



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ELÉCTRICA – SISTEMAS ELECTRÓNICOS

FABRICACIÓN DE MICRO-ELECTRODOS DE GRAFENO BASADO EN
TECNOLOGÍA CARBON-MEMS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
SVEIDY VANESSA VACA LOPEZ

TUTOR PRINCIPAL
DRA. LAURA ADRIANA OROPEZA RAMOS
FACULTAD DE INGENIERÍA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, JUNIO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Pérez Alcázar Pablo Roberto

Secretario: Dra. Mejía Uriarte Elsi Violeta

1er. Vocal: Dra. Oropeza Ramos Laura A.

2do. Vocal: Dr. Qureshi Naser

3er. Vocal: Dra. Serkovic Loli Laura Natalia

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

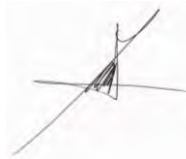
Laboratorio de micro-sistemas BioMEMS y Lab on a Chip del Centro UNAMems,
Facultad de Ingeniería, UNAM.

Laboratorio de Grafeno, Instituto de Física, UNAM

Laboratorio de Capas Delgadas, ICAT, UNAM

TUTOR DE TESIS:

DRA. LAURA ADRIANA OROPEZA RAMOS



FIRMA

Agradecimientos Institucionales

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN115116 por el financiamiento de este proyecto.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IA102217 por el financiamiento parcial de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACYT) por el otorgamiento de la beca del Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) número 454096.

A la Dra. Serkovic Loli Laura Natalia y al Fis. Axel Ricardo Rodríguez Gómez, del Instituto de Física de la UNAM por su apoyo en el proceso de pirólisis y recocido de las muestras, así como en la discusión de los resultados.

Al M. en C. Alejandro Esparza García y al Sr. Martín Briseño García del Laboratorio de Capas Delgadas del ICAT por el depósito de capas delgadas de níquel.

A la M. en C. Selene Rubí Islas Sánchez, del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del ICAT por su apoyo en la obtención de las espectroscopías Raman.

Al Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM por su colaboración con las caracterizaciones realizadas en el microscopio electrónico de barrido (SEM).

Agradecimientos

A mis padres y hermana por su apoyo y amor incondicional, por siempre estar ahí en las buenas y en las malas. Gracias por creer en mí, los amo.

A cada uno de los miembros de mi familia por siempre alentarme y apoyarme.

A mi asesora la Dra Laura A. Oropeza Ramos por su apoyo y paciencia para lograr este proyecto.

A mis compañeros del laboratorio por sus enseñanzas y ayuda en todo este proceso.

A cada una de esas personas que fueron parte de todo esto, gracias por su apoyo.

Contenido

Capítulo 1. Introducción	11
1.1. Justificación	12
1.2. Objetivo general	13
1.2.1. Objetivo específico	13
Capítulo 2. Marco teórico	14
2.1. Estructura atómica del grafeno	14
2.1.1. Tipos de grafeno y sus propiedades	15
2.2. Estructura electrónica del grafeno	16
2.3. Métodos de obtención de grafeno	19
2.3.1. Exfoliación mecánica	20
2.3.2. Reducción a partir de óxido de grafeno	20
2.3.3. Depósito químico de vapor (CVD)	21
2.3.4. Crecimiento epitaxial	22
2.3.5. Obtención de grafeno a partir de precursores de carbono	22
2.3.5.1. Carbon-MEMS (C-MEMS)	23
2.3.5.2. Ordenamiento de átomos de carbono por difusión	25
Capítulo 3. Técnicas de caracterización	28
3.1. Modos normales	28
3.2. Espectroscopia Raman	29
3.2.1. Espectroscopia Raman del grafeno	31
3.3. Técnicas de microscopia	34
3.3.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	35
3.3.1.1. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)	38

Capítulo 4. Desarrollo experimental	40
4.1. Metodología experimental	40
4.2. Diseño de microestructuras	41
4.3. Proceso de fabricación	41
4.3.1. Proceso de fotolitografía	41
4.3.2. Pirólisis	43
4.3.3. Depósito de níquel por pulverización catódica (sputtering)	45
4.3.4. Difusión de átomos de carbono por recocido (annealing)	46
4.3.5. Remoción de níquel	47
Capítulo 5. Resultados	48
5.1 Resultados de espectroscopía Raman	48
5.2 Resultados de microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM), y de espectroscopía EDS	55
Capítulo 6. Discusión y conclusiones	61
6.1 Trabajo a futuro	63
Capítulo 7. Anexos	64
7.1. Anexo 1: Limpieza de sustratos	64
7.2. Anexo 2: Fotolitografía de la resina SU8 3035	65
7.3. Anexo 3: Microscopía óptica	67
7.4. Anexo 4: SEM	70
Bibliografía	73

Lista de figuras

Figura 1: Estructura cristalina de los diferentes alótopos del carbono	11
Figura 2.1: Estructura bidimensional del grafeno	15
Figura 2.2: Estructura de bandas para metales, semiconductores, aislantes y grafeno	17
Figura 2.3: a) Red real y b) red recíproca del grafeno	18
Figura 2.4: Estructura de bandas del grafeno	19
Figura 2.5: Conversión química de carbono pirolítico	24
Figura 2.6: Ejemplificación del proceso de fabricación de C-MEMS	25
Figura 2.7: Representación esquemática del sputtering	27
Figura 3.1: Tipos de vibraciones moleculares	29
Figura 3.2: Dispersión Rayleigh, Raman anti-Stokes y Raman Stokes	30
Figura 3.3: Bandas Rayleigh, Raman anti-Stokes y Raman Stokes	31
Figura 3.4: Esparcimiento fonónico del grafeno	32
Figura 3.5: Espectro Raman de diferentes alótopos del carbono con hibridación sp^2	33
Figura 3.6: Espectros Raman de diferentes números de capas de grafeno	34
Figura 3.7: Esquema del principio del SEM	36
Figura 3.8: Señales generadas por el haz de electrones	37
Figura 3.9: Generación de rayos X	39
Figura 4.1: Diagrama de fabricación del proceso experimental	40
Figura 4.2: Parte del arreglo de cuadrados	41
Figura 4.3: Proceso estándar de fotolitografía	42
Figura 4.4: Imágenes del sustrato después de la fotolitografía	43
Figura 4.5: Rampa de temperatura para el proceso de pirólisis	44
Figura 4.6: Equipo OTF-1200x e imágenes tomadas a las microestructuras pirolisadas	45
Figura 4.7: Equipo para realizar sputtering	46
Figura 4.8: Muestra dentro del tubo de cuarzo	47

Figura 5.1: Comparación de los espectros Raman para la muestra 1	49
Figura 5.2: Comparación de los espectros Raman para la muestra 2	51
Figura 5.3: Comparación de los espectros Raman para la muestra 3	53
Figura 5.4: Espectro Raman teórico del grafito y grafeno	54
Figura 5.5: Comparación de microscopía óptica de las 3 muestras	56
Figura 5.6: Comparación de SEM de las 3 muestras	58
Figura 5.7: EDS a las 3 muestras después de la difusión de átomos	59
Figura 5.8: EDS de la muestra 3 después de la remoción de níquel	60
Figura 7.3.1: Imágenes de microscopía óptica de la muestra 1	67
Figura 7.3.2: Imágenes de microscopía óptica de la muestra 2	68
Figura 7.3.3: Imágenes de microscopía óptica de la muestra 3	69
Figura 7.4.1: Imagen SEM de la muestra 1	70
Figura 7.4.2: Imagen SEM de la muestra 2	71
Figura 7.4.3: Imagen SEM de la muestra 3	72

Resumen:

Los diferentes alótropos del carbono son muy estudiados debido a que cada uno presenta diferentes propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y ópticas únicas, pero recientemente las investigaciones se han centrado en la estructura bidimensional conocida como grafeno, debido a los descubrimientos que se han obtenido en dicho material. Se sabe de la dificultad de dar formas geométricas específicas a los materiales con base en cualquiera de los alótropos de carbono. Es por esto que surge la motivación de utilizar un proceso basado en tecnología Carbon-MEMS, el cual parte de un precursor polimérico que se puede usar en procesos fotolitográficos micro estructurables, los cuales son escalables a procesos que eventualmente se pueden implementar en procesos industriales.

Recientemente se han reportado algunos trabajos en los que se obtiene grafeno a partir de precursores de carbono por medio de inducir un proceso difusivo de los átomos de carbono provenientes de un proceso de descomposición termoquímica en una atmósfera inerte, conocido como pirólisis, a través de un catalizador metálico como níquel. Esta difusión es crucial ya que promueve el ordenamiento de dichos átomos de carbono, grafitizando la estructura final.

En la tesis que se presenta, se describe el proceso de fabricación de micro-electrodos grafiticos con base en tecnología Carbon-MEMS, en combinación con un proceso difusivo a través de una capa delgada de níquel.

Durante cada paso del desarrollo experimental que se propone (fotolitografía, pirólisis, depósito de níquel, difusión por recocido y remoción de níquel) para tres muestras, se realizaron caracterizaciones por medio de espectroscopía Raman, y microscopías ópticas y SEM. También se realizaron mediciones de espectroscopía rayos X de energía dispersiva para verificar qué elementos tenían presencia y en qué porcentaje en la parte final de los procesos realizados.

Al final se observó la transición de un material polimérico a un material grafitico. Los espectros Raman finales mostraron una reducción en la intensidad de la banda D, la banda G se estrechó y la banda 2D apareció, indicándonos que el material final tenía un mejor ordenamiento estructural a comparación del polímero inicial.

Abstract:

Carbon is one of the most studied chemical elements due to the different properties exhibited by its allotropes, which can be used for a wide range of possible applications. In recent years, one of the most studied allotropes has been graphene because of its outstanding properties. However, conventional methods to produce it, which have been developed and used commercially, generate monolayers or multilayers of graphene on a catalytic metal (Copper foil) with no specific design. These methods require etching away the foil and transferring the ultra-thin carbon layer to a specific purpose substrate, process that usually results in contamination and defects on the graphene which change its properties.

Recent works reported graphene layers obtained by the diffusion of carbon in nickel layers using different carbon sources. In particular, Carbon-MEMS technology consists of a thermochemical decomposition of a polymer precursor in an inert atmosphere. Using photosensitive polymers as precursor is highly attractive due to the fact that micro-shapes can be defined by photolithographic means previous to the pyrolysis process, which can produce functional carbon-based devices for industrial applications.

In this work, we induce the diffusion of pyrolytic carbon atoms by annealing a previously micro-defined structure by SU8 photolithography plus a standard pyrolysis process, through different nickel layer thickness. Annealing time and temperature were the controlled variables. Finally, acidic etching was used to remove the remaining nickel, leaving the final graphitic micro-structures.

Characterization of each process step was performed using an optical profilometer, SEM microscopy, Raman spectroscopy and EDS, in order to study the transition from a polymer material to a graphitic material. Raman spectra clearly show a reduction of the D band intensity and the G band bandwidth while the 2D band appears prominently, giving an indication of a more ordered structure.

Thus, we propose a fabrication method based on Carbon-MEMS technology to produce graphene microstructures directly on a device substrate, eliminating any transfer process.

Capítulo 1.

Introducción

El carbono es uno de los elementos químicos más estudiados, ya que es la materia prima para la vida en el planeta y es la base de toda la química orgánica [1]. Presenta propiedades únicas, entre ellas, la capacidad de catenación, la cual le permite formar largas cadenas de átomos y, aquella de enlazamiento múltiple, que lo faculta para la formación de dobles y triples enlaces consigo mismo y con otros elementos, a través de la hibridación orbital atómica [2].

A demás de poseer una química mucho más extensa que el resto de los elementos de la tabla periódica, el carbono tiene la capacidad de combinar sus átomos en diversos arreglos cristalinos, dando lugar a diversas formas alotrópicas [3]. Estos alótropos pueden ser (ver Figura 1):

- Diamante y grafito: tridimensionales (3D)
- Grafeno: bidimensional (2D)
- Nanotubos: uni dimensional (1D)
- Fullerenos: cero dimensiones (0D)

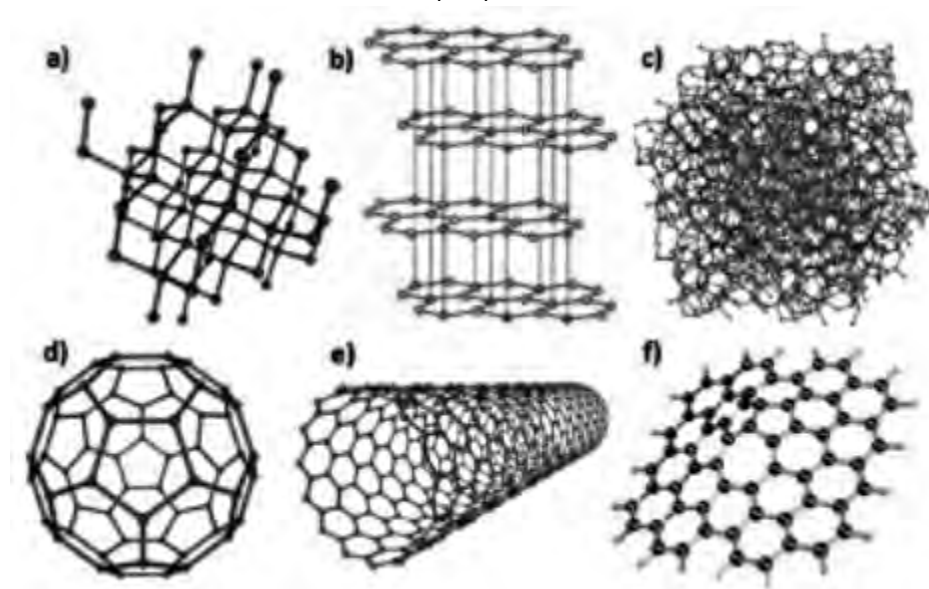


Figura 1. Estructura cristalina de los diferentes alótropos del carbono: a) diamante, b) grafito, c) carbono amorfo, d) nanotubo de carbono, e) fullerenos f) grafeno [4].

Los diferentes alótropos del carbono son muy estudiados debido a que cada uno presenta diferentes propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y ópticas únicas, pero las investigaciones se han centrado en la estructura bidimensional, conocida como grafeno, debido a los descubrimientos que se han obtenido en dicho material.

El estudio de este material fue explorado teóricamente por primera vez por el físico Philip Wallace en 1947; sin embargo, su descubrimiento experimental es hasta el 2004 por Andre Geim y Kostya Novoselov en el Centro de Nanotecnología de la Universidad de Manchester, U.K [5].

1.1 Justificación

El grafeno, dependiendo del número de capas que lo constituyan, presenta una gran diversidad de propiedades interesantes. En particular, se puede obtener de dicho material un comportamiento conductor o semiconductor. Además, al ser un alótropo del carbono, resulta de particular interés su estabilidad en aplicaciones electroquímicas. Es decir, en aquellas donde se tiene una interfaz electrodo-electrolito, tal es el caso de las aplicaciones BIO (biológicas, bioquímicas y biomédicas) o en baterías de ion Litio, en celdas de cosecha de energía, etc. La gran mayoría de los métodos bien controlados, que se han desarrollado y que se producen incluso a nivel comercial, para obtener grafeno consisten en mono o multicapas del mismo, depositadas sobre un sustrato sin ninguna geometría en particular, y cuyo método requiere de una transferencia poco controlada a otro sustrato. Hemos encontrado reportes, y también lo hemos comprobado de forma experimental, que no se puede utilizar fotolitografía convencional de UV para micro estructurar grafeno ya que las resinas fotosensibles más utilizadas en este proceso generan uniones fuertes con la capa de grafeno, debido su alto contenido de carbono, por lo que durante el proceso de revelado se desprende mecánicamente el grafeno. Hemos visto un par de reportes solamente en donde micro estructuran grafeno a partir de usar un precursor de carbono, como las resinas fotosensibles que utilizamos en el Laboratorio de Micro Sistemas BioMEMS y Lab on a Chip de la Facultad de Ingeniería. A esta tecnología se le conoce como Carbon-MEMS, y resulta de nuestro interés utilizar estas ideas conjugadas con el proceso de pirólisis previamente desarrollado en el laboratorio, de tal manera que podamos controlar el número de capas que obtenemos de grafeno, pero formando micro electrodos con una geometría en particular.

1.2 Objetivo general

En este trabajo se desarrollará un proceso de fabricación de micro-electrodos de grafeno, con base en tecnología Carbon-MEMS, en el que se promueve el ordenamiento de átomos de carbono por medio de su difusión a través de una capa delgada de níquel.

1.2.1 Objetivos específicos

- Utilizar como precursor de carbono resinas fotosensibles de SU8 micro-fabricadas por fotolitografía de proyección lo que definirá la geometría del micro-electrodo.
- Comparar resultados de la difusión de átomos de carbono a través de diferentes espesores de níquel como material catalizador, y diferentes tiempos y temperaturas de recocido en vacío.
- Analizar los resultados por espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X.
- Obtener un proceso de fabricación que no involucre transferencia del material micro-estructurado de un substrato a otro, lo que permitirá la producción en serie de este material para su futuro uso en aplicaciones comerciales.

Capítulo 2.

Marco teórico

2.1 Estructura atómica del grafeno

Para comprender mejor la estructura del grafeno es importante primero entender la estructura atómica del carbono. El carbono es un elemento de la tabla periódica que posee 6 electrones que se distribuyen en orbitales atómicos de acuerdo a la siguiente configuración: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z$ [2]. Los electrones localizados en la capa más externa del átomo, que se encuentran disponibles para intervenir en la formación de enlaces (electrones de valencia), son los dos electrones desapareados del orbital $2p$. La mayoría de los compuestos formados por el carbono y sus alótropos son tetravalentes, es decir, solo los cuatro electrones exteriores participan en la formación de enlaces químicos covalentes [6]. Al formar enlaces con otros átomos, el carbono brinda los dos electrones desapareados en el orbital $2p_z$ vacío, lo que resulta en la formación de nuevos orbitales, dando origen al concepto de hibridación. La hibridación es entonces la mezcla de los orbitales atómicos en un átomo para generar un conjunto de orbitales híbridos [7]. En el carbono son posibles tres tipos de hibridación sp , sp^2 y sp^3 .

En el caso del grafeno encontramos una hibridación sp^2 , es decir, se generan tres orbitales híbridos equivalentes provenientes de la mezcla de un orbital s con dos orbitales p . Estos tres orbitales híbridos sigma (σ) se orientan en una geometría trigonal plana y el ángulo de enlace entre ellos es de 120° [7]. En este caso los orbitales p_z permanecen sin hibridar; formando enlaces pi (π). Los tres enlaces σ funcionan como una columna vertebral rígida, mientras que los enlaces π sirven como control de interacción entre las diferentes capas de grafeno; cada capa de grafeno está unida mediante fuerzas de Van der Waals [8].

El grafeno es el cristal bidimensional más delgado de la naturaleza. Posee una estructura nanométrica de un átomo de espesor donde los átomos de carbono forman una red hexagonal, como se muestra en la Figura 2.1, con distancias entre primeros vecinos de 1.42Å [9]. Con excepción del diamante, el grafeno puede visualizarse como el bloque constructor a partir del cual se forman todos los demás alótropos (fulerenos, nanotubos o grafito) [10].

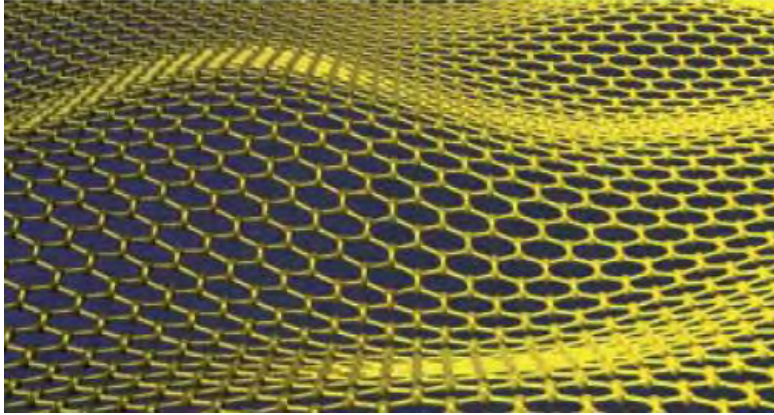


Figura 2.1: Estructura bidimensional del grafeno [11].

2.1.1 Tipos de grafeno y sus propiedades

El grafeno puede ser clasificado en tres tipos: monocapa, bicapa y multicapa (de tres a diez capas), debido a que una estructura que consta de más de diez capas de grafeno puede considerarse como una capa delgada de grafito, ya que exhibe las propiedades electrónicas del grafito [12].

Desde su descubrimiento, el grafeno se ha convertido en un material prometedor y muy estudiado debido a las diferentes propiedades excepcionales que presenta, tales como, alta conductividad eléctrica y térmica [13][14]. Se ha observado movilidad de portadores de carga alta [15] y un efecto Hall cuántico a temperatura ambiente [16]. La conductividad térmica del grafeno se ha medido y se encuentra en un valor aproximado de $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Esta conductividad térmica es atribuida a la facilidad que tienen los electrones de carbono para moverse en el grafeno [10].

Se utilizó un microscopio de fuerza atómica que presionaba perpendicularmente una monocapa de grafeno para obtener su límite elástico, obteniendo su módulo de Young de 1 [TPa], observándose que el grafeno podía estirarse hasta un 10% de su tamaño normal de forma reversible [17]. Es importante mencionar que entre más capas de grafeno se tenga menor será la resistencia mecánica ya que las capas de grafeno se encuentran unidas por fuerzas de Van der Waals, que son fuerzas mucho más débiles que las uniones covalentes entre los carbonos que conforman la monocapa de grafeno.

En cuanto a las propiedades ópticas, el grafeno es un material casi transparente ya que presenta una opacidad del $2.3 \pm 0.1\%$, teniendo así una transparencia del 97.7%. Hay que tener en cuenta que esta opacidad es para una

monocapa de grafeno y por cada capa de grafeno que se vaya agregando se va aumentando el 2.3% de opacidad [18].

Se ha reportado que para el grafeno monocapa, la capacitancia es de $\sim 21 \frac{\mu F}{cm^2}$, siendo así el valor de la máxima capacitancia para todos los materiales de carbono [19].

Sin embargo, las propiedades del grafeno pueden variar debido a diferentes factores, tales como si la medición se realiza a lo largo del plano basal o del plano ortogonal [20], al número de capas presentes y a la calidad de la red cristalina [15]. Las propiedades se van degradando conforme aumenta el número de capas, debido a que crece rápidamente la densidad de fonones en el espacio 3D disponible para las vibraciones térmicas [10].

2.2 Estructura electrónica del Grafeno

Las propiedades eléctricas de un material sólido dependen de su estructura de bandas, es decir, del arreglo de las bandas electrónicas más externas y de la forma en la cual éstas son ocupadas con electrones [21]. Con base en lo anterior, existen tres clases principales de estructuras de bandas en los materiales sólidos: metálicos, semiconductores y aislantes. Estas estructuras de bandas están representadas en la Figura 2.2, donde las superficies geométricas superiores representan las bandas de conducción y las inferiores las bandas de valencia. En los materiales metálicos la banda de conducción y la banda de valencia se traslapan. En los aislantes aparece una banda prohibida que dificulta el libre desplazamiento de los electrones de una banda a otra. En los semiconductores es la misma que en los aislantes con la excepción de que la brecha energética es relativamente angosta [22].

El grafeno, por su parte, presenta un comportamiento poco convencional ya que es definido como un semiconductor con banda prohibida cero. Comparte con los metales el que el gap electrónico es nulo, lo que significa que los portadores de carga viajan libremente de la banda de valencia a la banda de conducción [23] y la densidad de estados en el nivel de Fermi es nula, lo que significa que los electrones pueden saltar sin problema de la capa de valencia a la capa de conducción, facilitando la conducción eléctrica [24]. Esto se debe a la inusual forma de cono de sus bandas, donde en las proximidades del nivel de Fermi la banda de conducción se une en un solo punto con la cima de la banda de valencia. En cuanto a los materiales semiconductores, comparte con ellos ambos tipos de transportadores de

carga: electrones y huecos. Este material, híbrido entre metal y semiconductor, debe muchas de sus propiedades a esta estructura electrónica de bandas [25].

Debido a la disposición espacial de los átomos de carbono en el grafeno y al tipo de enlace entre los carbonos, los electrones se desplazan sobre su superficie a una gran velocidad. Se puede decir que los portadores de carga en el grafeno son cuasi partículas sin masa que se mueven a una velocidad constante, y son conocidas como fermiones de Dirac carentes de masa [1]. Esta velocidad se ha podido medir obteniendo que la velocidad de Fermi es de alrededor de 1000 km/s, tan sólo 300 veces inferior a la velocidad de la luz en el vacío [26].

