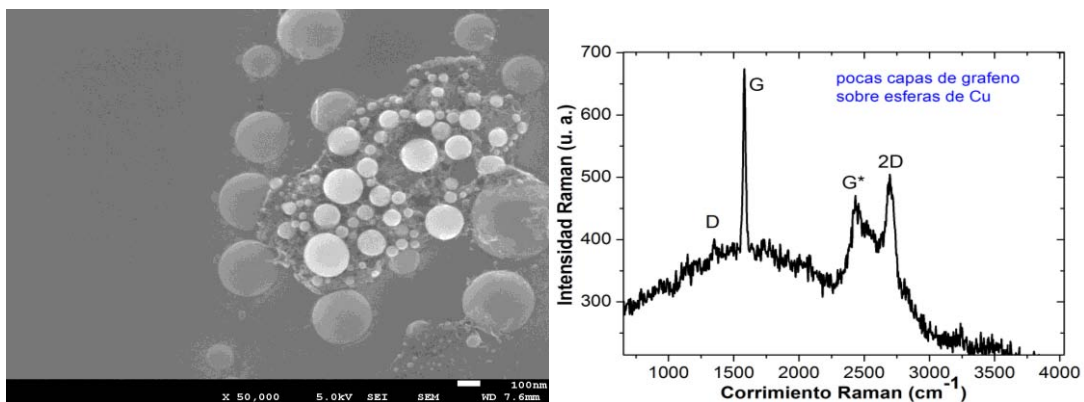


Figura 43: Imagen SEM del alambre de cobre de 15 micras de diámetro. En la imagen se muestran las esferas de tamaño nanométrico sobre la superficie del cobre y el espectro Raman de MG en las esferas formadas en la superficie del alambre.

Conclusiones

A continuación se resumen los principales resultados en la modificación de las propiedades ópticas y electrónicas de grafeno y multicapas de grafeno a través de: dopaje por adsorción de moléculas donadoras o receptoras de electrones, por contacto con un material fotoconductor y por dopaje sustitucional con azufre. Además de interesantes observaciones en experimentos adicionales.

- 1- En el dopaje con ácido y bases se encontró que el ácido sulfúrico produce una cantidad de dopaje similar al ya reportado con el ácido nítrico. Esta es una importante contribución del presente trabajo ya que no se ha publicado tal efecto en la literatura.
- 2- Encontramos que al iluminar a la bicapa C_{60} /Multigrafeno su conductividad disminuye. Esto es de sumo interés pues como sabemos el multigrafeno no es un material fotoconductor y aunque el C_{60} sí lo es, no presenta fotoconductividad negativa. Además encontramos que la conductividad del sistema aumenta si la intensidad de iluminación se incrementaba, lo que se traduce en un desplazamiento del nivel de Fermi del grafeno de la banda de valencia a la banda de conducción.
- 3- Los métodos de sulfurización propuestos en este trabajo producen un dopaje sustitucional en el multigrafeno, además de modificar sustancialmente su espectro Raman, lo que no sucedió en el caso del dopaje con ácidos y bases. Además el multigrafeno sulfurizado resultó tener una resistencia eléctrica por cuadro más alta y también más absorbente en el visible que el multigrafeno.
- 4- El multigrafeno CVD y el grafito exfoliado en fase líquida pueden ser usados como soporte para disminuir la fluorescencia, pues algunos materiales que presentan esta propiedad no se pueden estudiar con espectroscopia Raman.
- 5- Es posible adquirir espectros Raman de grafeno flotado sobre líquidos, esto se propone como una alternativa novedosa que podría funcionar para estudiar las interacciones entre el grafeno y líquidos iónicos que son usados en transistores de efecto de campo.
- 6- La curvatura del sustrato de cobre produce un aumento en la intensidad de la banda G^* de las multicapas de grafeno, esto puede estar relacionado con efectos de tensión local.

En general se puede concluir que se logró modificar las propiedades electrónicas y ópticas del grafeno y multicapas de grafeno a través de la adsorción de moléculas con las que intercambié electrones, por contacto con fullereno C_{60} y por sulfurización.

