



FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

---

# **Materiales híbridos grafeno- -metal para detección óptica**

Memoria para acceder al grado de Doctor realizada por

**Leopoldo Álvarez Fraga**



---

Tesis dirigida por:

**Prof. Alicia de Andrés Miguel**

**Prof. Carlos A. Prieto de Castro**

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC)

Tutora: **Prof. Luisa E. Bausá López** (UAM)

## RESUMEN

Este trabajo de Tesis doctoral ha tenido por objetivo, por una parte, el estudio básico de algunos aspectos relevantes en cuanto a las propiedades del grafeno o en cuanto a su interacción con otros componentes empleados en la fabricación de materiales híbridos desarrollados para distintas aplicaciones. Otra parte muy importante es el diseño, estudio y desarrollo de nuevos sistemas para esas aplicaciones. Existe una literatura extraordinariamente extensa sobre cualquiera de las propiedades y aplicaciones del grafeno con numerosísimos artículos de revisión excelentes por lo que en esta Tesis se introducen algunos de los problemas existentes que han sido abordados y las aplicaciones relacionadas con este trabajo, como son: la calidad del grafeno en función de las características del metal empleado como catalizador en su síntesis, el papel del grafeno en cuanto a película impermeable, el papel del grafeno en la modificación del metal sobre el que se sintetiza, el grafeno como parte de materiales híbridos para la fabricación de electrodos transparentes y para la realización de sensores ópticos, los distintos mecanismos para la amplificación de la señal Raman y la funcionalización del grafeno para su uso como sensor.

- Se ha estudiado el impacto del método de limpieza del sustrato de cobre en la calidad del grafeno, determinando que la limpieza con AcOH y posterior oxidación al aire a 250 °C provee los mejores resultados.
- Se propone una aproximación innovadora de preparación de conductores transparentes consistentes en micro-redes de cobre metálico recubiertas de grafeno para su utilización como electrodos transparentes. Las condiciones de preparación permiten optimizar el compromiso entre transmitancia óptica y conductividad eléctrica gracias a la eliminación parcial del metal, aumentando la transparencia global sobre un sustrato transparente.
- Se ha detectado la formación espontánea a largo plazo (meses) de burbujas de gas contenidas entre el grafeno y el cobre utilizado para su síntesis. El estudio de estas burbujas muestra la capacidad del grafeno para encapsular gases; además ha proporcionado las condiciones necesarias para obtener un grafeno suspendido que ha permitido analizar la amplificación de la señal Raman por interferencia con el cobre que lo soporta. Se han observado valores de amplificación que pueden ser clave para la detección de una sola molécula utilizando plataformas con arquitecturas simples con grafeno en superficie que proporciona un soporte adecuado para el depósito de nanopartículas metálicas, moléculas o material biológico.

- Se ha estudiado el proceso de oxidación a lo largo de un año de diferentes sustratos de cobre (hoja de cobre policristalina y láminas delgadas altamente texturadas en diferentes direcciones cristalinas) recubiertos con grafeno y sin grafeno. Como resultado se propone un mecanismo que explica la oxidación del cobre policristalino en el que el oxígeno necesario proviene del interior del cobre. Además de formar el óxido de cobre en superficie, la segregación del oxígeno ocluido resulta encapsulado por la capa de grafeno demostrando su impermeabilidad. El contenido inicial de oxígeno así como la existencia de fronteras de grano son los factores principales que determinan la relevancia de este proceso. En particular, se ha demostrado que el grafeno favorece la oxidación de la hoja de cobre utilizada como sustrato (porque el oxígeno proviene del interior) pero protege las láminas delgadas de su oxidación (debido a que no tienen oxígeno ocluido).
- Se han realizado simulaciones usando el método de la matriz transferida para calcular la amplificación de la luz en la propagación a través de la heteroestructura (reflector/dieléctrico/grafeno) para un gran número de materiales con el objetivo de optimizar dicho efecto.
- Se han estudiado, diseñado y fabricado plataformas que utilizan la amplificación óptica por interferencia para la detección de moléculas. Estas plataformas están basadas en la combinación aditiva de las amplificaciones por interferencia y por efecto de proximidad a superficie (IERS+SERS) utilizando un sistema multi-componente de heteroestructura multicapa que incorpora las propiedades del grafeno. Con estas plataformas optimizadas ha sido posible la amplificación de la intensidad de la señal Raman para la detección de moléculas de referencia demostrando que es posible la combinación aditiva de los efectos IERS+SERS.
- Se ha estudiado el mecanismo de crecimiento de grafeno sobre películas ultra-delgadas de rutenio; en particular el proceso de incorporación de carbono en la fase metálica y la formación de la capa de grafeno. Este método de síntesis ha permitido, por primera vez, la obtención de láminas nano-cristalinas de carburo de rutenio (RuC) así como multicapas y monocapas de grafeno sobre rutenio nano-estructurado. Las propiedades de estos materiales son prometedoras para aplicaciones plasmónica en el ultravioleta.
- Se ha propuesto una nueva ruta de síntesis para funcionalizar in-situ grafeno-CVD con grupos carboxílicos (-COOH) que no requiere tratamientos químicos en disolución posteriores. De

esta manera se evita la necesidad de inducir defectos en la red del grafeno para crear puntos de anclaje de los grupos funcionales que facilitan la posterior unión con otros grupos específicos presentes en diferentes moléculas biológicas. Este proceso permite disponer de materiales con aplicación en sensores ópticos o electrónicos de biomoléculas y/o monitorización del crecimiento celular.

A mis padres

“Si buscas resultados distintos,  
no hagas siempre lo mismo”

*Albert Einstein.*

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Métodos de síntesis y calidad de grafeno	6
1.2. Electrodo transparentes conductores	9
1.3. Grafeno como película impermeable	10
1.4. Papel del grafeno en la oxidación del cobre	11
1.5. Detección, identificación y cuantificación de moléculas	12
1.6. Materiales híbridos grafeno-metal: sensor UV-SERS	14
1.7. Sensor de biomoléculas y/o monitorización de cultivos celulares	15
1.8. Referencias	19
<b>CAPÍTULO 2. Sección experimental</b>	<b>29</b>
2.1. Técnicas de preparación	30
2.1.1. Depósito químico en fase vapor	30
2.1.2. Pulverización catódica o sputtering	34
2.1.3. Agregación en fase gas para el depósito de nanopartículas	37
2.2. Diseño y puesta a punto del sistema que combina CVD-sputtering	38
2.3. Transferencia de grafeno	47
2.4. Técnicas de caracterización	49
2.4.1. Espectroscopia Raman	49
2.4.1.1. Fonones en grafeno	53
2.4.2. Difracción de rayos-x	63
2.4.3. Espectroscopia de absorción de rayos-x	67
2.4.4. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x	69
2.4.5. Perfilometría de contacto	71
2.4.6. Microscopia electrónica de barrido	72
2.4.7. Microscopia de fuerzas atómicas	73
2.4.8. Medidas eléctricas	75
2.4.9. Espectroscopia UV-Vis	77
2.5. Referencias	78

<b>CAPÍTULO 3. Síntesis de grafeno sobre cobre</b>	<b>83</b>
3.1. Optimización de los parámetros de crecimiento	86
3.2. Síntesis de grafeno sobre hoja de cobre	88
3.3. Importancia de la preparación previa de la hoja de cobre	91
3.4. Crecimiento de grafeno sobre lámina delgada de cobre	103
3.5. Materiales transparentes híbridos grafeno/micro-redes de cobre	106
3.6. Conclusiones	116
3.7. Referencias	117
<b>CAPÍTULO 4. Burbujas de grafeno sobre cobre</b>	<b>121</b>
4.1. Oxidación de cobre y formación de $\text{Cu}_2\text{O}$	122
4.2. Burbujas de grafeno	128
4.3. Características de las burbujas de grafeno	131
4.4. Conclusiones	136
4.5. Referencias	137
<b>CAPÍTULO 5. Efecto del grafeno en la oxidación del cobre</b>	<b>141</b>
5.1. Oxidación del cobre: hoja policristalina vs. láminas texturadas	145
5.2. Oxidación en cobre policristalino	148
5.3. Oxidación de láminas de cobre texturado	151
5.4. Nuevo mecanismo propuesto para la oxidación del cobre	159
5.5. Evidencia de oxígeno atrapado por el grafeno en la hoja de cobre	163
5.6. Conclusiones	167
5.7. Referencias	169
<b>CAPÍTULO 6. Heteroestructuras: Amplificación Raman</b>	<b>173</b>
6.1. Simulaciones: Cálculos y predicciones	175
6.2. Fabricación de las heteroestructuras	180
6.3. Rendimiento de la amplificación Raman	183
6.4. Factores limitantes en la amplificación por interferencia	188
6.5. Amplificación por combinación IERS + SERS	191
6.6. Conclusiones	195
6.7. Referencias	196

<b>CAPITULO 7. Síntesis de grafeno sobre rutenio</b>	<b>201</b>
7.1. Síntesis de grafeno sobre láminas ultra-delgadas de rutenio	203
7.2. Estructura cristalina de las láminas en estudio	209
7.3. Entorno del rutenio a corto alcance	213
7.4. Determinación de la estructura del RuC	217
7.5. Conclusiones	224
7.6. Referencias	225
<b>CAPÍTULO 8. Grafeno funcionalizado como biosensor</b>	<b>229</b>
8.1. Anticuerpos	231
8.2. Estrategia para la inmovilización de anticuerpos	233
8.3. Método carbodiimida	237
8.4. Síntesis y caracterización de grafeno-CVD funcionalizado	240
8.5. Bio-funcionalización	247
8.6. Caracterización por microscopia epifluorescente	248
8.7. Conclusiones	251
8.8. Referencias	252
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>257</b>
<b>ANEXO 1. Método de la matriz transferida</b>	<b>265</b>
<b>PUBLICACIONES</b>	<b>269</b>

# CAPÍTULO 1

## Introducción

---

Desde que A. Geim y K. Novoselov aislaran por primera vez capas de grafeno,<sup>1</sup> la investigación de las propiedades fundamentales y de sus aplicaciones ha resultado de extraordinario interés para la comunidad científica y tecnológica. Estas propiedades están basadas en la singularidad de su estructura cristalográfica, lo que condiciona su estructura electrónica y que, de manera muy concisa, se exponen a continuación. Se puede definir el grafeno como una forma alotrópica del carbono totalmente bidimensional de átomos de carbono densamente empaquetados unidos entre sí por fuertes enlaces covalentes con hibridación  $sp^2$  que forman una red hexagonal (estructura de panel de abejas) y de un átomo de grosor. El orbital  $\pi$  restante da lugar a la carga deslocalizada que le confiere la mayoría de las propiedades electrónicas.

El grafeno es de hecho la base de distintas estructuras de carbono como fullerenos, nanotubos e incluso el grafito (Figura 1).

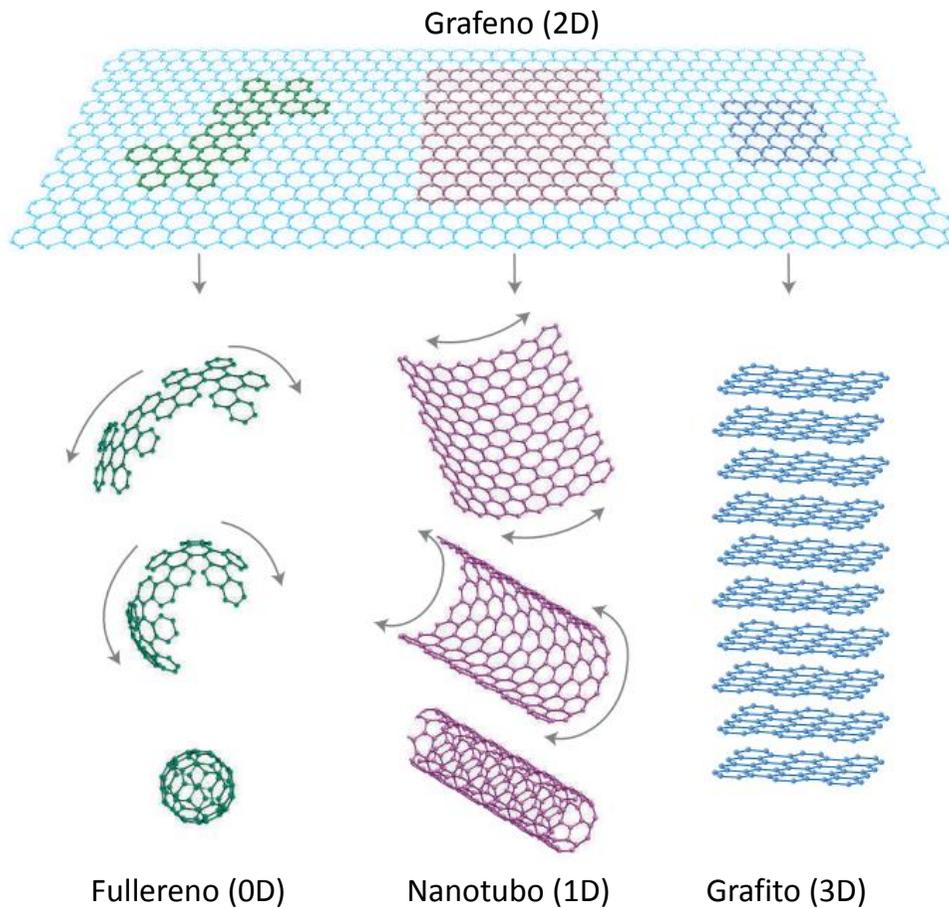


Figura 1. Estructuras de carbono a partir de grafeno 2D. Figura adaptada.<sup>1</sup>

La estructura cristalina del grafeno se puede describir como una red de Bravais bidimensional con dos átomos no equivalentes, A y B, por celda unidad, como se observa en la Figura 2.

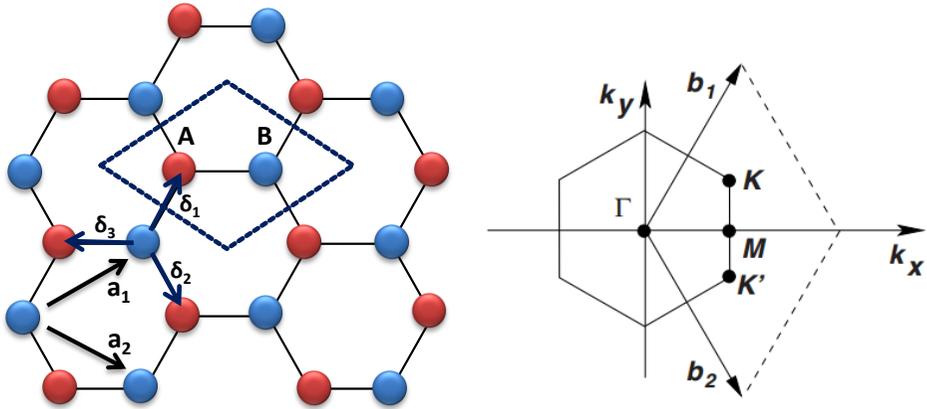


Figura 2. Red del grafeno y su correspondiente zona de Brillouin. A la izquierda se representa la red del grafeno y su celda unidad formada por dos átomos de carbono no equivalentes resaltada con trazos discontinuos. A la derecha se representa la correspondiente zona de Brillouin. (Figura adaptada)<sup>2</sup>.

Los vectores de red para los átomos de la celda unidad se definen como  $a_1$  y  $a_2$  que a su vez describen en un sistema de referencia ortogonal como:

$$a_1 = \left( \frac{3a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2} \right) \quad \text{y} \quad a_2 = \left( \frac{3a}{2}, -\frac{\sqrt{3}a}{2} \right) \quad (1.1)$$

Donde  $a \sim 1.42 \text{ \AA}$  es la distancia entre los átomos de carbono vecinos. Por otro lado, su respectiva zona de Brillouin se define por los vectores de la red recíproca  $b_1$  y  $b_2$ :

$$b_1 = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi\sqrt{3}}{3a} \right) \quad \text{y} \quad b_2 = \left( \frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi\sqrt{3}}{3a} \right) \quad (1.2)$$

Como se puede observar en la Figura 2, la disposición atómica de la red hexagonal del grafeno da lugar a dos sub-redes triangulares de carbono con los puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin ( $M, \Gamma, K$  y  $K'$ ).

Un átomo de carbono presenta cuatro electrones de valencia y posee una configuración electrónica fundamental:  $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ . Para el caso particular del grafeno, los enlaces entre átomos de carbono se originan por hibridación de orbitales  $2s$  con orbitales  $2p_x$  y  $2p_y$  mediante enlaces covalentes en un ángulo de  $120^\circ$  (hibridación  $sp^2$ ). Estos orbitales forman enlaces  $\sigma$  energéticamente estables con sus tres vecinos más próximos y son los responsables de las propiedades elásticas y mecánicas del grafeno,<sup>3</sup> mientras que los orbitales  $2p_z$  presentan simetría  $\pi$  y juegan un papel fundamental en las propiedades electrónicas del grafeno.<sup>4</sup> La principal característica del grafeno es su singular estructura electrónica. En la Figura 3, se presenta la estructura de bandas del grafeno donde los orbitales  $\sigma$  y  $\sigma^*$  formados, no contribuyen a la conductividad, sin embargo, los orbitales  $2p_z$ , perpendiculares al plano, forman la banda de valencia  $\pi$  y la banda de conducción  $\pi^*$ .

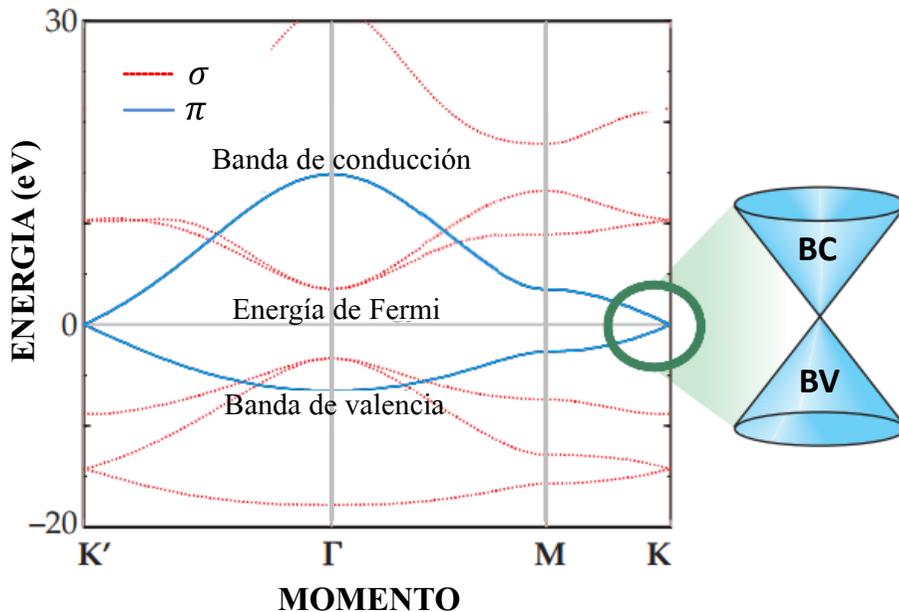


Figura 3. Estructura de bandas del grafeno (Figura adaptada)<sup>5</sup>.

Tanto la banda de valencia como la banda de conducción coinciden en los puntos de alta simetría (K y K') justo donde se encuentra el nivel de Fermi; por ello, el grafeno es considerado un semiconductor de gap cero. Debido a la relación de dispersión lineal de las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  alrededor de los puntos K y K', formando los llamados conos de Dirac, la masa de los portadores es cero. De esta forma, los electrones se pueden mover a grandes velocidades sin perder energía en el nivel de Fermi con movilidades extraordinarias. Además, permite modificar las propiedades electrónicas del grafeno, cuando éste entra en contacto con materiales donores o aceptores de electrones, haciendo que el grafeno se dope negativa o positivamente, respectivamente. En resumen, se trata de un material estrictamente bidimensional (lo que implica una gran transparencia óptica y máxima superficie específica) y cuya estructura electrónica admite conducción mayoritaria por electrones o por huecos con excelentes valores de movilidad y alta conductividad. Todo ello hace que el grafeno sea un material muy adecuado para un gran número de aplicaciones de índole muy diversa.

Este trabajo de Tesis doctoral ha tenido por objetivo, por una parte, el estudio básico de algunos aspectos relevantes en cuanto a las propiedades del grafeno o en cuanto a su interacción con otros componentes empleados en la fabricación de materiales híbridos desarrollados para distintas aplicaciones. Otra parte muy importante es el diseño, estudio y desarrollo de nuevos sistemas para esas aplicaciones. Existe una literatura extraordinariamente extensa sobre cualquiera de las propiedades y aplicaciones del grafeno con numerosísimos artículos de revisión excelentes por lo que en este capítulo sólo se introducen brevemente los problemas existentes que han sido abordados en esta tesis y las aplicaciones relacionadas con este trabajo, como son: la calidad del grafeno en función de las características del metal empleado como catalizador en su síntesis, el papel

del grafeno en cuanto a película impermeable, el papel del grafeno en la modificación del metal sobre el que se sintetiza, el grafeno como parte de materiales híbridos para la fabricación de electrodos transparentes y para la realización de sensores ópticos, los distintos mecanismos para la amplificación de la señal Raman y la funcionalización del grafeno para su uso como sensor.