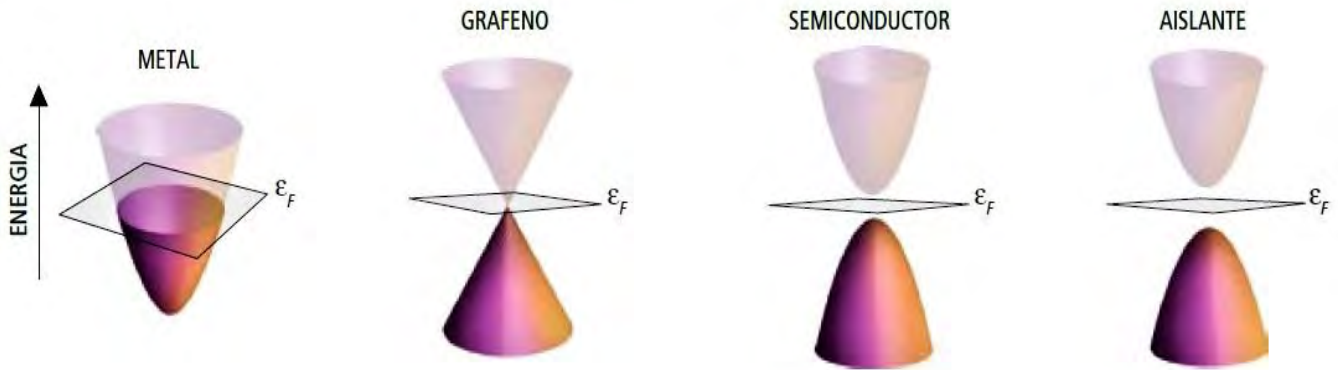


Figura 2.2: Estructura de bandas para metales, semiconductores, aislantes y grafeno [22]

La estructura del grafeno no es una red Bravais pero es una red triangular con una base de 2 átomos de carbono (A y B) por celda unitaria [1]. Los vectores base o vectores primitivos \vec{a}_1 y \vec{a}_2 son vectores unitarios en el espacio real y \vec{b}_1 y \vec{b}_2 son vectores unitarios de la red recíproca. Los vectores unitarios del espacio real \vec{a}_1 y \vec{a}_2 están expresados como:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1), \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1) \quad (2.1)$$

Donde $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ es la distancia interatómica y la constante de configuración del grafeno es $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2.46 \text{ \AA}$.

Análogamente, los vectores unitarios \vec{b}_1 y \vec{b}_2 , de la red recíproca están dados por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2.2)$$

En la figura 2.3 a) se representa la red real del grafeno, en la cual las líneas que unen a los átomos de carbono representan los enlaces σ donde cada átomo tiene 3 primeros vecinos. El rombo que se aprecia en el centro corresponde a una celda unitaria de la red real. En la figura 2.3 b) se representa la red recíproca del grafeno, donde el hexágono que contiene el origen de las coordenadas es la primera zona de Brillouin y se prefiere usar esta zona debido a su simetría. Los puntos de alta simetría Γ (centro de la zona Brillouin), K (puntos de Dirac) y M (centro de un lado del hexágono) forman un triángulo que se utiliza para calcular las relaciones de dispersión de energía, las cuales son importantes para la espectroscopía Raman [27].

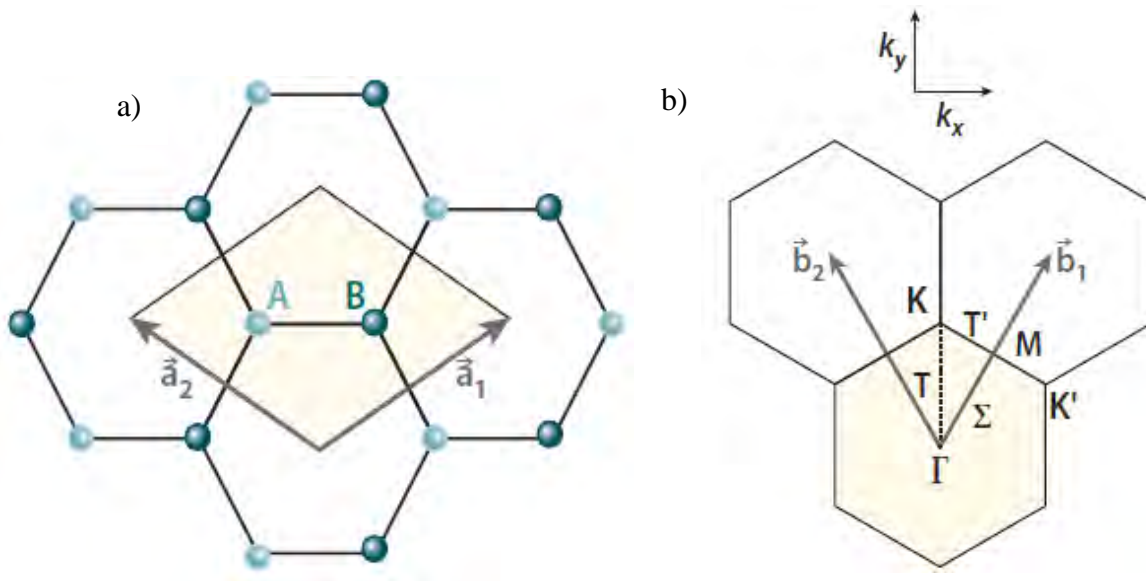


Figura 2.3: a) Red real y b) red recíproca del grafeno [28].

En el grafeno se tienen dos átomos por unidad de celda (puntos A y B de la Figura 2.3), lo que da como resultado dos puntos cónicos en la zona de Brillouin, conocidos como puntos de Dirac K y K' (simétrico de K), donde se producen los cruces de banda (ver Figura 2.4). Cerca de estos puntos de cruce, la energía electrónica es linealmente dependiente del vector de onda. En las seis esquinas de la zona de Brillouin se tienen los puntos de Dirac [3].

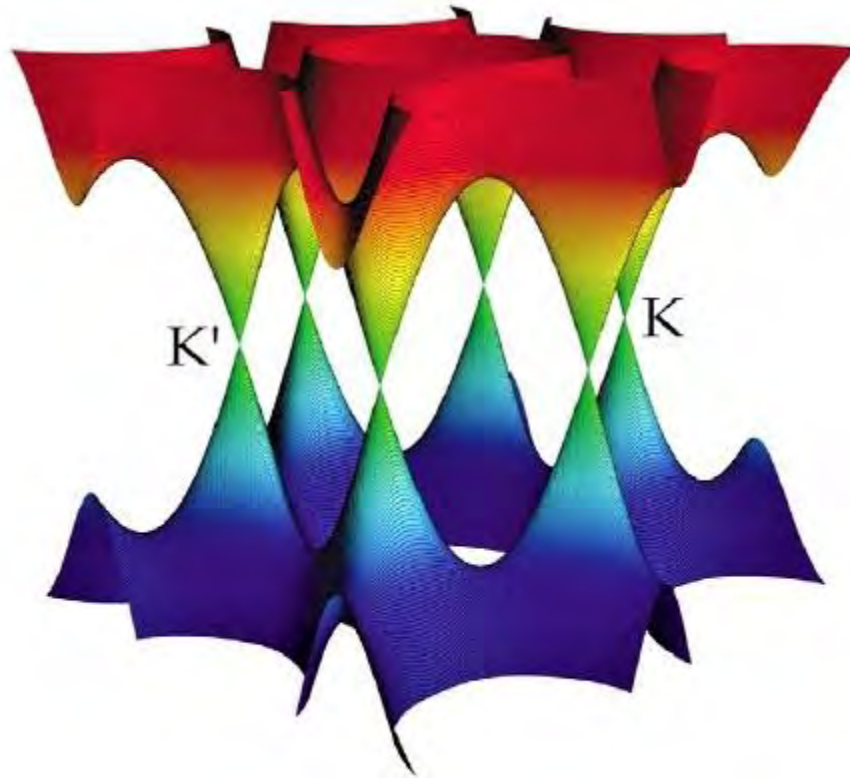


Figura 2.4. Estructura de bandas del grafeno. La banda de conductancia toca la banda de valencia en los puntos K y K' [3].

El grafeno al comportarse como un semimetal de pequeño traslape [29] hace que el efecto de campo eléctrico ambipolar sea tal, que los conductores de carga pueden ser modulados continuamente entre electrones y huecos de concentraciones tan altas como 10^{12} cm^{-2} , y sus movilidades pueden exceder $1500 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$, incluso bajo condiciones ambientales [30]. Las variaciones de estas concentraciones y movilidades van a depender del número de capas que se tenga en el material.

2.3 Métodos de obtención de Grafeno

A partir de su descubrimiento, se ha trabajado en encontrar una forma de obtener grafeno para poder lograr la transferencia de las excelentes propiedades mostradas en el laboratorio a aplicaciones de la vida cotidiana. En los métodos de obtención de grafeno se busca que exista una buena calidad estructural con gran área superficial y que sean métodos económicamente viables.

Actualmente hay diferentes formas de obtener o sintetizar grafeno, a continuación se resumen a los más relevantes.

2.3.1 Exfoliación mecánica

Como ya se mencionó anteriormente, Andre Geim y Kostya Novoselov obtuvieron por primera vez grafeno por un método conocido como exfoliación mecánica [5], la cual se refiere al proceso en el que se usa la fuerza mecánica para separar las capas de grafeno del grafito a granel. Esto generalmente implica el uso de una cinta adhesiva para adherirse a la superficie del grafito y el uso de la fuerza para despegar la cinta con las capas de grafeno unidas o frotando la superficie del grafito contra otro material para deslizar las hojas de grafeno [31]. Este método se ha ido perfeccionando y en la actualidad se produce la exfoliación frotando directamente grafito pirolítico altamente orientado contra una superficie (generalmente de Si/SiO₂) como si se escribiera sobre la misma. Así, se consigue la obtención de láminas de grafeno monocapa o bicapa [32].

El principal inconveniente es que no es un método escalable y al ser un proceso manual, la obtención del material es bastante laboriosa y el rendimiento que se obtiene es muy bajo, ya que se requiere localizar por medio de un microscopio óptico las láminas de grafeno entre una gran cantidad de pequeños copos de grafito [12]. Además, el material producido a menudo contiene restos de agentes exfoliantes y la transferencia del grafeno al sustrato puede introducir diversos tipos de defectos, incluidos defectos atómicos, pliegues u ondas microscópicas [33]. Esto, combinado con la falta de precisión a la hora de posicionar de manera controlada estas láminas, limita la implantación del grafeno en los dispositivos actuales. Sin embargo, la exfoliación mecánica sigue siendo atractiva como un método sencillo para obtener grafeno debido a su simplicidad.

2.3.2 Reducción a partir de óxido de grafeno

Este método ocupa la oxidación y posterior exfoliación de grafito en fase líquida (agua o etanol) en baño ultrasónico, obteniéndose láminas de óxido de grafeno (GO) que pueden ser reducidas para obtener dispersiones de grafeno [34].

El procedimiento se inicia con la oxidación de las láminas de grafito mediante el uso de sustancias muy oxidantes en un medio ácido (H₂SO₄/ HNO₃) y la obtención así de un material que posee una estructura laminar constituida por capas apiladas

de óxido de grafeno. Estas capas presentan grupos oxigenados (grupos hidroxilo, epoxi, y carboxílicos) y las moléculas de agua adsorbidas hacen aumentar considerablemente la distancia entre capas, con lo que las interacciones Van der Waals se debilitan. El aumento en la distancia entre láminas y su hidrofiliidad permite que el óxido de grafito sea fácilmente exfoliado en agua y en diversos solventes orgánicos polares mediante la aplicación de energía externa tal como la vibración ultrasónica [35][36]. Se obtienen por lo tanto suspensiones coloidales de láminas de una monocapa de óxido de grafeno.

La presencia de los grupos funcionales oxigenados provoca la ruptura de la malla grafitica, lo que ocasiona que el óxido de grafeno se comporte eléctricamente como un aislante. Para no mermar con ello las aplicaciones electrónicas del grafeno, es posible restaurar la conductividad eléctrica de las hojas restableciendo el sistema π mediante diferentes métodos de reducción, los cuales han sido empleados satisfactoriamente y pueden clasificarse, en lo general, en reducción química y reducción térmica [37]. La reducción química puede hacerse empleando agentes con hidracina (N_2H_4) [38][39], hidroquinona [40] y radiación ultravioleta [41]. Aunque se obtiene gran cantidad del material en un medio acuoso, la calidad de las láminas no es buena debido al ataque químico que sufre el óxido de grafeno [42]. La reducción térmica es un proceso que requiere del calentamiento rápido de polvo de grafito oxidado a elevadas temperaturas y en condiciones inertes. La exfoliación está asociada con la expansión térmica de los gases, como el CO_2 , que se forman por la descomposición de grupos funcionales hidroxilos y epóxicos y que vencen las fuerzas de Van der Waals, que mantienen a las hojas grafiticas juntas, provocando su separación [43][44].

2.3.3 Depósito químico de vapor

Este método consiste en el depósito químico de vapor (CVD) de hidrocarburos, por lo general metano, sobre metales de transición, como níquel o cobre, que actúan de soporte y catalizador [45].

En el interior de una cámara se ingresan el sustrato metálico y el metano, se calienta a altas temperaturas, provocando así que se descompongan los hidrocarburos en la superficie del sustrato (se difunden o se absorben), obteniendo grafeno monocapa, bicapa o multicapa. Mediante este método se sintetizan láminas monocapa de grafeno de una gran calidad estructural y en tamaños grandes de superficie. También permite la posibilidad de dopar las láminas mediante la sustitución de átomos introduciendo diferentes gases durante el crecimiento [46]

Uno de los mayores inconvenientes de este proceso es que la presencia del sustrato metálico imposibilita el empleo del grafeno como componente electrónico, por lo que es necesario llevar a cabo un proceso de transferencia de la lámina a un soporte adecuado, es decir, a un nuevo sustrato aislante o semiconductor donde se fabrique un dispositivo, además de que no se obtiene una geometría específica.

2.3.4 Crecimiento epitaxial

Este método se basa en la sublimación térmica del silicio a temperaturas que pueden superar los 1300°C, al mismo tiempo que los átomos de carbono se reordenan para formar una capa de grafeno [47]. Con este método se producen láminas de gran calidad estructural, aunque el control sobre el número de láminas que se obtienen no es repetible. La necesidad de trabajar en ultra alto vacío y la gran temperatura necesaria para producir la sublimación del silicio también limitan enormemente su aplicación a gran escala. Sin embargo, estudios recientes realizados a presión atmosférica en argón, parecen indicar que es posible obtener láminas de una calidad estructural mejor incluso que la de las láminas obtenidas en vacío [48].

2.3.5 Obtención de grafeno a partir de precursores de carbono

Hoy en día se trabaja mucho en la forma de obtención del grafeno debido a que se desea obtener con la menor contaminación posible para así aprovechar al máximo sus propiedades. El problema que existe con los métodos mencionados con anterioridad es que se hace un depósito de mono o multicapa de grafeno sin ninguna geometría en particular y cada método requiere de una transferencia poco controlada a otro sustrato para el desarrollo de dispositivos funcionales.

Recientemente se han reportado algunos esfuerzos en la obtención de grafeno a partir de precursores de carbono. Estos precursores de carbono provienen de polímeros como polimetilmetacrilato (PMMA) [49], acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) [50], poliestireno (PS) [51], y de resinas fotosensibles, sobre los cuales se hace un depósito de una capa delgada de un metal de transición, ya sea níquel o cobre, por la que los átomos de carbono puedan difundirse en un subsecuente recocido, obteniendo múltiples capas de grafeno [49]–[54].

2.3.5.1 Carbon-MEMS (C-MEMS)

La formación de estructuras de carbono en micro dispositivos no es una tarea sencilla, ya que para micro moldearlo se requiere de técnicas que ocupan demasiado tiempo de fabricación, como la litografía de haz de electrones (e-beam lithography), lo cual resulta en un procedimiento costoso y sin posibilidad de realizarse a gran escala para aplicaciones industriales. Además, el carbono es un material usualmente duro y quebradizo, por lo que es difícil de maquinarse. En cambio, los polímeros son fáciles de micro-maquinar y existe una gran cantidad de técnicas asociadas para darles una forma en particular, incluso formas sumamente complejas.

Es por esto que surge el interés por desarrollar la tecnología Carbon-MEMS (Micro Electro Mechanical System, por sus siglas en inglés) o C-MEMS. Esta técnica consiste en la descomposición termoquímica de polímeros, los cuales fungen como precursores de carbono, bajo diferentes temperaturas y en una atmósfera inerte [55], [56]. A este proceso se le conoce como pirólisis [57]. La ventaja de utilizar resinas fotosensibles como precursores de carbono radica en que estas pueden ser micro-estructuradas por procesos fotolitográficos, obteniendo así una estructura geométrica deseada y, al usar la tecnología C-MEMS, se elimina la transferencia de un sustrato a otro.

La variación de las condiciones de fotolitografía y de pirólisis impacta en la micro estructura C-MEMS resultante, con una variedad de formas, resistividades y propiedades mecánicas y fisicoquímicas, permitiendo así una diversidad de nuevas aplicaciones [58]. Un ejemplo de un proceso para hacer C-MEMS puede verse en la figura 2.5.

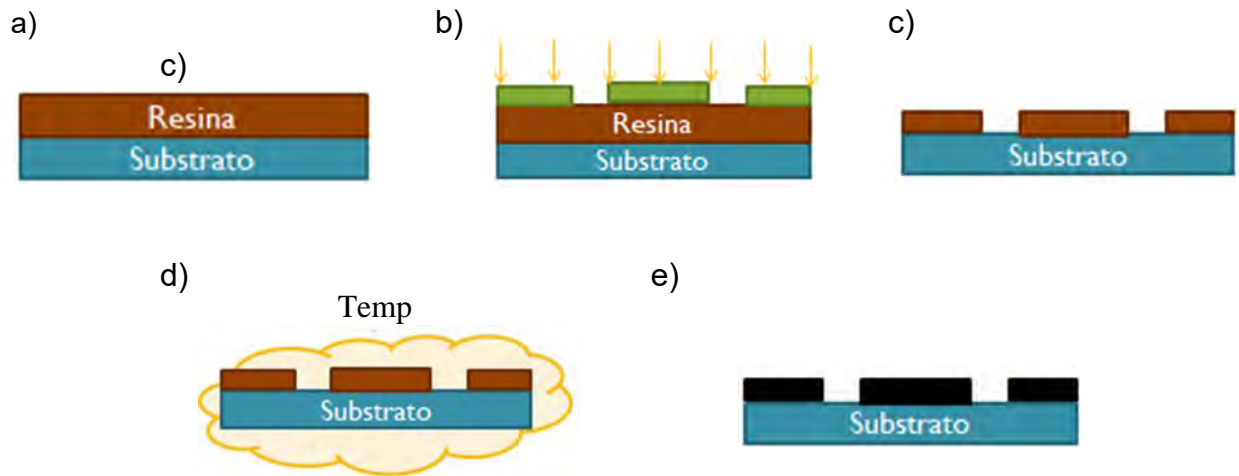


Figura 2.5: a) Depósito de la resina en el sustrato, b) Fotolitografía, c) Revelado y diseño final, d) Pirólisis y e) Estructuras C-MEMS

Es importante resaltar que el carbono resultante no es carbono amorfo, es algo conocido como carbono vítreo o carbono pirólitico, ya que no presenta enlaces libres y está formado por elementos estructurales 2D. Aunque la naturaleza exacta de este carbono vítreo sigue siendo tema de debate, éste es un material muy utilizado para electrodos electroquímicos[55].

2.3.5.2 Ordenamiento de átomos de carbono por difusión

Uno de los trabajos que motivaron el desarrollo de esta tesis, se presenta en la Figura 2.6. En ella se presenta un método de obtención de grafeno a partir de una micro estructura de carbono, como las que se pueden obtener con el método de C-MEMS descrito en la sección anterior. En éste, una vez que se tiene la microestructura de carbono deseada, se promueve un proceso de difusión de los átomos de carbono a través de una capa delgada de níquel por medio de un tratamiento de recocido [59], [60]. Esto provoca que los átomos que se difundieron en la superficie del níquel presenten un acomodamiento más ordenado, parecido al del grafeno que se obtiene por los métodos convencionales, pero con una geometría definida y directamente en el sustrato en el que se puede desarrollar un dispositivo. Por último se remueve el níquel que no tuvo reacción con ningún átomo de carbono para liberarse la estructura final de grafeno.

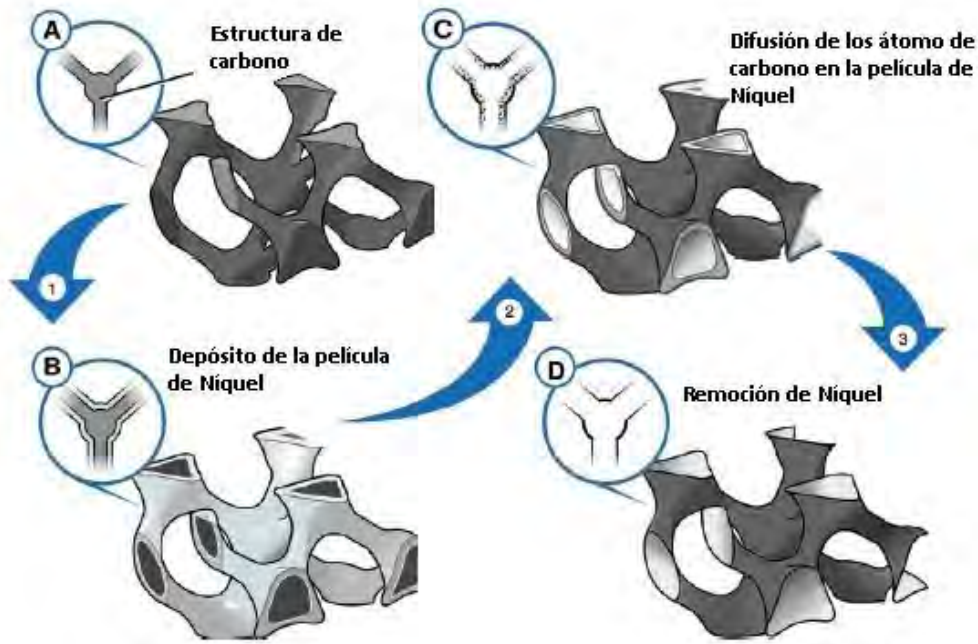


Figura 2.6: Esquema del proceso de conversión química del carbono pirolítico a grafeno: A) carbono pirolítico; B) depósito de níquel; C) difusión de los átomos de carbono; y D) remoción de níquel [52].

Para depositar capas delgadas de algún material existen diferentes técnicas como lo son la descomposición química, evaporación térmica, evaporación por arco de electrones, erosión mediante iones, etc. Es importante tener en cuenta que para elegir alguna técnica se necesita tomar en cuenta diferentes criterios de selección como lo es: qué tipo de material se va a depositar (metal, semiconductor, dieléctrico), velocidad de depósito, tipo de sustrato (temperatura máxima que soporta), uniformidad y área de depósito, entre otros [61].

En este trabajo se eligió la técnica conocida como *sputtering* o pulverización catódica, ya que el material que se depositó fue níquel, siendo un metal con alto punto de fusión (1455 °C), del cual se deseaban tener capas con espesores nanométricos.

Esta técnica es un proceso de bombardeo iónico que consigue la deposición en fase vapor sobre un sustrato del material bombardeado. Los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico. El plasma está formado por gases de proceso, en nuestro caso argón (un gas inerte), ionizados por el fuerte campo eléctrico. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas de proceso golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando el ion golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo éste disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo (figura 2.7) [61], [62].

El *sputtering* utilizado en este experimento contaba con un magnetrón, el cual permite mayor eficiencia y control de los parámetros de depósito. La eficiencia consiste en el aumento de iones que bombardean al blanco (cátodo), es decir aumenta la eficiencia de ionización. El tener un magnetrón significa que se colocan imanes permanentes localizados bajo el cátodo lo cual da lugar a campos magnéticos. Esto, a diferencia de los procesos convencionales, produce un confinamiento magnético de las cargas en la superficie del cátodo,

aumentando la probabilidad de ionización y un aumento en la velocidad de depósito.

Cuando los electrones viajan radialmente hacia el exterior pueden rebasar el perímetro del blanco. Para recoger estas cargas y evitar que lleguen al sustrato, existe un ánodo alrededor del blanco. La finalidad de esto es dotar a los electrones de un largo recorrido de tal forma que la densidad del plasma sea lo más alta posible en la zona cercana al blanco. Así se asegura un gran número de iones positivos en esta zona, que pueden ser acelerados hacia el blanco, logrando un ritmo de pulverización mayor [63], [64].

Una desventaja del sistema con magnetrón es que debido a las formas de las líneas de campo, el plasma no ataca por igual toda la superficie del cátodo, lo que reduce la vida de éste, al no aprovecharse todo el material. Típicamente, en un magnetrón convencional, se estima que sólo se ataca entre un 25% y 30% del total del blanco [64].