Artículos publicados del proyecto de Doctorado

1. **“Charge transfer in the fullerene C₆₀-few layer graphene system and the existence of negative photoconductivity”**, *Claudia Bautista Flores*, Roberto Y. Sato Berrú y Doroteo Mendoza López, Applied Physics Letters, (2014), **105**, 191116.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4902055>
2. **“Doping Graphene by chemical treatments using acid and basic substances”** *Claudia Bautista Flores*, Roberto Y. Sato Berrú y Doroteo Mendoza López, Journal of Materials Science and Chemical Engineering, (2015), **3**, 17-21.
DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/msce.2015.310003>

Artículos publicados durante el proceso de investigación del Doctorado

1. **“Grafeno: un material con potencial para la tecnología electrónica del Futuro”**, *Claudia Bautista Flores*, José Luis Benítez Benítez y Doroteo Mendoza López, Materiales Avanzados (2012), Núm. 19, 9-16.
Link: www.iim.unam.mx/revista/pdf/numero19.pdf
2. **“Observación de capas de grafeno mediante contraste óptico y dispersión Raman”**, *Claudia Bautista Flores*, Roberto Y. Sato Berrú y Doroteo Mendoza López, Mundo Nano, (2013), **6**, No. 11, 29-39.
Link: www.revistas.unam.mx/index.php/nano/article/view/50002
3. **“Graphene-like carbon synthesized from popcorn flakes”**, D. Mendoza, *C. B. Flores*, R. Y. Sato Berrú, Journal of Physics: Conference series, (2015), **582**, 012032.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/582/1/012032>
4. **“Thermal diffusivity of few-layers graphene measured by an all-optical method”**, Cabrera, Humberto; Mendoza, Doroteo; Benitez, Jose Luis; *Bautista, Claudia*; Alvarado Ramírez, Salvador; Marin, Ernesto, Journal of Physics D, (2015), **48**, 465501.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/48/46/465501>

Referencias

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva y A. A. Firsov, «Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,» *Science*, vol. 306, nº 5696, pp. 666-669, 2004.
- [2] A. H. Castro Neto, F. Guinea, . N. M. R. Peres, K. S. Novoselov y A. K. Geim, «The electronic properties of graphene,» *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, nº 1, pp. 109-162, 2009.
- [3] P. R. Wallace, «The Band Theory of Graphite,» *Phys. Rev.*, vol. 71, nº 9, pp. 622-634, 1947.
- [4] A. K. Geim y A. H. MacDonald, «Graphene: Exploring carbon flatland,» *Physics Today*, vol. 60, nº 8, pp. 35-40, 2007.
- [5] M. I. Katsnelson y K. S. Novoselov, «Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics,» *Solid State Communications*, vol. 143, pp. 3-13, 2007.
- [6] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan y A. C. Ferrari, «Graphene Photonics and Optoelectronics,» *Nature Photonics*, vol. 4, pp. 611-622, 2010.
- [7] R. F. Service, «Carbon Sheets an Atom Thick Give Rise to Graphene Dreams,» *Science*, vol. 324, pp. 875-877, 2009.
- [8] A. A. Baladin, S. Ghosh, W. Wenzhong, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao y C. N. Lau, «Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene,» *Nano Letters*, vol. 8, nº 3, pp. 902-907, 2008.
- [9] H. Cabrera, D. Mendoza, J. L. Benítez, C. Bautista-Flores, S. Alvarado y E. Marín, «Thermal diffusivity of few-layers graphene measured by an all-optical method,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 48, p. 465501 (5), 2015.
- [10] A. K. Geim, «Graphene: status and prospects,» *Science*, vol. 324, pp. 1530-1534, 2009.
- [11] R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. Katsnelson, H.-M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov y A. K. Geim, «Fluorinated graphene: Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon,» *Small*, vol. 6, nº 24, pp. 2877-2884, 2010.
- [12] A. Savchenko, «Transforming Graphene,» *Science*, vol. 323, pp. 589-590, 2009.
- [13] P. P. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres y A. K. Geim, «Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene,» *Science*, vol. 320, nº 5881, p. 1308, 2008.