### **1.1. Métodos de síntesis y calidad de grafeno**

En la actualidad existen diversos métodos de síntesis de grafeno,<sup>6</sup> sencillos, de bajo coste y escalables a la fabricación industrial, que han experimentado grandes mejoras desde que A. Geim y K. Novoselov aislaron por primera vez capas de grafeno<sup>7</sup> mediante el método de exfoliación mecánica. Este método consiste en exfoliar manualmente con cinta adhesiva grafito pirolítico altamente orientado (HOPG). Este proceso se repite con el grafito pegado en la cinta hasta conseguir una única capa de grafeno. Sin embargo, este método no es adecuado para su producción a gran escala debido a que es totalmente manual, con un rendimiento extremadamente bajo y donde no es posible colocar las láminas de grafeno de una forma controlada.

Aunque algunas de las características excepcionales del grafeno sólo se han podido observar en grafeno obtenido por exfoliación mecánica, o bien en grafeno preparado sobre ciertos sustratos como nitruro de boro hexagonal, hoy en día se trabaja para conseguir características similares en el grafeno sintetizado por otros métodos. En los últimos años se han desarrollado métodos alternativos a la exfoliación mecánica con el objetivo de obtener grafeno de alta calidad estructural con propiedades apropiadas para aplicaciones específicas mediante procedimientos económicamente viables.

## CAPÍTULO 1

En la tabla 1 se muestran algunas propiedades del grafeno en función de los métodos de síntesis más comúnmente utilizados.

Tabla 1. Propiedades del grafeno crecido en función del método de síntesis.<sup>8</sup>

<b>Método</b>	<b>Tamaño de cristal (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Tamaño de muestra (mm)</b>	<b>Movilidad (<math>\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}</math>)</b>	<b>Aplicaciones</b>
Exfoliación mecánica	>1000	>1	$> 2 \times 10^5$ $> 10^6$ (a baja T)	Investigación
Exfoliación química	$\leq 0.1$	Multicapa de copos de grafeno	100	Recubrimientos, pinturas y tintes, composites, capas conductoras transparentes, almacenamiento de energía, bioaplicaciones
Exfoliación química del óxido de grafeno reducido	$\sim 100$	Multicapa de copos de grafeno	1	Recubrimientos, pinturas y tintes, composites, capas conductoras transparentes, almacenamiento de energía, bioaplicaciones
CVD	1000	$\sim 1000$	10000	Capas conductoras transparentes, almacenamiento de energía, fotónica, nano-electrónica, bioaplicaciones
SiC	50	100	10000	Transistores de alta frecuencia y otros dispositivos electrónicos

Cada uno de los procesos de síntesis de grafeno presenta sus ventajas e inconvenientes, por tanto, en función del campo de aplicación, es necesario un estudio riguroso de los parámetros del proceso de síntesis para la obtención de grafeno de la mejor calidad posible. Durante la última década, se han investigando nuevos métodos de síntesis con el objetivo de alcanzar un compromiso entre la síntesis de grafeno de alta calidad y su producción a bajo coste escalable a nivel industrial, ya que aquellos métodos que permiten una alta producción generalmente dan lugar a grafeno de alto número de defectos y

por tanto peores propiedades eléctricas.<sup>9</sup> Existen rutas químicas de síntesis de copos de grafeno a gran escala, así como procesos en solución, como la exfoliación en fase líquida, donde la distancia entre capas de grafito se incrementa reduciendo su interacción y poder así separar las láminas de grafeno. Estos métodos permiten el depósito de láminas sobre cualquier sustrato, pero el control del recubrimiento con una sola monocapa es extremadamente complejo. El principal problema es la fabricación de grafeno sin defectos estructurales ya que comprometen seriamente sus propiedades físicas. El crecimiento epitaxial sobre una superficie aislante como el SiC produce grafeno de alta calidad que exhibe buenas propiedades eléctricas, consiste en evaporar silicio a altas temperaturas a la vez que se produce el reordenamiento de los átomos de carbono de la superficie. El control del número de capas y la transferencia a otros sustratos son etapas a perfeccionar para su producción a gran escala.

Por otro lado, la técnica CVD es un proceso industrialmente factible y escalable, que presenta múltiples posibilidades para la obtención de grafeno de diferentes morfologías sobre una amplia gama de metales aunque igualmente requiere la transferencia desde el metal al sustrato adecuado para cada aplicación.<sup>8,9</sup> La etapa de limpieza del cobre previa al proceso CVD es uno de los factores más importantes a tener en cuenta para la obtención de un grafeno de alta calidad.<sup>10</sup> La hoja de cobre de partida está recubierta por una capa de óxido nativo ( $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$ , así como  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ )<sup>11</sup> que reduce la actividad catalítica del cobre y que por tanto debe ser eliminada. La limpieza de la superficie del cobre tiene una dificultad añadida, y es que es necesario conocer la tipología del contaminante que se desea eliminar, para posteriormente elegir el agente químico adecuado que lo elimine en cada caso.

Por ello, algunos trabajos resaltan el uso de técnicas de limpieza como el electropulido, ya que produce menos contaminantes y minimiza la rugosidad del cobre.<sup>12</sup> Kim et al.<sup>13</sup> han observado que las líneas que se generan en la superficie durante el proceso de extrusión para formar la hoja de cobre, juegan un papel muy importante en la calidad del grafeno. La presencia de estas líneas en la superficie del cobre favorece la formación de bicapas de grafeno, mientras que la eliminación de estas líneas mediante ataque químico con ácido después de un recocido en atmósfera reductora, favorece la formación de grafeno monocapa con una excelente uniformidad. Cada uno de los contaminantes o impurezas presentes en la hoja de cobre, proporciona un gran número de puntos de nucleación que afectan en gran medida al crecimiento de grafeno monocapa, y por tanto deben ser eliminados.

En este trabajo se han estudiado diversos procesos en los que la hoja de cobre se somete a diferentes tipos de tratamientos previos a la introducción en el reactor, que es donde tiene lugar la síntesis de grafeno-CVD, para estudiar cómo afectan dichos tratamientos a la calidad de grafeno.

### **1.2. Electrodo transparentes conductores**

En la actualidad, los electrodos transparentes son una parte esencial de los dispositivos optoelectrónicos. El electrodo habitual está formado por ITO (óxido de indio y estaño) pero el indio es un material estratégico con problemas de distribución y de control de precios lo que puede limitar la disponibilidad en el futuro. Presenta además problemas de adherencia y fragilidad en sustratos flexibles y escasa transparencia en el IR cercano. Por ello, se requieren alternativas que además permitan una mejora deseable de la eficiencia y sensibilidad de los dispositivos, así como la incorporación en

sustratos flexibles. Existe un gran interés en aprovechar las extraordinarias propiedades físicas del grafeno como película transparente conductora, ya que se trata de un material con alta transparencia (97.5 %) en el visible e infrarrojo (IR),<sup>14</sup> muy alta movilidad ( $10^4$  cm<sup>2</sup>/s) y conductividad, y compatibilidad con métodos de procesado adecuados para electrónica flexible y de gran área.<sup>15</sup>

En este trabajo se ha estudiado la preparación de conductores transparentes consistentes en micro-redes de cobre metálico recubiertas de grafeno. Las condiciones de preparación permiten optimizar el compromiso entre transmitancia óptica y conductividad mediante la eliminación parcial del metal.

### **1.3. Grafeno como película impermeable**

Los dispositivos electrónicos y captadores de energía fabricados sobre sustratos flexibles<sup>16</sup> tales como transistores de efecto de campo y células solares, basados en materiales orgánicos o híbridos orgánico-inorgánico han recibido una considerable atención debido a sus posibles aplicaciones en electrónica flexible de bajo coste y fácil procesado.<sup>17,18</sup> A pesar del progreso en la mejora del rendimiento de estos dispositivos todavía presentan problemas asociados con la inestabilidad ambiental.<sup>19,20</sup> Las propiedades eléctricas se degradan significativamente con el tiempo en presencia de humedad y oxígeno en condiciones ambientales.<sup>19,21,22</sup> Por lo tanto, muchos grupos de investigación se han esforzado en desarrollar capas de pasivación con altas propiedades de barrera a los gases para proteger los sustratos orgánicos y los dispositivos de los efectos perjudiciales del medio ambiente.<sup>23,24</sup> Los nanomateriales de carbono presentan un gran interés como capas pasivantes debido a que su estrecho empaquetado se ha propuesto como causa para evitar la penetración de líquidos o gases.<sup>25,26</sup> En trabajos recientes, se ha puesto de manifiesto que los granos

cristalinos de grafeno y sus derivados son altamente impermeables al oxígeno y al vapor de agua.<sup>20,27</sup> El uso de nanomateriales basados en grafeno podría expandir la familia de capas de pasivado al proporcionar otra opción como capas barrera ultra-finas y flexibles.

En este trabajo se ha estudiado la formación espontánea de burbujas intercaladas en el sistema grafeno/Cu relacionadas con el proceso de oxidación en la hoja de cobre después de la síntesis de grafeno por CVD a largo plazo bajo condiciones ambientales.<sup>28</sup> La formación de burbujas demuestra la capacidad del grafeno para encapsular gases.

### **1.4. Papel del grafeno en la oxidación del cobre**

Los procesos de oxidación y corrosión del cobre son problemas fundamentales que han sido estudiados durante varias décadas debido a su trascendental impacto en muchos ámbitos de la vida diaria. Sin embargo, la oxidación del cobre usado como catalizador en la síntesis de grafeno ha abierto un problema singular todavía no resuelto. El grafeno es una membrana de un átomo de grosor impermeable a los gases que ha sido propuesta como capa protectora y eficiente frente a la oxidación del cobre.<sup>29</sup> Sin embargo, se han publicado resultados contradictorios acerca de esta protección. Por un lado se ha publicado que el grafeno protege al cobre metálico en cortos periodos de tiempo<sup>30</sup> (días) y por otro lado, que el grafeno, en ciertos casos, facilita la oxidación del cobre a largo plazo.<sup>31</sup>

En este trabajo se ha estudiado el proceso de oxidación a lo largo de un año de sustratos de cobre con distintas características morfológicas y composicionales recubiertos con grafeno y sin grafeno para evaluar el papel de la historia térmica, de los distintos parámetros del metal y del grafeno.<sup>32</sup>

### 1.5. Detección, identificación y cuantificación de moléculas

Las espectroscopias ópticas tienen la capacidad de visualizar detalles morfológicos en las células y tejidos con una resolución espacial muy superior a las imágenes de resonancia magnética o de rayos x. La espectroscopia Raman es una excelente herramienta para identificar un amplio rango de analitos de diferente naturaleza, ya que en muchos casos son necesarias técnicas con gran especificidad en la detección. Esta técnica cumple el criterio de especificidad ya que el espectro de vibración de cada componente de una muestra biológica es una firma específica que se puede utilizar para su identificación. Es especialmente adecuada cuando se quiere evitar introducir marcadores exógenos, empleados tanto en fluorescencia como en detección magnética y además tiene bastante buena profundidad de penetración. Sin embargo, la sección eficaz del proceso Raman es muy baja, del orden de  $\sim 10^{10}$  veces menor que la obtenida por espectroscopia de absorción vibracional en el infrarrojo.

Por esto, durante los últimos años, la comunidad científica ha hecho un gran esfuerzo para incrementar la intensidad Raman, principalmente a través de la amplificación por proximidad a una superficie metálica, denominado SERS (Surface Enhancement Raman Spectroscopy),<sup>33,34,35,36,37</sup> que es un proceso muy eficiente y que permite llegar a detectar moléculas individuales o complejas siguiendo diferentes estrategias.<sup>38,39,40</sup> El efecto SERS, descubierto por Fleischmann et al.<sup>41</sup> se basa en el incremento del campo eléctrico de la luz en la cercanía de una superficie metálica de muy pequeño radio de curvatura, lo que típicamente se produce mediante nanopartículas o en superficies nano-estructuradas. Puede producir factores de amplificación muy elevados incluso por encima de  $10^9$  con respecto al observado en ausencia de metal según algunos autores.<sup>42</sup> Dicho incremento de la señal

Raman depende principalmente de la naturaleza y morfología superficial del metal utilizado y de la naturaleza de la molécula en estudio. En la intensidad Raman originada por una molécula en la cercanía de una nanopartícula metálica pueden existir contribuciones que proceden de dos resonancias: (i) El efecto electromagnético que consiste en la oscilación colectiva de los electrones de conducción denominada resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR) y (ii) la posible resonancia Raman asociada a la molécula.<sup>43</sup> Por tanto, seleccionando una longitud de onda de excitación adecuada para coincidir con alguna transición electrónica de la molécula es posible incrementar la intensidad Raman para inducir el scattering Raman resonante o RRS (Resonant Raman Scattering).<sup>44</sup> En cuanto al SERS, también resulta de gran importancia la elección del metal. El metal más utilizado es la plata, debido principalmente a que tiene una mayor intensidad en la resonancia plasmónica en una región espectral fácilmente accesible y, además, ajustando el tamaño y forma de las nanopartículas es posible extender dicho rango espectral.

La utilización de grafeno puede proporcionar aspectos muy relevantes como la estabilización de la superficie de las nanopartículas metálicas, un sustrato altamente biocompatible<sup>45,46</sup> y además puede modular la interacción analito-metal y proporcionar una vía de desexcitación no-radiactiva ya que, en muchos casos, elimina la fluorescencia no deseada de moléculas orgánicas.<sup>47</sup>

Otro proceso de amplificación Raman es el mecanismo de interferencia Raman IERS (Interference Enhanced Raman Spectroscopy) mucho menos conocido y utilizado. En este caso, tanto la luz absorbida como la luz Raman emitida por un material semitransparente pueden ser amplificadas por la interferencia que se produce con los haces reflejados en una superficie metálica reflectante separada por un material dieléctrico (transparente).

Esta interferencia depende fuertemente del grosor del material dieléctrico ya que el camino óptico a través del dieléctrico debe ser múltiplo de la longitud de onda para cumplir la condición necesaria de interferencia constructiva.

En este trabajo se estudia, diseña y fabrica las heteroestructuras que optimizan el IERS y se propone la combinación de las amplificaciones IERS + SERS utilizando diferentes plataformas, para amplificar la señal Raman en un sistema multi-componente incorporando las importantes capacidades del grafeno.<sup>48</sup>

### **1.6. Materiales híbridos grafeno-metal: sensor UV-SERS**

La combinación de grafeno con otros materiales de distinta naturaleza (como polímeros conductores, nanopartículas metálicas o semiconductoras) es una estrategia emergente no sólo para reparar de forma selectiva los defectos y recuperar las propiedades deseadas del grafeno, sino que también puede añadir nuevas funcionalidades abriendo la puerta a nuevos conceptos y características únicas, como por ejemplo, en el desarrollo de nuevas posibilidades en células solares<sup>49</sup> o de detectores ultra-rápidos de IR.<sup>50</sup>

La interacción grafeno-metal es de gran importancia, ya que mediante esta interacción se puede llegar a modificar fuertemente las propiedades físicas y electrónicas del grafeno,<sup>51,52</sup> que mediante el dopado se puede modificar para ser de tipo p o n con control del nivel de Fermi, dentro de unos límites. La adecuación del nivel de Fermi puede permitir un mejor acoplamiento con los niveles electrónicos de otro material activo luminiscente o fotovoltaico. Como resultado de esta interacción grafeno-metal se produce una transferencia de carga entre la banda d del metal y la banda  $\pi$  del grafeno.<sup>53</sup> Si dicha interacción es débil (caso del cobre), la estructura de bandas del grafeno conserva las principales características del grafeno aislado; mientras que si

dicha interacción es fuerte (caso del rutenio), la estructura electrónica del grafeno está fuertemente modificada. La combinación grafeno-nanoestructuras metálicas es especialmente prometedora en plasmónica convencional y en nuevos dispositivos ópticos ultra-rápidos con operación desde los terahercios hasta el visible.<sup>54</sup>

En este trabajo se ha estudiado el mecanismo de crecimiento de grafeno sobre películas ultra-delgadas de rutenio,<sup>55</sup> en particular el proceso de incorporación de carbono en fase metálica y la formación de multicapas y monocapas de grafeno.

### **1.7. Sensor de biomoléculas y/o monitorización de cultivos celulares**

En las últimas décadas, la utilización de nanomateriales y su interacción con los sistemas biológicos han sido ampliamente estudiados, jugando un papel fundamental en el campo de los biosensores.<sup>56,57</sup> Estas interacciones permiten la inmovilización de un gran número de biomoléculas, lo que se traduce en un incremento tanto en la eficiencia como en la selectividad del biosensor. Hoy en día existe una amplia gama de biosensores de distinta naturaleza (enzimática, peptídica, nucleíca, etc) para su uso en diferentes aplicaciones cuyo mecanismo de transducción ha evolucionado, desde biosensores electroquímicos, electrónicos, hasta térmicos y microbianos, debido a la gran demanda existente en el mercado.<sup>58</sup> En la Figura 4 se presenta una evolución de los diferentes biosensores a lo largo del tiempo.

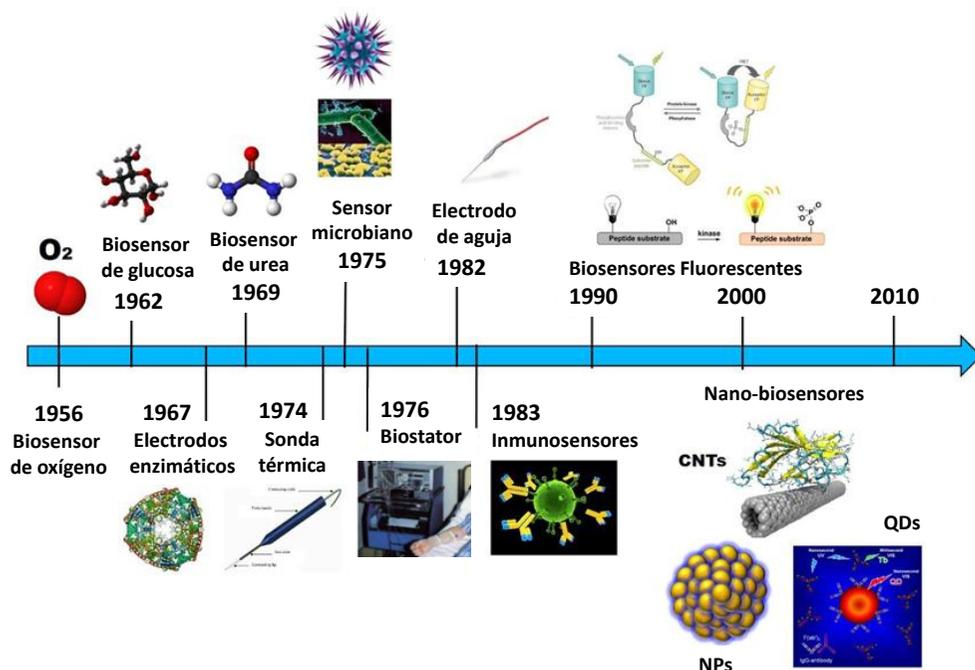


Figura 4. Evolución de los biosensores con el tiempo. (Figura adaptada).<sup>58</sup>

Desde su aparición, el grafeno ha sido considerado un material muy prometedor para su uso como biosensor,<sup>59</sup> debido a sus excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas. No obstante, estos biosensores, requieren principalmente una gran área superficial libre de impurezas, adecuada para la inmovilización de biomoléculas.<sup>60</sup> No obstante, el grafeno es aromático e inerte químicamente por lo que al interactuar con una biomolécula (formada principalmente por anillos de carbono) se produce un enlace  $\pi$ - $\pi$  no covalente debido a la ausencia de grupos funcionales en su superficie, manteniendo su aromaticidad y perdiendo fuerza como material sensor.<sup>61</sup> La funcionalización del grafeno resulta de gran interés ya que la presencia de grupos funcionales oxigenados, ionizables y altamente reactivos son imprescindibles para establecer enlaces covalentes estables

que permitan la inmovilización de moléculas de pequeño tamaño como enzimas,<sup>62</sup> anticuerpos<sup>63</sup> y/o ADN.<sup>64</sup> En la actualidad, los materiales de grafeno utilizados para estas aplicaciones, se basan en la adecuación del óxido de grafeno, que es una forma oxigenada del grafeno con un alto contenido de grupos funcionales en su superficie, como hidróxidos, epóxidos, carbonilos y ácidos carboxílicos, que le proporcionan un marcado carácter hidrofílico y reactividad química.<sup>65</sup> Por tanto, debido a la riqueza química del óxido de grafeno, éste ha sido el material seleccionado hasta ahora como material de partida para formar derivados a través de un ataque químico específico. El óxido de grafeno se sintetiza principalmente por el método Hummer's modificado<sup>66</sup> que consiste en la oxidación del grafito por tratamiento con permanganato potásico (KMnO<sub>4</sub>) y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La sal de grafito resultante se utiliza como precursor del óxido de grafeno por exfoliación en solución bajo sonificación.

La estructura química del óxido de grafeno puede ser modificada mediante procesos de reducción química, térmica o electroquímica.<sup>67</sup> Entre los agentes reductores químicos más utilizados se encuentran la hidracina, el borohidruro sódico (NaBH<sub>4</sub>), el hidruro de litio y aluminio (LAH) y un gran número de soluciones alcalinas.<sup>65</sup> No obstante, el principal problema en la utilización de estos métodos de reducción, es que no es posible eliminar de una forma selectiva aquellos grupos funcionales no deseados de forma que permanezcan en la superficie únicamente los grupos carboxílicos, lo que plantea serios problemas de eliminación de reactivos, reproducibilidad y baja conductividad debido a defectos inherentes en este material.