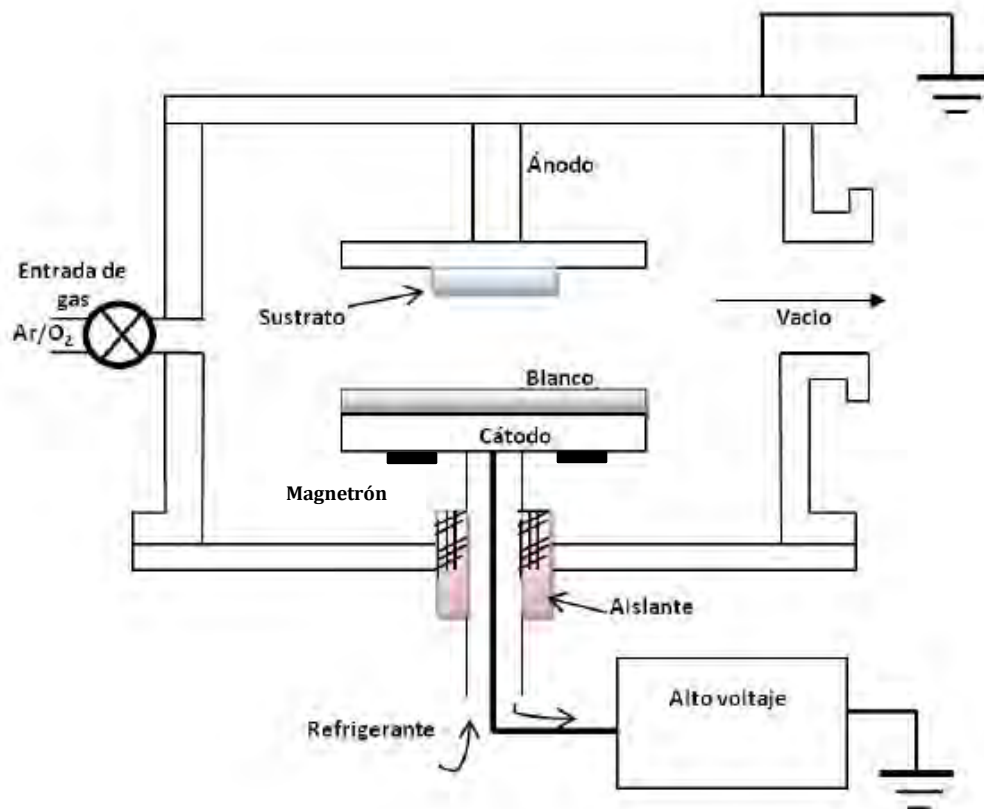


Figura 2.7: Representación esquemática de un sistema de pulverización catódica (Sputtering) [62].

Capítulo 3.

Técnicas de caracterización

3.1 Modos normales

Antes de comenzar a hablar de la espectroscopía Raman, es importante primero entender los movimientos vibracionales de las moléculas, ya que en la espectroscopía Raman estos movimientos son los que se estudian.

El movimiento vibracional de una molécula puede descomponerse en vibraciones constitutivas llamadas modos normales. Cada tipo de molécula vibra a diferente frecuencia, es por eso que pueden ser identificadas con la espectroscopía Raman. Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: las de tensión y las de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereo, de balanceo, de aleteo y de torsión [65]. Estos tipos de vibraciones se representan en la figura 3.1.

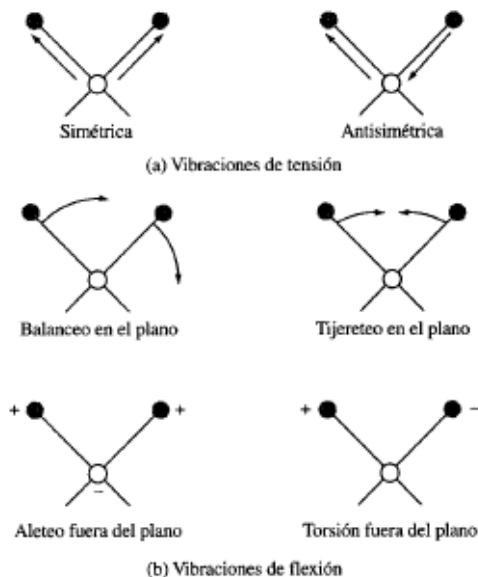


Figura 3.1: Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento de las moléculas en el plano de la página hacia el lector; - indica un movimiento de las moléculas en el plano de la página alejándose del lector [65].

3.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización que se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromática. Esta técnica es altamente sensible a la longitud, fuerza y arreglo de los enlaces químicos en un material [66].

Cuando un haz de luz monocromática interactúa con una muestra, la energía de la molécula es elevada de un estado fundamental a un estado virtual, el cual está localizado entre el estado fundamental y el primer estado electrónico excitado. Si la energía regresa al estado electrónico original, es decir, la frecuencia del haz incidente (ν_i) es igual a la frecuencia del haz saliente (ν_s), a este fenómeno se le conoce como esparcimiento elástico o esparcimiento Rayleigh. Pero también ocurre que una pequeña fracción de la luz experimenta un cambio entre la frecuencia del haz incidente y el haz saliente produciendo un fenómeno que se le conoce como esparcimiento inelástico o esparcimiento Raman [65], [66].

La luz que experimenta corrimiento Raman es la que proporciona información de la composición molecular de las muestras. Dentro del esparcimiento Raman podemos encontrar dos casos. Si $\nu_i < \nu_s$, significa que cuando el fotón emitido tiene mayor frecuencia que el fotón incidente existe una transferencia de energía de la red del material al fotón, es decir, la molécula antes de la excitación se encontraba

en un estado vibracional excitado y después de la excitación paso a un estado vibracional fundamental, a esto se le conoce como dispersión Raman Anti-Stokes. Si $\nu_i > \nu_s$, significa que el fotón después del esparcimiento es de frecuencia más baja debido a que hay una transferencia de energía del fotón a la molécula, es decir, la molécula va de un estado vibracional fundamental a un estado virtual y regresa a un estado de mayor energía vibracional, a esto se le conoce como dispersión Raman Stokes (ver Figura 3.2).

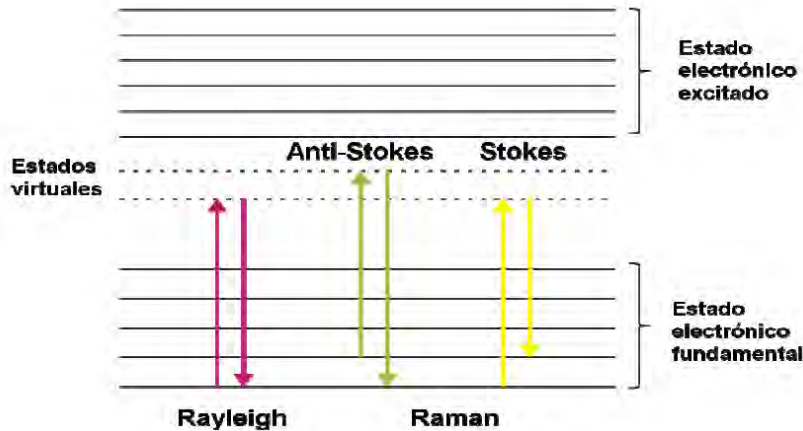


Figura 3.2: Dispersión Rayleigh, Raman anti-Stokes y Raman Stokes [67].

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Las intensidades de las líneas Raman son a lo más el 0.001% de la intensidad de la fuente. En el espectro Raman, en el eje de las abscisas se representa el desplazamiento del número de onda o simplemente la frecuencia (cm^{-1}). En cuanto a las intensidades de los desplazamientos Raman es importante mencionar que son independientes de la longitud de onda de excitación y estas dependen de la polarizabilidad de la molécula, de la intensidad de la fuente y de la concentración del grupo activo, la intensidad es adimensional [65]. Cada una de las frecuencias fundamentales que aparecen en los espectros Raman reflejan los modos normales de vibración de las moléculas presentes en la muestra.

Como se puede ver en la figura 3.3, el esparcimiento Raman Stokes y anti-Stokes son simétricos pero con intensidades diferentes, es por eso que se suele utilizar la parte del desplazamiento Stokes del espectro. Pero si las muestras tienen fluorescencia, se utiliza la parte del desplazamiento anti-Stokes porque la fluorescencia interfiere más en la observación del desplazamiento Stokes [67].

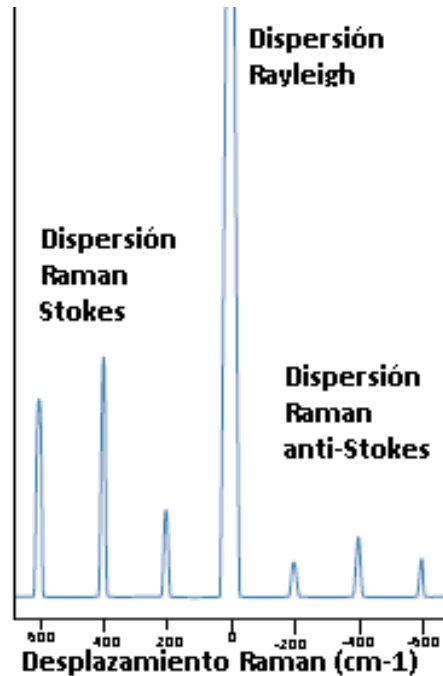


Figura 3.3 : Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes [68].

3.2.1 Espectroscopía Raman del Grafeno

Hoy en día con la espectroscopía Raman se pueden detectar productos de reacción no deseados o inesperados, como moléculas conjugadas, así como defectos estructurales o grupos funcionales, lo que hace que sea una herramienta poderosa [69]. Es por eso que esta espectroscopía desempeña un papel muy importante para poder identificar y caracterizar las nano estructuras del carbono, ya que la variación en la intensidad, la posición y la forma de las bandas de cada espectro serán diferentes para cada tipo de alótropo del carbono. Para poder interpretar los espectros Raman es importante entender la interacción entre fonones y electrones.

En el grafeno, la celda unitaria contiene dos átomos de carbono, A y B, y es por eso que hay seis ramas de dispersión de fonones (modos normales) para los carbonos sp^2 , donde tres son ramas acústicas (A) y tres ramas ópticas (O). Las vibraciones atómicas pueden ser perpendiculares al plano del grafeno, correspondiendo a modos fonónicos fuera del plano (o), pero también las vibraciones atómicas pueden estar en el plano del grafeno (i).

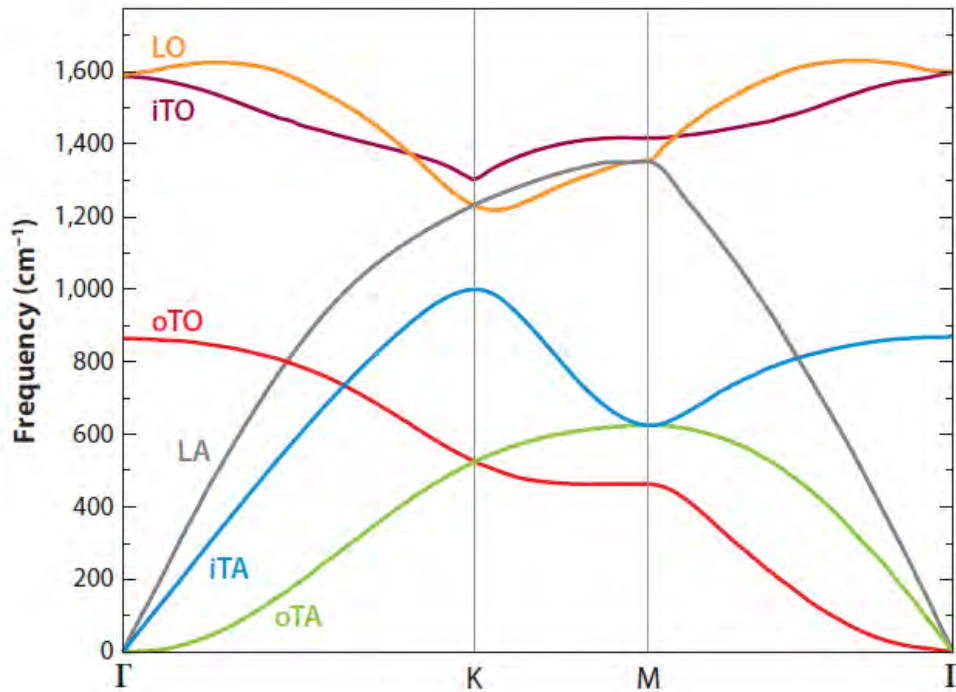


Figura 3.4: Esparcimiento fonónico en grafeno. Ramas fonónicas LO, iTO, oTO, LA, iTA y oTA [28]

Los modos fonónicos se clasifican en longitudinal (L) si las vibraciones son paralelas a la dirección de propagación de la onda especificada por el vector de onda (k) o transversales (T) si las vibraciones son perpendiculares al vector de onda. Los modos acústicos longitudinales (LA) y los modos ópticos longitudinales (LO) son modos que se encuentran siempre en el plano junto con los modos acústicos transversales en el plano (iTA) y los modos ópticos transversales en el plano (iTO), los cuales son normales a los modos LA y LO. Además, hay dos modos que se encuentran fuera del plano que son transversal acústico (oTA) y transversal óptico (oTO), los cuales son normales a los otros cuatro modos anteriores. Por lo tanto, a lo largo de las direcciones de alta simetría $\Gamma - K$ y $\Gamma - M$, se asignan las seis curvas de esparcimiento fonónico y son: LO, iTO, oTO, LA, iTA y oTA (ver figura 3.4)[28].

El grafeno monocapa pertenece al grupo puntual D_{6h} . Los seis modos normales del grafeno monocapa de la zona centro de Brillouin pertenecen a representaciones irreducibles, que están dadas por: E_{2g} , B_{2g} , E_{1u} y A_{2u} , donde E_{2g} y B_{2g} son modos ópticos; E_{1u} y A_{2u} son modos acústicos. El modo óptico E_{2g} se mueve en el plano del grafeno y es un modo activo en Raman, mientras que el modo óptico B_{2g} se mueve perpendicularmente a los planos del grafeno y no es un modo activo en Raman [70].

En el espectro Raman de los diferentes materiales de carbono, podemos encontrar diferentes bandas (Figura 3.5). Una de las principales bandas en los materiales gráfiticos es la banda G, la cual aparece alrededor de $1580 - 1600 \text{ cm}^{-1}$, corresponde al modo fundamental E_{2g} y está asociada con una doble degeneración de los modos fonónicos en el centro de la zona de Brillouin. Esta banda es la única que sucede debido a un esparcimiento Raman de primer orden, es decir, sólo los fonones de la primera zona de Brillouin pueden ser excitados [70][71]. La magnitud de esta banda corresponde a la vibración de estiramiento de enlaces hibridizados de carbono C-C tipo sp^2 [72]. La presencia de esta banda es característica de materiales gráfiticos. Con el avance del metamorfismo la banda comienza a hacerse más aguda y si intensidad aumenta [73].

La banda D aparece alrededor de los 1350 cm^{-1} , se debe a defectos estructurales y está relacionada con el grado de desorden estructural o por la vibración de estiramiento en los enlaces hibridizados tipo sp^2 y sp^3 de los átomos de carbono [72]. Es un proceso de esparcimiento Raman de segundo orden, es decir, dos fotones son excitados al mismo tiempo [71]. Esta banda está asociada con el modo TO cerca del punto K, la energía de esta banda depende de la energía de excitación debido a un proceso de doble resonancia. Las bandas G y D están presentes en todos los hidrocarburos poliaromáticos [74].

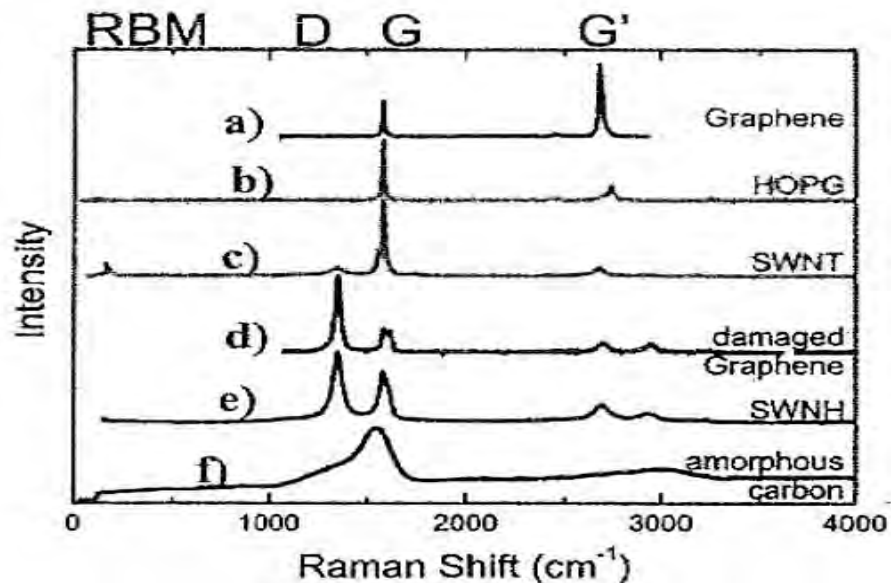


Figura 3.5: Espectros Raman de diferentes tipos de alótopos de carbono con hibridación sp^2 : a) grafeno, b) grafito pirolítico altamente orientado (por sus siglas en inglés HOPG), c) nanotubos de carbono de pared simple (SWNT), d) grafeno dañado, e) nanotubos de carbono de múltiples paredes (SWNH) y f) carbono amorfo [74].

La banda 2D o G' aparece alrededor de 2500-2800 cm^{-1} , sucede por esparcimiento Raman de segundo orden y depende de la energía de excitación del láser. Esta banda es un sobre tono de la banda D y es sensible a pequeños cambios vibracionales y electrónicos en la estructura, actúa identificando la singularidad de la interacción fonón-electrón en cada carbono sp^2 [70]. Esta banda muestra diferentes anchuras espectrales e intensidades de acuerdo al número de capas de grafeno que obtengan; entre menos capas de grafeno se tenga, la banda se vuelve más estrecha, pero a partir de diez capas de grafeno, que comienza a ser grafito, aparece una protuberancia de menor tamaño dirigida hacia menores desplazamientos de onda (ver Figura 3.6) [71]

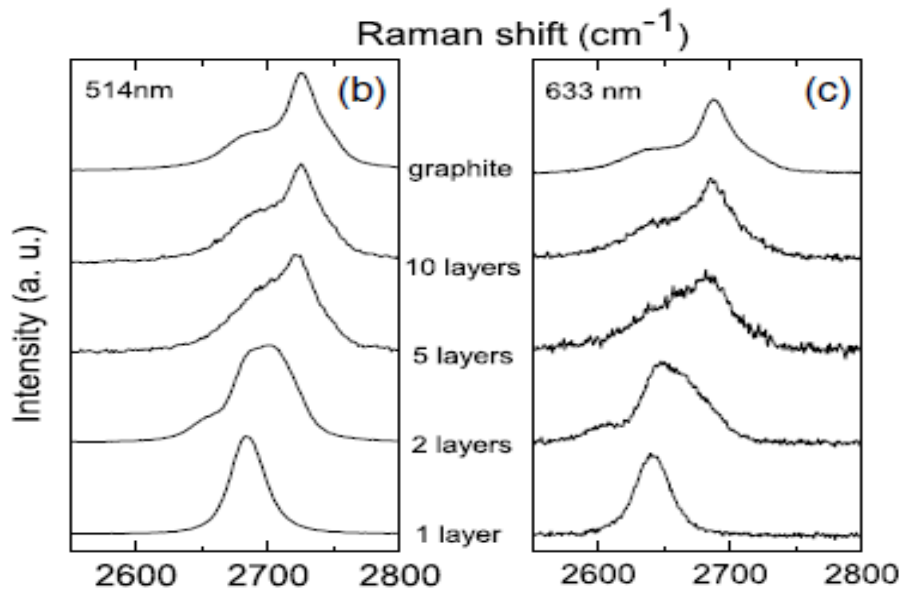


Figura 3.6: Cambio del espectro Raman de acuerdo al número de capas de grafeno con diferentes excitaciones [71].

3.3 Técnicas de microscopía

En muchos campos de la ciencia es importante poder conocer a detalle la naturaleza física de las superficies, es por eso que la microscopía es un conjunto de técnicas indispensables para la caracterización de los materiales. Sin embargo, con un microscopio óptico, la resolución está muy limitada por efectos de difracción de la longitud de onda de orden similar a la de la luz (400-700 [nm]) [65], es por eso que con la sustitución de la luz visible como fuente de iluminación por un haz de electrones se han podido obtener imágenes de estructuras a nanoescalas con una muy buena resolución, teniendo una ventaja sobre los microscopios ópticos. A estos microscopios se les denomina electrónicos y dentro de éstos existen dos tipos fundamentales: el microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés)

y el microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). Los microscopios de campo cercano constituyen otra familia de instrumentos que permiten obtener imágenes topográficas con verdadera resolución atómica y donde el microscopio de fuerzas atómicas (AFM, por sus siglas en inglés) representa uno de sus principales miembros [75]

3.3.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) es una técnica útil para analizar la morfología de las nanoestructuras y obtener información detallada sobre la composición química cercana a la superficie y su topografía [76]. El principio del SEM es como el de un microscopio convencional, sólo que en vez de usar como fuente de iluminación luz visible utiliza un haz de electrones.

En un SEM se barre mediante un rastreo con haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de los rayos X y otros fotones de diversas energías [65]. El SEM es un microscopio de alta resolución de orden nanométrico, el cual tiene un efecto de relieve producido por los electrones secundarios y retrodispersados, donde se pueden observar materiales orgánicos e inorgánicos.

Un microscopio electrónico de barrido típico, como el esquematizado en la Figura 3.7, consta de un cañón electrónico con un filamento de tungsteno que tiene por función generar y acelerar electrones. En el cañón, los electrones son enfocados en un haz y acelerados con voltajes que varían usualmente entre 1 y 40 KeV. Dos o más lentes condensadores magnéticos usados para reducir la sección cruzada de la imagen generada en la fuente de emisión. La última de las lentes o apertura objetiva tiene por función graduar el diámetro de la sección iluminada de la muestra y por tanto tener una mayor nitidez. Los dispositivos de barrido se sitúan por encima de la apertura objetiva y permiten que el haz enfocado barra una sección cruzada de la superficie de la muestra. El barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección x a lo largo de la muestra y el otro lo desvía en la dirección y . Posteriormente se localiza un detector de las señales emitidas por cada zona del material y la imagen es producida coleccionando los electrones emitidos en un tubo de rayos catódicos [65], [76], [77].

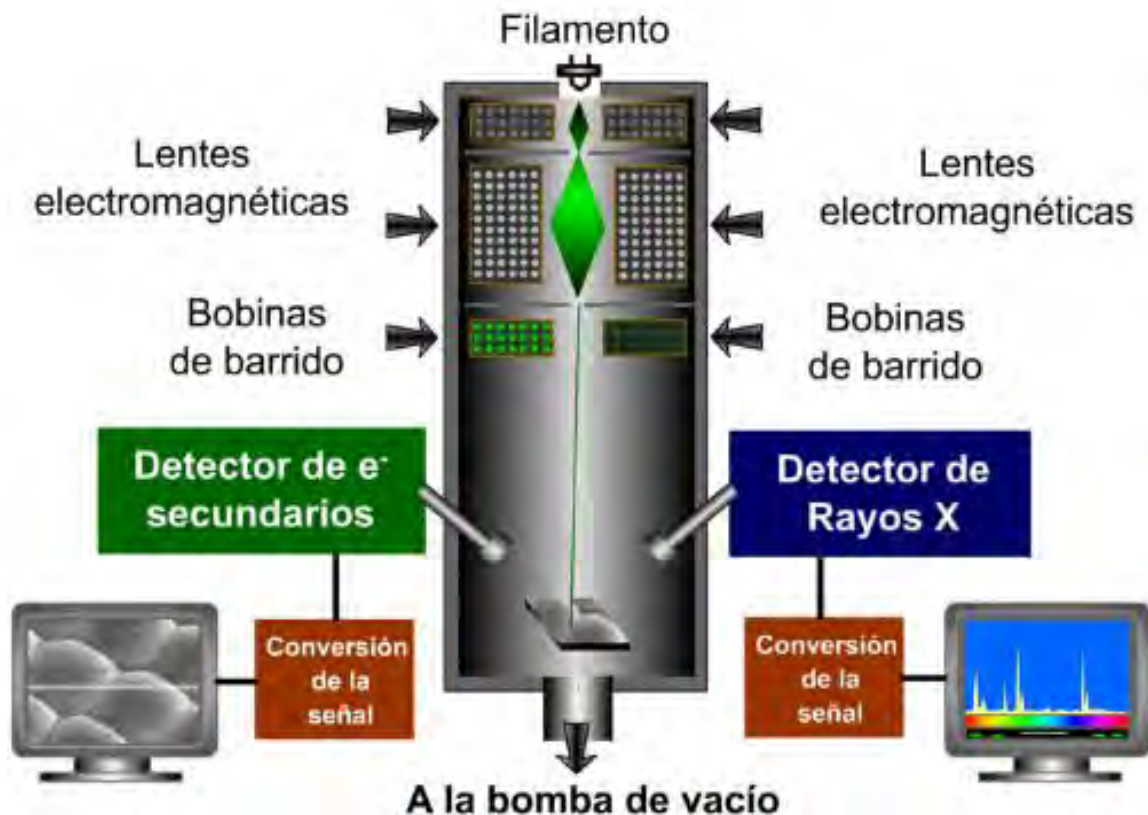


Figura 3.7: Esquema del principio de microscopía electrónica de barrido (SEM) [78].