- [14] Y. Hatsugai, T. Fukui y H. Aoki, «Topological analysis of the quantum Hall effect in graphene: Dirac-Fermi transition across van Hove singularities and edge versus bulk quantum numbers,» *Physical Review B*, vol. 74, p. 205414, 2006.
- [15] T. Ando, Y. Matsumoto y Y. Uemura, «Theory of Hall Effect in a Two-Dimensional Electron System,» *Journal of Physical Society of Japan*, vol. 39, nº 2, pp. 279-288, 1975.
- [16] N. Stander, B. Huard y D. Goldhaber-Gordon, «Evidence for Klein Tunneling in Graphene p-n Junctions,» *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 026807, 2009.
- [17] Y. M. Lin, A. Valdes-Garcia, S.-J. Han, D. B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, Y. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris y K. Jenkins, «Wafer-Scale graphene Integrated Circuit,» *Science*, vol. 332, pp. 1294-1297, 2011.
- [18] Z. Chen, M. Zhou, Y. Cao, X. Ai, H. Yang y J. Liu, «In situ generation of few-layers graphene coatings on SnO₂-SiC core-shell nanoparticles for high-performance Lithium-ion storage,» *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, nº 1, pp. 95-102, 2012.
- [19] W. Zhou, J. Lee, J. Nanda, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook y J. C. Idrobo, «Atomically localized plasmon enhancement in Monolayer graphene,» *Nature Nanotech.*, vol. 7, pp. 161-165, 2012.
- [20] C. Xie, p. Lv, B. Nie, j. Jie, X. Zhang, Z. Wang, P. Jiang, Z. Hu, L. Luo, Z. Zhu, L. Wang y C. Wu, «Monolayer graphene film/silicon nanowire array schottky junction solar cells,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, p. 133113 (3), 2011.
- [21] T. Echtermeyer, L. Britnell, P. K. Jasnós, A. Lombardo, R. V. Gorbachev, A. N. Grigorenko, A. K. Geim, A. C. Ferrari y K. S. Novoselov, «Strong plasmonic enhancement of photovoltage in graphene,» *Nature Communications*, vol. 2, nº 8, pp. 458-462, 2011.
- [22] S. Lara-Ávila, K. Moth-Poulsen, S. Yakimova, T. Bjornholm, V. Fal'ko, A. Tzalenchuk y S. Kubatkin, «Non-volatile photochemical gating of an epitaxial graphene/polymer heterostructure,» *Adv. Mat.*, vol. 23, nº 7, pp. 878-882, 2011.
- [23] D. Prasai, J. C. Tuberquia, R. R. Harl, G. K. Jennings y K. I. Bolotin, «Graphene: corrosion-inhibiting,» *ACS Nano.*, vol. 6, nº 2, pp. 1102-1108, 2012.
- [24] K. Novoselov, «GRAPHENE Mind the gap,» *Nature Materials*, vol. 6, pp. 720-721, 2007.
- [25] L. Ruitao y M. Terrones, «Towards new graphene materials: Doped graphene sheets and nanoribbons,» *Materials Letters*, vol. 78, pp. 209-218, 2012.
- [26] S. Y. Zhou, G. H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D. H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto y A. Lanzara, «Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene,» *Nature Materials*, vol. 6, pp. 770-775, 2007.