Los grupos carboxílicos (-COOH) son capaces de proporcionar una bio-conjugación específica mediante un enlace covalente. Por este motivo, resulta de gran importancia el diseño de una metodología capaz de implantar

de una forma controlada y mayoritaria grupos carboxílicos en la superficie del grafeno. Con tratamientos posteriores de funcionalización biológica de estos puntos de anclaje creados in situ, se pretende evaluar la eficiencia de estos sensores preparados mediante dicha funcionalización superficial en ensayos in vitro. El proceso de inmovilización de una biomolécula, es uno de los aspectos fundamentales en el desarrollo de un biosensor,<sup>68</sup> por tanto, éste se debe diseñar de manera que posea una amplia área superficial y que a su vez evite la unión inespecífica con otras sustancias que puedan afectar a la actividad biológica de la molécula inmovilizada, es decir, manteniendo su estabilidad y selectividad. El diseño del biosensor viene dado tanto por la naturaleza del receptor elegido como por el transductor. Entre los receptores más utilizados se encuentran las enzimas, anticuerpos, y proteínas, mientras que los transductores más empleados son dispositivos ópticos, electroquímicos y mecánicos.

Los principales métodos de inmovilización comúnmente utilizados en la fabricación de biosensores se dividen en procesos físicos y químicos.<sup>69,70</sup> La adsorción física<sup>71</sup> es el método de inmovilización más sencillo, y tiene lugar mediante enlaces débiles de tipo Van der Waals o interacciones electrostáticas, los cuales se rompen fácilmente con cambios de temperatura o de pH. Otro método físico de inmovilización consiste en la retención del elemento de reconocimiento específico en las cavidades interiores de una matriz sólida porosa.<sup>72</sup> Con este proceso se conserva la configuración y la actividad de las moléculas inmovilizadas, sin embargo, se introducen barreras que afectan a los tiempos de respuesta del biosensor.

El método de inmovilización químico más utilizado es un intermedio molecular (principalmente una proteína o un péptido)<sup>73</sup> con capacidad de unión selectiva, es decir permite la unión específica de la biomolécula con la región Fc del

anticuerpo. Sin embargo, dada la naturaleza no covalente de la unión, ésta se puede revertir si la proteína se desnaturaliza e inducir una adsorción no específica comprometiendo la sensibilidad y selectividad del biosensor. Otro método químico utilizado es la unión covalente,<sup>74</sup> que mantiene íntegra la actividad del elemento de reconocimiento y permite el enlace de forma directa. Por lo tanto, la presencia de grupos carboxílicos en la superficie del grafeno permite la formación de enlaces covalentes estables con ciertas estructuras biológicas de una forma rápida y sencilla. En general, este método de inmovilización químico conduce a un mejor rendimiento de la reacción que otros métodos de inmovilización no covalentes, por ello es el método que mejor se ajusta a nuestras necesidades.

En este trabajo se presenta una nueva técnica para la funcionalización in-situ del grafeno-CVD con grupos carboxílicos, imprescindibles para establecer enlaces covalentes estables, que facilitan la posterior unión vía enlaces carbodiimida con otros grupos específicos presentes en diferentes moléculas biológicas, y así disponer de materiales para sensores ópticos o electrónicos de biomoléculas y/o monitorización del crecimiento celular.

### 1.8. Referencias

- 
- <sup>1</sup> A. Geim, K. S. Novoselov. “The rise of graphene” *Nat. Mater.* **6** (2007) 183.
  - <sup>2</sup> A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim. “The electronic properties of graphene” *Rev. Mod. Phys.* **81** (2009) 109.
  - <sup>3</sup> C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone. “Measurement of elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene” *Science* **321** (2008) 385.

- 
- <sup>4</sup> C. T. J. Low, F. C. Walsh, M. H. Chakrabarti, M. A. Hashim, M. A. Hussain. "Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications" *Carbon* **54** (2013) 1.
- <sup>5</sup> A. K. Geim, A. H. MacDonald. "Graphene: Exploring carbon flatland" *Physics Today* **8** (2007) 35.
- <sup>6</sup> S. Das, W. Choi. "Graphene synthesis" Graphene, synthesis and applications. W. Choi, J. -W. Lee. Taylor & Francis group. (2012).
- <sup>7</sup> K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. "Electric field effect in atomically thin carbon films" *Science* **306** (2004) 666.
- <sup>8</sup> K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim. "A roadmap for graphene" *Nature* **490** (2012) 192.
- <sup>9</sup> R. Menéndez, C. Blanco. El grafeno. Los libros de la catarata. CSIC (2014).
- <sup>10</sup> S. M. Kim, A. Hsu, Y-H. Lee, M. Dresselhaus, T. Palacios, K. K. Kim, J. Kong. "The effect of copper pre-cleaning on graphene synthesis" *Nanotechnology* **24** (2014) 365602.
- <sup>11</sup> Z. Jun. Zuo, J. Li, P. -D. Han, W. Huang. "XPS and DTF studies on the autoxidation process of Cu sheet at room temperature" *J. Phys. Chem. C* **18** (2014) 20332.
- <sup>12</sup> I. Vlassiuk, P. Fulvio, H. Meyer, N. Lavrik, S. Dai, P. Datskos, S. Smirnov. "Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene" *Carbon* **54** (2013) 58.
- <sup>13</sup> M. -S. Kim, J. -M. Woo, D-M. Geum, J. R. Rani, J-H. Jang. "Effect of copper surface pre-treatment on the properties of CVD grown graphene" *AIP Advances* **4** (2014) 127107.

- <sup>14</sup> R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim. “Fine structure constant defines visual transparency of graphene” *Science* **320** (2008) 1308.
- <sup>15</sup> H. Park, S. Chang, J. Jean, J. J. Cheng, P. T. Araujo, M. Wang, M. G. Bawendi, M. S. Dresselhaus, V. Bulovic, J. Kong, S. Gradecak. “Graphene cathode based ZnO nanowire hybrid solar cells” *Nano Lett.* **13** (2013) 233.
- <sup>16</sup> S. Nam, Y. J. Jeong, C. E. Park, J. Jang. “Enhanced gas barrier properties of graphene-TiO<sub>2</sub> nanocomposites on plastic substrates assisted by UV photoreduction of graphene oxide” *Org. Electron.* **48** (2017) 323.
- <sup>17</sup> M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwodiauer, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, T. Someya. “An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics” *Nature* **499** (2013) 458.
- <sup>18</sup> H. Sirringhaus, 25<sup>th</sup> anniversary article “organic field-effect transistor: the path beyond amorphous silicon” *Adv. Mater.* **26** (2014) 1319.
- <sup>19</sup> J. H. Kim, P. W. Liang, S. T. Willians, N. Cho, C. C. Chueh, M. S. Glaz, D. S. Ginger, A. K. Jen. “High performance and environmentally stable planar heterojunction perovskite solar cells based on a solution-processed copper doped nickel oxide hole-transporting layer” *Adv. Mater.* **27** (2015) 695.
- <sup>20</sup> K. Choi, S. Nam, Y. Lee, M. Lee, J. Jang, S. J. Kim, Y. J. Jeong, H. Kim, S. Bae, J. B. Yoo, S. M. Cho, J. -B. Choi, H. K. Chung, J. H. Ahn, C. E. Park, B. H. Hong. “Reduced water vapor transmission rate of graphene gas barrier films for flexible organic field-effect transistors” *ACS Nano* **9** (1015) 5818.
- <sup>21</sup> D. Li, E. J. Borkent, R. Nortrup, H. Moon, H. Katz, Z. Bao. “Humidity effect on electrical performance of organic thin-film transistors” *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 042105.

- 
- <sup>22</sup> S. Park, L. H. Kim, Y. J. Jeong, K. Kim, M. Park, Y. Baek, T. K. An, S. Nam, J. Jang, C. E. Park. "Reduced water vapor transmission rates of low temperature processed and sol gel derived titanium oxide thin films on flexible substrates" *Org. Electron.* **36** (2016) 133.
- <sup>23</sup> S. Cho, K. Lee, A. J. Heeger. "Extended lifetime of organic field effect transistors encapsulated with titanium sub-oxide as an "active" passivation/barrier layer" *Adv. Mater.* **21** (2009) 1941.
- <sup>24</sup> Y. C. Han, C. Jang, K. J. Kim, K. C. Choi, K. Jung, B. -S. Bae. "The encapsulation of an organic light-emitting diode using organic-inorganic hybrid materials and MgO" *Org. Electron.* **12** (2011) 609.
- <sup>25</sup> Y. Su, V. G. Kravets, S. L. Wong, J. Waters, A. K. Geim, R. R. Nair. "Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide" *Nat. Comm.* **5** (2014) 4843.
- <sup>26</sup> Y. Zhao, Y. Xie, Y. Y. Hui, L. Tang, W. Jie, Y. Jiang, L. Xu, S. P. Lau, Y. Chai. "Highly impermeable and transparent graphene as an ultra-thin protection barrier for Ag thin films" *J. Mater. Chem. C* **1** (2013) 4956.
- <sup>27</sup> H. Yamaguchi, J. Granstrom, W. Nie, H. Sojoudi, T. Fujita, D. Voiry, M. Chen, G. Gupta, A. D. Mohite, S. Graham, M. Chhowalla. "Reduced graphene oxide thin films as ultrabarriers for organic electronics" *Adv. Energy Mater.* **4** (2014) 1300986.
- <sup>28</sup> R. Ramírez-Jiménez, L. Álvarez-Fraga, F. Jiménez-Villacorta, E. Climent-Pascual, C. Prieto, A. de Andrés. "Interference enhanced Raman effect in graphene bubbles" *Carbon* **105** (2016) 556.
- <sup>29</sup> K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim. "A roadmap for graphene" *Nature* **490** (2012) 192.

- <sup>30</sup> S. S. Chen, L. Brown, M. Levendorf, W. W. Cai, S. Y. Ju, J. Edgeworth, X. S. Li, C. W. Magnuson, A. Velamakanni, R. D. Piner. "Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy" *ACS Nano* **7** (2011) 1321.
- <sup>31</sup> F. Zhou, Z. Li, G. J. Shenoy, L. Li, H. Liu. "Enhanced room-temperature corrosion of copper in the presence of graphene" *ACS Nano* **7** (2013) 6939.
- <sup>32</sup> L. Álvarez-Fraga, J. Rubio-Zuazo, F. Jiménez-Villacorta, E. Climent-Pascual, R. Ramírez-Jiménez, C. Prieto, A. de Andrés. "Oxidation mechanisms of copper under graphene: The role of oxygen encapsulation" *Chem. Mater.* **29** (2017) 3257.
- <sup>33</sup> P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, R. P. Van Duyne. "Surface enhanced Raman spectroscopy" *Annu. Rev. Anal. Chem. Palo Alto, Calif.* **1** (2008) 601.
- <sup>34</sup> B. Sharma, R. R. Frontiera, A. -I. Henry, E. Ringe, R. P. Van Duyne. "SERS: Materials, applications and the future" *Mater. Today* **15** (2012) 16.
- <sup>35</sup> S. Schlücker. "Surface enhanced Raman spectroscopy: concepts and chemical applications" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **53** (2014) 4756.
- <sup>36</sup> F. Jiménez-Villacorta, E. Climent-pascual, R. Ramírez-Jiménez, J. Sánchez-Marcos, C. Prieto, A. de Andrés. "Graphene-ultrasmall silver nanoparticle interactions and their effect on electronic transport and Raman enhancement" *Carbon* **101** (2016) 305.
- <sup>37</sup> R. Lu, A. Konzelmann, F. Xu, Y. Gong, J. Liu, Q. Liu, M. Xin, R. Hui, J. Z. Wu. "High sensitivity surface enhanced Raman spectroscopy of R6G on in situ fabricated Au nanoparticle/graphene plasmonic substrates" *Carbon* **86** (2015) 78.

- 
- <sup>38</sup> X. –M. Qian, S. M. Nie. “Single molecule and single nanoparticle SERS: from fundamental mechanism to biomedical applications” *Chem. Soc. Rev.* **37** (2008) 912.
- <sup>39</sup> P. Wang, O. Liang, W. Zhang, T. Schroeder, Y. –H. Xie. "Ultra-sensitive graphene plasmonic hybrid platform for label free detection" *Adv. Mater.* **25** (2013) 4918.
- <sup>40</sup> W. Xie, S. Schlücker. “Rationally designed multifunctional plasmonic nanostructures for surface enhanced Raman spectroscopy: a review” *Rep. Prog. Phys.* **77** (2014) 116502.
- <sup>41</sup> M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan. “Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode” *Chem. Phys. Lett.* **26** (1974) 163.
- <sup>42</sup> E. J. Blackie, E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin. “Single molecule surface enhanced Raman spectroscopy of nonresonant molecules” *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 14466.
- <sup>43</sup> C. Muehlethaler, M. Leona, J. Lombardi. “Review of surface enhanced Raman scattering applications in forensic science” *Anal. Chem.* **88** (2016) 152.
- <sup>44</sup> B. Ren, X. –F. Lin, Z. –L. Yang, G. –K. Liu, R. F. Aroca, B. –W. Mao, Z. –Q. Tian. "Surface enhanced Raman scattering in the ultraviolet spectral region: UV-SERS on rhodium and ruthenium electrodes" *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 9599.
- <sup>45</sup> J. Lee, K. S. Novoselov, H. S. Shin. “Interaction between metal and graphene: Dependence on the layer number of graphene” *ACS Nano* **5** (2011) 608.

- <sup>46</sup> F. Schedin, E. Lidorikis, A. Lombardo, V. G. Kravets, A. K. Geim, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, A. C. Ferrari. "Surface enhanced Raman spectroscopy of graphene" *ACS Nano* **4** (2010) 5617.
- <sup>47</sup> Y. Wang, L. Polavarapu, L. M. Liz-Marzán. "Reduced graphene oxide supported gold nanostars for improved SERS sensing and drug delivery" *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 21798.
- <sup>48</sup> L. Álvarez-Fraga, E. Climent-Pascual, M. Aguilar-Pujol, R. Ramírez-Jiménez, F. Jiménez-Villacorta, C. Prieto, A. de Andrés. "Efficient heterostructures for combined interference and plasmon resonance Raman amplification" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (2017) 4119.
- <sup>49</sup> K. J. Willians, C. A. Nelson, X. Yan, L. -S. Li, X. Zhu. "Hot electron injection from graphene quantum dots to TiO<sub>2</sub>" *ACS Nano* **7** (2013) 1388.
- <sup>50</sup> Z. Sun, Z. Liu, J. Li, G. A. Tai, S. P. Lau, F. Yan. "Infrared photodetectors based on CVD grown graphene and PbS quantum dots with ultrahigh responsivity" *Adv. Mater.* **24** (2012) 5878.
- <sup>51</sup> X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff. "Large area synthesis of high quality and uniform graphene films on copper foils" *Science* **324** (2009) 1312.
- <sup>52</sup> J. Wintterlin, M. -L. Bocquet. "Graphene on metal surface" *Surf. Sci.* **603** (2009) 1841.
- <sup>53</sup> Y. Dedkov, E. Voloshina. "Graphene growth and properties on metal substrates" *J. Phys.: Condens. Matter* **27** (2015) 303002.
- <sup>54</sup> A. N. Grigorenko, M. Polini, K. S. Novoselov. "Graphene plasmonics" *Nature Photonics* **6** (2012) 749.

- 
- <sup>55</sup> F. Jiménez-Villacorta, L. Álvarez-Fraga, J. Bartolomé, E. Climent-Pascual, E. Salas-Colera, M. X. Aguilar-Pujol, R. Ramírez-Jiménez, A. Cremades, C. Prieto, A. de Andrés. "Nanocrystalline cubic ruthenium carbide formation in the synthesis of graphene on ruthenium ultrathin films" *J. Mater. Chem. C* **5** (2017) 10260.
- <sup>56</sup> S. Hou, A. Zhang, M. Su. "Nanomaterials for biosensing applications" *Nanomaterials* **6** (2016) 58.
- <sup>57</sup> X. Zhang, Q. Guo, D. Cui. "Recent advances in Nanotechnology applied to biosensors" *Sensors* **9** (2009) 1033.
- <sup>58</sup> C. -M. Tilmaciu, M. C. Morris. "Carbon nanotube biosensors" *Front. Chem.* **3** (2015) 59.
- <sup>59</sup> M. Pumera. "Graphene in biosensing" *Mat. Today* **14** (2011) 7.
- <sup>60</sup> S. M. A. Cruz, A. F. Girão, G. Gonçalves, P. A. A. P. Marques. "Graphene: the missing piece for cancer diagnosis?" *Sensors* **16** (2016) 137.
- <sup>61</sup> V. Berry. "Bioelectronics on graphene" Biosensors based on nanomaterials and nanodevices. Edited by: J. Li, N. Wu. CRC Press, T&F group, 2014.
- <sup>62</sup> P. Bolibok, M. Wisniewski, K. Roszek, A. P. Terzyk. "Controlling enzymatic activity by immobilization on graphene oxide" *Sci. Nat.* **104** (2017) 36.
- <sup>63</sup> S. Mao, G. Lu, K. Yu, Z. Bo, J. Chen. "Specific protein detection using thermally reduced graphene oxide sheet decorated with gold nanoparticle antibody conjugates" *Adv. Mater* **22** (2010) 3521.
- <sup>64</sup> Y. Hu, F. Li, X. Bai, D. Li, S. Hua, K. Wang, L. Niu. "Label-free electrochemical impedance of DNA hybridation based on functionalized graphene sheets" *Chem. Commun.* **47** (2011) 1743.

- <sup>65</sup> D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff. "The chemistry of graphene oxide" *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 228.
- <sup>66</sup> R. Imani, S. H. Emami, S. Faghini. "Nano-graphene oxide carboxylation for efficient bioconjugation applications: a quantitative optimization approach" *J. Nanopart. Res.* **17** (2015) 88.
- <sup>67</sup> S. Pei, H. M. Cheng. "The reduction of graphene oxide" *Carbon* **50** (2012) 3210.
- <sup>68</sup> W. Pultzbach, N. Ronkainen. "Immobilization techniques in the fabrication of nanomaterial based electrochemical biosensor: a review" *Sensors* **13** (2013) 4811.
- <sup>69</sup> F. Rusmini, Z. Zhong, J. Feijen. "Protein immobilization strategies for protein biochips" *Biomacromolecules* **8** (2007) 1775.
- <sup>70</sup> J. M. Guisán. "Immobilization of enzymes and cells" *Methods in Biotechnology*. Edited by: J. M. Guisán. ISBN: 978-1-58829-290-2, (2nd Edition), Humana Press Inc., Totowa, New Jersey, 15-30.
- <sup>71</sup> A. Saaolas, L. J. Blum, B. D. Leca-Bourier. "Immobilization strategies to develop enzymatic biosensors" *Biotechnol. Adv.* **30** (2012) 489.
- <sup>72</sup> "Encapsulation of enzymes using polymers and sol-gel techniques" *Methods in Biotechnology*. Edited by: J. M. Guisán. ISBN: 987-1-58829-290-2, (2nd Edition), Humana Press Inc., Totowa, New Jersey, 77-86.
- <sup>73</sup> G. Shen, C. Cai, K. Wang, J. Lu. "Improvement of antibody immobilization using hyperbranched polymer and protein A" *Anal. Biochem.* **409** (2011) 22.
- <sup>74</sup> P. Batalla, M. Fuentes, V. Grazu, C. Mateo, R. Fernández-Lafuente, J. M. Guisán. "Covalent immobilization of antibodies on finally inert support surface through their surface regions having the highest densities in carboxyl groups" *Biomacromolecules* **9** (2008b) 2230.



# CAPÍTULO 2

## Sección experimental

---

Para el desarrollo de esta Tesis doctoral se han empleado un gran número de equipos, tanto para la preparación de muestras como para su caracterización. En este capítulo se describen las técnicas utilizadas para el crecimiento de muestras: (i) sistema de pulverización catódica o sputtering mediante magnetrón para la preparación de láminas delgadas y ultra-delgadas metálicas de cobre y rutenio, respectivamente; (ii) sistema de depósito químico en fase vapor (CVD) para la síntesis de grafeno; (iii) sistema de agregación en fase gas para el depósito de nanopartículas de plata; (iv) diseño y puesta a punto de un sistema que combina LPCVD-sputtering (de gran interés ya que evita la transferencia de grafeno desde la hoja metálica al sustrato transparente y

permite la síntesis de grafeno sobre una capa metálica recién depositada sin haber sido expuesta al aire) y (v) transferencia de grafeno.

Asimismo, se describen las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de la estructura cristalina, composición, morfología y propiedades ópticas y eléctricas de las muestras estudiadas.

Concretamente: (i) Espectroscopia Raman (donde se explica su especial relevancia en los estudios de grafeno); (ii) Difracción de rayos-x; (iii) Espectroscopia de absorción de rayos-x; (iv) Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x; (v) Perfilometría de contacto; (vi) Microscopia electrónica de barrido; (vii) Microscopia de fuerzas atómicas; (viii) Medidas eléctricas y (ix) Espectroscopia UV-Vis.