Las lentes en SEM no son parte del sistema de formación de la imagen, sino que se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Estas son, precisamente, las dos grandes ventajas del microscopio de barrido: el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen. La profundidad de campo es la propiedad por la cual las imágenes de SEM pueden enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas. La profundidad de campo depende de la divergencia del haz de electrones, el cual viene definido por el diámetro de la apertura de la lente objetivo y la distancia entre la muestra y dicha apertura [79].

La interacción de un sólido con un haz de electrones se pueden dividir en dos categorías: interacciones elásticas que afectan a las trayectorias de los electrones en el haz sin que se alteren significativamente sus energías e interacciones inelásticas, que resultan de la transferencia total o parcial de la energía. El sólido excitado entonces emite electrones secundarios, electrones Auger, rayos X y a veces fotones de longitudes de onda más largas.

Algunos de los electrones pierden su energía por colisiones inelásticas y permanecen en el sólido: sin embargo la mayoría experimenta numerosas colisiones y como resultado, acaban saliendo de la superficie como electrones retrodispersados. Es importante señalar que el haz de electrones retrodispersados tiene un diámetro mucho mayor que el haz incidente, es por eso que el haz retrodispersado es uno de los factores que limita la resolución de un microscopio electrónico. Los electrones retrodispersados proveen información topográfica y de composición aunque para la formación de imágenes de superficie tienen menor poder de resolución (25-100 nm). En cuanto a composición son útiles para contrastar regiones del espécimen que difieren ampliamente en número atómico [77].

Los electrones secundarios son aquellos que se producen como resultado de interacciones entre los electrones altamente energéticos del haz y los electrones de conducción, débilmente enlazados, del sólido, lo que da lugar a la expulsión de estos electrones de la banda de conducción con energías de unos pocos electronvoltios. Los electrones secundarios son atraídos por un colector que tiene una pequeña carga positiva y su uso principal es para el contraste topográfico. La señal de electrones secundarios tiene un poder de resolución por debajo del orden de 10 nm. [65].

La última de las señales producida por el material son los rayos X y ésta da origen a la técnica conocida como espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) la cual será tratada en el apartado siguiente.



Figura 3.8: Señales generadas por el haz de electrones [80]

3.3.1.1 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

El microscopio electrónico tiene la facultad de poder concentrar de forma controlada un haz de electrones de alta energía sobre una zona determinada de la muestra. Estos electrones pueden ceder parte de su energía al espécimen dando lugar a toda una serie de fenómenos de transiciones energéticas en el material estudiado que han dado lugar a un gran número de técnicas espectroscópicas.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta (10 nm – 10 pm) producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos [65].

La espectroscopía de rayos X de energía de dispersión (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS) se basa en la medida de la dispersión de la radiación electromagnética. Esta técnica permite llevar a cabo un análisis cualitativo de la variación composicional, gracias al análisis de la intensidad de los electrones retroesparciados.

Cuando el haz de electrones es enfocado sobre la muestra provoca una serie de transiciones electrónicas entre diferentes niveles de energía. El ion excitado se relaja a su estado inicial por la transferencia de un electrón de un orbital exterior a una capa interior, lo que da lugar a la emisión de rayos X (Figura 3.9). Cada elemento tiene un espectro de emisión característico que consiste en una serie de máximos nítidos, cada uno de los cuales corresponde a una transición electrónica desde un orbital de alta energía a un orbital de baja energía. Este espectro es característico de cada elemento por lo que proporciona un método de análisis elemental que es de los más usados en ciencia de materiales.

La ocupación de las vacancias por electrones de capas más externas es un proceso que le es característico a cada tipo de elemento y es lo que permite identificarlos [81].

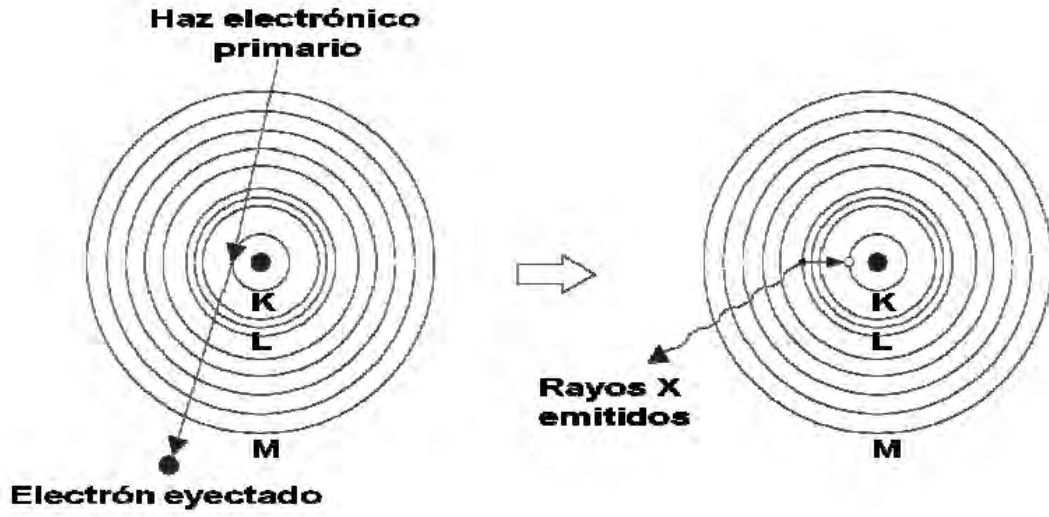


Figura 3.9: Generación de rayos x característicos de la interacción de un haz electrónico de capas profundas de átomos de la muestra [81].

Capítulo 4.

Desarrollo experimental

4.1 Metodología experimental

Para lograr el objetivo de esta tesis, que busca desarrollar un proceso de fabricación basado en tecnología C-MEMS que promueva el ordenamiento de los átomos de carbono para obtener micro-electrodos de grafeno, o en su defecto, grafiticos, se planteó la siguiente metodología experimental.

Recordemos que una de las ventajas principales de la tecnología C-MEMS es que en vez de micro maquinar o microestructurar directamente materiales de carbono o sus alótopos, lo cual es muy complejo por las razones que se comentaron en la sección 2.3.5.1, parte de microfabricar estructuras poliméricas las cuales después pasarán por un proceso de pirólisis para obtener entonces un material de carbono pirolítico previamente micro-estructurado. Como se mencionó en la sección 2.3.5.2, recientemente se han reportado resultados en donde se proponen formas de inducir el ordenamiento de los átomos a partir de carbono pirolítico, por medio de la difusión de dichos átomos a través de una capa delgada de un metal catalítico, como lo es el níquel. En estos resultados basamos parte del desarrollo experimental de esta tesis, el cual se explica en la figura 4.1 y se desarrollará a continuación.

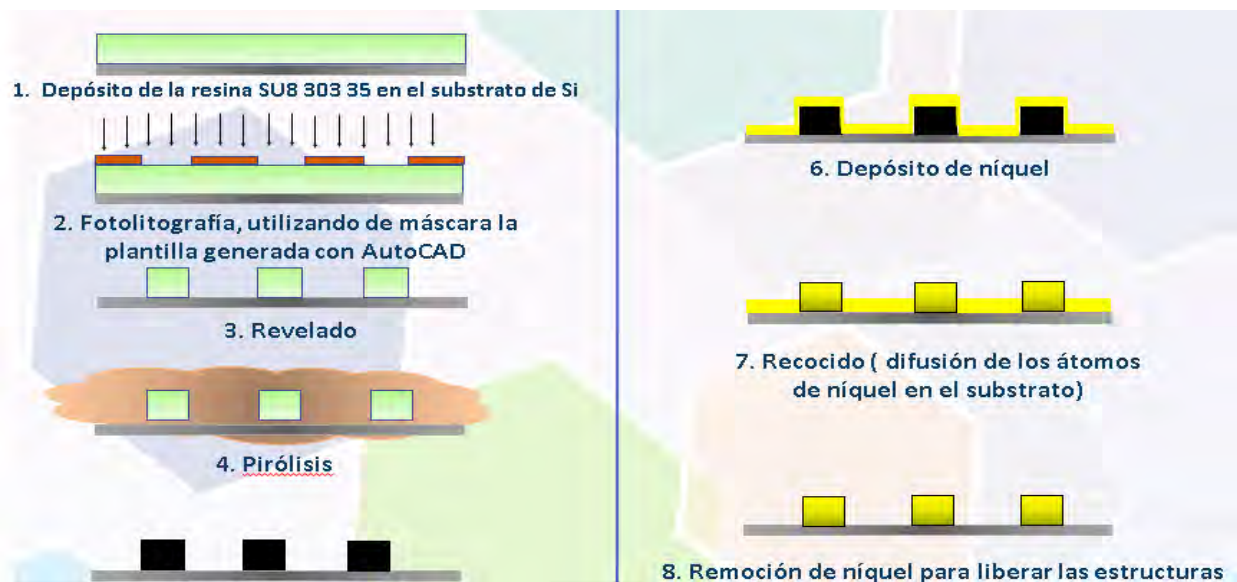


Figura 4.1: Diagrama de fabricación del proceso experimental de esta tesis.

4.2 Diseño de microestructuras

El diseño propuesto para las microestructuras fue un arreglo de cuadrados de 400 x 400 μm sobre un sustrato de silicio de 7.62 cm de diámetro. El tamaño de los cuadrados se decidió con base en experiencia previa de los procedimientos realizados en el Laboratorio, en donde se considera que estructuras grandes (>100 μm) presentan una buena adherencia a un sustrato de silicio al momento de realizar el proceso de pirólisis.

El arreglo se realizó en el programa AutoCAD 2017, el cual nos sirvió como máscara al momento de realizar la fotolitografía de proyección (Figura 4.2).

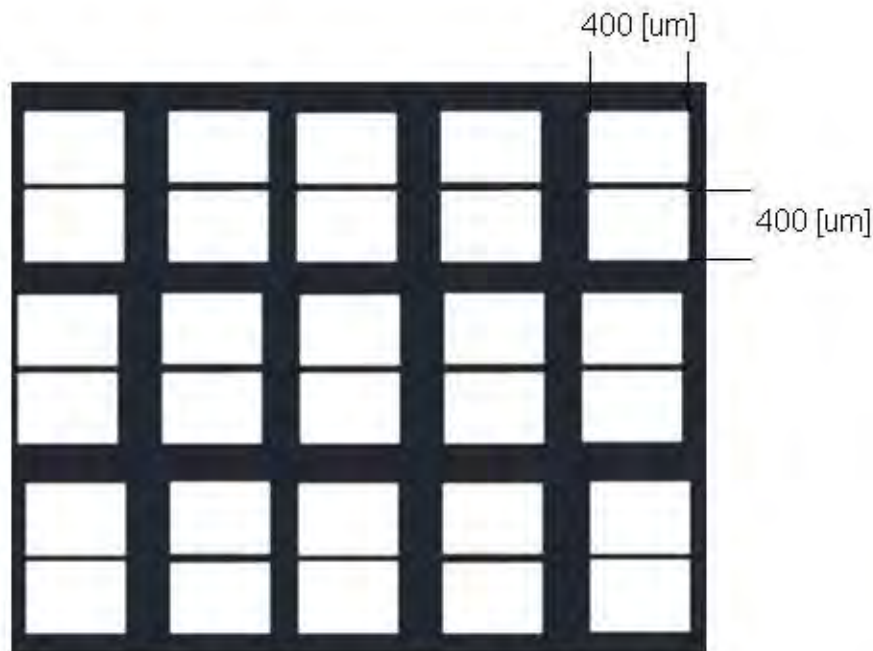


Figura 4.2: Parte del arreglo de cuadrados hecha con AutoCAD 2017

4.3 Proceso de fabricación

4.3.1 Proceso de fotolitografía

La fabricación de las microestructuras de polímeros, que en este caso se trata de resina fotosensible, se realizó mediante una técnica conocida como fotolitografía, la

cual se refiere a un método de fabricación de microestructuras a partir de una máscara o patrón que se transfiere a un material fotosensible por medio de la exposición selectiva por una fuente de luz (Figura 4.3). Este proceso se llevó a cabo en el Laboratorio de micro-sistemas BioMEMS y Lab on a Chip del Centro UNAMems de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) con el equipo SF-100 XCel Maskless Photolithography System de la compañía Intelligent Micro Patterning. Este sistema utiliza una tecnología patentada llamada Smart Filter, basada en el uso de un dispositivo de micro-espejos digitales (DMD, por sus siglas en inglés), el cual contiene un arreglo de micro-espejos de 1024x768, los cuales se pueden controlar individualmente para generar una máscara digital sin la necesidad de fabricar máscaras físicas. Cuando la máscara de la imagen, que es previamente dibujada en cualquier software CAD, es enviada de la PC al sistema Smart Filter, éste proyecta el patrón sobre el sustrato a través del dispositivo DMD.

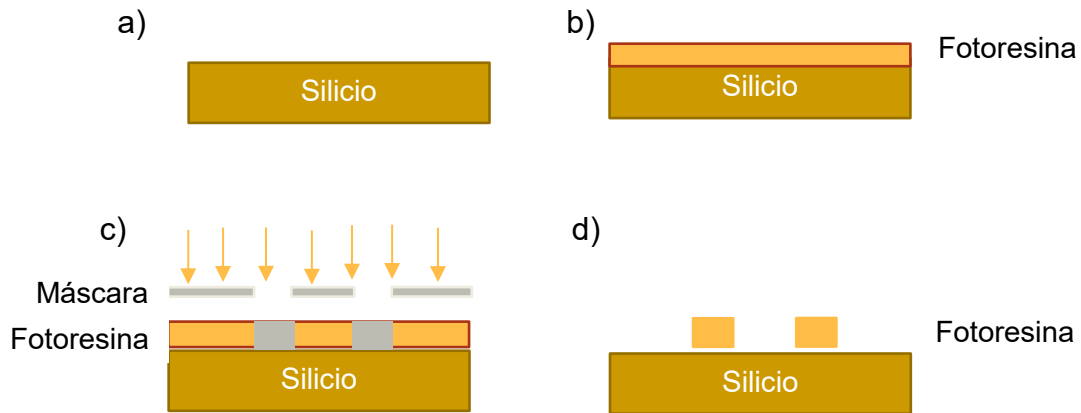


Figura 4.3: Proceso estándar de fotolitografía

La resina fotosensible utilizada fue de la serie SU8 3035 de MicroChem, la cual es una resina fotosensible negativa. Esto significa que las zonas de la resina que sean irradiadas con una longitud de onda mayor de 350 nm fortalecerán los enlaces moleculares de la resina. Se elige la resina de la serie SU8 porque existen resultados, en artículos [57] y de forma experimental en el laboratorio, de que esta resina tiene muy buena adherencia al sustrato de silicio y funciona como un buen precursor de carbono para realizar el proceso de fabricación de C-MEMS.

Antes de comenzar a fabricar es muy importante llevar a cabo un proceso de limpieza del sustrato para garantizar que el depósito de la resina tenga una buena adherencia al sustrato. El proceso es descrito en el Anexo 1: Limpieza de sustratos.

El proceso de fabricación detallado se describe en el Anexo 2: Fitolitografía de la resina SU8-3035. Teniendo las microestructuras en el sustrato de silicio, se cortó dicho sustrato para poder hacer tres pruebas diferentes. En la figura 4.4 a) se muestra el patrón de la resina SU8 3035 transferido al sustrato de silicio, después de ser cortado y en b) se muestran las fotos obtenidas con el equipo SF-100 en una zona específica del sustrato de silicio.

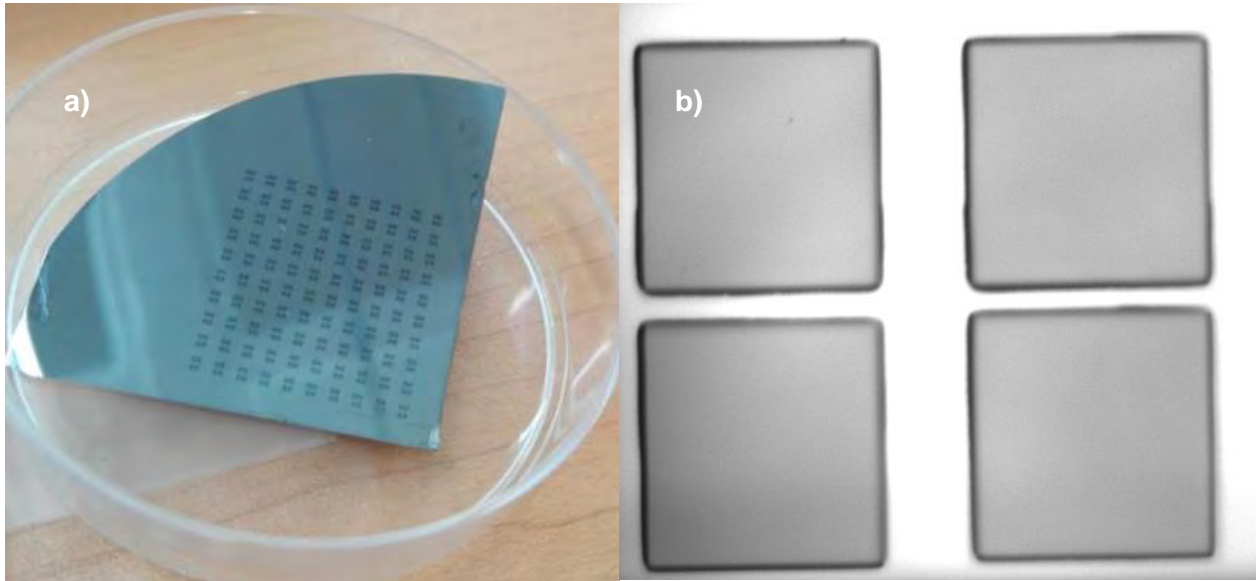


Figura 4.4: a) Microestructuras en un sustrato de silicio después de la fotolitografía, b) fotografía tomada con el equipo SF-100

4.3.2 Pirólisis

El proceso de pirólisis o de descomposición termoquímica se llevó a cabo en el Laboratorio de Grafeno del Instituto de Física, UNAM con el equipo OTF-1200X. Este equipo es un horno de Depósito Química de Vapor (CVD, por sus siglas en inglés) que cuenta con controladores de flujo de masa, funciona con presiones mTorr - PAtm y el rango de operación de la temperatura es de 0-1200°C.

Las muestras obtenidas en la fotolitografía fueron introducidas al tubo de cuarzo del equipo OTF-1200X (Figura 4.6 a)), en donde se pirolizó cada muestra entre 4 y 6 mTorr. Cabe resaltar que se realizó un proceso de pirólisis para cada muestra, ya

que se ha observado que no es conveniente colocar varias muestras de manera simultánea ya que el flujo de especies que se desprenden de la descomposición termoquímica contamina las muestras entre sí, y con esto se evitan indeseables capas residuales de carbono sobre el sustrato. Las rampas de temperaturas utilizadas se pueden observar en la figura 4.5, cada rampa es importante para tener una buena pirólisis del material. La primera rampa de 20 min a temperatura ambiente se realiza para hacer la purga del sistema. La segunda rampa, es una rampa rápida que sube la temperatura a 350 °C que es donde empieza el proceso de pirólisis. La tercera rampa es una rampa lenta, ya que aquí ocurre el principal proceso de pirólisis, es decir, comienza la desgasificación de las estructuras y comienza a tenerse principalmente carbono. La cuarta rampa es una rampa rápida que se mantiene en 900 °C para permitir reorganizar las cadenas de carbono en sp^2 , sp^3 y sp [57].

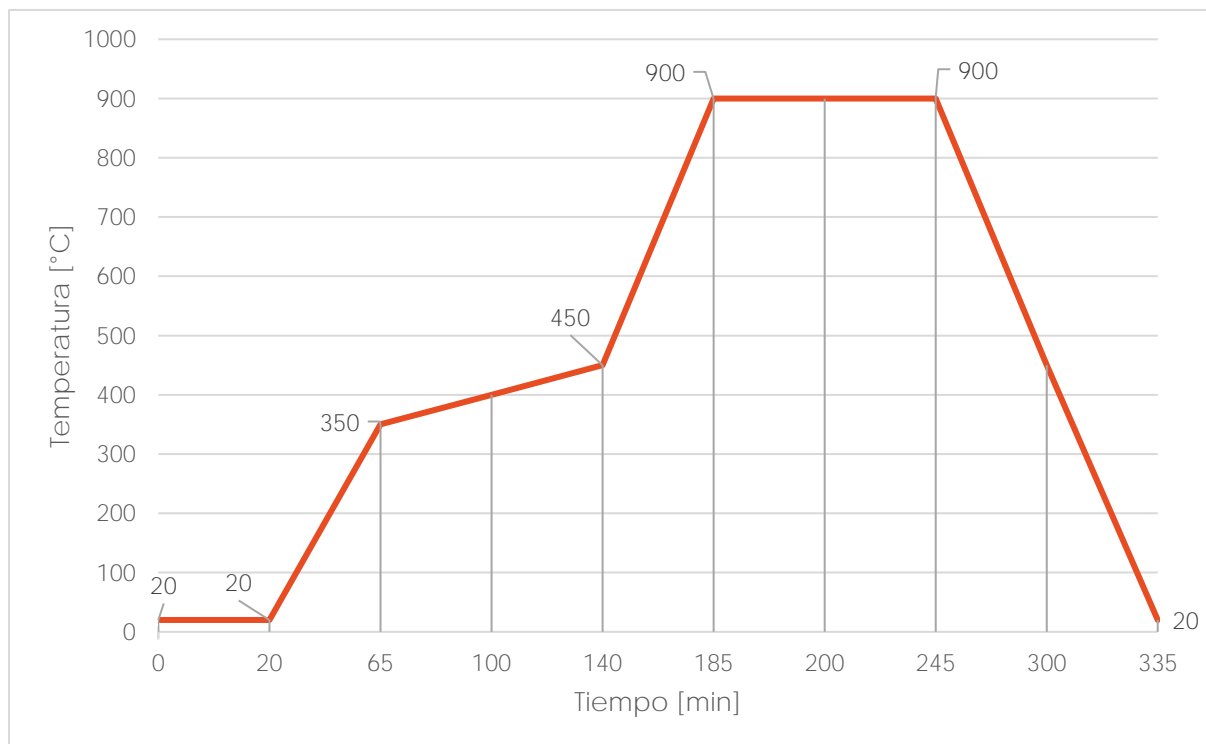


Figura 4.5: Rampas de temperatura para el proceso de pirólisis

En la figura 4.6 b) podemos ver la imagen de las microestructuras pirolizadas tomada con el microscopio óptico del equipo SF-100 XCel, y en c) se muestran las imágenes obtenidas con el SEM de zonas específicas del sustrato.