- [27] M. S. Nevius, M. Conrad, F. Wang, A. Celis, M. N. Nair, A. Taleb-Ibrahimi, A. Tejeda y E. H. Conrad, «Semiconducting Graphene from Highly Ordered Substrate Interactions,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, p. 136802 (5), 2015.
- [28] R. Saito, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Londres: Imperial College Press, 2001.
- [29] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo y R. S. Ruoff, «Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes,» *Nano Letters*, vol. 9, nº 12, pp. 4359-4363, 2009.
- [30] C. V. Raman y K. S. Krishnan, «A new type of secondary radiation,» *Nature*, vol. 121, nº 3048, pp. 501-502, 1928.
- [31] H. A. Szymanski, *Raman Spectroscopy Theory and Practice*, Buffalo, New York: Plenum Press, 1967.
- [32] V. Skákalová y A. B. Kaiser, *Graphene properties, preparation, characterisation and devices*, Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2014.
- [33] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth and A. K. Geim, "Making graphene visible," *App. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 063124, 2007.
- [34] C. Casiraghi, A. Hartschuh, E. Lidorikis, H. Qian, H. Harutyunyan, T. Gokus, K. S. Novoselov y A. C. Ferrari, «Rayleigh Imaging of Graphene and Graphene Layers,» *Nano. Lett.*, vol. 7, nº 9, pp. 2711-2717, 2007.
- [35] Z. Ni, L. A. Ponomarenko, R. R. Nair, S. Anissimova, I. V. Grigorieva, F. Schedin, P. Blake, Z. X. Shen, E. H. Hill, K. S. Novoselov y A. K. Geim, «On resonant scatterers as a factor limiting carrier mobility in graphene,» *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 3868-3872, 2010.
- [36] J. H. Chen, W. G. Cullen, C. Jang, M. S. Fuhrer y E. D. Williams, «Defect scattering in graphene,» *Phys. Rev. Lett*, vol. 102, p. 236805, 2008.
- [37] H. Farhat, H. Son, G. G. amsonidze, S. Reich, M. S. Dresselhaus y J. Kong, «Phonon Softening in Individual Metallic Carbon Nanotubes due to the Kohn Anomaly,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 145506, 2007.
- [38] K.-I. Sasaki, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, H. Farhat y J. Kong, «Curvature-induced optical phonon frequency shift in metallic carbon nanotubes,» *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 245441, 2008.
- [39] K.-I. Sasaki, H. Farhat, R. Saito y M. S. Dresselhaus, «Kohn anomaly in Raman spectroscopy of single wall carbon nanotubes,» *Physica E*, vol. 42, p. 2005, 2010.
- [40] A. C. Ferrari y D. M. Basko, «Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,» *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 235-246, 2013.

- [41] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Barcelona: Reverté, 1981.
- [42] M. S. Dresselhaus, A. Jorio y R. Saito, «Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy,» *Annu. Rav. Condens. Matter Phys.*, vol. 1, pp. 89-108, 2010.
- [43] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, «Raman spectroscopy in graphene,» *Physics Reports*, vol. 47, nº 3, pp. 51-87, 2009.
- [44] P. E. Yu y M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors, Physics and materials properties*, Berkeley, USA: Springer, 2001.
- [45] S. Reich y C. Thomsen, «Raman spectroscopy of graphite,» *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, vol. 362, pp. 2271-2288, 2004.
- [46] R. J. Nemanich y G. Lucovsky, «Infrared active optical vibrations of graphite,» *Solid State Comm.*, vol. 23, pp. 117-120, 1977.
- [47] C. Bautista-Flores, R. Y. Sato-Berrú y D. Mendoza, «Observación de capas de grafeno mediante contraste óptico y dispersión Raman,» *Mundo Nano*, vol. 6, nº 11, pp. 29-39, 2013.
- [48] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth y A. K. Geim, «Raman spectrum of graphene and graphene layers,» *Physical Review Lett.*, vol. 97, nº 18, p. 187401, 2006.
- [49] S. Y. Zhou, D. A. Siegel, A. V. Fedorov y A. Lanzara, «Metal to Insulator Transition in Epitaxial Graphene Induce by Molecular Doping,» *Phy. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 086402, 2008.
- [50] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong y S. Iijima, «Roll to roll production of 30 inch graphene films for transparent electrodes,» *Nature Nanotech.*, vol. 5, pp. 574-578, 2010.
- [51] A. A. Kaverzin, S. M. Strawbridge, A. S. Price, F. Withers, A. K. Savchenko y D. W. Horsell, «Electrochemical doping of graphene with toluene,» *Carbon*, vol. 49, pp. 3829-3834, 2011.
- [52] W. J. Zhang, Cheng-Te Lin, K.-K. Liu, T. Tite, C.-Y. Su, C.-H. Chang, Y.-H. Lee, C.-W. Chu, K.-H. Wei, J.-L. Kuo y L.-J. Li, «Opening an Electrical Band Gap of Bilayer graphene with molecular Doping,» *ACS Nano*, vol. 5, nº 9, pp. 7517-24, 2011.
- [53] P.-X. Hou, C. Liu y H.-M. Cheng, «Purification of carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 46, nº 15, pp. 2003-2025, 2008.
- [54] P. Papakonstantinou, R. Kern, J. Irvine, E. McAdams, J. McLaughlin y T. McNally, «Fundamental Electrochemical Properties of Carbon Nanotube Electrodes,» *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 13, pp. 275-285, 2005.