### **2.1. Técnicas de preparación**

#### **2.1.1. Depósito químico en fase vapor**

En las últimas décadas, el depósito químico en fase vapor (CVD, Chemical Vapor Deposition)<sup>1,2</sup> se ha convertido en una técnica importante en investigación básica y en la producción industrial de capas delgadas de diferentes materiales (conductores, semiconductores y aislantes). Las aplicaciones de estos materiales se engloban en áreas diversas como sensores, recubrimientos cerámicos, películas anti-reflectantes, etc. La técnica CVD puede definirse como un proceso químico donde un sustrato es expuesto a una descomposición de precursores y donde el producto deseado se deposita en la

superficie de dicho sustrato, generalmente a alta temperatura. En función del tipo de precursor utilizado durante el proceso, es posible sintetizar una amplia variedad de materiales en forma de lámina delgada. Se trata de una técnica que presenta numerosas ventajas ya que proporciona un producto final uniforme, puro, reproducible y de alta calidad a gran escala.

Es posible controlar también la morfología, cristalinidad, forma y tamaño del producto final mediante la manipulación adecuada de los parámetros de depósito como temperatura, presión o flujo de gases, entre otros. Es importante resaltar que cualquier proceso CVD está sujeto a la dinámica de fluidos y que debido al rozamiento de las partículas del fluido con la superficie del sustrato, se genera una capa límite de fluido donde la velocidad de las partículas del flujo disminuye y las propiedades difieren de las del resto del fluido. A través de esta capa límite las partículas del fluido son adsorbidas en la superficie y es donde ocurren las principales etapas que rigen el proceso CVD.

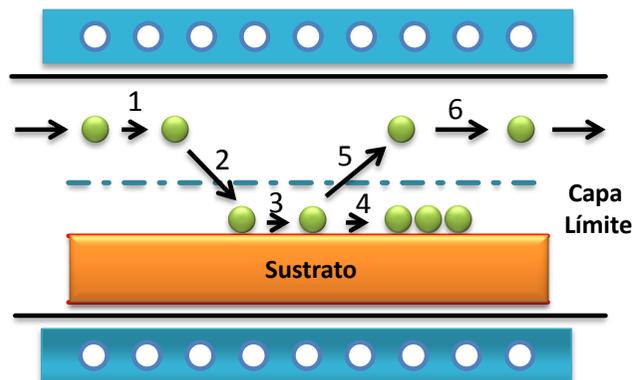


Figura 1. Esquema de las etapas del proceso CVD. (1) Introducción de los precursores en el interior del reactor, (2) transporte de los átomos a la superficie a través de la capa límite, (3) procesos de adsorción y difusión sobre la superficie, (4) nucleación-crecimiento de la película, (5) desorción de subproductos a través de la capa límite y (6) transporte de los subproductos fuera del reactor.

En función de donde tengan lugar las reacciones químicas de los gases precursores, éstas se pueden clasificar en homogéneas y heterogéneas. Las reacciones homogéneas son aquellas que generan partículas de pequeño diámetro que se depositan por efecto de la gravedad sobre el sustrato u otras zonas del reactor debido al arrastre de los gases de salida. Las reacciones heterogéneas son aquellas que dan lugar a la formación de la película sobre el sustrato. Si se disminuye la presión en el interior del reactor es posible favorecer las reacciones heterogéneas evitando así la formación de partículas en superficie, que son las causantes de generar puntos de nucleación impidiendo el crecimiento de la película. Para que una reacción CVD tenga lugar es importante activar los gases precursores, ya que la velocidad de la reacción suele ser muy baja en condiciones normales de presión y temperatura.

En función de cómo se realice la activación de los gases precursores para producir la reacción CVD, se pueden distinguir diferentes técnicas: (1) Cuando la activación se realiza únicamente por calentamiento de los reactivos y la reacción requiere elevadas temperaturas, la técnica se denomina CVD-térmico; (2) debido a que los procesos de reacción resultan más efectivos cuando se realizan en condiciones de vacío, se denomina LPCVD (Low Pressure CVD) cuando las reacciones se realizan en condiciones de baja presión (típicamente  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  mbar); (3) cuando se pretende suministrar una energía adicional y la reacción requiere temperaturas no muy altas, la activación puede ser por plasma y se denomina CVD-asistido por plasma, y (4) cuando la activación tiene lugar mediante la excitación de las moléculas reactivas o excitación con láser, la técnica se denomina CVD-asistido por fotones, donde la activación tiene lugar por iluminación con fotones de energía o intensidad elevada.

Un sistema CVD térmico típico, denominado de pared caliente (Figura 2), consta de un reactor formado por un tubo de cuarzo donde tiene lugar la reacción CVD y un sistema de activación de los gases precursores (horno tubular). Los gases reactivos se introducen por uno de los extremos del reactor a través de controladores de flujo másico y mediante un sistema de vacío, los subproductos se extraen por el otro extremo del reactor. Resulta imprescindible controlar todas y cada una de las variables del proceso CVD como la temperatura, la presión y los flujos de los gases entre otros.

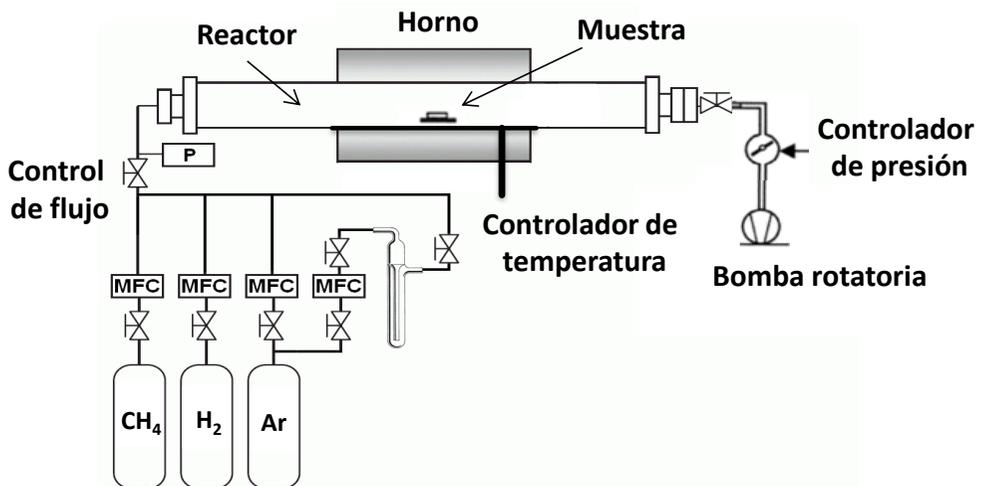


Figura 2. Esquema convencional de un sistema CVD térmico.

En la actualidad, la técnica de CVD térmico es un proceso generalmente utilizado para la producción de grafeno sobre metales de transición como cobre, níquel o rutenio. En este caso, el propio sustrato metálico actúa como catalizador para la disociación del gas (habitualmente metano) y para la síntesis de grafeno en su superficie. El sistema que se puso a punto para el crecimiento de grafeno en esta tesis se describe en este Capítulo 2, apartado 2.2. Diseño y puesta a punto del sistema que combina LPCVD-sputtering.

### 2.1.2. Pulverización catódica o sputtering

La técnica de pulverización catódica o sputtering<sup>3,4</sup> es uno de los métodos más utilizados para el depósito de un gran número de materiales en forma de lámina delgada con excelentes propiedades de densidad y adherencia, permitiendo un fácil control de la velocidad de depósito a lo largo de todo el proceso. Su uso está ampliamente extendido en las industrias de metalización de componentes y de preparación de materiales semiconductores fotovoltaicos, así como en otras áreas más específicas como la fabricación de sensores o sistemas ópticos, debido principalmente a la simplicidad del fenómeno físico y versatilidad de la técnica.

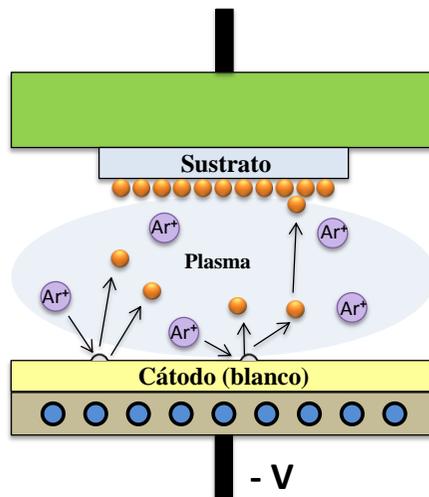


Figura 3. Esquema del proceso de pulverización catódica o sputtering.

La técnica de sputtering se basa en el bombardeo intenso de un material con los iones producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma. Debido a la diferencia de potencial entre los dos electrodos, se produce la ionización del gas. Cuando los iones chocan contra el cátodo se produce la pulverización del blanco (proceso conocido como sputtering) y dicho material arrancado llega al sustrato formando una lámina de dicho material. Esta configuración

consta de un electrodo negativo (cátodo) formado por el material que se desea evaporar, conocido como blanco de sputtering, y un electrodo positivo (ánodo) constituido por la cámara de vacío. Al introducir en el sistema un gas inerte y aplicar un elevado potencial, se genera una descarga eléctrica. La descarga eléctrica para la ionización del gas se puede producir por corriente continua (DC) o alterna en el rango de radio frecuencias (RF). Mientras que con el sputtering DC solo es posible pulverizar materiales conductores, el sputtering RF permite depositar materiales aislantes. Con el cambio en la polaridad de la corriente, se consigue descargar la carga acumulada en la superficie del blanco manteniendo el proceso de sputtering con una frecuencia típica de trabajo de 13.56 MHz apropiada para aplicaciones industriales y científicas evitando daños estructurales en la lámina crecida. Sin embargo, el depósito de materiales compuestos (óxidos o nitruros) plantea serios problemas para conseguir la estequiometría deseada, debido a la pérdida de sus aniones en forma de gas. Una alternativa viable para depositar materiales compuestos es utilizar un gas reactivo que arranque el material del cátodo y que produzca la reacción deseada, sputtering reactivo. A partir de los años 70 se empiezan a utilizar campos magnéticos colocados bajo el cátodo, con el objetivo de mejorar las condiciones de descarga, sputtering magnetrón. Así, los iones del plasma describen trayectorias helicoidales, incrementando tanto la longitud de su trayectoria hacia el cátodo como el número de colisiones con el material del cátodo, consiguiendo aumentar la velocidad de depósito, reduciendo la presión de gas necesaria para el crecimiento, dando lugar a láminas con baja rugosidad. Por tanto, un sistema de sputtering magnetrón equipado con fuentes DC y RF y entrada de gases inertes y reactivos (como  $O_2$  y  $N_2$ ) tiene las características adecuadas para la preparación de una extensa gama de materiales.

## CAPÍTULO 2

El equipo experimental de sputtering (Pfeiffer-PLS500) utilizado en este trabajo se muestra en la Figura 4. Este equipo está formado por una cámara de vacío cuya presión residual está en torno a  $10^{-6}$  mbar y una precámara de vacío ( $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  mbar) por donde se introducen las muestras en la cámara principal de crecimiento. En el interior de la cámara hay un soporte móvil donde se fija el sustrato, que permite colocarlo sobre los diferentes magnetrones con los materiales a depositar.

También es posible el calentamiento de los sustratos durante el crecimiento, para ello se utiliza un calefactor de 5 cm de diámetro que alcanza temperaturas por encima de los 750 °C en las condiciones de crecimiento habituales. Dicha temperatura se mide con un termopar. La alimentación del calefactor se realiza con una fuente de potencia capaz de llegar a 30 V y 10 A.

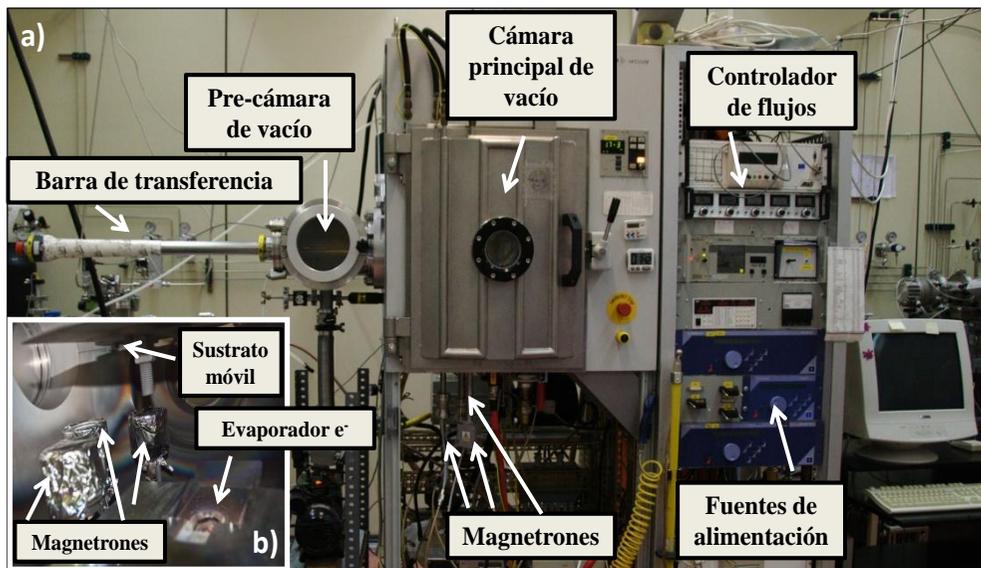


Figura 4. (a) Equipo experimental de sputtering utilizado y (b) vista del interior de la cámara principal.

### 2.1.3. Agregación en fase gas para el depósito de nanopartículas

El sistema empleado para producir las partículas por agregación de gas consiste en una fuente de sputtering dentro de una cámara de vacío que contiene un gas inerte (generalmente una mezcla de argón y helio). El sistema utilizado (modificado del original desarrollado por Haberland)<sup>5</sup> consta de dos cámaras independientes, denominadas de agregación y de depósito (Figura 5).

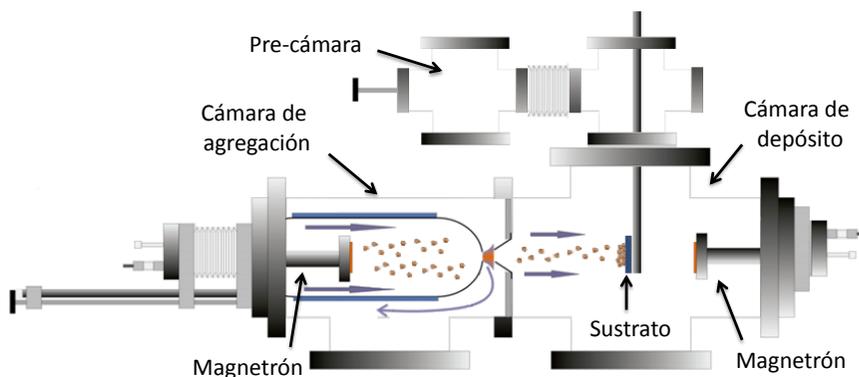


Figura 5. Esquema del sistema de agregación en fase gas para el depósito de nanopartículas. Figura adaptada.<sup>6</sup>

La cámara de agregación contiene un magnetrón y consta de una campana de acero con un pequeño orificio de 3 mm de diámetro que comunica con la bomba de vacío en condiciones de operación. Los gases para el sputtering se introducen directamente en la cámara de agregación donde, para que el magnetrón trabaje a alta presión ( $10^{-1}$  mbar), circulan por el orificio anterior hacia el equipo de vacío. De esta manera se consiguen las condiciones de vacío diferencial adecuadas para favorecer la agregación del material arrancado y formar agregados de tamaño nano-métrico. La cámara de depósito tiene otro orificio alineado con el primero y tiene su propio sistema de vacío. La presión en el interior de esta cámara durante el depósito ( $10^{-3}$  mbar) permite a los

agregados viajar desde el orificio de la cámara de agregación hasta el sustrato. El tamaño de los agregados se puede controlar atendiendo a diferentes parámetros como la distancia entre el magnetrón y el primer orificio, el flujo de los gases de agregación, la potencia de sputtering, etc. Al introducir los gases en la cámara de agregación, sólo los iones de argón son capaces de arrancar material del cátodo alcanzando diferentes trayectorias, de manera que se favorece la formación de agregados antes de salir por el primer orificio y continuar con una trayectoria rectilínea en el vacío de la cámara de depósito hasta llegar al sustrato. Por otro lado, el flujo de helio incrementa la velocidad del gas a través del orificio, favorece su salida y reduce el tiempo de permanencia en la cámara de agregación, por lo que su flujo influye en el tamaño de los agregados.

### **2.2. Diseño y puesta a punto del sistema que combina LPCVD-sputtering**

Las propiedades del grafeno crecido por CVD (como la calidad o la homogeneidad) dependen principalmente del sustrato catalítico empleado que normalmente suele ser un sustrato masivo en forma de hoja metálica. Como se pretende fabricar materiales híbridos grafeno-metales nano/micro estructurados, se ha estudiado cómo obtener grafeno empleando el catalizador metálico en forma de lámina delgada depositada sobre un sustrato transparente. Por ello, el diseño de un sistema que combine las técnicas de sputtering y CVD resulta de gran interés ya que se pretende: (i) evitar la transferencia de grafeno desde la hoja metálica al sustrato transparente, (ii) permitir la síntesis de grafeno por CVD en condición de alto vacío sobre una capa metálica recién depositada sin haber sido expuesta al aire, y (iii) obtener películas nano-estructuradas de metal recubiertas de grafeno.

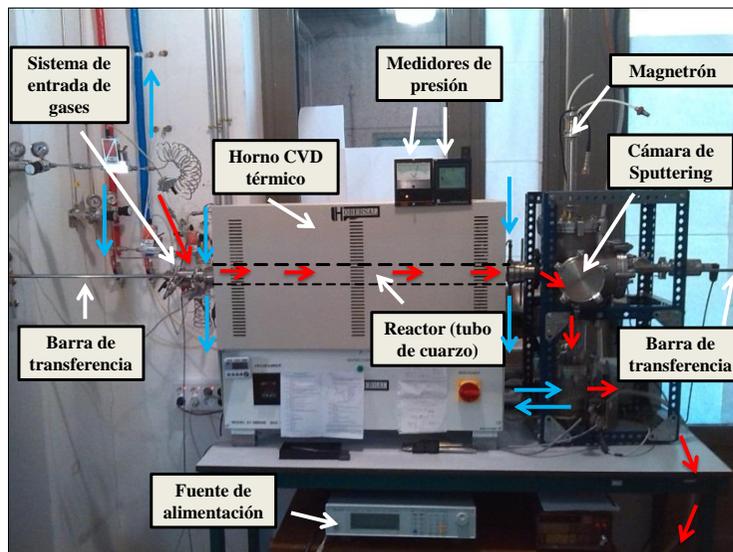


Figura 6. Sistema que combina LPCVD-sputtering. Las flechas rojas indican la trayectoria que siguen los gases desde que son introducidos en el reactor hasta que son expulsados al exterior. Las flechas azules indican la dirección que sigue el agua para refrigerar el sistema.

En la cámara de sputtering es donde se realiza el depósito de las láminas metálicas sobre los correspondientes sustratos transparentes. Una vez se crece el metal, éste se transfiere al interior del horno CVD para proceder con la síntesis de grafeno y finalmente se retira del horno para su caracterización. Durante el proceso CVD los gases se introducen en el reactor (tubo de cuarzo) mediante controladores de flujo másico (MFC) que controlan el flujo de cada gas, de manera que se puede conseguir fácilmente la mezcla de gases requerida. Se dispone de argón como gas de purgado del equipo, hidrógeno como gas reactivo y metano como precursor de carbono. Los productos no deseados y los gases que no han reaccionado, se extraen por el equipo de vacío (bomba turbo molecular descargada por una bomba rotatoria). A continuación, se presenta de forma detallada y esquematizada la descripción de cada una de las tres secciones en las que se ha dividido el equipo experimental.

**I) Cámara de vacío con sistema de sputtering**

Dicha cámara tiene un magnetrón (1) acoplado a una fuente DC (Chroma, modelo 62012P-600-8) y refrigerado con agua (2), dos medidores de presión (3) y (4) uno tipo Pirani (Thermovac TM20) para altas presiones y otro Penning (Alcatel FA101) para bajas presiones. La presión residual de la cámara es  $1 \times 10^{-6}$  mbar. La manipulación y transferencia de la muestra se realiza mediante una barra de transferencia que permite un giro de  $360^\circ$  y una traslación de 1 m con forma plano-rectangular en su extremo (5). La válvula “throttle” (6) reduce la conductancia y permite trabajar a la bomba turbo molecular a menor presión que en la cámara. El equipo de vacío está formado por una bomba turbo molecular (Agilent, modelo TV301 NAV) con una velocidad de bombeo de 300 l/s (7) descargada por una bomba rotatoria (Balzers-Pfeiffer, DUO 004-B) (8).