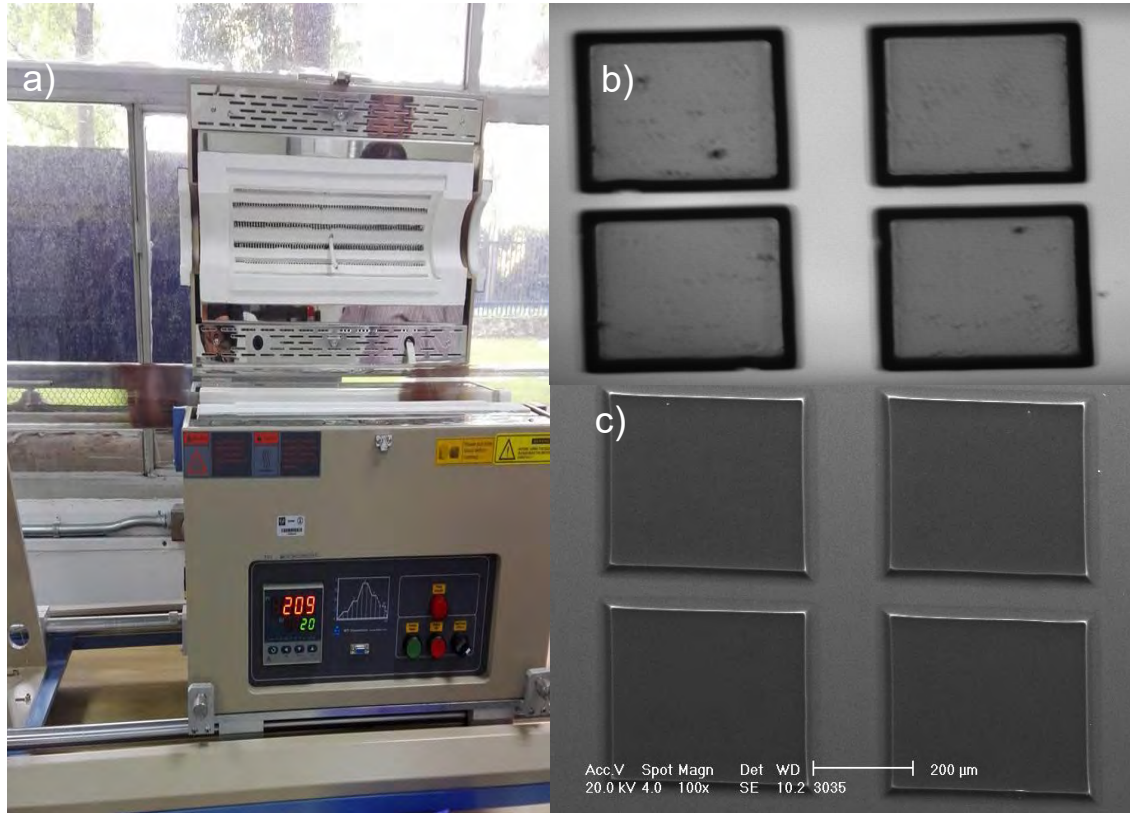


Figura 4.6: a) Equipo CVD modelo OTF-1200X donde se realiza la pirólisis, b) imagen tomada con el microscopio óptica SF-100 XCel y c) SEM de las microestructuras pirolizadas

4.3.3 Depósito de níquel por pulverización catódica (*sputtering*)

Teniendo las microestructuras pirolizadas, se les depositaron capas delgadas de níquel por medio del método explicado en la sección 2.3.5.2. Este proceso se realizó en el Laboratorio de Capas Delgadas del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) de la UNAM. Para llevar a cabo el depósito se colocan las muestras como se puede ver en la figura 4.7 a), se llega a un vacío de aproximadamente de 1 *mTorr* para reducir las condiciones de oxígeno y nitrógeno que puedan contaminar la muestra al momento de depósito. El depósito se realizó a una potencia de $P = 60 \text{ W}$; a un voltaje $V = 511 \text{ V}$; y a una corriente $A = 0.115 \text{ A}$.

A las tres muestras se les depositó una capa de níquel con diferentes espesores. El equipo no cuenta con control de espesor, por lo que se controló sólo el tiempo del depósito. En dos muestras se obtuvieron capas de 55 [nm] (1 min) y en la tercera de 170 [nm] (3 min).

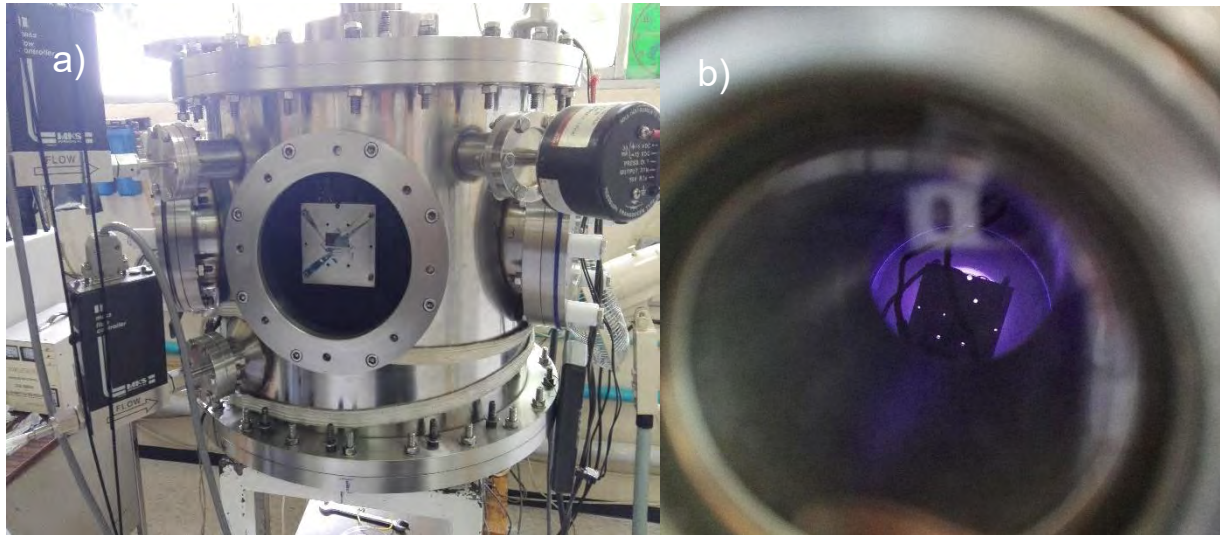


Figura 4.7: a) Colocación de las muestras en la cámara de vacío del equipo de sputtering, b) fotografía tomada durante el proceso de depósito de níquel en las microestructuras de carbono pirolítico.

4.3.4 Difusión de átomos de carbono por recocido (*annealing*)

Es importante mencionar que la razón por la que se eligió depositar níquel es porque se han reportado en diferentes artículos [51], [52], [60] que el níquel funciona como buen catalizador para grafitizar al carbono. Para que estos dos elementos tengan una reacción catalítica es necesario elevar el proceso a altas temperaturas durante un tiempo determinado, lo que se conoce como recocido o *annealing* (en inglés). Es importante mencionar que este proceso es fundamental en la fabricación de las microestructuras de grafeno, y aunque ya se ha reportado en algunos artículos científicos, cómo ocurre y lo que ocurre durante esta difusión inducida por recocido sigue siendo un tema de discusión y análisis.

El proceso de difusión de las 3 muestras se realizó en el Laboratorio de Grafeno del Instituto de Física de la UNAM de la Dra. Laura Serkovic. Después del depósito de níquel se hizo el proceso de recocido, a una presión de 4-6 mTorr bajo las siguientes condiciones:

- Muestra 1: espesor de la capa de níquel 55 nm, se dejó a 750°C por 30 min
- Muestra 2: espesor de la capa de níquel 55 nm, se dejó a 750°C por 50 min
- Muestra 3: espesor de la capa de níquel 170 nm, se dejó a 900°C por 20 min

En la figura 4.8 se puede observar la una muestra dentro del tubo de cuarzo, después de la difusión.

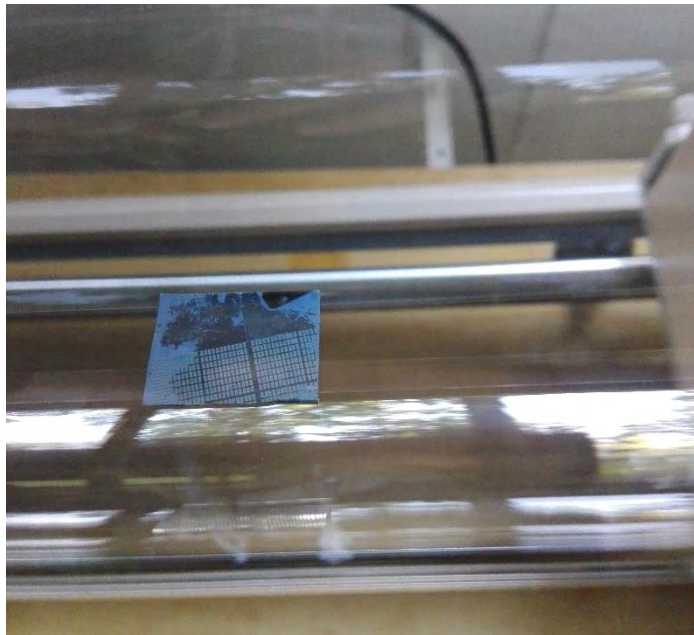


Figura 4.8: Fotografía tomada a las microestructuras dentro del tubo de cuarzo del equipo OFT-1200X durante el proceso de recocido.

4.3.5 Remoción de níquel

Dado que el interés de este trabajo es obtener micro-electrodos de carbono grafitico, es necesario remover los restos de níquel una vez realizado el proceso de difusión. Esto se realizó en el Laboratorio de Grafeno del Instituto de Física de la UNAM, en donde cada una de las muestras fueron sumergidas en una concentración de 0.2 g/mL de cloruro de hierro (FeCl_3) durante un minuto. Después fueron bañadas en alcohol isopropílico para limpiar los restos del FeCl_3 y por último se secaron las muestras con N_2 (gas).

Capítulo 5.

Resultados

En este capítulo se describen las caracterizaciones que se realizaron a las microestructuras durante cada paso del proceso de fabricación que se propone, para poder obtener información de los cambios progresivos que sufrió el polímero SU8 hasta llegar a una estructura grafitica.

5.1 Resultados de espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman de todas las muestras se realizó en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectral (LUCE) del ICAT de la UNAM con el equipo Raman Almega XR, de resolución espectral $1\text{-}4\text{ cm}^{-1}$, con un rango de análisis de $114\text{-}6600\text{ cm}^{-1}$, y un tiempo de exposición de 5 segundos. Se utilizó un láser de Nd:YVO4 con longitud de onda de 532 nm a una potencia de 3 mW. Los objetivos con los que se visualizaron fueron de 50X y 100X. Vale la pena recordar la figura 3.5 del capítulo 3 en donde se presenta la teoría sobre las bandas que aparecen en esta espectroscopía y su significado en relación a la morfología de las muestras.

En la figura 5.1 se pueden ver los espectros obtenidos para la muestra 1 (espesor de la capa de níquel 55 nm, difusión 750°C por 30 min) a partir de la resina SU8 3035 hasta las microestructuras finales; es decir, se muestran las gráficas de Raman para: a) resina fotosensible SU8-3035; b) carbono pirolítico (obtenido por pirólisis de la resina); c) depósito de níquel; d) después de la difusión por recocido; y finalmente en e) después de la remoción de níquel.

Sobre las microestructuras

En el sustrato

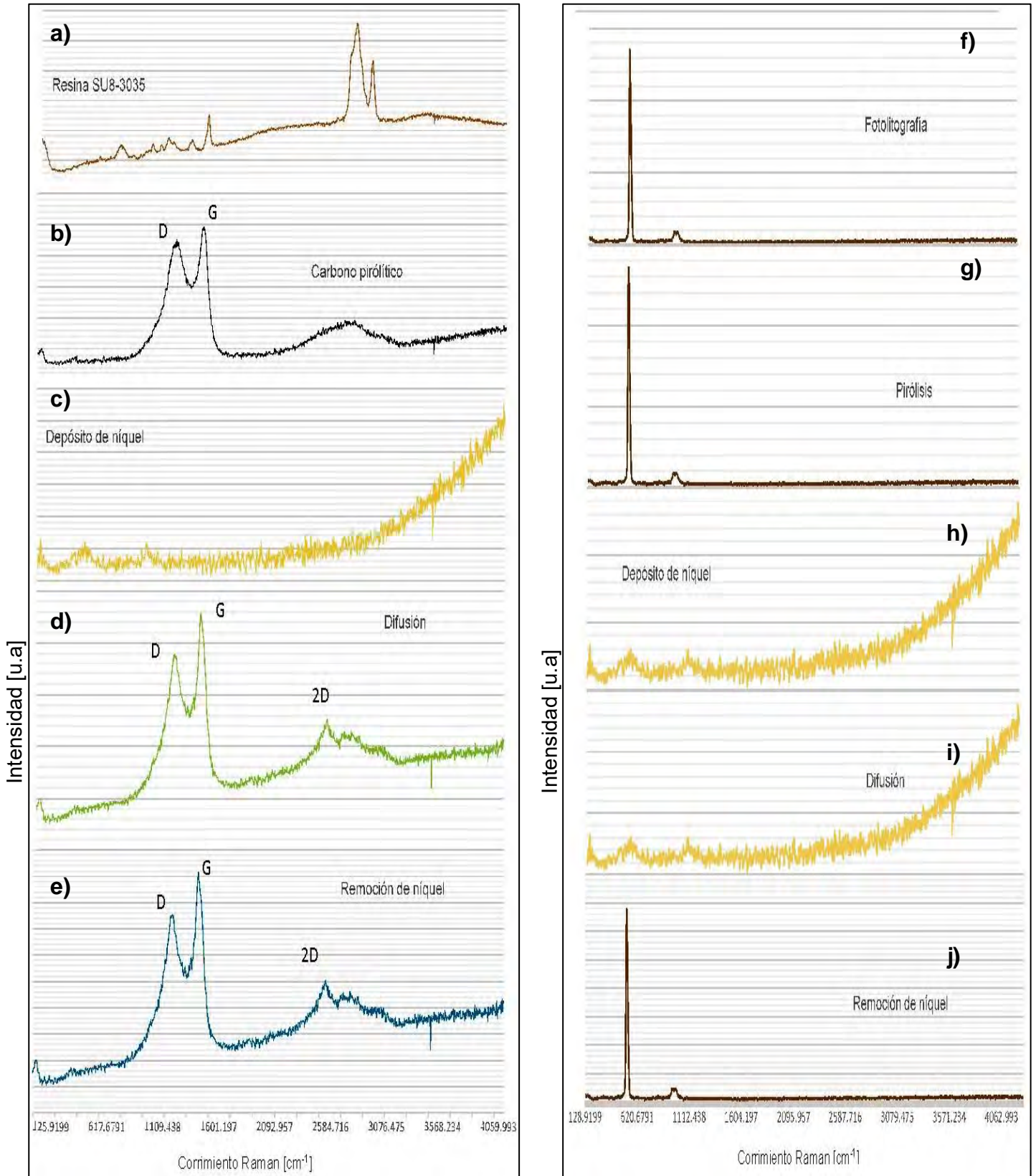


Figura 5.1: Comparación de los espectros sobre las microestructuras (izquierda) y en el sustrato (derecha) durante cada proceso de fabricación. Muestra 1.

En la figura 5.1 a) podemos observar el espectro Raman de la resina SU8 3035 después de realizar el proceso de fotolitografía, el cual nos muestra los compuestos que conforman la resina fotosensible SU8. Este espectro es similar para las subsecuentes muestras, por lo que no se comentará más adelante. En la figura 5.1 b) observamos el espectro Raman de las microestructuras después de realizar el proceso de pirólisis, con este espectro aseguramos que estamos obteniendo carbón pirólitico el cual presenta sus bandas D y G en 1345 cm^{-1} y 1594 cm^{-1} , respectivamente. En la figura 5.1 c) observamos el espectro una vez realizado el depósito de níquel, donde no se observa ninguna banda. Esto indica que el depósito es uniforme debido a que los metales en la espectroscopía Raman no son visibles. En la figura 5.1 d) observamos el espectro Raman de las microestructuras después de haberles realizado el recocido, en donde podemos observar que la muestra comienza a tener un ligero ordenamiento ya que la banda D muestra una disminución de intensidad, y la banda 2D comienza a aparecer. En la figura 5.1 e) observamos el mismo espectro que en el punto anterior, como se esperaba, ya que al remover el níquel sólo estamos liberando la estructura final.

Para asegurar que el proceso difusivo estuviera ocurriendo en los cuadrados micro-estructuradas, y no sobre el sustrato, se realizó también la espectroscopía Raman directamente sobre el sustrato, observando que efectivamente no ocurría ningún tipo de reacción durante cada paso del proceso de fabricación (Figura 4.7 h) e i)). Solo se observa la banda de silicio que ocurre a $520\text{ [cm}^{-1}]$ a excepción de cuando se depositó níquel donde no se detecta ninguna banda.

Para las siguientes dos muestras se realizó el mismo procedimiento de obtener los espectros Raman durante cada paso del proceso de fabricación sobre las microestructuras y sobre el sustrato de silicio.

En la figura 5.2 se pueden ver los espectros Raman obtenidos para la muestra 2 (espesor de la capa de níquel 55 nm, difusión a 750°C por 50 min) a partir de la resina SU8 3035 hasta las microestructuras finales.

Sobre las microestructuras

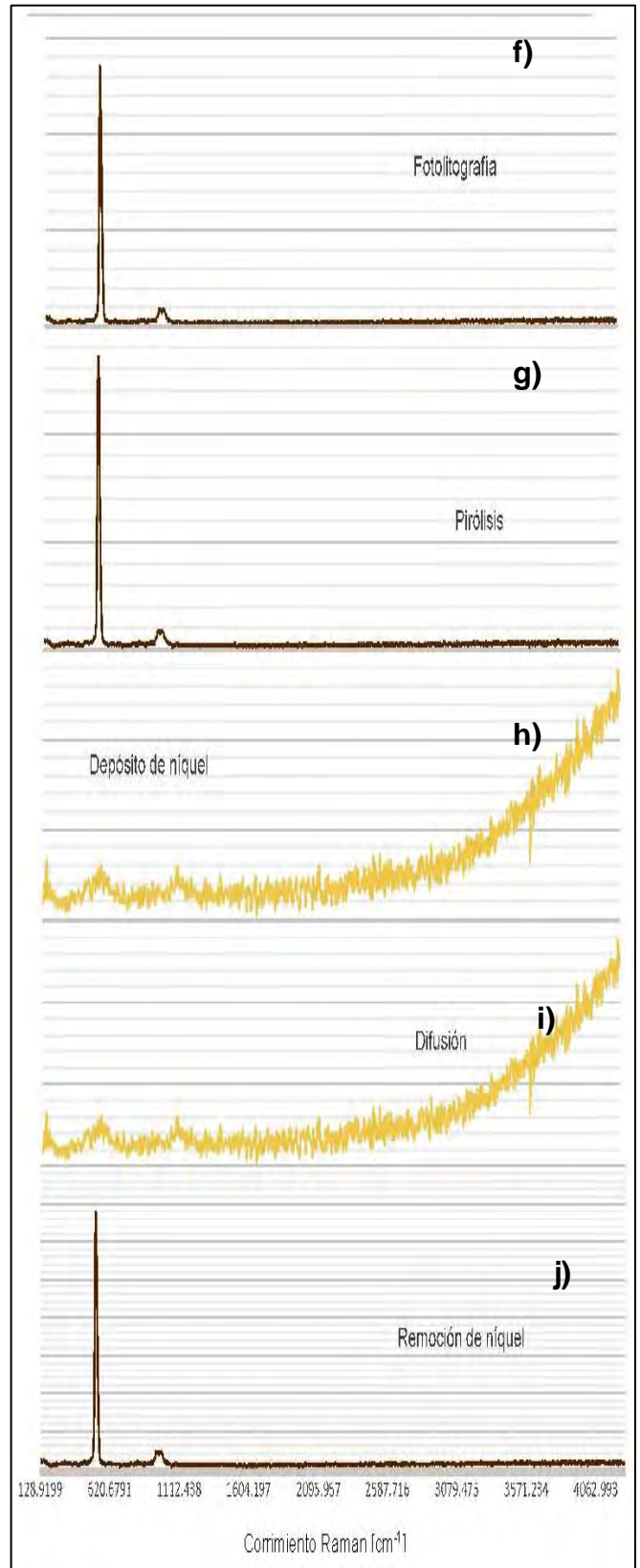
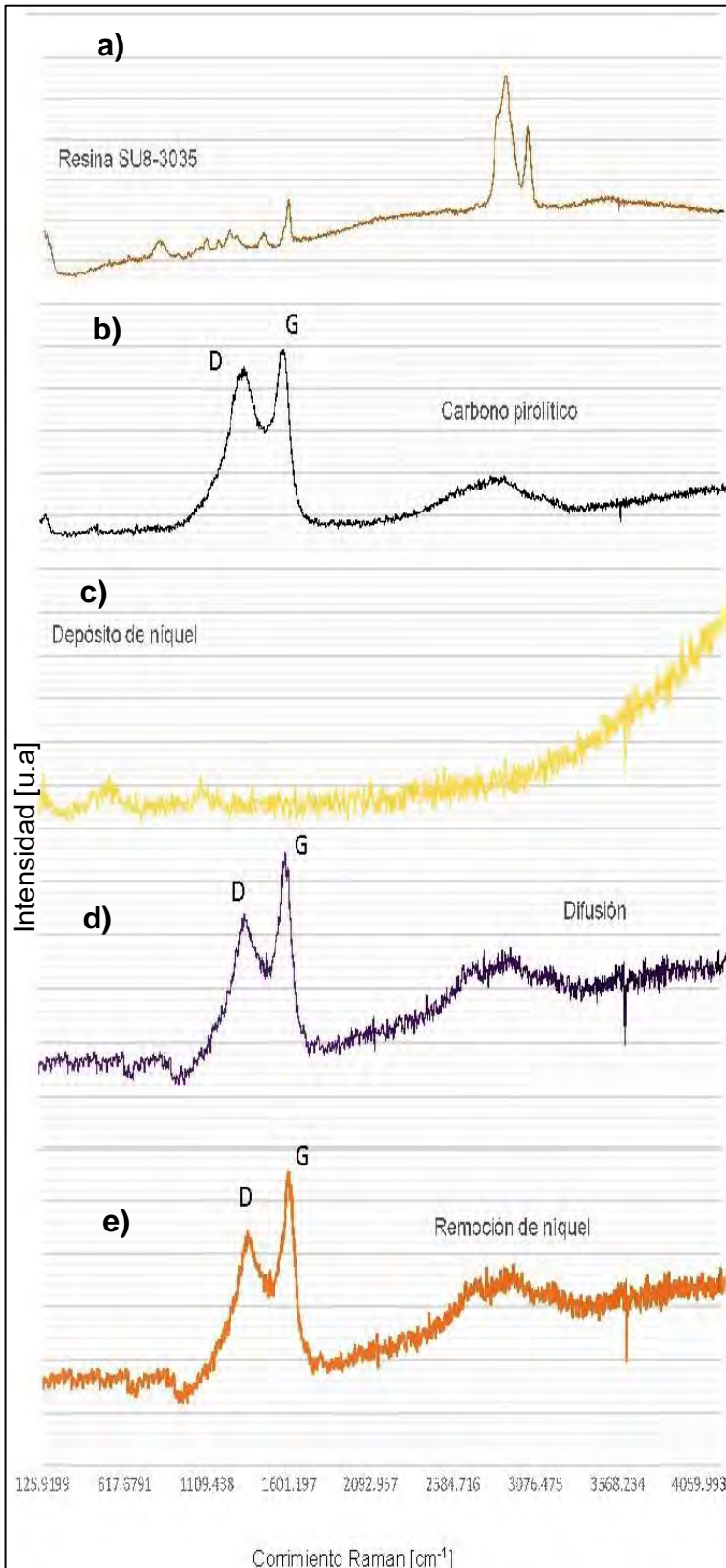


Figura 5.2: Comparación de los espectros sobre las microestructuras (izquierda) y en el sustrato (derecha) durante cada proceso de fabricación. Muestra 2.

En la figura 5.2 b) observamos el espectro Raman de las microestructuras después de realizar el proceso de pirólisis, presentando las bandas D y G en 1345 cm^{-1} y 1594 cm^{-1} respectivamente. En la figura 5.2 c) observamos el espectro Raman dentro de las microestructuras al haberles depositado níquel, en este no observamos ninguna banda. En la figura 5.2 d) observamos el espectro Raman de las microestructuras después del recocido, en donde podemos observar que la muestra comienza a tener un ordenamiento ya que la banda D comienza a disminuir y la banda G se estrecha, pero a diferencia de la muestra 1, la aparición de la banda 2D no se puede distinguir. En la figura 5.2 e) observamos el mismo espectro como se esperaba.

Al igual que en la muestra 1, se realizó también la espectroscopía Raman directamente sobre el sustrato, observando que efectivamente no ocurría ningún tipo de reacción durante cada paso del proceso de fabricación (Figura 5.2 h) e i)). Solo se observa la banda de silicio que ocurre a $520\text{ [cm}^{-1}]$ a excepción de cuando se depositó níquel donde no se detecta ninguna banda.

En la figura 5.3 se pueden ver los espectros Raman obtenidos para la muestra 3 (espesor de la capa de níquel 170 nm, difusión a 900°C por 20 min) a partir de la resina SU8 3035 hasta las microestructuras finales.