- [55] J. Barzola-Quiquia, W. Böhlmann, P. Esquinazi, A. Schadewitz, A. Ballestar, S. Dusari, L. Schultze-Nobre y B. Kersting, «Enhancement of the ferromagnetic order of graphite after sulphuric acid treatment,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, nº 19, p. 192511, 2011.
- [56] C. Casiragui, S. Pisana, K. S. Novoselov, A. K. Geim y A. Ferrari, «Raman fingerprint of charged impurities in graphene,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 233108, 2007.
- [57] C. Casiraghi, «Probing disorder and charged impurities in graphene by Raman spectroscopy,» *Phys. Status solidi RRL*, vol. 3, nº 6, pp. 175-177, 2009.
- [58] C. Casiraghi, A. Hartschuh, H. Qian, S. Piscanec, C. Georgi, A. Fasoli, K. S. Novoselov, D. M. Basko y A. C. Ferrari, «Raman Spectroscopy of graphene Edges,» *Nano Lett.*, vol. 9, nº 4, p. 1433, 2009.
- [59] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim y A. C. Ferrari, «Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation,» *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 205433, 2009.
- [60] X. Dong, D. Fu, W. Fang, Y. Shi, P. Chen y L.-J. Lain-Jong Li, «Doping single-layer graphene with aromatic molecules,» *Small*, vol. 5, nº 12, pp. 1422-1426, 1009.
- [61] J. Yan, Y. B. Zhang, P. Kim y A. Pinczuk, «Electric Field Effect Tuning of Electron-Phonon Coupling in Graphene,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 166802, 2007.
- [62] C.-F. Chen, C.-H. Park, B. W. Boudouris, J. Horng, B. Geng, C. Girit, A. Zettl, M. F. Crommie, R. A. Segalman y S. G. Louie, «Controlling Inelastic Light Scattering Quantum Pathways in Graphene,» *Nature*, vol. 471, pp. 617-620, 2011.
- [63] G. Jnawali, Y. Rao, J. H. Beck, N. Petrone, I. Kyriassis, J. Hone y T. F. Heinz, «Observation of Ground- and Excited-State Charge Transfer at the C60/Graphene Interface,» *ACS Nano*, vol. 9, nº 7, pp. 7175-7185, 2015.
- [64] C. Bautista Flores, R. Y. Sato-Berrú y D. Mendoza, «Doping Graphene by Chemical Treatments Using Acid and Basic Substances,» *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, vol. 3, pp. 17-21, 2015.
- [65] J. Horng, C.-F. Chen, B. Geng, C. Girit, Y. Zhang, Z. Hao, H. A. Bechtel, M. Martin, A. Alex Zettl, M. F. Michael F. Crommie, Y. R. Shen y F. Wang, «Drude conductivity of Dirac Fermions in graphene,» *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 165113, 2011.
- [66] H. Liu, Y. Liu y D. Zhu, «Chemical doping of graphene,» *J. of Mat. Chem.*, vol. 21, nº 10, pp. 3335-3345, 2011.
- [67] I. Gierz, C. Riedl, U. Starke, C. R. Ast y K. Kern, «Atomic Hole Doping in Graphene,» *Nano Lett.*, vol. 8, nº 12, pp. 4603-4607, 2008.