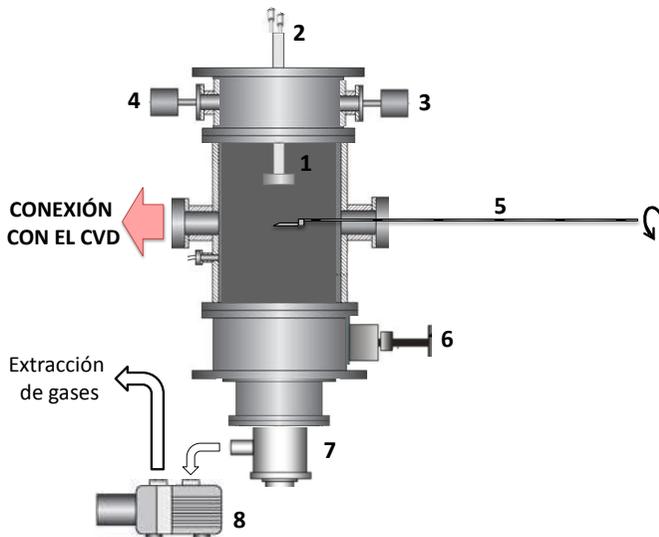


Figura 7. Esquema de la cámara de vacío con sistema de sputtering: (1) magnetrón, (2) fuente DC y refrigeración, (3) y (4) medidores de presión, (5) barra de transferencia, (6) válvula “throttle” y (7) bomba turbo molecular descargada por una rotatoria (8).

## ii) Horno CVD

En esta sección se describen las partes principales del horno CVD. El horno (Hobersal, modelo ST-145045 monofásico) (1), tiene una longitud horizontal de 900 mm y puede llegar a una temperatura máxima de trabajo de 1450 °C con una potencia de 6 kw y carburo de silicio como elemento calefactor. Presenta una longitud de la zona homogénea calefactora de 400 mm, la temperatura se mide con un termopar de tipo S (Control P0415 Digital) en contacto con el exterior de un tubo horizontal de 50 mm de diámetro (de cuarzo o alúmina), denominado reactor (3). La temperatura se controla con un programador West-6400 (2) que permite el diseño de las rampas necesarias para el proceso CVD.

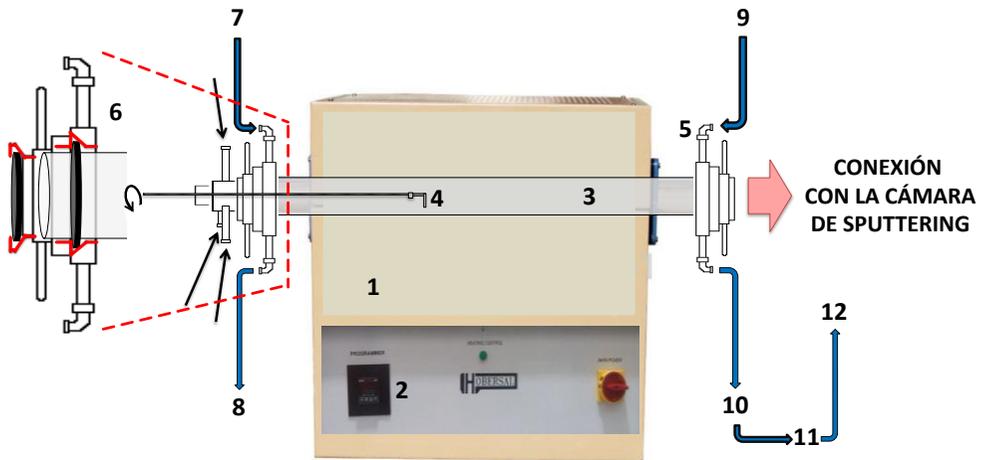


Figura 8. Esquema del horno CVD térmico: (1) y (2) Horno tubular horizontal y programador de rampas, (3) reactor, (4) barra de transferencia con forma de gancho, (5) y (6) sellado del reactor, (7 - 10) refrigeración del reactor, (11) refrigeración de la bomba turbo-molecular y (12) final del ciclo.

La muestra se manipula mediante una barra de transferencia que permite un giro de 360 ° y una traslación de 1 m que en su extremo tiene forma de gancho (4). El reactor está unido a dos piezas metálicas (5) (con un “o-ring” de

vitón entre el metal y el tubo de cuarzo, ver zoom de la pieza (6) resaltada en color rojo), lo que permite tener un vacío en el rango de  $10^{-6}$  mbar. Dicha pieza a su vez termina en una brida standard KF40 que permite la colocación de una barra de transferencia y entrada de gases. Por otro lado, las flechas azules indican la dirección en la que circula el agua que refrigera el sistema: (7 - 10) refrigeración del reactor, (11) bomba turbo molecular y (12) final del ciclo.

### iii) Sistema de introducción de gases

En esta sección, se describen las partes principales del sistema de entrada de gases al interior del reactor, así como el diseño de una nueva línea de entrada de gases. El sistema consta de una pieza cilíndrica de acero (1) a la que se le han soldado tres pequeños tubos separados en  $\sim 120^\circ$  acoplada al reactor (uno para cada línea de gas). Cada una de las líneas está provista de una serie de válvulas (2) que permiten la apertura/cierre de la línea.

Para evitar tensiones en el tubo de cuarzo, se han añadido unos tubos de acero de menor diámetro en forma de espiral (3). Todos los gases utilizados son de alta pureza ( $\geq 99.999\%$ ). El flujo de gases está regulado por controladores de flujo másico (MFC) (4) mediante el software para Windows desarrollado por el fabricante. Los controladores son de tipo (EL-Flow® Select, mass flow meter/controller -Bronkhorst-High-Tech), uno para cada gas con distintas capacidades (830, 680 y 220 mln/min para Ar, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> respectivamente). Las válvulas no-retorno (5) impiden que el gas de la línea regrese a la bala de gas (7). A la salida de las balas se encuentran los manoreductores que regulan la presión que circula por la línea (6).

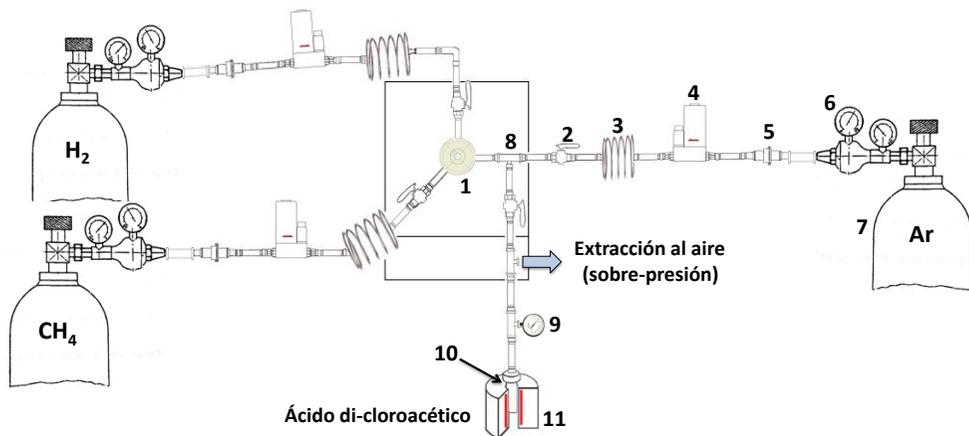


Figura 9. Vista lateral del esquema del sistema de introducción de gases: (1) pieza de acero para la introducción de gases al interior del reactor, (2) válvulas de apertura/cierre de gases, (3) tubo de acero doblado en espiral, (4) controladores de flujo másico (MFC) controlados por ordenador, (5) válvula no-retorno, (6) reguladores de presión del gas salido de la bala y (7) bala contenedora de gas. Nueva línea de trabajo: (8) pieza de acero en forma de “T”, (9) válvula reguladora de flujo, (10) tubo de ensayo de vidrio y (11) horno tubular en vertical.

Por otro lado, para la utilización de grafeno en la detección de moléculas y/o de la monitorización del crecimiento celular resulta de gran interés la funcionalización del grafeno crecido por CVD, haciendo uso de los grupos carboxílicos (-COOH) propios del óxido de grafeno, pero con un contenido tan pequeño como sea posible de grupos epoxi (-C=O) e hidroxilos (-OH), que también forman parte del óxido de grafeno. Por ello, a una de las líneas se le ha añadido una pieza en forma de “T” (8) que ha permitido la introducción de un precursor de grupos (-COOH) (Figura 10), en forma de vapor. Con la intención de pre-funcionalizar grafeno con grupos (-COOH), se ha partido de ácido dicloroacético ( $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$ ) que a temperatura ambiente se encuentra en forma líquida. Este ácido se coloca en un tubo de ensayo (10) dentro de un horno tubular en vertical (11) cerrando la línea.

Esta línea también posee una válvula de apertura/cierre un regulador manual de flujo de flujo (9) y una salida al aire (que se puede utilizar en caso de que se generen sobrepresiones).

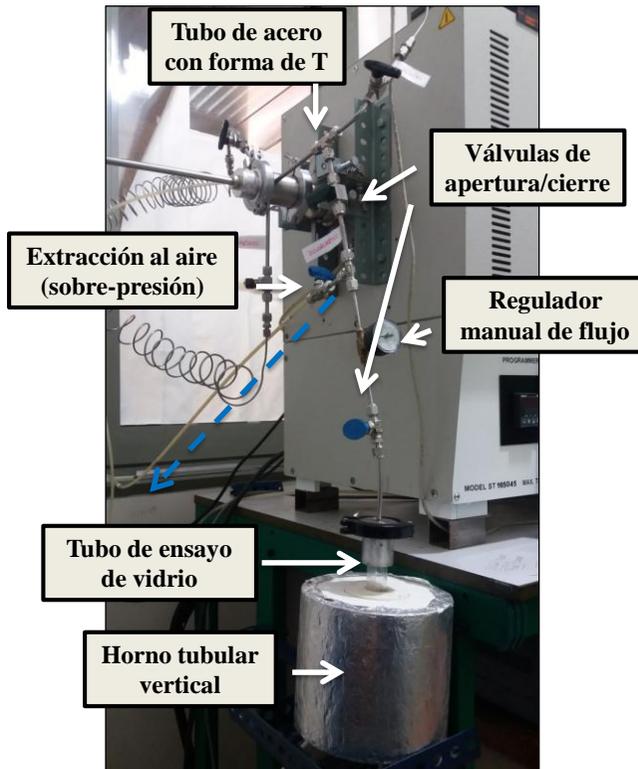


Figura 10. Línea de entrada de gas para la pre-funcionalización de grafeno.

También se han diseñado una serie de accesorios para poder manipular las muestras y llevarlas a diferentes posiciones dentro del horno-CVD o bien para transferirla del horno a la cámara de sputtering, según se desee. En la Figura 11a, se presenta el porta-muestras, diseñado especialmente para este sistema. Está formado a partir de un bloque de grafito, material refractario capaz de soportar altas temperaturas sin descomponerse ( $\sim 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) con una forma determinada: (i) La superficie está rebajada en por el centro con los bordes intactos, de forma que el sustrato encaja y se mantiene fijo,

evitando el contacto con el reactor; (ii) la base convexa, así permite un fácil desplazamiento a lo largo de todo el reactor y (iii) el orificio frontal, con una anchura y profundidad que posibilita el acoplo con una de las barras de transferencia para poder transferir la muestra desde el horno-CVD a la cámara o viceversa. Una de las barras de transferencia diseñadas, con forma de gancho (Figura 11b) se sitúa en el extremo del sistema donde se encuentra la entrada de gases, y la otra barra con forma plano-rectangular (Figura 11c) en el extremo del sistema donde se encuentra la cámara de vacío.

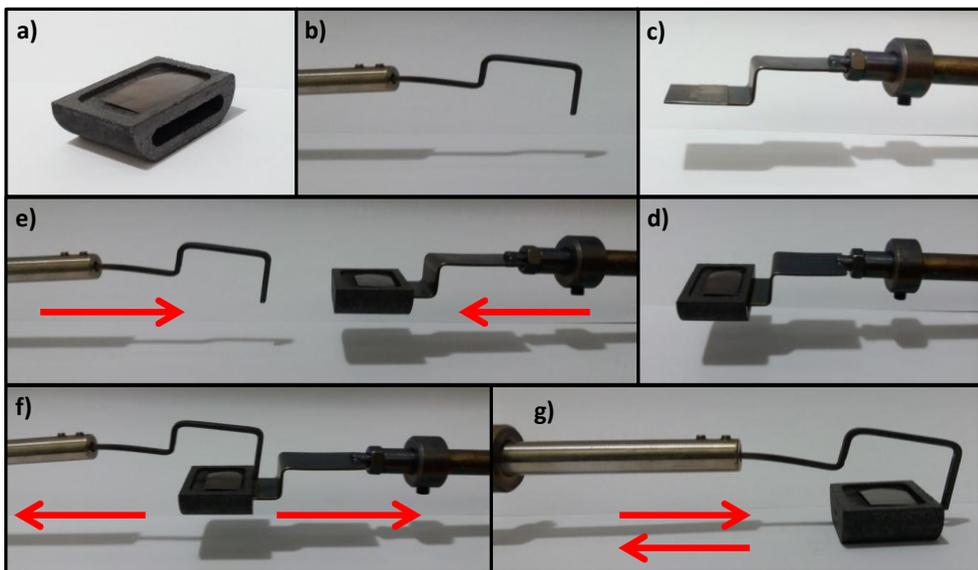


Figura 11. Accesorios del sistema combinado LPCVD-sputtering: (a) Portamuestras de grafito, (b) barra de transferencia con forma de gancho y (c) barra de transferencia con forma plano-rectangular. Manipulación de la muestra en el sistema: (d) Introducción de la barra de transferencia en el portamuestras para el depósito del metal por sputtering, (e) ambas barras se introducen en el reactor, (f) síntesis de grafeno, colocación del porta-sustratos en el centro del horno y (g) extracción al aire.

Se debe tener en cuenta que el horno CVD está cerrado y visualmente no es posible saber lo que ocurre en el interior del reactor, por ello, resulta de gran importancia conocer en todo momento qué movimientos se deben realizar para un óptimo funcionamiento del equipo. Desde un punto de vista práctico, en la Figura 11, también se describe el procedimiento que se sigue para un correcto uso del sistema. Para una mejor comprensión, la barra de transferencia fijada en la cámara de sputtering (con forma plano-rectangular) la llamaremos barra A, mientras que a la barra fijada en el reactor (con forma de gancho) la llamaremos barra B. El portamuestras se acopla a la barra A (Figura 11d). A continuación, el extremo (donde está el portamuestras) se sitúa en una posición vertical con respecto al magnetrón para proceder al crecimiento de la lámina de metal por sputtering. Una vez crecida la lámina de metal, para sintetizar el grafeno el porta-muestras se debe colocar en el centro del reactor. Para ello, ambas barras, A y B, se introduce en el reactor, (Figura 11e).

Resulta importante comentar que la barra B se debe introducir girada (en un ángulo de  $90^\circ$  con respecto a la imagen de la Figura 11b, para evitar que en el centro del reactor impacte con el portamuestras ya que la muestra podría caerse. Una vez que ambas barras entran en contacto (aún en una posición alejada del centro del reactor), la barra B se vuelve a girar hasta recuperar su posición inicial. En esta posición, la barra B consigue atrapar el portamuestras permitiendo el desacoplo de la barra A y se retira (Figura 11f). Con la barra B, se coloca el porta-muestras en el centro del reactor y volviendo a girarla, se retira. Una vez concluida la síntesis de grafeno, la muestra se retira (Figura 11g), para ello se vuelve a introducir la barra B girada en el reactor y al sobrepasar ligeramente la posición del portamuestras en el centro del reactor, la barra se vuelve a girar recuperando su posición inicial y extrayendo el portamuestras.

### 2.3. Transferencia de grafeno

Para muchas aplicaciones es imprescindible que el grafeno se encuentre en un sustrato aislante, y esto requiere que si el grafeno es sintetizado sobre un metal, éste deba ser transferido a un sustrato apropiado o bien procesarlo de alguna otra manera. Es posible utilizar diferentes protocolos<sup>7,8</sup> para transferir el grafeno crecido mediante la técnica CVD, sin embargo el método basado en un soporte polimérico denominado PMMA (Poly-methyl-methacrylate) es el más utilizado. En la Figura 12 se muestra el esquema de las etapas del proceso de transferencia de grafeno.

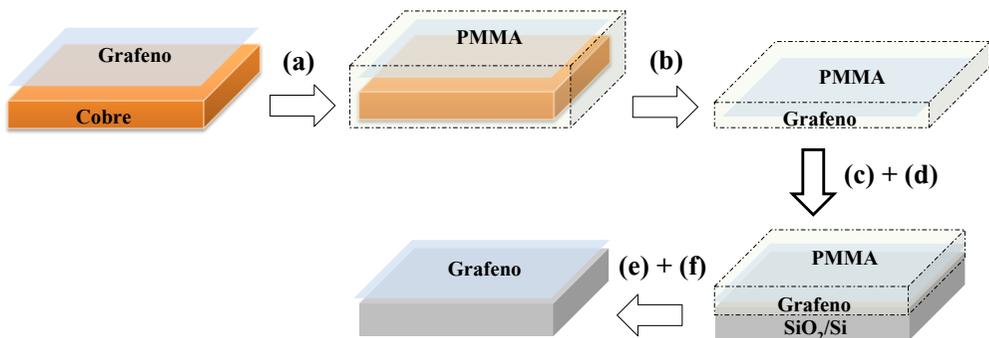


Figura 12. Etapas del proceso de transferencia de grafeno.

El proceso de transferencia de grafeno con PMMA consta de diferentes etapas:

- a) Depósito del PMMA.** Se prepara una disolución de PMMA en anisol al 2 % y se deja en agitación 2 - 3 días antes de su uso. Transcurrido este tiempo, el PMMA se deposita sobre la muestra mediante la técnica de “spin-coating”, para ello se deposita una gota durante un minuto a 1500 rpm. Por último la muestra se calienta a 130 °C durante 15 minutos, para “curar” el PMMA.

- b) Eliminación del cobre.** La muestra se coloca en un vidrio de reloj y se añade una solución ácida de  $\text{FeCl}_3$  (2.8 M) que ataca al cobre. Este proceso se repite 3 veces adicionando en cada etapa 0.5 ml de disolución y calentando a 40 °C durante 5 minutos. Entre cada una de estas etapas se realizan 3 enjuagues con  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada.
- c) Enjuagues con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y HCl.** Se mantiene la muestra PMMA/grafeno en el vidrio de reloj y se realizan diferentes enjuagues con  $\text{H}_2\text{O}$  y HCl (10 %) a temperatura ambiente para eliminar posibles restos de cobre o alguna impureza presente.
- d) “Pesca” con sustrato.** Por un lado, el sustrato donde se pretende transferir el grafeno ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) se sumerge durante 5 – 10 min en  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. Por otro lado, en el vidrio de reloj donde se encuentra la muestra a transferir PMMA/grafeno se añade  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y a continuación se introduce el sustrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  de forma que quede ligeramente inclinado. El agua se retira poco a poco con ayuda de una pipeta de forma que el PMMA/grafeno se fije al sustrato. A continuación se seca el PMMA en una placa calefactora.
- e) Eliminación del PMMA.** El sustrato con el grafeno transferido y seco (PMMA/grafeno/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) se deposita sobre un vidrio de reloj con acetona para eliminar el PMMA y se calienta a 50 °C (para evitar posibles tensiones). A continuación se realizan diferentes baños con acetona, para retirar el PMMA restante y se realizan diferentes enjuagues con acetona.
- f) Secado.** La muestra grafeno/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (ya sin el PMMA) se seca en una primera etapa a 45 °C durante 20 minutos (para evaporar la acetona). Al día siguiente se realiza una segunda etapa en condición de vacío a 250 °C durante 3 horas para eliminar posibles residuos de PMMA.

## 2.4. Técnicas de caracterización

### 2.4.1. Espectroscopia Raman

Esta técnica consiste en la dispersión inelástica de un fotón provocada por su interacción con la materia. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática sobre una muestra cuyas características se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente (componente elástica, dispersión Rayleigh), sin embargo, una pequeña fracción sufre un cambio de energía tras la dispersión emergiendo con otra frecuencia, debido a la interacción con la materia.

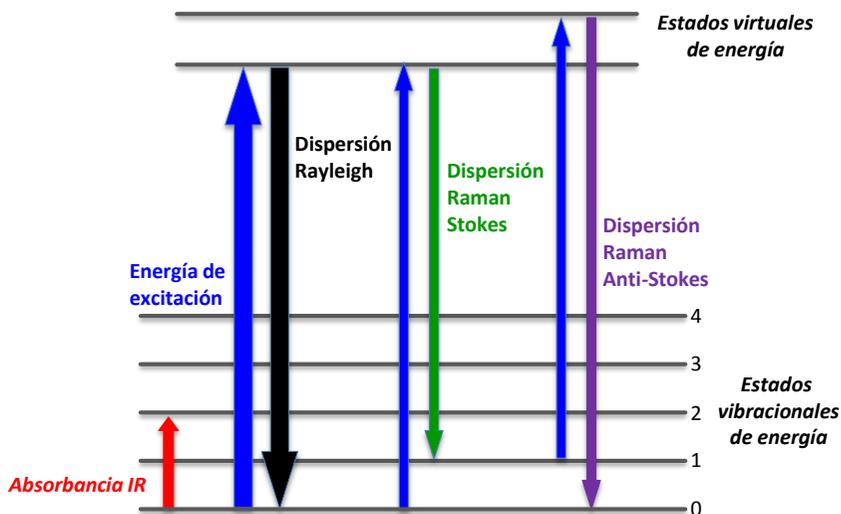


Figura 13. Niveles energéticos implicados en la señal Raman.