Dentro de las microestructuras

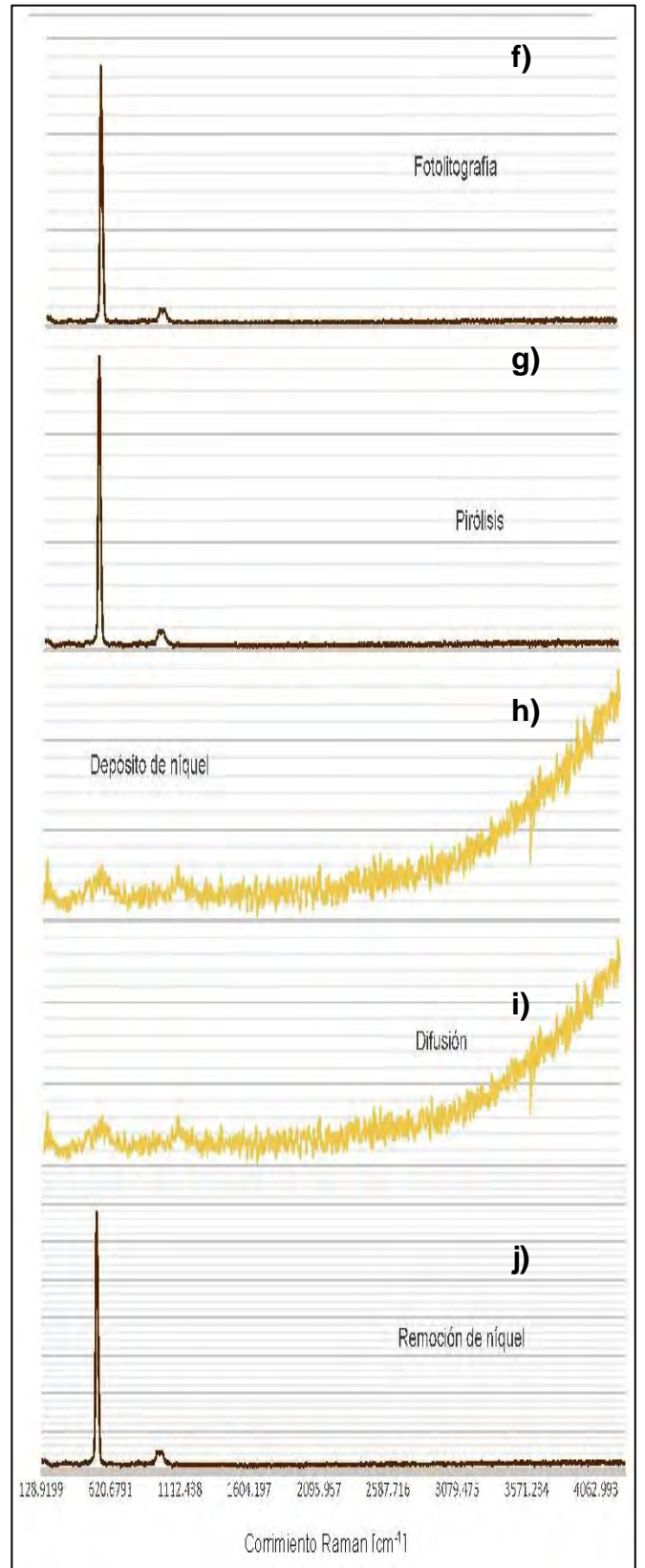
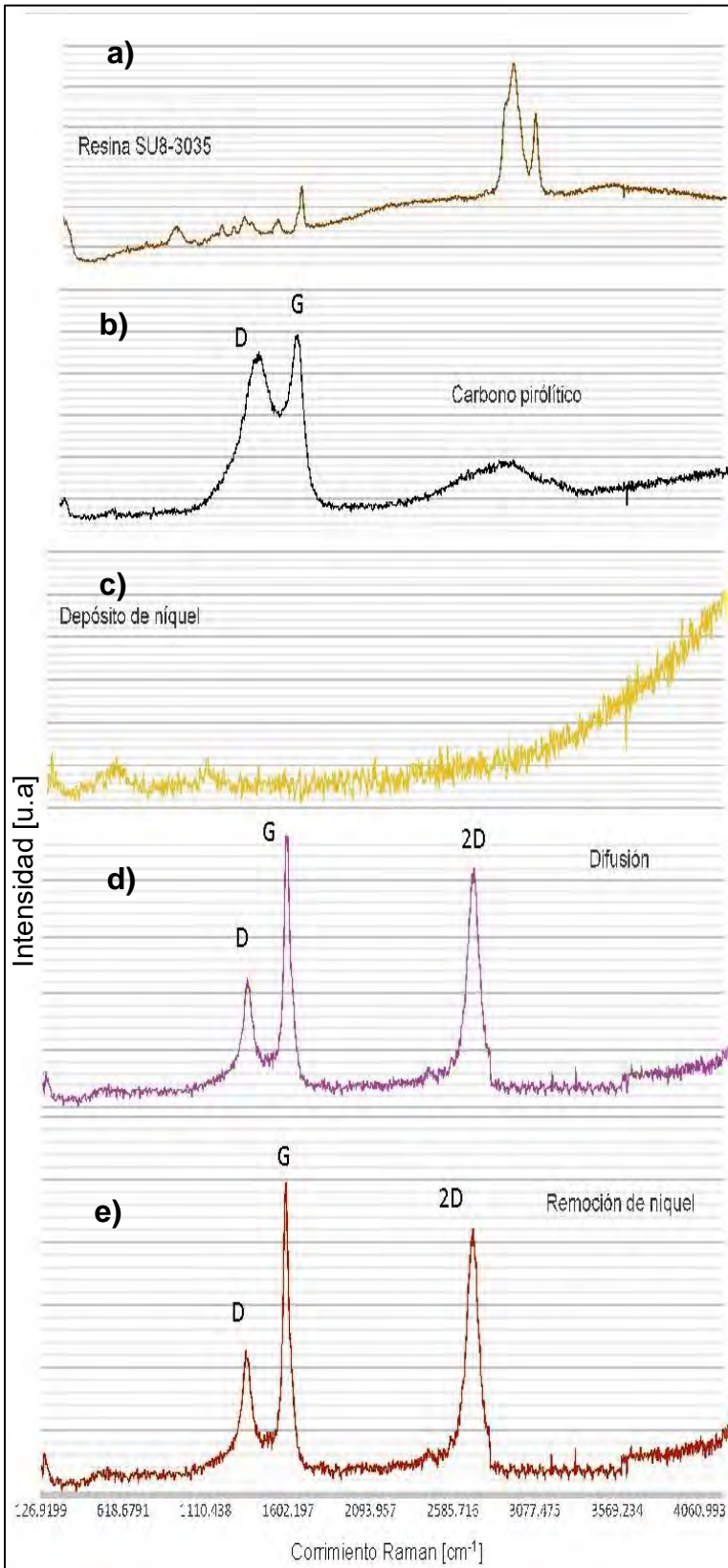


Figura 5.3: Comparación de los espectros sobre las microestructuras (izquierda) y en el sustrato (derecha) durante cada proceso de fabricación. Muestra 3.

En la figura 5.3 b) observamos el espectro Raman de las microestructuras después de realizar el proceso de pirólisis, donde nuevamente aparecen las bandas correspondientes al D y G en 1345 cm^{-1} y 1594 cm^{-1} , respectivamente, en la forma que corresponde al carbón pirolítico. En la figura 5.3 c) se repite el comportamiento esperado después del depósito de níquel. En la figura 5.3 d) observamos el espectro después del recocido, en donde podemos observar que la muestra tiene una mejora en su ordenamiento debido a las disminuciones de la banda D, el estrechamiento notable de la banda G y la clara aparición de la banda 2D. En la figura 5.3 e) observamos el mismo espectro una vez removido el níquel.

Al comparar los espectros finales de las muestras 1, 2 y 3 (Figura 5.3 e), Figura 5.3 e) y Figura 5.3 e)) observamos que en la muestra 3 es donde mejor ordenamiento se obtuvo ya que es donde la banda D, que corresponde a los defectos estructurales, disminuyó más. La banda G, que es la banda gráfica, en los tres casos comienza a estrecharse y a tener mayor intensidad. Para el caso de la banda 2D, que es la que nos indica cualitativamente el número de capas de grafeno, aparece con mucho mayor intensidad para la muestra 3. Se sabe que se tiene varias láminas de grafeno pero no contamos con el equipo necesario para medir el número de láminas de grafeno que están presentes en las muestras. Al comparar los tres espectros Raman finales con el espectro Raman del grafeno teórico (Figura 5.4) observamos que el espectro Raman de la muestra 3 es el que más se aproxima a este, por ende es la mejor microestructura gráfica obtenida en este trabajo.

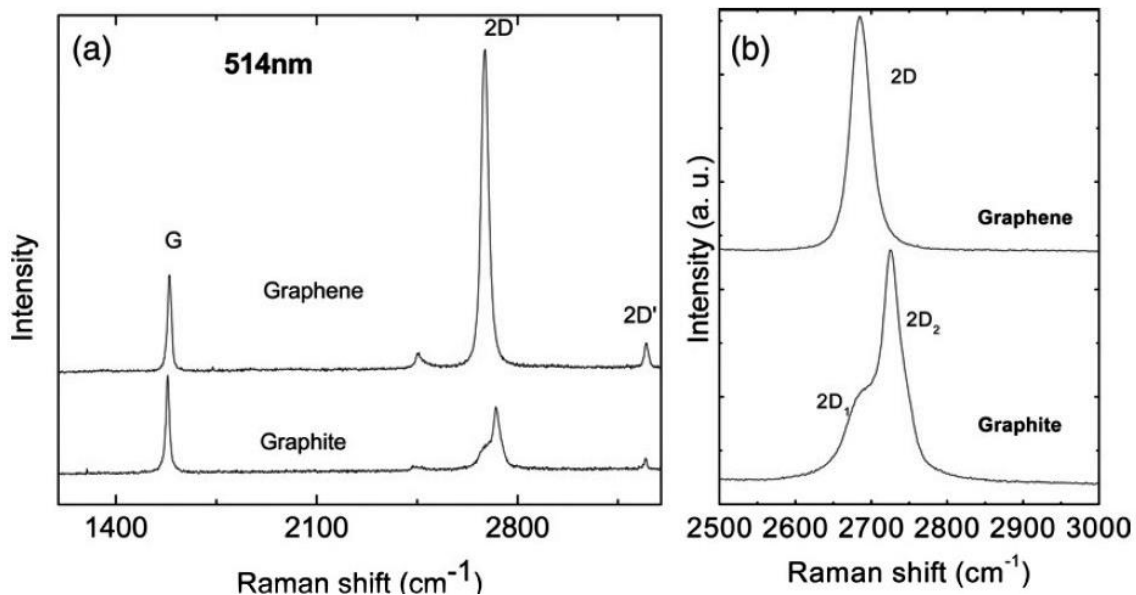


Figura 5.4: Espectro Raman teórico del grafito y del grafeno [74].

5.2 Resultados de microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM), y de espectroscopía EDS

Con la finalidad de obtener información acerca de la estructura, posibles defectos estructurales, y de la composición química de cada una de las muestras, se obtuvieron imágenes ópticas utilizando el microscopio del equipo Raman Almega XR del LUCE para observar las variaciones microscópicas durante el proceso, y de microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar las variaciones nanoscópicas a lo largo de todo el proceso. Para el SEM a las muestras no se les hizo ningún tipo de preparación previa, es decir, no tuvieron ningún tipo de recubrimiento ya que se aprovechó el carácter conductivo de las muestras.

Asimismo se realizó espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) con el equipo JSM-7800F del Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física de la UNAM, después de la difusión por recocido así como después de la remoción de níquel para verificar si existe presencia de este metal y de residuos de FeCl_3 en las muestras.

En la figura 5.5 podemos ver diferentes imágenes ópticas tomadas a las 3 muestras con la cámara del equipo Raman Almega XR y el objetivo 100x, misma intensidad de iluminación. La columna izquierda corresponde a las imágenes de cada una de las muestras después de la difusión y la de la derecha después de la remoción de níquel. Aquí podemos observar que en la muestra 2 la difusión presenta un notable oscurecimiento así como una estructura más granular (menos uniforme), y dados los resultados de la espectroscopía Raman de la Figura 5.2 en donde no aparecen con claridad la banda 2D la cual indica la aparición de capas de grafeno, por lo que podemos decir que las condiciones del proceso difusivo de la muestra 2 no brindaron los resultados esperados. También podemos observar que el resultado de la difusión de la muestra 3 es más homogéneo que el de la muestra 1, y nuevamente comparando los sus respectivos espectros Raman (Figura 5.1 y Figura 5.3) recordamos que la muestra 3 es la que presenta una morfología más grafitica.

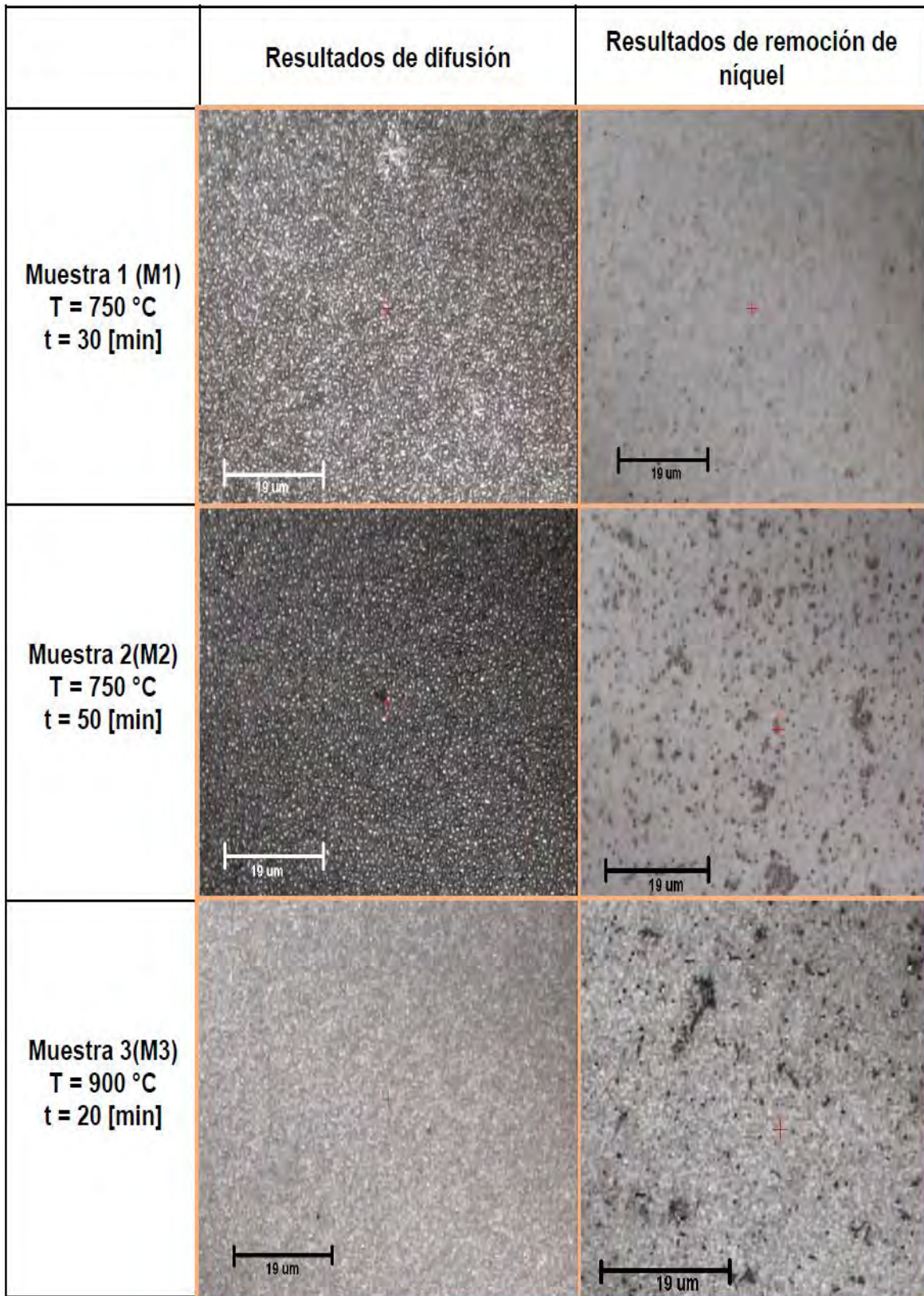


Figura 5.5: Comparación de la microscopía óptica de las tres muestras, después de la difusión de átomos de carbono y de la remoción de níquel. M1: muestra1, M2: muestra2; M3:muestra3

En la Figura 5.6 se muestran los resultados de la microscopía electrónica. La columna de la izquierda corresponde a los resultados de las 3 muestras después de la difusión de átomos de carbono y la de la derecha después de la remoción de níquel. Para la muestra 1, se puede observar que en la difusión aparecen hojuelas similares a otras micrografías de grafeno reportadas en [82], las cuales están rodeadas de granos, que como se muestra posteriormente por medio de EDS, confirmamos que corresponden a trazas de níquel (Figura 5.7). Una vez removido el níquel se pierde la claridad en las hojuelas de la muestra 1 y aparecen arrugas del material grafitico. En el caso de la muestra 2, la microscopía SEM nos ayuda a confirmar que los resultados de la difusión no fueron uniformes, se presentan más grano de níquel, los cuales permanecen, aunque en menor cantidad, incluso después del proceso de remoción del metal con cloruro férrico. Podemos ver algunos dominios del material grafitico que estamos buscando pero con poca homogeneidad. En cambio, los resultados de la muestra 3 presentan la menor cantidad de granos de níquel en la difusión, los cuales desaparecen en mayor medida después del tratamiento por cloruro férrico, y note que la muestra final presenta una mayor homogeneidad. Estos resultados son consistentes con la espectroscopía Raman, donde recordemos que la banda D disminuye en intensidad en comparación con el carbono pirolítico previo a la difusión, la banda G se vuelve más estrecha aumentando su magnitud y la banda 2D aparece con una forma mucho más pronunciada y estrecha en comparación con la muestra 1, lo cual indica que tenemos un material grafitico, compuesto por un menor número de capas de grafeno.

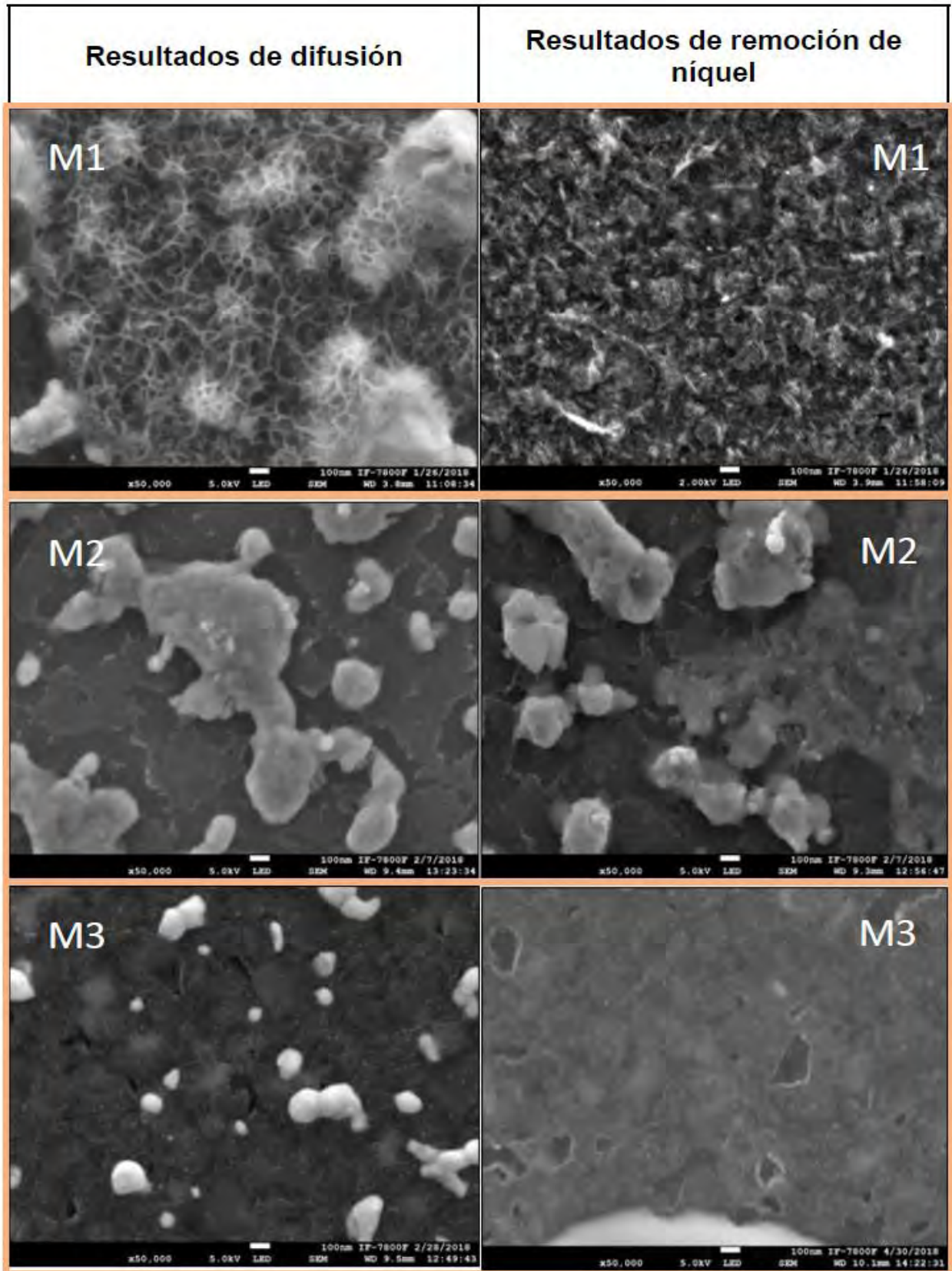


Figura 5.6: Comparación de SEM de las tres muestras, con aumento de x50,000, después de la difusión de átomos de carbono y de la remoción de níquel. M1: muestra1, M2: muestra2; M3:muestra3

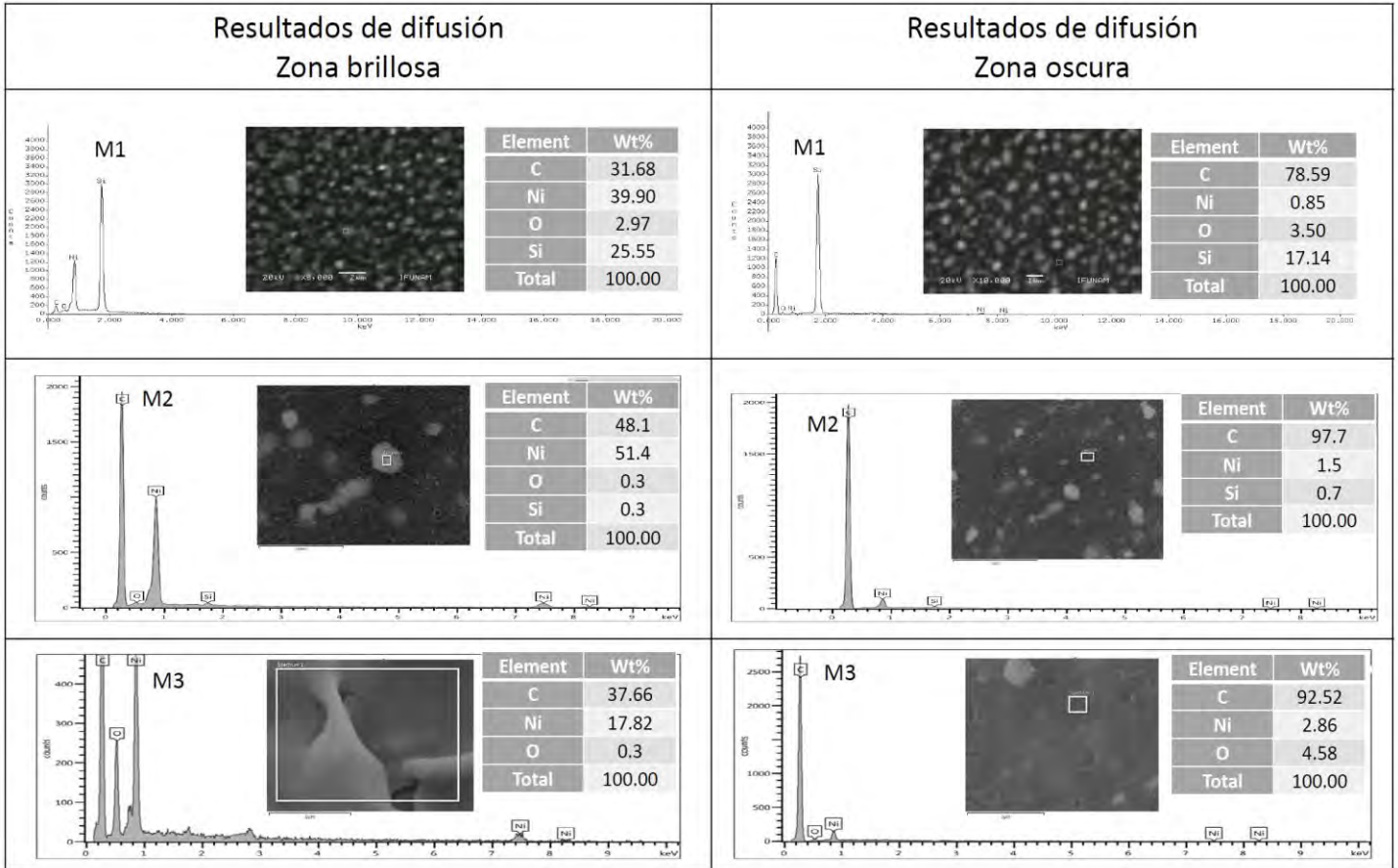


Figura 5.7: EDS a las tres muestras después de la difusión de átomos de carbono

Por último presentamos los resultados de la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva. Es importante tener en cuenta que en cada gráfica de EDS la intensidad de los picos correspondientes a cada elemento no está relacionada en proporción con el porcentaje en peso (Wt%), ya que los resultados de la gráfica brinda información de la presencia de ciertos elementos pero su intensidad está cómo se energizan los elementos presentes de acuerdo a la energía que se emplea para su excitación. En cambio, el porcentaje en peso sí indica la proporción presente de cada uno de los elementos en el material que se analiza.