- [68] L. Pietronero y S. Strässler, «Bond-Length Change as a Tool to Determine Charge Transfer and Electron-Phonon Coupling in Graphite Intercalation Compounds,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, pp. 593-596, 1981.
- [69] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiragui, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari y F. Mauri, «Breakdown of the adiabatic Born–Oppenheimer approximation in graphene,» *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 198-201, 2007.
- [70] A. Rose, *Concepts in photoconductivity and allied problems*, New York: Interscience, 1963 .
- [71] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl y R. E. Smalley, «C60: Buckminsterfullerene,» *Nature*, vol. 318, pp. 162-163, 1985.
- [72] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger y F. Wudl, «Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene,» *Science*, vol. 258, pp. 1474-1476, 1992.
- [73] D. Mendoza y R. Escudero, «The exponent gamma in the photoconductivity of C60 films,» *Solid State Communications*, vol. 100, nº 7, pp. 507-511, 1996.
- [74] F. Wudl, «Fullerene Materials,» *J. of Mater. Chem.*, vol. 12, pp. 1959-1963, 2002.
- [75] S. Morita, A. A. Zakhidov y K. Yoshino, «Doping Effect of Buckminsterfullerene in Conducting Polymer: Change of Absorption Spectrum and Quenching of Luminescence,» *Solid State Commun*, vol. 82, nº 4, pp. 249-252, 1992.
- [76] D. Mendoza, G. González y R. Escudero, «Clusters of C60 Molecules,» *Adv. Mater.*, vol. 11, nº 1, pp. 31-33, 1999.
- [77] J. Cho, J. Smerdon, L. Gao, O. Süzer, J. R. Guest y N. P. Guisinger, «Structural and Electronic Decoupling of C60 from Epitaxial Graphene on SiC,» *Nano Letters*, vol. 12, pp. 3018-3024, 2012.
- [78] M. Svec, P. Merino, Y. J. Dappe, C. González, E. Abad, P. Jelínek y J. A. Martín-Gago, «van der Waals interactions mediating the cohesion of fullerenes on graphene,» *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 121407 (5), 2012.
- [79] E.-K. Jeon, C.-S. Yang, Y. Shen, T. Nakanishi, D.-S. Jeong, J.-J. Kim, K.-S. Ahn, K.-J. Kong y J.-O. Lee, «Photoconductivity and enhanced memory effects in hybrid C60–graphene transistors,» *Nanotechnology*, vol. 23, p. 455202 (5), 2012.
- [80] Y. Yi, W. M. Choi, B. Son, J. W. Kim y J. W. Kim, «Interfacial electronic structures between fullerene and multilayer graphene for n-type organic semiconducting devices,» *Carbon*, vol. 49, pp. 4936-4939, 2011.
- [81] K. Kim, T. H. Lee, E. J. G. Santos, P. S. Jo, A. Salleo, Y. Nishi y Z. B. Bao, «Structural and Electrical Investigation of C60-Graphene Vertical Heterostructures,» *ACS Nano*, vol. 9, nº 6, pp. 5922-5928, 2015.