El resultado de la interacción fotón-medio es un fotón dispersado a una frecuencia distinta a la frecuencia incidente (se dice que el choque es inelástico) y ocurren dos procesos: (i) Dispersión Raman Stokes cuando el fotón dispersado es de frecuencia menor a la incidente, produciéndose

una transferencia de energía del fotón al medio, de manera que se genera una vibración permitida, y (ii) Dispersión Raman Anti-Stokes: el fotón dispersado presenta una frecuencia mayor que la del fotón incidente, por lo que se produce una transferencia de energía del medio al fotón. La intensidad relativa de estos procesos depende fuertemente de la temperatura y de hecho se puede emplear para estimar la temperatura local del medio sondeado.

Con esta técnica se obtienen las vibraciones (cuando se habla de moléculas) o los fonones (en sólidos cristalinos). Estas vibraciones dependen de la configuración de cada molécula, de su estructura cristalina, de los átomos que los componen así como de los enlaces que se establecen entre ellos, por lo tanto, la señal Raman está relacionada con el cambio de la polarizabilidad electrónica y con la vibración de los átomos. La estructura determina la simetría de las vibraciones posibles y finalmente la actividad de los distintos modos normales de vibración. Por otra parte, la frecuencia de vibración está directamente relacionada con los enlaces presentes y por tanto con las distancias interatómicas. Del número y simetría de los modos de vibración se obtiene información de la estructura y las frecuencias proporcionan información sobre los enlaces. Es decir que cada material/molécula tiene un espectro Raman característico. Por tanto, la espectroscopia Raman se emplea para identificar compuestos así como para estudiar modificaciones en la estructura (como por ejemplo transiciones de fase, o strain) debidos a la temperatura, tensiones, aleaciones, incluso a la presencia de defectos.

Se trata de una técnica de caracterización no destructiva a menos que el material se degrade al ser expuesto a la luz. La profundidad del análisis depende de la transparencia del material por lo que puede considerarse como una técnica de caracterización de volumen.

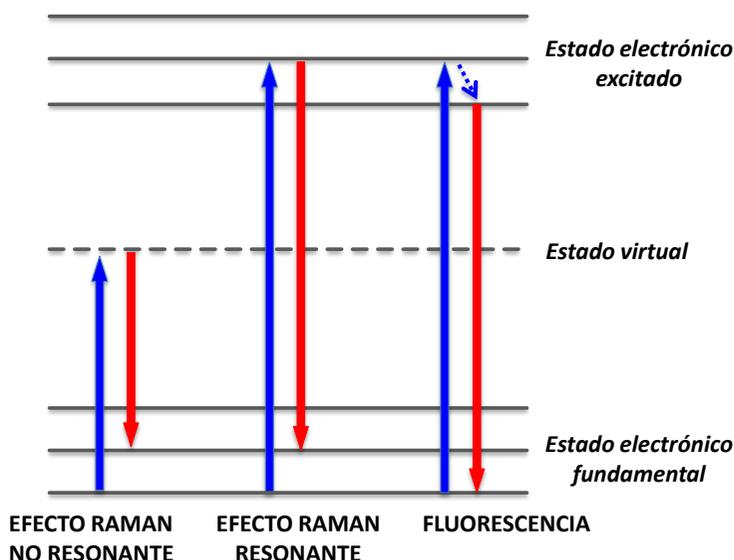


Figura 14. Posibles niveles de energía debidos a la interacción luz-molécula.

En un proceso Raman normal el fotón absorbido produce una transición electrónica a un estado virtual. Al no ser un estado electrónico real su vida media es extremadamente corta por lo que el proceso Raman es muy ineficiente. Sin embargo, si se selecciona una energía de excitación láser que coincida con una transición electrónica real del material en estudio, es posible incrementar varios órdenes de magnitud eficiencia Raman (efecto Raman resonante) aumentando significativamente la sensibilidad de la técnica.

Todos los experimentos Raman han sido realizados a temperatura ambiente empleando distintas líneas de un láser de  $\text{Ar}^+$ . En general se emplea la línea en 488 nm con un rango de potencia incidente entre 1 - 10 mW y en ocasiones también las líneas en 514 y 457 nm. El haz incidente se focaliza con un microscopio Olympus BX60M, con varios objetivos (x4, x20, x50 y x100). Con el objetivo x100, la resolución espacial es

## CAPÍTULO 2

aproximadamente  $0.7 \mu\text{m}$  a  $488 \text{ nm}$  con una alta apertura numérica  $NA = 0.95$ . Se utilizaron filtros holográficos “super-notch-plus” de marca Kaiser para eliminar la señal Rayleigh para las distintas líneas de láser empleadas. Finalmente, la luz dispersada se analiza con un monocromador Jobin-Yvon HR-460 acoplado a un detector Synapse CCD refrigerado por efecto Peltier ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

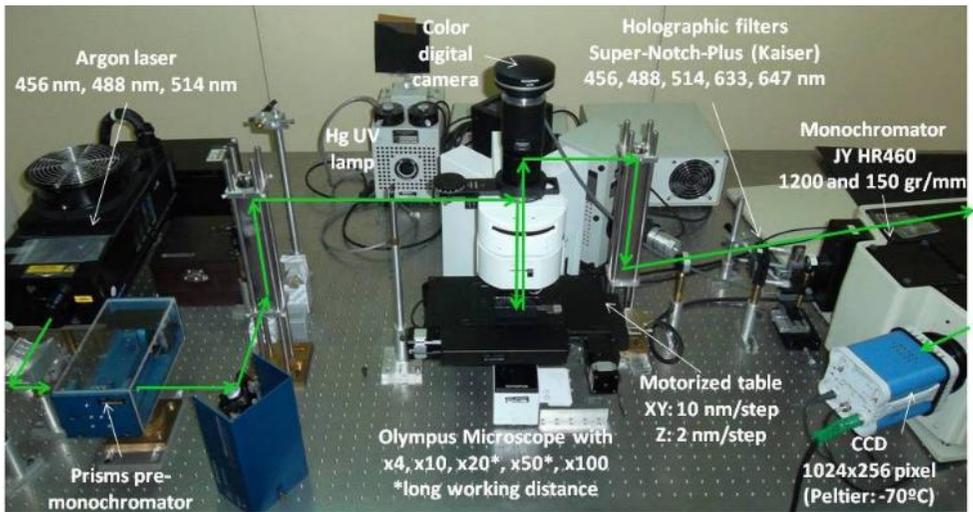


Figura 15. Esquema experimental del equipo de espectroscopia Raman.

### 2.4.1.1. Fonones en grafeno.

La espectroscopia Raman ha sido utilizada con éxito en la investigación de una gran cantidad de materiales constituidos por carbono desde la década de los 70, permitiendo identificar estos compuestos atendiendo a la forma, intensidad y posición de las bandas que estos presentan. La estructura del grafeno se puede construir mediante sucesivas operaciones de simetría. El número de operaciones de simetría que exhibe un sólido cristalino proporciona el grupo puntual de simetría en el ámbito de la Teoría de grupos. En la Figura 16, se pueden observar las diferentes operaciones de simetría del grafeno.

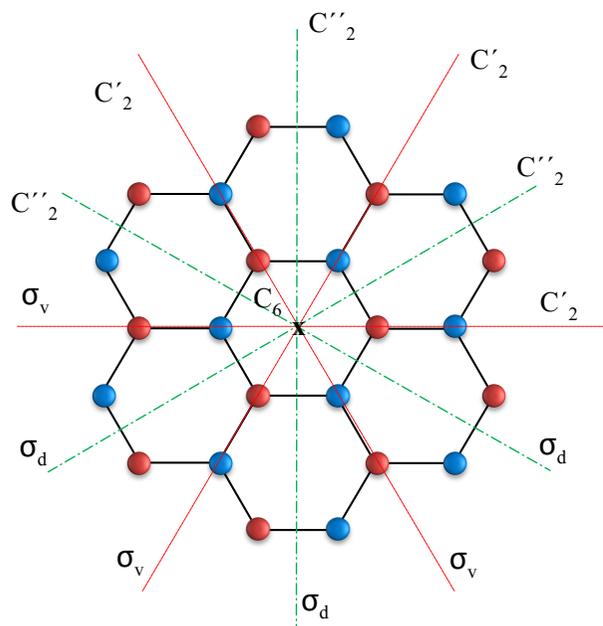


Figura 16. Algunas operaciones de simetría en la red del grafeno.

En el centro del hexágono se localiza el eje de rotación principal ( $C_6$ ) así como 6 ejes de rotación ( $C_2$ ) perpendiculares al eje principal (iguales 3 a 3 dependiendo de si dicho eje contiene átomos de carbono o no,  $C_2'$  y  $C_2''$ ,

respectivamente), un plano horizontal ( $\sigma_h$ ) formado por el plano del sólido cristalino/molécula y 6 planos verticales (iguales 3 a 3 dependiendo de si dichos planos contienen algún átomo de carbono o no,  $\sigma_v$  y  $\sigma_d$ , respectivamente). El grafeno posee un total de 24 operaciones de simetría representadas en la tabla 1.

Tabla 1. Elementos y operaciones de simetría en el grafeno.

ELEMENTOS DE SIMETRÍA		OPERACIONES DE SIMETRÍA
E		E
C <sub>6</sub>	2C <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> <sup>1</sup> , C <sub>6</sub> <sup>5</sup>
	C <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> <sup>3</sup> = C <sub>2</sub> <sup>1</sup>
	2C <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> <sup>2</sup> = C <sub>3</sub> <sup>1</sup> , C <sub>6</sub> <sup>4</sup> = C <sub>3</sub> <sup>2</sup>
C <sub>2</sub>	3C <sub>2</sub> <sup>'</sup> , 3C <sub>2</sub> <sup>''</sup>	
i	i	
$\sigma_h$	$\sigma_h$	
$\sigma_v$	3 $\sigma_v$ , 3 $\sigma_d$	
S <sub>3</sub>	S <sub>3</sub> <sup>1</sup> , S <sub>3</sub> <sup>2</sup>	
S <sub>6</sub>	S <sub>6</sub> <sup>1</sup> , S <sub>6</sub> <sup>5</sup>	

Una vez determinadas las operaciones de simetría, es posible conocer a que grupo puntual de simetría pertenece una molécula/sólido cristalino dado. Para ello, siguiendo el esquema de la Figura 17, se determina el grupo puntual al que pertenece el grafeno, que es el D<sub>nh</sub>, concretamente al D<sub>6h</sub> debido a que su eje principal (el de mayor orden) es un eje C<sub>6</sub> en la notación de Schönflies (P6/mmm en la notación de Hermann-Mauguin).

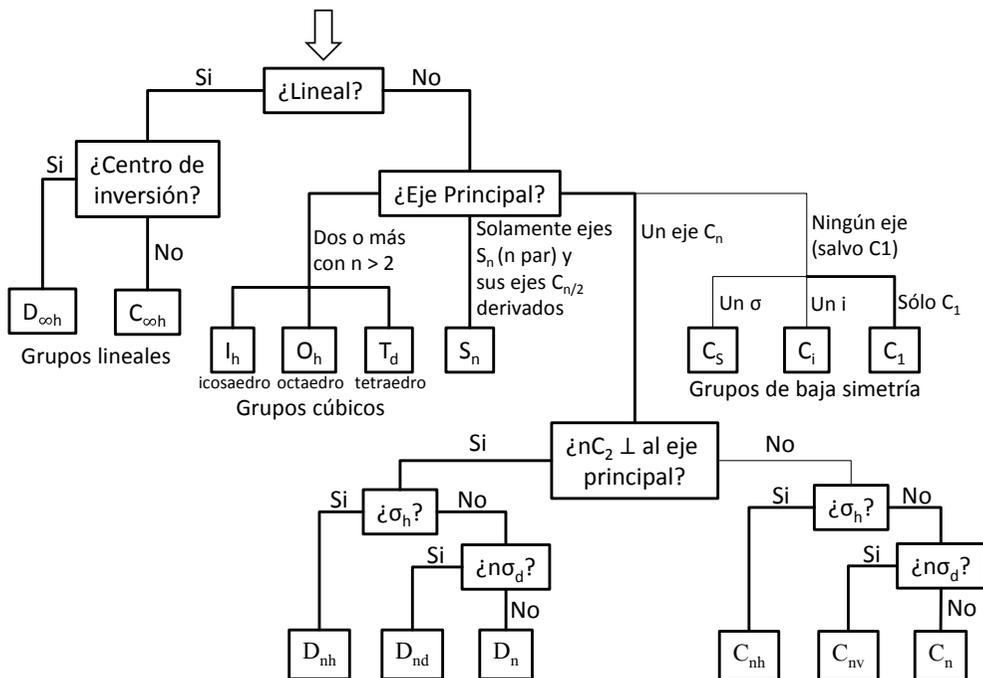


Figura 17. Esquema simplificado para la identificación del grupo puntual de simetría (más habituales) de un sólido cristalino. Figura adaptada.<sup>9</sup>

Cuando a un sólido cristalino se le aplica una operación de simetría, ésta se expresa mediante un número denominado “carácter” y al conjunto de caracteres de todas las operaciones de simetría de un grupo puntual de simetría se le denomina “representación”. Todas las representaciones irreducibles de un grupo puntual de simetría se recogen en una tabla de caracteres (que están tabuladas) donde se sistematiza la información de simetría fundamental de un grupo. La tabla de caracteres del grafeno se representa en la tabla 2. Dichas tablas poseen una serie de propiedades: (i) Tienen el mismo número de filas que de columnas, (ii) los caracteres de la operación identidad (E) son números enteros y positivos que coinciden con el número de elementos que tiene la base, y (iii) las representaciones irreducibles son ortogonales entre sí, el sumatorio del producto de los caracteres de dos representaciones es igual a cero.

Tabla 2. Tabla de caracteres para el grafeno con grupo puntual de simetría  $D_{6h}$ .

	E	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	F. lineales (rotacionales)	F. cuadráticas
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_{1g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_{1g}$	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_{2g}$	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
$B_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
$E_{1u}$	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)	
$E_{2u}$	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

A partir de dicha tabla de caracteres, se puede calcular el número de representaciones irreducibles que tiene esta representación reducible, a partir de la ecuación:

$$n_i = \left(\frac{1}{h}\right) \sum g_r \chi_v(R) \chi_i(R) \quad (2.1)$$

Siendo  $n_i$  el número de veces que está contenida una representación irreducible dentro de una reducible;  $h$  el orden del grupo;  $g_r$  el número de operaciones de simetría equivalentes de tipo R;  $\chi_v$  el carácter de la representación reducible frente a la operación R y  $\chi_i$  el carácter de la representación irreducible.

El orden del grupo se puede calcular: (i) como la suma de los cuadrados de las dimensiones de todas las representaciones irreducibles de un grupo:

$$h = \sum_R l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + \dots \quad (2.2)$$

o bien, (ii) como la suma de los cuadrados de los caracteres de las representaciones irreducibles de un grupo:

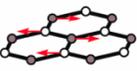
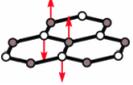
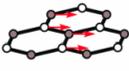
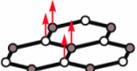
$$h = \sum_R [x(R)]^2 \quad (2.3)$$

Resolviendo la ecuación 2.1 para cada uno de las representaciones irreducibles, se llega a que la representación reducible  $\Gamma$  para el grafeno, viene dada por la expresión:

$$\Gamma = A_{2u} + 2B_{2g} + E_{1u} + 2E_{2g} \quad (2.4)$$

En este caso,  $A_{2u}$  y  $E_{1u}$  son modos de vibración acústicos activos en infrarrojo,<sup>10</sup>  $B_{2g}$  el modo de vibración óptico fuera del plano (modo silencioso)<sup>11,12</sup> y  $E_{2g}$  el único modo de vibración activo Raman<sup>13</sup> que a su vez está doblemente degenerado en los fonones TO y LO en el punto  $\Gamma$  ( $q = 0$ ). La relación de dispersión de los diferentes modos del grafeno monocapa es de gran utilidad para poder interpretar su espectro Raman (Figura 17).

Tabla 3. Modos y movimientos vibratoriales en el grafeno.

<b>Grafeno</b> <b>D<sub>6h</sub></b> (2 átomos por celda unidad)	<b>E<sub>2g</sub></b> Activo Raman (En el plano)	<b>B<sub>2g</sub></b> Silencioso (Fuera del plano)	<b>E<sub>1u</sub></b> Acústico	<b>A<sub>2u</sub></b> Acústico
				

Las principales características del espectro Raman del grafeno monocapa, son la denominada banda G que aparece a  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  y otra banda denominada 2D que aparece a  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 18a). En el caso de una muestra desordenada o en el borde de una muestra de grafeno, aparece una banda denominada D aproximadamente a la mitad de la frecuencia de la banda 2D ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) así como otra banda débil asociada al desorden a  $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  denominada D' (Figura 18b).

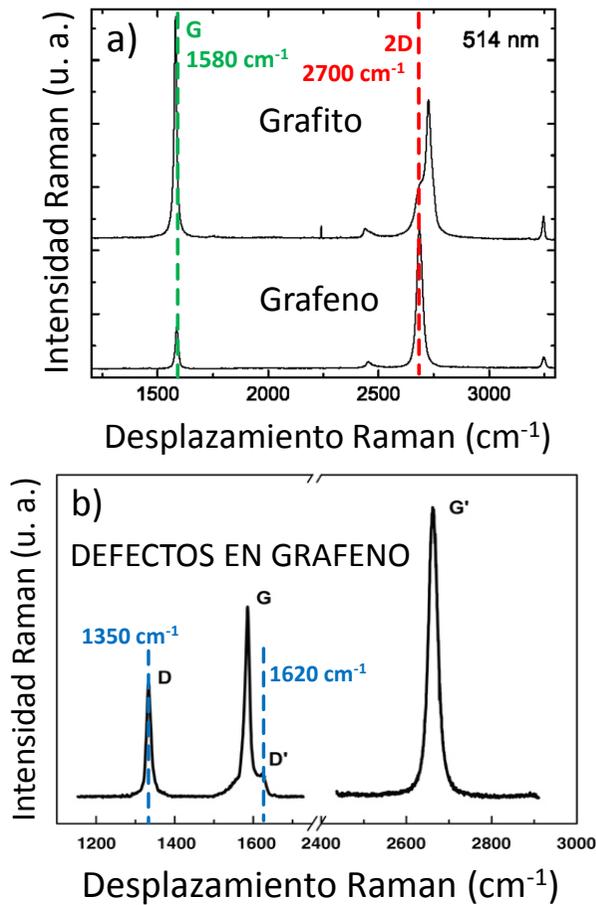


Figura 18. Bandas Raman características del grafito y grafeno.<sup>14,15</sup>

La banda G corresponde a la vibración de los átomos en el plano del grafeno y está asociada al modo de simetría  $E_{2g}$  activo Raman,<sup>13</sup> que es doblemente degenerado ( $\pi$ TO y LO) en el centro de la zona de Brillouin. La banda G es la única banda que procede de un proceso de dispersión Raman de primer orden normal en el grafeno ( $q = 0$ ). Por otro lado, las bandas D y 2D se originan a partir de un proceso de segundo orden en el que intervienen dos fonones cerca del punto K para la banda 2D, y un fonón y un defecto para la banda D. La banda D proviene de los modos de “respiración” de los seis átomos del anillo y requiere de un defecto para su activación.<sup>16</sup> Este defecto proviene del fonón LO

alrededor del punto K de la zona de Brillouin. Las bandas D y 2D exhiben un comportamiento dispersivo ya que sus frecuencias en el espectro Raman cambian en función de la energía del láser incidente, y tanto el origen como el comportamiento dispersivo de estas bandas proceden de un proceso de doble resonancia. La relación de dispersión de los diferentes modos del grafeno es de gran utilidad para interpretar su espectro Raman (Figura 20).

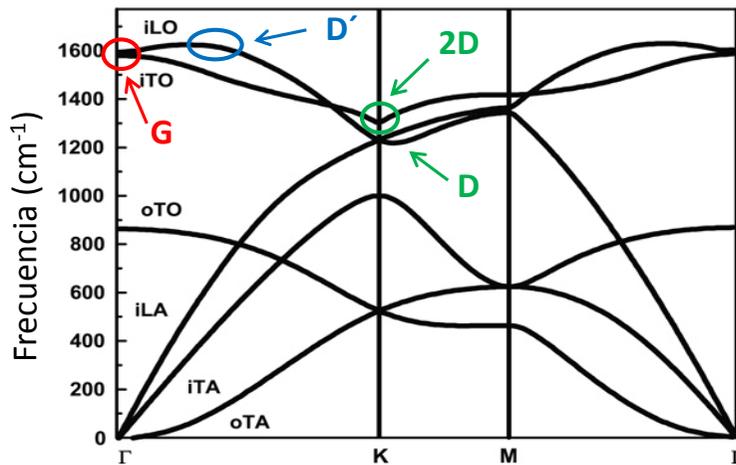


Figura 19. Curvas de dispersión de fonones en el grafeno.<sup>15</sup> Se incluyen las zonas donde tiene lugar el origen de algunas de las bandas características del grafeno.