En la Figura 5.7 observamos en cada fila los resultados por muestra antes de remover la capa de níquel. La columna de la izquierda corresponde a los resultados de cada muestra con la región de interés colocada sobre algunos de los granos brillantes presentes, como se muestra en el recuadro con la imagen SEM, y en la columna derecha la zona de interés se colocó sobre la zona oscura más homogénea. Además se muestra, para cada caso, la tabla de porcentaje en peso. En todas las gráficas se corrobora la presencia de silicio, níquel y carbono, lo cual es consistente con el procedimiento de fabricación que estamos proponiendo, dado que el substrato de trabajo es de silicio, se utilizó una capa delgada de níquel como catalizador del proceso de difusión, y el carbono que proviene desde la pirólisis y se mantiene hasta el final del proceso. Si observamos la columna derecha, podemos

notar que en todas las muestras, cuando se recolecta información de un grano, el porcentaje de níquel es mayor que la de carbono y cuando se recolecta información de las zonas negras (columna derecha) el porcentaje de níquel baja y el de carbono aumenta.

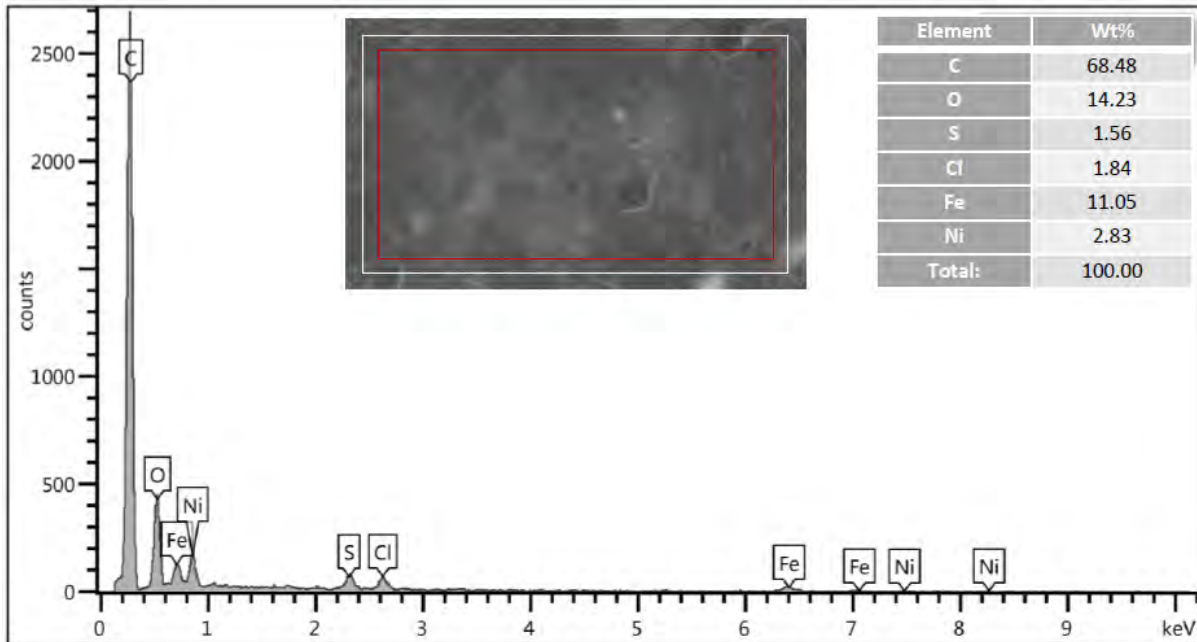


Figura 5.8: EDS de la tercera muestra después de la remoción de níquel

Por último se recolectó un EDS a la muestra 3 después de hacer la remoción de níquel con FeCl_3 , para verificar si había alguna contaminación por parte de este ácido. En la figura 5.8 podemos observar que aparecen los elementos Fe y Cl , elementos que no habían aparecido antes, por lo tanto se debe de mejorar la limpieza después de la remoción de níquel porque aún no sabemos si estos elementos pueden afectar las propiedades de las microestructuras para alguna posible aplicación.

Capítulo 6.

Discusión y conclusiones

En el presente trabajo se describe la propuesta de un método de fabricación de microestructuras gráficas partiendo de un precursor polimérico, resina fotosensible, la cual nos permite diseñar el patrón o circuito que se requiera implementar en un dispositivo funcional por medio de la fotolitografía. Este método se basa en la tecnología C-MEMS a la cual se le añade un proceso difusivo de los átomos del carbono pirolítico a través de una capa delgada de níquel, lo que promueve el ordenamiento de dichos átomos y hace posible producir estructuras gráficas, sin la necesidad de transferencia de sustratos.

El diseño experimental consistió en fabricar microestructuras cuadradas de SU8 de $400 \text{ [}\mu\text{m]}^2$ por medio de fotolitografía de proyección sobre un sustrato de silicio. La fotolitografía de proyección presenta la ventaja de no requerir de máscaras físicas lo cual disminuye el costo del proceso y el tiempo de prototipado.

Después se llevó a cabo la descomposición termoquímica o pirólisis bajo las mismas condiciones de vacío y mismo protocolo de variaciones de temperatura para tres muestras, donde la máxima temperatura de pirólisis fue de 900°C . Se realiza una pirólisis por muestra y cada una de ellas considerando tiempos de calentamiento y enfriamiento dura aproximadamente 10 horas. Con este procedimiento se garantizó que no aparecieran capas residuales de carbono sobre los sustratos de silicio.

Posteriormente se realizó un depósito de una capa delgada de níquel para cada muestra por medio de pulverización catódica (*sputtering*), obteniendo un espesor 55 [nm] para las muestras 1 y 2 y de 170 [nm] para la muestra 3. Cabe mencionar que el sistema de depósito no cuenta con control de espesor, por lo que tuvimos que variar el tiempo de depósito, con poco control sobre el espesor final.

La capa de níquel tiene como propósito fungir como catalizador para que por medio de un tratamiento de recocido los átomos de carbono pirolítico se difundan a través del metal y se reacomoden sobre éste en una forma más ordenada. El recocido se hizo también bajo condiciones de vacío a diferentes tiempos y temperaturas: $750^\circ\text{C @ 30 min}$ (muestra 1); $750^\circ\text{C @ 50 min}$ (muestra 2); y 900°C

@ 20 min (muestra 3). Cabe mencionar que los espesores y tiempos de recocido no están bien caracterizados en los pocos reportes que existen al respecto, por lo que aún es un área con muchas posibilidades de exploración. Además, estos son los primeros resultados del proceso de difusión de microestructuras C-MEMS en condiciones de vacío. Finalmente, la remoción de níquel se realizó sumergiendo las tres muestras en FeCl_3 durante 1 min.

Cada paso del proceso de fabricación de las microestructuras se caracterizó por espectroscopía Raman (promediando los espectros de 30 puntos por muestra), así como por medio de microscopía óptica y SEM, para obtener información sobre su morfología molecular, así como la de las escalas nano y microscópicas. De esta caracterización concluimos que los mejores resultados se obtuvieron con el procedimiento de la muestra 3 en cuyo espectro final se aprecia que la banda D, la cual indica el nivel de desorden y/o defectos en la estructura, disminuye en comparación con el carbono pirolítico; la banda G, la cual es una representación de la grafitización del material, se hace más estrecha aumentando su amplitud; y aparece la banda 2D la cual está relacionada con el número de capas de grafeno que se obtiene en el material. Así, mientras más estrecha es la banda menor es el número de capas de grafeno que se producen en el proceso. Los resultados de las bandas espectrales D, G y 2D de la muestra 3 son comparables con el espectro teórico del grafeno.

Las imágenes de microscopía óptica y del SEM también ayudan a confirmar que el proceso 3 arrojó dominios grafiticos de mayor homogeneidad y menor cantidad de granos de níquel antes y después de su remoción, y los resultados de la zona grafitica son comparables con otros reportes de grafeno multicapa producidos en CVD.

Además se llevaron a cabo mediciones de EDS después de los procesos difusivos y de la remoción de níquel para verificar la presencia de este metal, la de carbono y la de silicio en las muestras finales, así como la proporción de cada uno de ellos en las microestructuras finales.

Con estos resultados podemos decir que se cumplieron los objetivos propuestos en este proyecto, ya que a partir de un precursor polimérico fotosensible se logra modificar su estructura interna hasta alcanzar un material de un alótropo de carbono más ordenado, micro estructurado, cuyas propiedades físicas permiten su uso en aplicaciones diversas ya que no se requiere de ninguna transferencia de sustrato durante el proceso. Sin embargo, aún no podemos concluir que obtuvimos grafeno ya que la banda D sigue presente, indicando la presencia de defectos estructurales, pero dada la presencia pronunciada de la banda 2D podemos concluir

que se obtienen micro estructuras de un material gráfitico con un cierto número de capas de grafeno.

6.1 Trabajo a futuro

- Realizar un protocolo más sistemático en relación a los espesores de capas de níquel y tiempos de recocido, para estudiar con más detalle los resultados de la difusión de átomos de carbono.
- Buscar un sistema de depósito en el que se pueda controlar de forma precisa el espesor y la uniformidad final de las capas, buscando obtener una capa gráfitica definida a lo largo de toda la microestructura y no en dominios, como hasta ahora.
- Diseñar una micro estructura que permite realizar de forma sistemática la caracterización de las propiedades eléctricas del material
- Realizar una prueba de concepto en donde se implementen los microelectrodos gráfiticos en una aplicación electroquímica.

Capítulo 7.

Anexos

7.1 Anexo 1: Limpieza de substratos

El siguiente protocolo es utilizado para limpiar los substratos utilizados en la fabricación por medio de fotolitografía.

1. Con ayuda de un nivel de agua, revisar que el plato giratorio (spin coating) esté en un nivel adecuado para su uso.
2. Colocar el substrato sobre el chock del plato giratorio y alinear el substrato con ayuda de un alineador.
3. Prender el tanque de nitrógeno, la bomba de vacío y presionar la tecla Vacío en el teclado del plato giratorio para que el substrato quede fijo en el chock.
4. Seleccionamos el programa de limpieza del spin coating el cual tiene las siguientes características:
 - Velocidad: 500 [rpm], Aceleración: 100 [rpm], Duración: 10 [s]
 - Velocidad: 1500 [rpm], Aceleración: 300 [rpm], Duración: 30 [s]
5. Verter acetona sobre la superficie del substrato hasta cubrirlo por completo, cerrar la tapa del plato giratorio y dar run para que inicie el proceso de limpieza del substrato.
6. Una vez terminado el proceso para la acetona, hacer el mismo proceso usando alcohol isopropílico.
7. Apretamos de nuevo el botón de vacío para liberar al substrato y limpiar su superficie usando nitrógeno.
8. Colocar el substrato en una parrilla a una temperatura de 230°C durante mínimo 30 min, entre más tiempo se quede el substrato en la parrilla mejor será su deshidratación.
9. Cerrar tanque de nitrógeno y apagar bomba de vacío.

7.2 Anexo 2: Fotolitografía de la resina SU8-3035

- Preparación del sustrato
Esta preparación se realiza siguiendo el Anexo 1.
- Depósito de resina fotosensible
Usando la resina SU8 3035 de MICRO-CHEM realizamos el depósito de la resina por medio de un spin coater, modelo WS-650MZ-23NPP, para lograr un depósito homogéneo a lo largo de todo el sustrato de silicio, empleando el siguiente programa:
 - Girar a 500 [rpm] con aceleración de 100 durante 10 [s]. Este se emplea para expandir la resina en el sustrato.
 - Girar a 1300[rpm] con aceleración de 300 durante 30 [s]. Este es para alcanzar el espesor de 35 [μm].
- Cocido suave
En este paso la resina adquiere una mayor adherencia al sustrato, ya que se realiza para que se evapore el solvente de la resina y solo nos quedemos con el polímero. Se coloca el sustrato en una parrilla a 0[°C] que se irá calentando 10 [°C] por minuto hasta llegar a 105 [°C], una vez que se llegue a 105 [°C] se dejará el sustrato por 30 [min].
- Exposición
Para transferir el patrón del chip deseado usando el equipo Intelligent Micro Patterning's SF-100 Maskless Photolithography System, se utiliza una máscara digital, que es previamente dibujada en algún CAD, la cual es enviada de la PC al sistema Smart Filter. Este, con ayuda de una lámpara ultravioleta, proyecta el patrón sobre el sustrato usando micro-espejos (DMD). Modificando el tiempo de exposición de luz sobre la resina fotosensible, modificamos la cantidad de energía irradiada sobre el sustrato. El tiempo de exposición usado es de 7.5 [s] con un offset de 0.044 [mm].
- Revelado
Para mejorar el fortalecimiento de los enlaces en la estructura final, se coloca el sustrato en una parrilla a 105 [°C] por 6 [min].
Se coloca en un cristizador la suficiente cantidad de revelador de la resina SU8 3035 para que cubra el sustrato y colocamos el cristizador en un agitador por 5 [min]. Después de transcurrir los 5 [min] se saca el sustrato del cristizador para secarlo con nitrógeno.

- Cocido duro

Este paso es muy importante para que al realizar la pirólisis las estructuras finales se mantengan.

Se coloca el sustrato en una parrilla a 0[°C] que se irá calentando 10 [°C] por minuto hasta llegar a 190 [°C], una vez que se llegue a 190 [°C] se dejará el sustrato por 1 [hr].

7.3 Anexo 3: Imágenes de microscopio óptico

Microscopía óptica de las 3 muestras durante cada paso del proceso

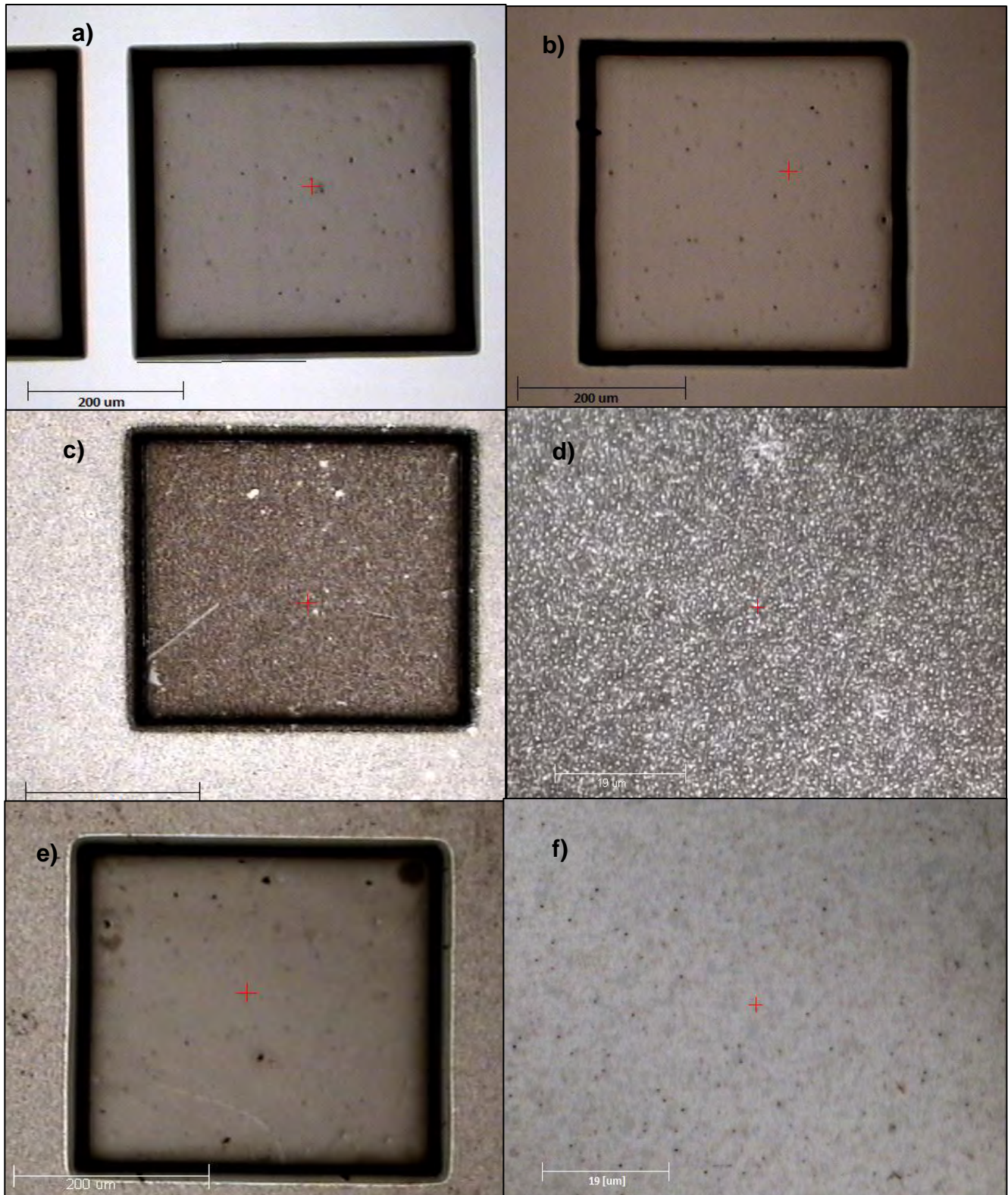


Figura 7.3.1: Fotografías tomadas con la cámara del equipo Raman Almega XR, a la muestra 1.

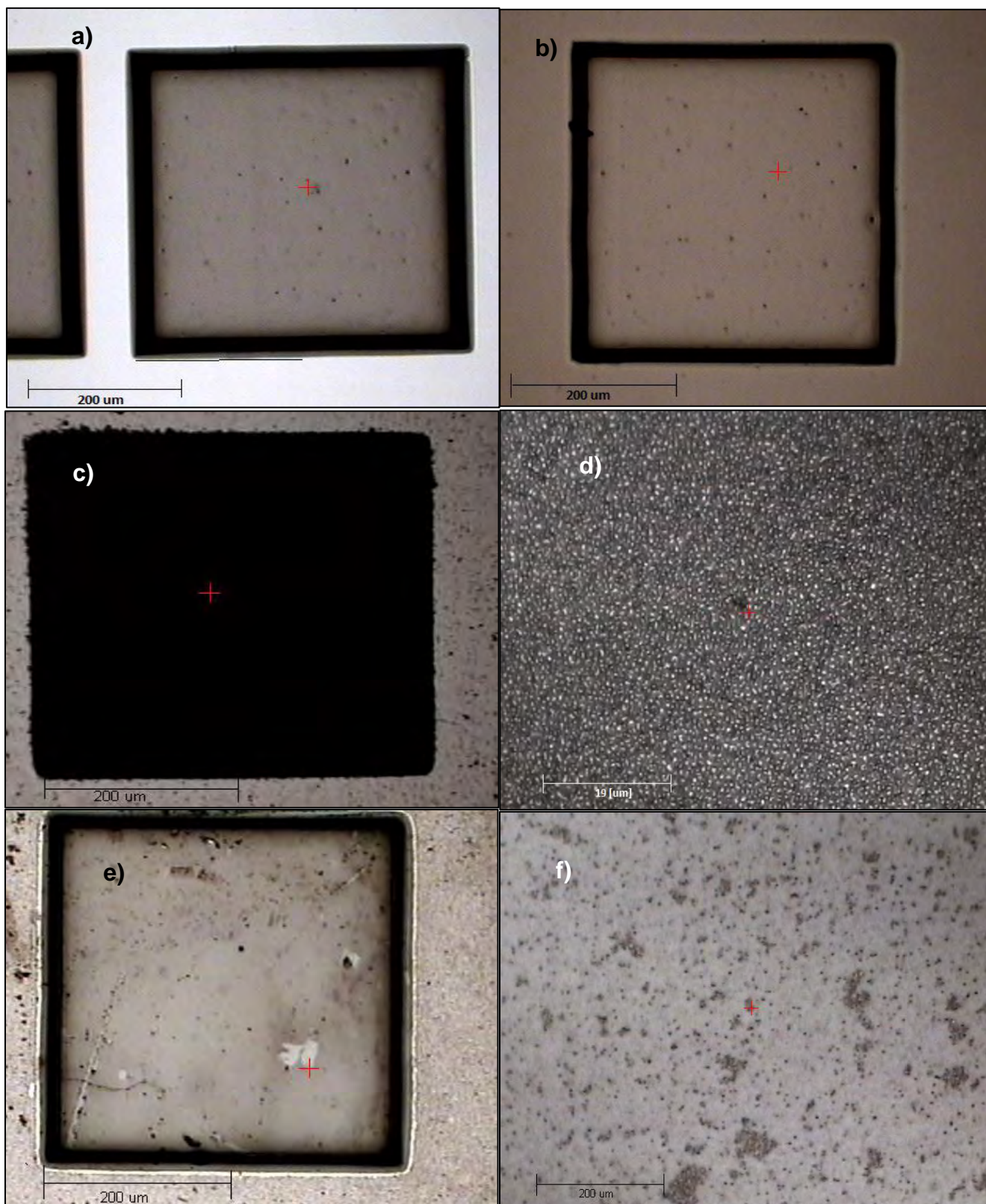


Figura 7.3.2: Fotografías tomadas con la cámara del equipo Raman Almega XR, a la muestra 2.

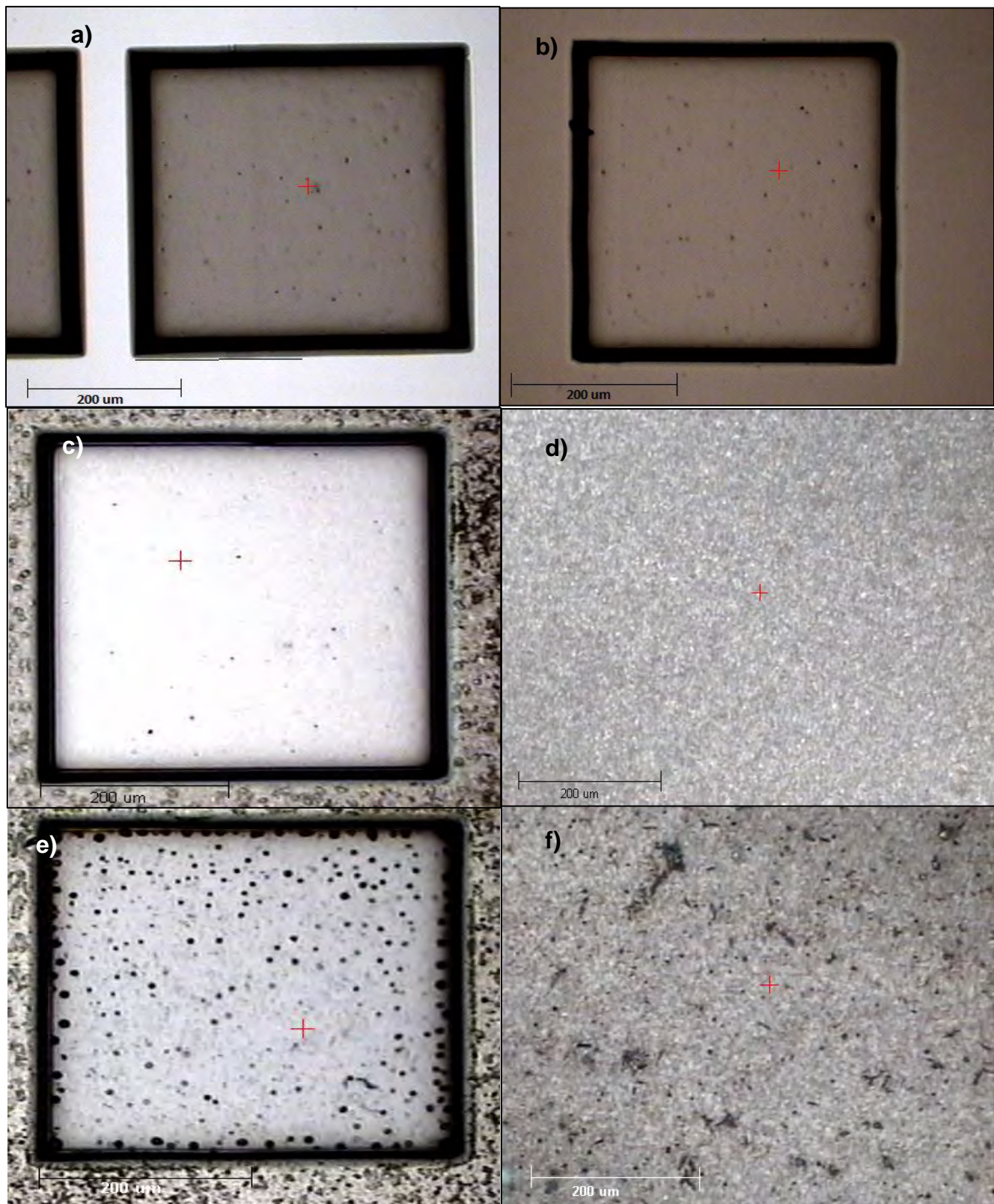


Figura 7.3.3: Fotografías tomadas con la cámara del equipo Raman Almega XR, a la muestra 3.