- [82] C. Bautista-Flores, R. Y. Sato-Berrú y D. Mendoza, «Charge Transfer in the Fullerene C60-Few Layer Graphene System and the Existence of Negative Photoconductivity,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 191116, 2014.
- [83] H. Kuzmany, P. Pfeiffer, M. Hulman y C. Kramberger, «Raman Spectroscopy of Fullerene and fullerene-nanotube composites,» *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, vol. 362, pp. 2375-2406, 2004.
- [84] J. L. Benítez Benítez, *Tesis de Doctorado: Estudio del efecto de la temperatura en las propiedades ópticas y acústicas en multicapas de grafeno*, Ciudad Universitaria: UNAM, 2016.
- [85] R. H. Bube, *Photoconductivity of solids*, New Jersey, Princeton: John Wiley and Sons, 1960.
- [86] X. Ling, W. Fang, Y.-H. Lee, P. T. Araujo, X. Zhang, J. F. Rodriguez-Nieva, Y. Lin, J. Zhang, J. Kong y M. S. Dresselhaus, «Raman Enhancement Effect on Two-Dimensional Layered Materials: Graphene, h-BN and MoS₂,» *Nano Letters*, vol. 14, pp. 3033-3040, 2014.
- [87] R. Wang, Wang S, X. Wang, J. A. S. Meyer, P. Hedegard, B. W. Laursen, Z. Cheng y X. Qiu, «Charge Transfer and Current Fluctuations in Single Layer Graphene Transistors Modified by Self-Assembled C60 Adlayers,» *Small*, vol. 9, nº 14, pp. 2420-2426, 2013.
- [88] X. Lu, C. Sun, F. Li y H. M. Cheng, «Selected Absorption Behavior of Sulfur on Single-Walled Carbon Nanotubes by DFT,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 454, pp. 305-309, 2008.
- [89] N. Demoncey, O. Stephan, N. Brun, C. Colliex, A. Loiseau y H. Pascard, *Eur. Phys. J. B*, vol. 4, pp. 147-157, 1996.
- [90] N. Demoncey, O. Stephan, N. Brun, C. Colliex, A. Loiseau y H. Pascard, «Sulfur: the Key for Filling Carbon Nanotubes with Metals,» *Synth. Met.*, vol. 103, pp. 2380-2383, 1999.
- [91] Y. Z. You, C.-Y. Hong y C. -Y. Pan, «Covalently Immobilizing a Biological Molecule onto a Carbon Nanotube via a Stimuli-Sensitive Bond,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 16161-16166, 2007.
- [92] D. Mendoza, «Electrical Properties of Carbon Nanofibers Synthesized Using Carbon Disulfide as Precursor,» *Optical Materials*, vol. 29, pp. 122-125, 2006.
- [93] D. Mendoza y P. Santiago, «Synthesis of Carbon Nanofibers and Nanotubes Using Carbon Disulfide as the Precursor,» *Revista Mexicana de Física S*, vol. 53, nº 5, pp. 9-12, 2007.
- [94] E. Z. Kurmaev, A. V. Galakhov, A. Moewes, S. Moehlecke y Y. Kopelevich, «Interlayer Conduction Band States in Graphite-Sulfur Composites,» *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 193402, 2002.
- [95] R. R. da Silva, J. H. S. Torres y Y. Kopelevich, «Indication of Superconductivity at 35 K in Graphite-Sulfur Composites,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 147001, 2001.

- [96] P. A. Denis, R. Faccio y A. W. Mombru, «Is it Possible to Dope Single-Walled Carbon Nanotubes and Graphene with Sulfur?,» *Chemphyschem*, vol. 10, pp. 715-722, 2009.
- [97] J. Dai, J. Yuan y P. Giannozzi, «Gas adsorption on Graphene Doped with B, N, Al and S: A Theoretical Study,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, p. 232105, 2009.
- [98] H. Luo, S. Desgreniers, Y. K. Vohra y A. L. Ruoff, «High-Pressure Optical Studies on Sulfur to 121 GPa: Optical Evidence for Metallization,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, nº 21, pp. 2998-3001, 1991.
- [99] B. Meyer, «Elemental Sulfur,» *Chemical Reviews*, vol. 76, nº 3, pp. 367-388, 1976.
- [100] P. A. Denis, «Density Functional Investigation of Thioepoxidated and Thiolated Graphene,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 5612-5619, 2009.
- [101] X. Li, S. P. Lau, L. Tang, R. Ji y P. Yang, «Sulphur doping: a Facile Approach to Tune the Electronic Structure and Optical Properties of Graphene Quantum Dots,» *Nanoscale*, vol. 6, pp. 5323-5328, 2014.
- [102] L. Tang, R. Ji, X. Cao, J. Lin, H. Jiang, X. Li, K. S. Teng, C. M. Luk, S. Zeng, J. Hao y S. P. Lau, «Deep Ultraviolet Photoluminescence of Water-Soluble Self-Passivated Graphene Quantum Dots,» *ACS Nano*, vol. 6, nº 6, pp. 5102-5110, 2012.
- [103] Y. Su, Y. Zhang, X. Zhuang, S. Li, D. Wu, F. Zhang y X. Feng, «Low-Temperature Synthesis of Nitrogen/Sulfur co-Doped Three-Dimensional Graphene Frameworks as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction,» *Carbon*, vol. 62, pp. 296-301, 2013.
- [104] Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X. Chen y S. Huang, «Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-Free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction,» *ACS Nano*, vol. 6, nº 1, pp. 205-211, 2012.
- [105] J. Hong, M. K. Park, D. Lee, D. S. Hwang y S. Ryu, «Origin of New Broad Raman D and G peaks in Annealed Graphene,» *Scientific Reports*, vol. 3, p. 2700, 2013.
- [106] S. Yang, L. Zhi, K. Tang, X. Feng, J. Maier y K. Müllen, «Efficient Synthesis of Heteroatom (N or S)-Doped Graphene Based on Ultrathin Graphene Oxide-Porous Silica Sheets for Oxygen Reduction Reactions,» *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, pp. 3634-3640, 2012.
- [107] P. A. Denis, «Band Gap Opening of Monolayer and Bilayer Graphene Doped with Aluminium, Silicon, Phosphorus and Sulfur,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 492, pp. 251-257, 2010.
- [108] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, England: John Wiley and Sons, 2005.
- [109] D. Mendoza y P. Santiago, «Effect of Water on the Electrical Properties of Carbon Nanotubes,» *J. of Nanosci. and Nanotechnol.*, vol. 8, nº 12, pp. 6523-6527, 2008.