Dado que todos los modos observados en el grafeno y en el grafito son resonantes (el modo G es resonante y los modos D, D' y 2D son doblemente resonantes) su observación requiere que la estructura electrónica de las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  presente un comportamiento característico del cono de Dirac en el punto K de la zona de Brillouin en estructuras de grafeno y grafito a 2.54 eV.<sup>17</sup>

Por otro lado, hay un cambio significativo en la forma e intensidad del pico 2D del grafeno en comparación con el grafito. En el grafito, el pico 2D está formado por dos componentes  $2D_1$  y  $2D_2$  de aproximadamente  $\frac{1}{4}$  y  $\frac{1}{2}$  de la altura del pico G, respectivamente. Sin embargo, el grafeno tiene un pico 2D

formado por una única componente con una intensidad 4 veces mayor que el pico G. También se observa un cambio significativo en la forma de la banda 2D en función del número de capas, es decir, la espectroscopia Raman permite diferenciar claramente una monocapa de grafeno y hasta unas pocas capas (menos de 5), así como si dicho apilamiento se encuentra en forma de grafito.<sup>18</sup> La ausencia de la banda D significa ausencia de defectos en la estructura. Dado que el modo D es altamente dispersivo en el grafeno, cualquier cambio en su estructura de bandas cambiaría el valor resonante del momento del fonón  $q$ , y por tanto de la frecuencia observada  $W_{LO}(q)$  en el modo D.<sup>17</sup>

### **Defectos en grafeno.**

Como ya se ha mencionado con anterioridad, en el espectro Raman del grafeno, la principal característica de la presencia de defectos es la banda D (modo TO cerca del punto K de la zona de Brillouin), asociada con los fonones cerca del punto K; así como la banda D' asociada con los fonones cerca de  $\Gamma$  ( $q \neq 0$ ). El cociente de las intensidades de los picos Raman del grafeno ( $I_{2D}/I_G$ ) está relacionado con la calidad de los dominios del grafeno, es decir, la regularidad de la red de carbono.<sup>19</sup> Si dicho cociente disminuye, se debe a la presencia de defectos, strain y doping, mientras que si el cociente se incrementa, se debe a la rotura de enlaces  $sp^2$  ( $-C=C-$ ) por la formación de vacantes, anillos irregulares o presencia de otros grupos funcionales, haciendo que el cociente  $I_{2D}/I_G$  disminuya significativamente y la anchura de los picos Raman aumente. En la Figura 20 se incluye algunos ejemplos de defectos en la red de grafeno.

El pico D se activa por la presencia de defectos que suministran el impulso necesario para que se produzca el proceso Raman. Por ello, ambos cocientes  $I_{2D}/I_G$  y  $I_D/I_G$  se utilizan para evaluar la calidad del grafeno. El modo

D corresponde a una vibración de los anillos, mientras que la vibración G solo requiere la hibridación  $sp^2$  del carbono, por tanto, la intensidad de G es mucho menos sensible a la presencia de defectos.

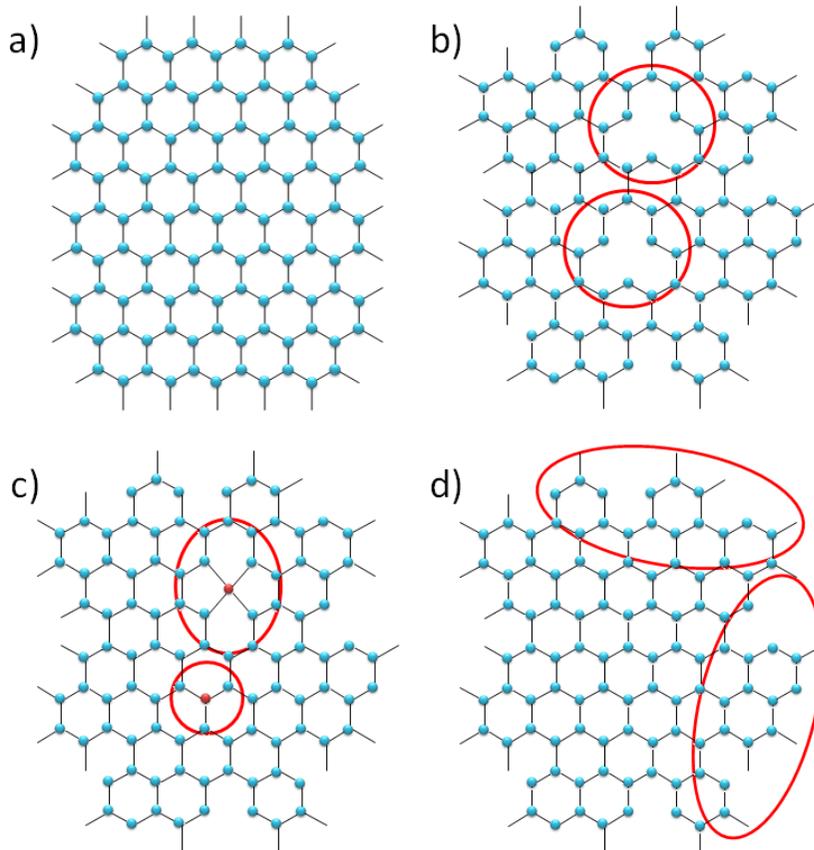


Figura 20. a) Grafeno perfecto libre de defectos. Posibles defectos en la red del grafeno: b) Formación de vacantes, c) Incorporación de otros átomos/grupos foráneos, y d) defectos extensos en grafeno, (bordes del grafeno)

La relación  $I_D/I_G$  se utiliza para estimar la densidad de defectos puntuales (defectos 0D) o bien el tamaño de los granos de grafeno (defectos 1D) mediante el uso de diferentes fórmulas. Tuinstra y Koenig<sup>11</sup> establecieron con su trabajo sobre el grafito nano-cristalino que

$I_D/I_G = C/L_a$ , donde  $L_a$  es el tamaño de cristalito del grafito y  $C$  depende de la longitud de onda de excitación láser. Esta dependencia se estableció como  $C(\lambda) \text{ (nm)} = 2.4 \times 10^{-10} \lambda^2 \text{ (nm)}$  (estadio I) pero 2 - 3 nm por debajo hay un segundo régimen (estadio II) donde la relación disminuye a medida que se reduce el tamaño del cristalito  $I_D/I_G = C'L_a^2$ .

Por otro lado, el bombardeo controlado de grafito para producir vacantes de carbono ha llevado a formular un modelo que correlaciona  $I_D/I_G$  y la distancia entre los defectos,  $L_D$ . En la Figura 21 se representan las dependencias funcionales de  $L_a$  (líneas negras) y  $L_D$  (círculos rojos) frente a  $I_D/I_G$  para una excitación de 488 nm.

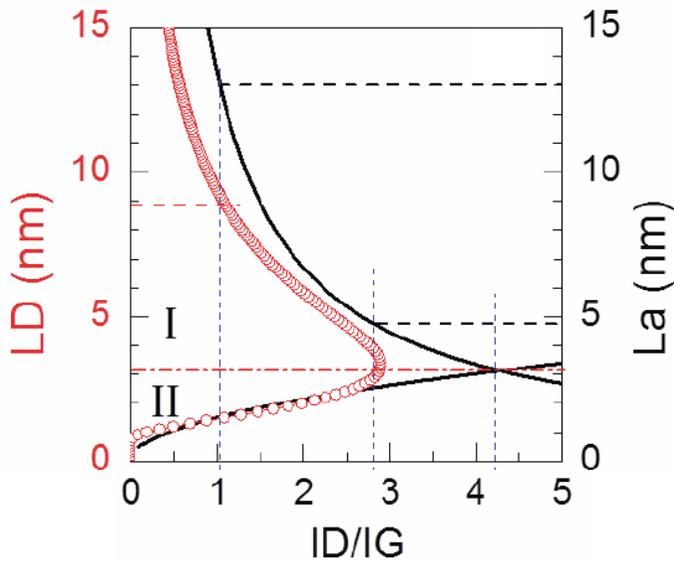


Figura 21. Tamaño del cristalito del grafito ( $L_a$ ) (líneas de color negro) y distancia entre defectos ( $L_D$ ) (círculos de color rojo) frente al cociente  $I_D/I_G$ . Figura adaptada.<sup>19</sup>

### 2.4.2. Difracción de rayos-x

Los rayos-x es la manera coloquial de referirse a la radiación electromagnética con longitud de onda en el rango comprendido entre 0.01 y 100 Å (lo que la sitúa entre la luz ultravioleta y los rayos gamma). Este rango de longitudes de onda es óptimo para la caracterización estructural de los materiales.

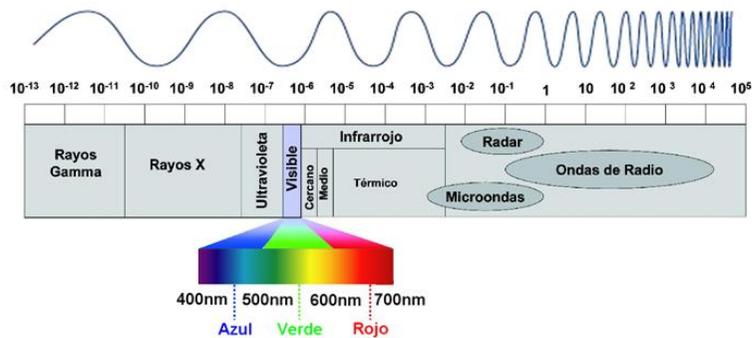


Figura 22. Espectro electromagnético.

Los rayos-x se producen por la desaceleración de cargas eléctricas o por la fluorescencia inducida en un material. Se generan normalmente en los tubos de rayos-x, formados por un filamento donde se generan los electrones que chocan contra un blanco metálico (ánodo) de un determinado material en el que se produce fluorescencia de una longitud de onda precisa. Las técnicas de difracción de rayos-x (XRD, X-ray Diffraction) permiten determinar la estructura microscópica de un material<sup>20</sup> y así conocer las posiciones que ocupan en el espacio los átomos, iones o moléculas que lo forman. Se trata de la técnica más adecuada para obtener información sobre la estructura cristalina de un material debido principalmente a que la longitud de onda típica de los rayos-x es del orden del angstrom que coincide en orden de magnitud con la distancia característica entre átomos dentro de un sólido. Cuando la radiación de rayos-x incide sobre el material, la nube electrónica de

## CAPÍTULO 2

los átomos que la forman absorbe esa radiación y la reemite en todas las direcciones produciendo interferencias constructivas y destructivas, de tal forma que en las zonas del espacio donde se produzcan interacciones constructivas, se apreciará una elevada intensidad de radiación x.

La interacción de los rayos-x con un material cristalino genera un patrón de interferencia, cuyos máximos están relacionados con los espaciados de la red cristalina por la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.5)$$

Donde  $d$  es el espaciado entre las familias de planos equivalentes,  $\theta$  es el ángulo formado entre la radiación incidente y la radiación difractada y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-x. Según la Ley de Bragg, cuando  $2d\sin\theta$  es múltiplo de la longitud de onda, la interferencia será constructiva. En la configuración estándar de Bragg-Brentano o  $\theta - 2\theta$  (Figura 22), los ángulos de incidencia y detección se varían simultáneamente para estar en condición de reflexión en el rango apropiado. En este caso, el momento transferido es siempre perpendicular a la superficie de la muestra, variando su módulo al variar  $\theta$ , por lo que se sondan periodicidades en esta dirección.

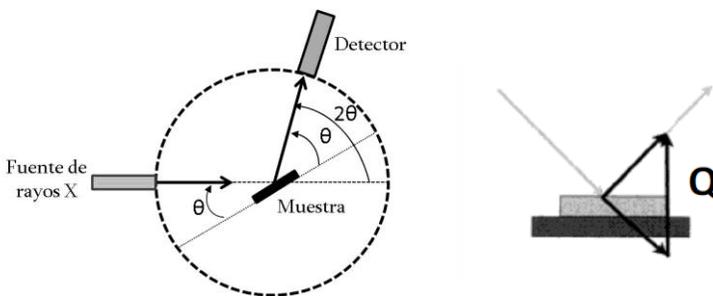


Figura 23. Esquema de un difractómetro en configuración estándar de Bragg-Brentano o  $\theta - 2\theta$ .

Otra configuración ampliamente utilizada en láminas delgadas policristalinas es la denominada incidencia rasante (Figura 23). Consiste en incidir sobre la lámina con un ángulo  $\theta_i$  muy pequeño que se mantiene fijo mientras que el detector barre ángulos  $\theta_s$  el haz difractado. En este caso, tanto la dirección del momento transferido como su módulo cambian al variar  $\theta_s$ .

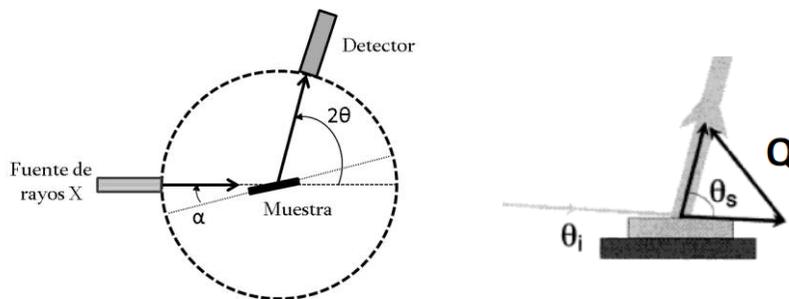


Figura 24. Esquema de un difractor en incidencia rasante.

Las medidas experimentales de difracción de rayos-x fueron realizadas en la configuración geométrica de Bragg-Brentano en un difractor de alta resolución Bruker AXS D8 Discover perteneciente al servicio de rayos-x del ICMC-CSIC. Dicho difractor emplea un tubo de rayos-x cerámico con un ánodo de Cu ( $K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ ) para generar los rayos-x.

Por otro lado, los experimentos de difracción de rayos-x en sincrotrón fueron realizados en la rama B de la línea BM25-Spline en el ESRF (Grenoble-Francia). Este equipo<sup>21</sup> está formado principalmente por un difractor de seis círculos con una geometría vertical, equipado con un detector situado en el brazo del difractor y un detector CCD motorizado situado en una zona independiente. El difractor de seis círculos, es muy flexible ya que presenta seis grados de libertad.

## CAPÍTULO 2

Tres ángulos permiten los movimientos de la muestra ( $\chi, \varphi, \theta$ ), otros dos proporcionan el movimiento del detector ( $\gamma, \delta$ ) y el ángulo ( $\mu$ ) se centra en los movimientos del detector y muestra.

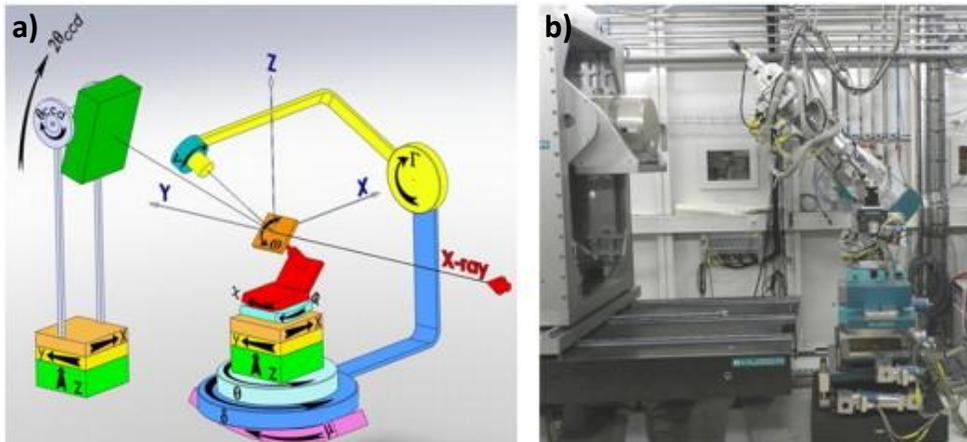


Figura 25. (a) Esquema del equipo experimental y (b) difractómetro de seis círculos de la línea BM25-Spline.<sup>21</sup>

Por otro lado, el ángulo ( $\theta$ ) permite rotar la muestra en la dirección normal a la superficie, mientras que los ángulos ( $\chi, \varphi$ ) se utilizan para alinear la muestra en un rango angular de  $\pm 15^\circ$ . El ángulo ( $\mu$ ) permite ajustar el ángulo del haz incidente, el cual se puede variar en un rango de  $0 - 5^\circ$ . Para realizar las medidas fuera del plano se emplea el ángulo ( $\gamma$ ), mientras que el ángulo ( $\delta$ ) cuando  $\gamma = 0$  se utiliza para realiza las medidas en el plano de la muestra. Para medir la intensidad difractada se utiliza un detector de centelleo de NaI. El brazo del detector incorpora una rotación ( $\nu$ ) alrededor de su eje para el análisis de la polarización. Se utilizan también 3 movimientos de rotación ( $x, y, z$ ) para posicionar la muestra y dos de traslación ( $x, y$ ) perpendiculares a la dirección del haz para el alinear el difractómetro.<sup>21</sup>

### 2.4.3. Espectroscopia de absorción de rayos-x

Para cada elemento químico, los cambios abruptos en la absorción de rayos x tienen lugar cuando la energía de los fotones incidentes es igual a la diferencia de energía entre cada uno de sus niveles electrónicos y la banda de conducción. En un espectro típico de absorción (Figura 25) se puede observar un aumento abrupto de la señal, denominado borde de absorción, característico para cada elemento.

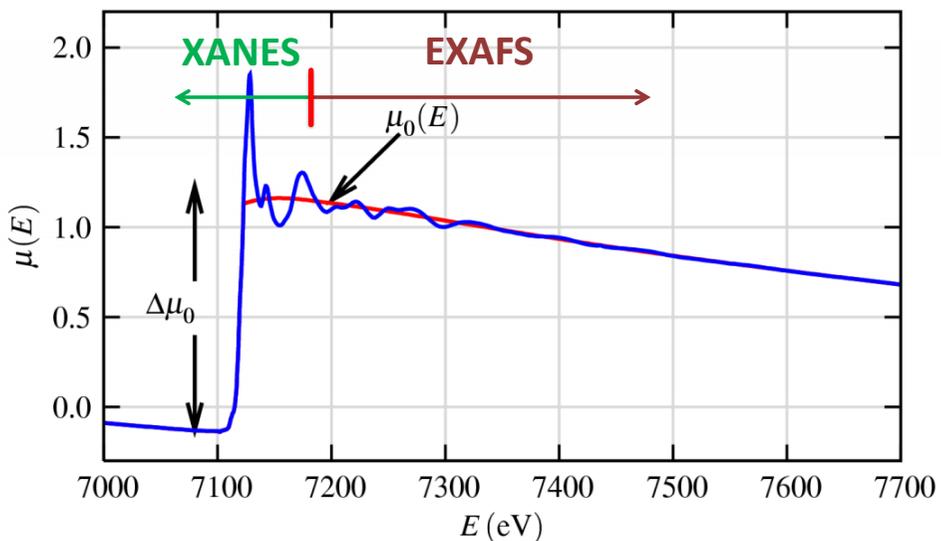


Figura 26. Espectro de absorción de rayos-x donde se señalan las principales regiones en las que se divide: región XANES y región EXAFS, así como  $\Delta\mu_0$  que es el salto medido en la absorción y  $\mu_0(E)$  que es la función de fondo que representa la absorción de un átomo aislado. Figura adaptada.<sup>22</sup>

Para una adecuada interpretación, el espectro de absorción se divide en dos regiones, que se abordan con metodologías diferentes dando lugar a dos técnicas<sup>23,24</sup> diferentes: a) La región **XANES**, (X-ray Absorption Near Edge Structure), cercana al borde de absorción, comprende hasta unos 60 - 100 eV por encima del mismo, que tiene información de los niveles

electrónicos superiores y de la simetría del entorno atómico por efecto de múltiples dispersiones, y b) La región **EXAFS**, (Extended X-ray Absorption Fine Structure), que se extiende entre 100 y 1000 eV más allá del borde de absorción y contiene oscilaciones de la señal relacionada con la interacción del electrón foto-generado con sus vecinos por el efecto de una sola dispersión.

En espectroscopia de absorción de rayos-x la muestra en estudio no necesita tener una estructura periódica como en el caso de la difracción, y por tanto ésta técnica es especialmente útil cuando se pretende conocer el orden a corto alcance de los átomos. Proporciona información sobre el tipo de especie atómica, distancias interatómicas y el número de coordinación del átomo que absorbe la radiación (átomos vecinos que lo rodean). La región XANES proporciona información electrónica a cerca del estado de oxidación del elemento estudiado en el compuesto y de la simetría de su entorno, y el análisis de la región EXAFS permite conocer la distancia entre los átomos vecinos y el número de coordinación.

Los experimentos de absorción de rayos-x han sido realizados en la rama A de la línea BM25-Spline en el ESRF (Grenoble-Francia). El tratamiento de los datos se realizó utilizando el paquete IFEFFIT<sup>25</sup> y para el análisis de los espectros EXAFS se utilizó el programa VIPER.<sup>26</sup>

#### 2.4.4. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x.

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy), es una técnica que permite analizar la superficie de los materiales hasta unos 20 - 30 Å de profundidad. Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico explicado por Einstein.<sup>27</sup> Si se mide la energía cinética de los electrones emitidos es posible determinar sus energías de enlace mediante la ecuación:

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi \quad (2.6)$$

Donde  $E_K$  es la energía cinética de los electrones emitidos,  $h\nu$  es la energía de la radiación incidente,  $E_B$  es la energía de enlace del orbital atómico del que proviene el electrón y  $\Phi$  es la función de trabajo necesaria para que un electrón salga desde el sólido al exterior.