7.4 Anexo 4: Imágenes SEM

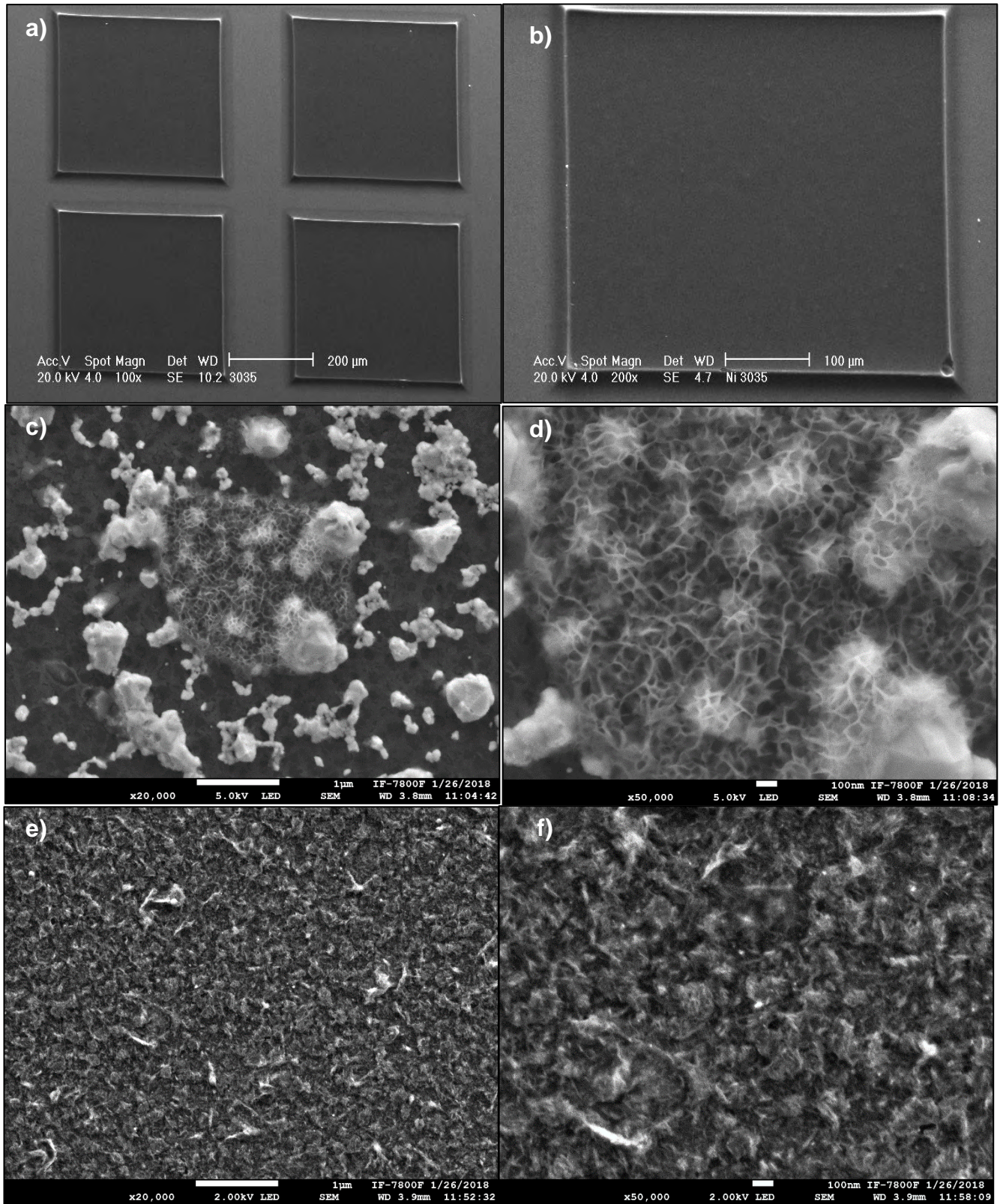


Figura 7.4.1: Imágenes SEM, tomadas con el equipo JSM-7800F, a la muestra 1.

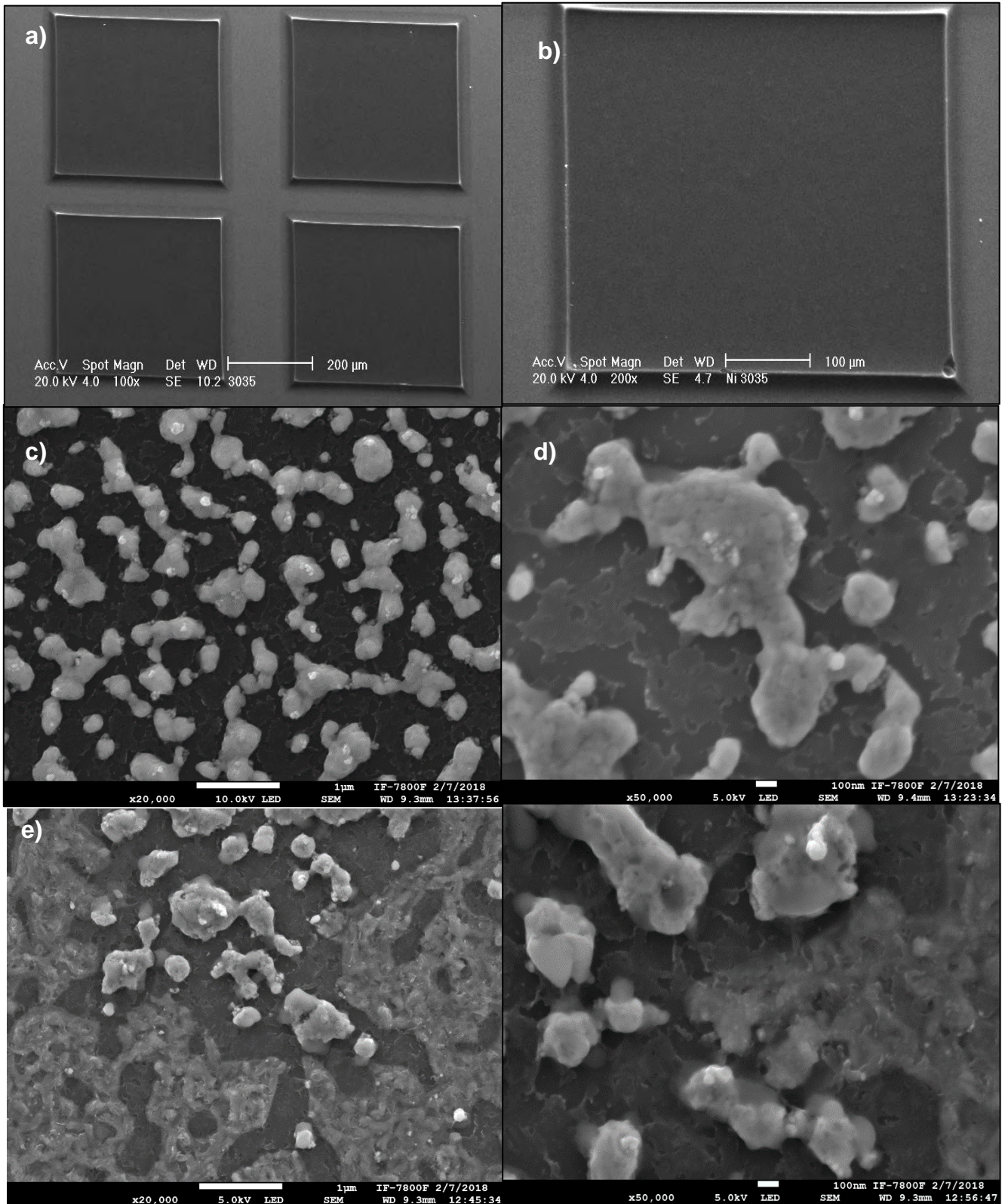


Figura 7.4.2: Imágenes SEM, tomadas con el equipo JSM-7800F, a la muestra 2.

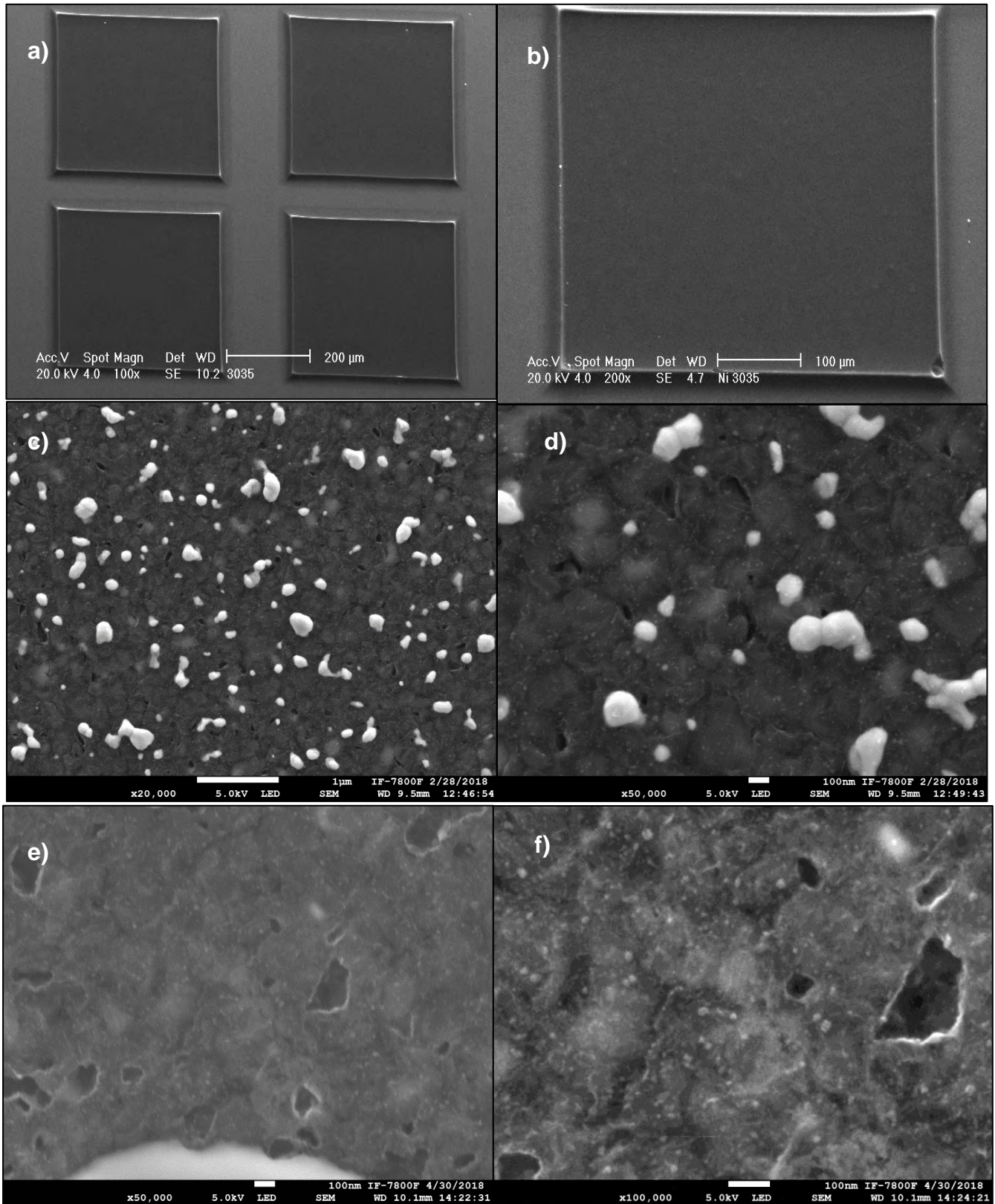


Figura 7.4.2: Imágenes SEM, tomadas con el equipo JSM-7800F, a la muestra 3.

Bibliografía:

- [1] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 109–162, 2009.
- [2] H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes*, Noyes publications, 1993.
- [3] M. I. Katsnelson, *Graphene: Carbon in two dimensions*, Cambridge University Press, 2012.
- [4] C. González and V. Oxana, "Propiedades y aplicaciones del grafeno," *Ingenierías*, vol. 11, no. 38, pp. 17–23, 2008.
- [5] M. Aliofkhazraei, N. Ali, W. I. Milne, C. S. Ozkan, S. Mitura, and J. L. Gervasoni, *Graphene Science Handbook: Nanostructure and Atomic Arrangement*, no. v. 2., CRC Press, 2016.
- [6] L. E. P. Peña, *Química inorgánica*, vol. 53. , Mc Graw Hill, 2013.
- [7] Chang Raymond and College Williams, *Química.*, Mc Graw Hil, pp. 509–540, 2002.
- [8] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y. S. Kang, "Synthesis of graphene and its applications: A review," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 35, no. 1, pp. 52–71, 2010.
- [9] S. M. Mahdy, E. Gewfiel, and A. A. Ali, "Production and characterization of three-dimensional graphite nanoplatelets," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 10, pp. 5928–5937, May 2017.
- [10] A. K. Geim, "Graphene: Status and Prospects," *Science*, vol. 324, no. 5934, 2009.
- [11] C. Rodríguez González and O. Vasilievna Kharissova, "Propiedades y aplicaciones del grafeno," *Ingenierías*, vol. XI, no. 38, pp. 17–23, 2008.
- [12] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007.
- [13] A. K. Geim and P. Kim, "Carbon wonderland," *Sci. Am.*, vol. 298, no. 4, pp. 90–97, 2008.
- [14] J. H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, "u," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 4, pp. 206–209, 2008.
- [15] K. I. Bolotin *et al.*, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Commun.*, vol. 146, no. 9–10, pp. 351–355, 2008.
- [16] K. S. Novoselov *et al.*, "Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase

- of 2pi in bilayer graphene,” *Nat. Phys.*, vol. 180, pp. 177–180, 2006.
- [17] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,” *Science (80-.)*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.
- [18] R. R. Nair *et al.*, “Fine structure constant defines visual transparency of graphene,” *Science*, vol. 320, no. 5881, p. 1308, 2008.
- [19] M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, and R. B. Kaner, “Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors,” *Science*, vol. 335, no. 6074, pp. 1326–1330, 2012.
- [20] D. D. L. Chung, “Review: Graphite,” *Journal of Materials Science*, vol. 37, no. 8, pp. 1475–1489, 2002.
- [21] W. Callister and D. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, vol. 94., Wiley, 2007.
- [22] J. Gonzalez Carmona, M. . A. Hernandez, and F. Guinea, “Electronica del grafeno,” *Investig. Cienc.*, vol. 408, pp. 42–49, 2010.
- [23] A. B. Kuzmenko, E. Van Heumen, F. Carbone, and D. Van Der Marel, “Universal optical conductance of graphite,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 11, 2008.
- [24] P. R. Wallace, “The band theory of graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622–634, 1947.
- [25] A. H. Castro Neto, “The carbon new age,” *Materials Today*, vol. 13, no. 3, pp. 12–17, 2010.
- [26] C. Hwang *et al.*, “Fermi velocity engineering in graphene by substrate modification,” *Sci. Rep.*, vol. 2, 2012.
- [27] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, “Physics of carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 7, pp. 883–891, 1995.
- [28] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, and R. Saito, “Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy,” *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, vol. 1, no. 1, pp. 89–108, 2010.
- [29] K. S. Novoselov *et al.*, “Two-dimensional atomic crystals,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, 2005.
- [30] K. S. Novoselov *et al.*, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene,” *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005.
- [31] D. Li and R. B. Kaner, “Materials science: Graphene-based materials,” *Science*, vol. 320, no. 5880, pp. 1170–1171, 2008.

- [32] Y. Zhu *et al.*, "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, 2010.
- [33] J. S. Choi *et al.*, "Friction anisotropy-driven domain imaging on exfoliated monolayer graphene," *Science*, vol. 333, no. 6042, pp. 607–610, 2011.
- [34] S. Stankovich *et al.*, "Graphene-based composite materials," *Nature*, vol. 442, no. 7100, pp. 282–286, 2006.
- [35] S. Stankovich, R. D. Piner, S. B. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 15, pp. 3342–3347, 2006.
- [36] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958.
- [37] S. Park and R. S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes," *Nat Nano*, vol. 4, no. 4, pp. 217–224, 2009.
- [38] Y. Si and E. T. Samulski, "Synthesis of water soluble graphene," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 6, pp. 1679–82, 2008.
- [39] S. Stankovich *et al.*, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, 2007.
- [40] G. Wang *et al.*, "Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 22, pp. 8192–8195, 2008.
- [41] G. Williams, B. Seger, and P. V. Kamt, "TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide," *ACS Nano*, vol. 2, no. 7, pp. 1487–1491, 2008.
- [42] H. Mehl, C. F. Matos, E. G. C. Neiva, S. H. Domingues, and A. J. G. Zarbin, "THE EFFECT OF VARIATION OF REACTIONAL PARAMETERS IN THE PREPARATION OF GRAPHENE BY OXIDATION AND REDUCTION OF GRAPHITE," *Quim. Nova*, vol. 37, no. 10, pp. 1639–1645, 2014.
- [43] M. J. McAllister *et al.*, "Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 18, pp. 4396–4404, 2007.
- [44] H. C. Schniepp *et al.*, "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 17, pp. 8535–8539, 2006.
- [45] J. Wang, M. Zhu, R. A. Outlaw, X. Zhao, D. M. Manos, and B. C. Holloway, "Synthesis of carbon nanosheets by inductively coupled radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition," *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 14, pp. 2867–2872, 2004.

- [46] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, and G. Yu, "Synthesis of n-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 5, pp. 1752–1758, 2009.
- [47] M. Ruan *et al.*, "Epitaxial graphene on silicon carbide: Introduction to structured graphene," *MRS Bull.*, vol. 37, no. 12, pp. 1138–1147, 2012.
- [48] C. Oshima and A. Nagashima, "Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 9, no. 1, pp. 1–20, 1997.
- [49] S. Chen *et al.*, "Synthesis and characterization of large-area graphene and graphite films on commercial Cu-Ni alloy foils," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 9, pp. 3519–3525, 2011.
- [50] Z. Yan *et al.*, "Growth of Bilayer graphene on insulating substrates," *ACS Nano*, vol. 5, no. 10, pp. 8187–8192, 2016.
- [51] Z. Peng, Z. Yan, Z. Sun, and J. M. Tour, "Direct growth of Bilayer graphene on SiO₂ substrates by carbon diffusion through nickel," *ACS Nano*, vol. 5, no. 10, pp. 8241–8247, 2011.
- [52] X. Xiao *et al.*, "Lithographically defined three-dimensional graphene structures," *ACS Nano*, vol. 6, no. 4, pp. 3573–3579, 2012.
- [53] X. Li *et al.*, "Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 4359–4363, 2009.
- [54] C. Y. Su *et al.*, "Direct formation of wafer scale graphene thin layers on insulating substrates by chemical vapor deposition," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 9, pp. 3612–3616, 2016.
- [55] M. Madou *et al.*, "Carbon micromachining (C-MEMS)," in *Proceedings of the Symposium on Chemical and Biological Sensors and Analytical Electrochemical Methods, 31 Aug.-5 Sept. 1997*, 1997, pp. 61–69.
- [56] C. Wang, L. Taherabadi, G. Jia, M. Madou, Y. Yeh, and B. Dunn, "C-MEMS for the Manufacture of 3D Microbatteries," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, no. 11, p. A435, 2004.
- [57] A. Singh, J. Jayaram, M. Madou, and S. Akbar, "Pyrolysis of Negative Photoresists to Fabricate Carbon Structures for Microelectromechanical Systems and Electrochemical Applications," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 3, p. E78, 2002.
- [58] M. J. Madou, "Carbon-MEMS (CMEMS) and Carbon-NEMS (CNEMS): Multi-Length Scale Manufacturing in Carbon," *Meet. Abstr.*, vol. MA2014-02, no. 11, p. 669, 2014.

- [59] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, and S. S. Pei, "Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 11, 2008.
- [60] R. Anton, "On the reaction kinetics of Ni with amorphous carbon," *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 4, pp. 656–662, 2008.
- [61] R. F. Haglund and R. Kelly, "Electronic processes in sputtering by laser beams," in *Fundamental Processes in Sputtering of Atoms and ...*, 1993, p. 527.
- [62] J. Sarkar, "Chapter 2 - Sputtering and Thin Film Deposition," in *Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices*, 2014, pp. 93–170.
- [63] S. Swann, "Magnetron sputtering," *Phys. Technol.*, vol. 19, no. 2, pp. 67–75, 1988.
- [64] J. Sarkar, "Sputtering Targets and Sputtered Films for the Microelectronic Industry," in *Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices*, 2014, pp. 1–92.
- [65] D. Skoog, F. Holler, and T. Nieman, *Principios de analisis instrumental*. 5ta ed, Mc Graw Hill, 2008.
- [66] A. Kudelski, "Analytical applications of Raman spectroscopy," *Talanta*, vol. 76, no. 1. pp. 1–8, 2008.
- [67] O. Sala, "Capítulo 1: Fundamentos de espectroscopía Raman," *Fundam. da espectroscopía Raman e no infravermelho*, pp. 10–34, 1996.
- [68] Y. Ozaki and S. Šašić, "Introduction to Raman Spectroscopy," *Pharmaceutical Applications of Raman Spectroscopy*, pp. 1–28, 2007.
- [69] F. M. Koehler, A. Jacobsen, K. Ensslin, C. Stampfer, and W. J. Stark, "Selective chemical modification of graphene surfaces: Distinction between single- and bilayer graphene," *Small*, vol. 6, no. 10, pp. 1125–1130, 2010.
- [70] A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," *Nature Nanotechnology*, vol. 8, no. 4. pp. 235–246, 2013.
- [71] A. C. Ferrari *et al.*, "Raman spectrum of graphene and graphene layers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 18, 2006.
- [72] P. Roubin, C. Martin, C. Arnas, P. Colomban, B. Pégourié, and C. Brosset, "Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies of some deposited carbon layers in Tore Supra," in *Journal of Nuclear Materials*, 2005, vol. 337–339, no. 1–3 SPEC. ISS., pp. 990–994.
- [73] O. Beyssac, B. Goffé, C. Chopin, and J. N. Rouzaud, "Raman spectra of

- carbonaceous material in metasediments: A new geothermometer," *J. Metamorph. Geol.*, vol. 20, no. 9, pp. 859–871, 2002.
- [74] A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 47–57, 2007.
- [75] R. W. Kelsall, I. W. Hamley, and M. Geoghegan, *Nanoscale Science and Technology*, Wiley, 2005.
- [76] W. Zhou and Z. L. Wang, *Scanning microscopy for nanotechnology: Techniques and applications*, Springer, 2007.
- [77] K. D. Vernon-Parry, "Scanning electron microscopy: an introduction," *III-Vs Rev.*, vol. 13, no. 4, pp. 40–44, 2000.
- [78] "Esquema SEM."(2018, Mayo 9) [Online]. Available: <http://microscopia-electronica-cicc-inc.blogspot.mx/2011/03/fundamentos.html>.
- [79] C. E. Hall and R. L. Weber, "Introduction to Electron Microscopy," *Am. J. Phys.*, vol. 22, no. 2, pp. 97–97, 1954.
- [80] "Señales Generadas." [Online]. Available: <http://microscopia-electronica-cicc-inc.blogspot.mx/2011/03/fundamentos.html>.
- [81] S. Amelinckx, D. Van Dyck, J. Van Landuyt, and G. Van Tendeloo, *Electron Microscopy: Principles and Fundamentals*. Wiley, 2007.
- [82] Rodríguez Gómez, Axel Ricardo, "Síntesis CVD de grafeno sobre materiales dieléctricos evitando el proceso de transferencia", Tesis de Licenciatura en Física, Facultad de Ciencias, UNAM, 2018