- [110] E. Carvajal, P. Santiago y D. Mendoza, «Sulfur Nanowires Elaboration and Structural Characterization,» de *Physics of Low Dimensional Systems*, New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001, pp. 195-201.
- [111] G. Tai, «Synthesis of Atomically Thin Boron Films on Copper Foils,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, pp. 1-6, 2015.
- [112] G. Liu, «Alpha-Sulfur Crystals as a Visible-Light-Active Photocatalyst,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, nº 22, pp. 9070-9073, 2012.
- [113] S. Huang, X. Ling, L. Liang, Y. Song, W. Fang, J. Zhang, J. Kong, V. Meunier y M. S. Dresselhaus, «Molecular Selectivity of Graphene-Enhanced Raman Scattering,» *Nano Letters*, vol. 15, pp. 2892-2901, 2015.
- [114] X. Ling, L. Xie, Y. Fang, H. Xu, H. Zhang, J. Kong, M. S. Dresselhaus, J. Zhang y Z. Liu, «Can Graphene be Used as a Substrate for Raman Enhancement?,» *Nano Lett*, vol. 10, nº 2, pp. 553-561, 2010.
- [115] J. A. De Saja, *La Espectroscopia Raman en los Sólidos*, Valladolid: Universidad de Valladolid/Secretaría de Publicaciones, 1982.
- [116] N. Papasimakis, S. Mailis, C. C. Huang, F. Al-Saab, D. W. Hewak, Z. Luo y Z. X. Shen, «Strain engineering in graphene by laser irradiation,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, p. 061904, 2015.
- [117] J. E. Lee, G. Ahn, J. Shin, Y. S. Lee y S. Ryu, «Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene,» *Nature Comm.*, vol. 3, p. 1024, 2012.
- [118] D. Mendoza, «Electrical Conductivity of Collapsed Multilayer Graphene Tubes,» *World Journal of Nano Science and Engineering*, vol. 2, pp. 53-57, 2012.
- [119] F. Liu, P. Ming y J. Li, «Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension,» *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 064120, 2007.
- [120] M. V. Pereira, A. H. Castro Neto y N. M. R. Peres, «Tight-Binding Approach to Uniaxial Strain in Graphene,» *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 045401, 2009.
- [121] W. Jie, Y. Y. Hui, Y. Zhang, S. P. Lau y J. Hao, «Effects of Controllable Biaxial Strain on the Raman Spectra of Monolayer Graphene Prepared by Chemical Vapor Deposition,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, p. 223112, 2013.
- [122] N. Levy, S. A. Burke, K. L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, Guinea F, A. H. Castro-Neto y M. F. Crommie, «Strain-Induced Pseudo-Magnetic Fields greater than 300 Tesla in Graphene nanobubbles,» *Science*, vol. 329, pp. 544-547, 2010.