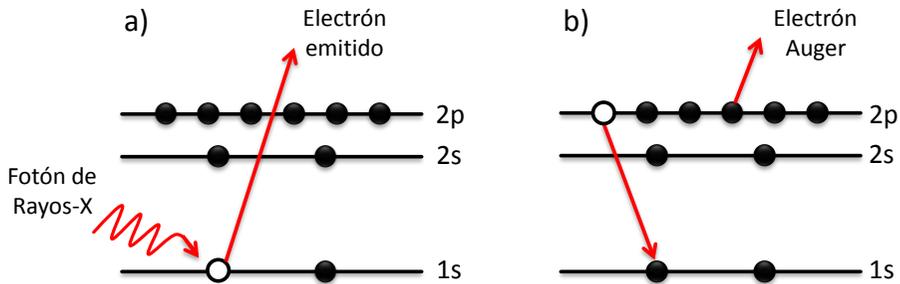


Figura 27. Procesos de fotoemisión para un átomo aislado: (a) XPS y (b) Auger.

Cuando un átomo es irradiado con un fotón de rayos-x le transfiere su energía a un electrón de un nivel interno produciendo la fotoemisión de dicho electrón lo que constituye la técnica XPS (Figura 26a). También puede ocurrir que un electrón con mayor energía caiga a un estado de menor energía y que otro electrón aproveche esa energía para salir emitido al exterior, este segundo efecto se denomina Auger (Figura 26b). Ambos efectos (XPS y Auger) proporcionan información sobre la composición química, el estado de

oxidación y el tipo de enlace entre los diferentes elementos presentes. Los experimentos de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-x de alta energía (HAXPES, Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy) fueron realizados en la rama B de la línea BM25-Spline en el ESRF (Grenoble-Francia). Este sistema<sup>28</sup> incorpora: (i) Un analizador de electrones de sector cilíndrico capaz de recoger electrones de hasta 15 keV de energía cinética,<sup>29</sup> (ii) un difractómetro 2+3 capaz de posicionar el ángulo de incidencia con alta precisión, y (iii) una cámara de ultra alto vacío situada sobre una mesa motorizada con el objetivo de escanear el punto focal del analizador a través de la superficie de la muestra manteniéndola fija, maximizando la velocidad de recuento sin perturbar el experimento de difracción. Los rayos-x entran y salen del sistema de vacío a través de ventanas de berilio, que son lo suficientemente fuertes para mantener el vacío, soldadas a la cámara de acero inoxidable. Este equipo proporciona información sobre las propiedades electrónicas, estructura geométrica y composición química en volumen de la muestra en estudio.

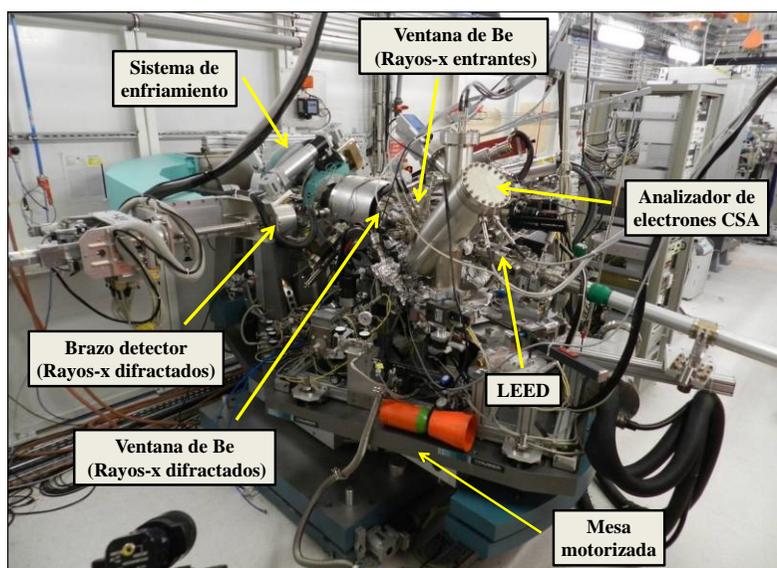


Figura 28. Equipo experimental HAXPES<sup>28</sup> de la línea BM25-Spline.

#### 2.4.5. Perfilometría de contacto

La perfilometría de contacto (o mecánica) es una herramienta de análisis superficial basada en un estilote, que nos permite conocer la rugosidad, topografía y grosor de la muestra en estudio. La técnica consiste en la medida de un desplazamiento vertical que se produce en el estilote mientras se realiza un barrido lineal sobre la superficie de la muestra.

El equipo utilizado es un perfilómetro marca Veeco Dektak 150 acoplado a una mesa anti-vibración. Dicho equipo consta de varias partes: (1) El cabezal de medida, formado por una punta móvil ( $12\ \mu\text{m}$  de radio y resolución en profundidad de  $\sim 10\ \text{nm}$ ) que mediante un desplazamiento vertical entra en contacto con la superficie de la muestra, (2) el porta-muestras motorizado, que se desplaza de forma que la punta recorra la superficie de interés en la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante (la longitud de barrido y la fuerza se pueden modificar en función de las características de la muestra) y (3) el ordenador, que convierte en formato digital el movimiento vertical de la punta (que se mide eléctricamente) y es donde se visualiza el perfil medido.

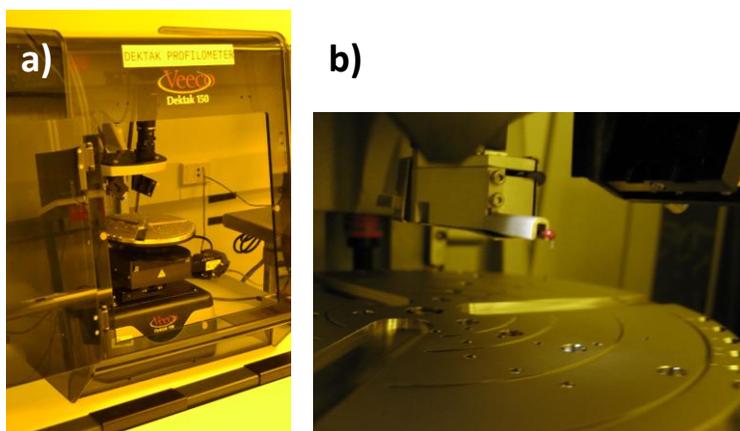


Figura 29. (a) Perfilómetro experimental y (b) detalle de la punta móvil.

### 2.4.6. Microscopia electrónica de barrido

Un microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) permite observar y caracterizar la superficie de un material, proporcionando información morfológica del material en estudio. El haz de electrones incide sobre la muestra cómo se observa en el esquema de la Figura 25. De la interacción entre los electrones incidentes y los átomos que componen la muestra, se generan diferentes señales: electrones secundarios, retrodispersados o Auger, que pueden ser captados con los detectores adecuados. El haz de electrones barre la superficie de la muestra al ser deflectado por las bobinas adecuadas y los electrones secundarios son captados por el detector, que convierten la señal electrónica en una imagen donde se presenta la intensidad de los electrones emitidos por las diferentes regiones de la muestra. Poseen una resolución de entre 3 y 20 nm.

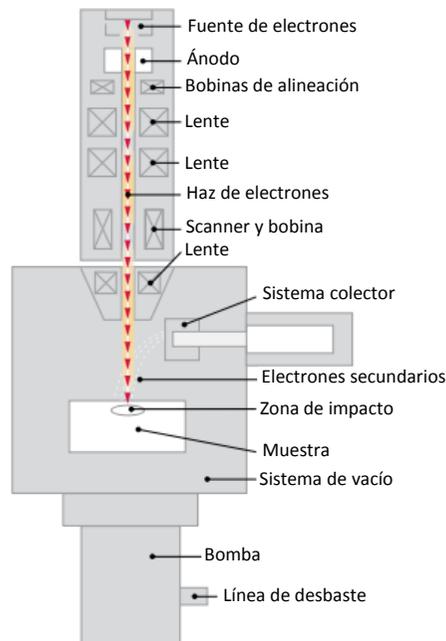


Figura 30. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.<sup>30</sup>

El equipo experimental empleado es un microscopio marca FEI Nova NanoSEM 230, que permite visualizar muestras a alto y bajo vacío ( $< 200$  Pa) a una potencia variable (50 V a 30 kV). El equipo utiliza un cañón de emisión de campo de tipo Schottky como fuente de electrones e incorpora diferentes detectores para la obtención de imágenes, así como un detector EDAX Genesis XM2i, que permite un análisis composicional de aquellos elementos con número atómico por encima de 5 (boro).

#### 2.4.7. Microscopia de fuerzas atómicas

La microscopia de fuerzas atómicas (AFM, Atomic Force Microscopy) se basa en la detección de las fuerzas de interacción que existen entre átomos y moléculas. Estas fuerzas pueden ser de corto y largo alcance, así como atractivas o repulsivas y existen en todos los materiales, por lo que el AFM es aplicable a todo tipo de materiales.

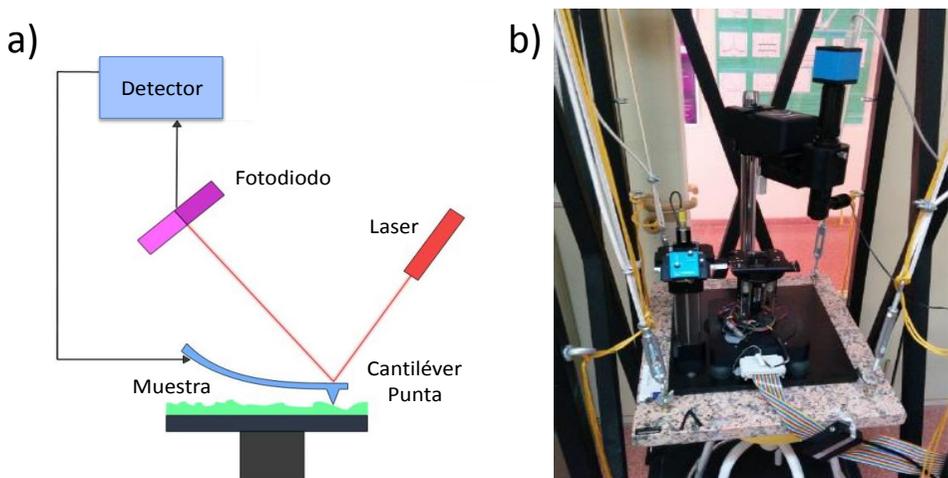


Figura 31. (a) Esquema de la obtención de imágenes por AFM y (b) microscopio experimental de AFM.

Mediante la adecuada elección del tipo de interacción que se mide, es posible trazar mapas superficiales de un gran número de propiedades, como la fricción, adhesión, campos magnéticos y eléctricos y conductividad. Todo ello, unido a la posibilidad de operar en diferentes ambientes (aire, UHV, líquido) dota al AFM de una gran flexibilidad y permite su uso en diferentes disciplinas.

Uno de los mayores inconvenientes que presenta el AFM es su baja resolución lateral (20 - 30 nm) en comparación con su alta resolución en altura (> 1 nm). El barrido en superficie de la muestra, permite obtener una imagen topográfica manteniendo constante la fuerza de interacción.

Para cuantificar y controlar la magnitud de las fuerzas de interacción entre muestra y punta, esta última se coloca en el extremo de una palanca flexible, denominada cantiléver. Las fuerzas generadas sobre la punta modifican el comportamiento del cantiléver produciendo variaciones de la deflexión, amplitud de oscilación, etc.

Si se hace incidir sobre el mismo, un haz láser cuyo reflejo llega hasta un detector fotoeléctrico segmentado, los cambios producidos en el voltaje permiten conocer la magnitud de la deflexión del cantiléver. En función de la dinámica del cantiléver y del tipo de interacción punta-muestra existen diferentes modos de operación: contacto o dinámico. Tanto la toma de imágenes como su tratamiento se realizaron con un microscopio y software WSxM de Nanotec.<sup>31</sup>

### 2.4.8. Medidas eléctricas

Para medir las propiedades de transporte de una lámina delgada, se hace pasar una corriente por la muestra y se mide el voltaje en el borde opuesto, permitiendo calcular la resistividad del material.

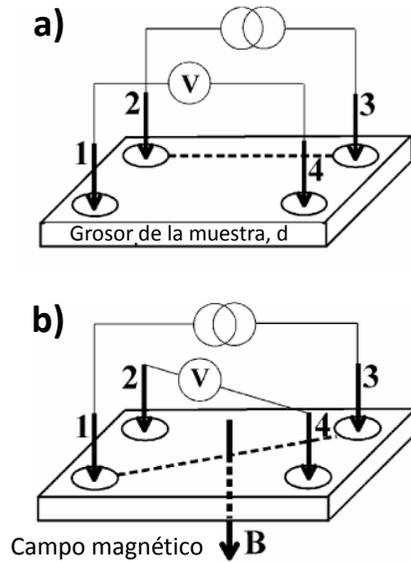


Figura 32. Medidas de (a) Resistencia de hoja,  $R_S$  y (b) coeficiente de Hall.

Según el método de Van der Pauw<sup>32</sup> para obtener las curvas I-V, se hace pasar una corriente utilizando dos electrodos contiguos, por ejemplo  $I_{1,4}$  y se mide el voltaje en otros dos electrodos, en este caso  $V_{2,3}$  (Figura 31a). Esta medida se repite cambiando los electrodos (se hace pasar corriente,  $I_{1,2}$ ) y se mide el voltaje (en  $V_{3,4}$ ). Cada una de estas curvas I-V proporciona el valor de una resistencia denominadas  $R_a$  y  $R_b$ . La resistencia de hoja,  $R_S$  viene dada por:

$$R_S = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{R_a + R_b}{2} \cdot f \quad (2.7)$$

Donde  $R_a$  y  $R_b$  son las resistencias medidas y  $f$  tiene un valor en función del cociente de  $R_a/R_b$ .

La resistividad  $\rho$ , viene dada por la expresión:

$$\rho = R_s \cdot d \quad (2.8)$$

Donde  $R_s$  es la resistencia de hoja y,  $d$  el grosor de la muestra a medir.

Para poder utilizar esta técnica, la muestra debe cumplir una serie de requisitos:

(i) Que tenga forma plana de grosor uniforme, sin huecos aislados y homogénea, (ii) que los contactos estén colocados en los bordes de la muestra y (iii) que el área de cada electrodo sea al menos un orden de magnitud más pequeño que el área de toda la muestra.

El coeficiente de Hall también se puede medir en una lámina delgada utilizando una configuración parecida a la utilizada en las medidas de resistividad.<sup>33</sup>

Se trata de aplicar corriente en contactos puestos de forma diagonal (por ejemplo  $I_{1,3}$ ) y se mide el voltaje en los contactos opuestos (en este caso  $V_{2,4}$ ) y se aplica un campo magnético  $B$  perpendicular a la superficie (Figura 31b).

La densidad de portadores  $N$ , viene dada por la expresión:

$$N = \frac{I \cdot \Delta B}{\Delta V_H \cdot d \cdot e} \quad (2.9)$$

Donde  $I$  es la corriente aplicada,  $\Delta V_H / \Delta B$  es el valor inverso del cociente entre el campo magnético aplicado y el incremento de voltaje obtenido,  $d$  es el grosor de la muestra y  $e$  la carga de un electrón. La movilidad de los portadores mayoritarios,  $\mu$  viene dada por la expresión:

$$\mu = ((e \cdot \rho \cdot N))^{-1} \quad (2.10)$$

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $\rho$  es la resistividad del material y  $N$  la densidad de portadores.

#### 2.4.9. Espectroscopia UV-Vis

Cuando un haz de luz con una longitud de onda en el rango UV-Vis con una intensidad incidente ( $I_0$ ) atraviesa un material con un grosor determinado  $d$ , esta radiación es atenuada hasta una intensidad ( $I$ ). La parte transmitida del haz con intensidad ( $I$ ) viene dada por la expresión:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.11)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $d$ , el grosor de la muestra.

La fracción de intensidades, se denomina transmitancia ( $T$ ), y viene dada por la expresión:

$$T (\%) = \frac{I}{I_0} * 100 \quad (2.12)$$

El equipo utilizado es un espectrofotómetro Varian modelo Cary 4000. Permite realizar medidas de absorción con alta resolución y muy buena relación señal-ruido en el rango espectral 180 - 900 nm tanto en sólidos como en líquidos. Cary 4000 es un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz, equipado con una lámpara de deuterio (185 - 340 nm) y otra lámpara halógena (340 - 780 nm), con un monocromador Littrow doble y un detector fotomultiplicador R928 para toda la región UV-Vis.

## 2.5. Referencias

- 
- <sup>1</sup> C. Gómez-Aleixandre, S. I. Castañeda. “Preparación de recubrimientos
  - <sup>2</sup> L. Vescan. “Chemical Vapour Deposition” Handbook of thin films process technology. Editor: D. A. Glocker, S. I. Shah. The Institute of Physics, London, 1995.
  - <sup>3</sup> J. M. Albella. “Deposición mediante pulverización catódica” Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones. Editado por J. M. Albella. CSIC, Madrid, 2003.
  - <sup>4</sup> S. I. Shah, D. A. Glocker. “Sputtering” in Shah. Handbook of thin films process technology. Editors: D. A. Glocker, S. I. Shah. (The Institute of Physics, London, 1995).
  - <sup>5</sup> H. Haberland, M. Mall, M. Moseler, Y. Qiang, T. Reiners, Y. Thurner. “Filling of micron sized contact holes with copper by energetic cluster impact” *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (1994) 2925.
  - <sup>6</sup> J. Sánchez-Marcos, M. A. Laguna-Marco, R. Martínez-Morillas, F. Jiménez-Villacorta, E. Céspedes, N. Menéndez, C. Prieto. “Exchange bias and magnetic behavior of iron nanoclusters prepared by the gas aggregation technique” *J. Alloy. Compd.* **536S** (2012) S265.
  - <sup>7</sup> J. W. Suk, A. Kitt, C. W. Magnuson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A. K. Swan, B. B. Goldberg, R. S. Ruoff. “Transfer of CVD-Grown monolayer graphene onto arbitrary substrates” *ACS Nano* **5** (2011) 6916.
  - <sup>8</sup> S. Gorantla, A. Bachmatiuk, J. Hwang, H. A. Alsalman, J. Y. Kwak, T. Seyller, J. Eckert, M. G. Spencer, M. H. Rummeli. “A universal transfer route for graphene” *Nanoscale* **6** (2014) 889.
  - <sup>9</sup> Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, OUP, London 1999.

- <sup>10</sup> R. J. Nemanich, G. Lucovsky, S. A. Solin. “Infrared active optical vibrations of graphite” *Solid State Commun.* **23** (1977) 117.
- <sup>11</sup> Y. Kawashima, G. Katagiri. “Observation of out of plane mode in the Raman scattering from the graphite edge plane” *Phys. Rev. B* **59** (1999) 62.
- <sup>12</sup> G. Dolling, B. N. Brockhouse. “Lattice vibrations in pyrolytic graphite” *Phys. Rev.* **128** (1962) 1120.
- <sup>13</sup> F. Tuinstra, J. L. Koenig. “Raman spectrum of graphite” *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1126.
- <sup>14</sup> A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim. “Raman spectrum of graphene and graphene layers” *PRL*, **97** (2006) 187401.
- <sup>15</sup> L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. “Raman spectroscopy in graphene” *Phys. Rep.* **473** (2009) 51.
- <sup>16</sup> A. C. Ferrari, J. Robertson. “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon” *Phys. Rev. B* **61** (2000) 14095.
- <sup>17</sup> X. Díez-Betriu, S. Álvarez-García, C. Botas, P. Álvarez, J. Sánchez-Marcos, C. Prieto, R. Menéndez, A. De Andrés. “Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films” *J. Mater. Chem. C* **1** (2013) 6905.
- <sup>18</sup> A. C. Ferrari. “Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects” *Solid State Commun.* **143** (2007) 47.
- <sup>19</sup> G. Anemone, E. Climent-Pascual, H. K. Yu, A. A. Taleb, F. Jiménez-Villacorta, C. Prieto, A. M. Wodtke, A. de Andrés, D. Farías. "Quality of graphene on sapphire: long-range order from helium diffraction versus lattice defects from Raman spectroscopy" *RSC Adv.* **6** (2016) 21235.

- 
- <sup>20</sup> C. Prieto, A. de Andrés. “Técnicas de difracción de rayos-x” Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones, Editado por J. M. Albella. CSIC, Madrid, 2003.
- <sup>21</sup> J. Rubio-Zuazo, P. Ferrer, A. López, A. Gutiérrez-León, I. DaSilva, G. R. Castro. “The multipurpose X-ray diffraction end-station of the BM25B-Spline synchrotron beamline at the ESRF” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **716** (2013) 23.
- <sup>22</sup> M. Newville. “Fundamentals of XAFS” Consortium for advanced radiation sources. University of Chicago, EE.UU.
- <sup>23</sup> B. K. Teo. EXAFS: Basic principles and data analysis.
- <sup>24</sup> E. A. Stern. X-ray absorption principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. D.C. Koningsberger, R. Prins, Ed, Wiley 1988.
- <sup>25</sup> B. Ravel, M. Newville. "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for x-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT" *J. Synchrotron Rad.* **12** (2005) 537.
- <sup>26</sup> K. V. Klementev. "Deconvolution problems in x-ray absorption fine structure spectroscopy" *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** (2001) 2241.
- <sup>27</sup> C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. (Perkin-Elmer Physical electronics, 1979).
- <sup>28</sup> J. Rubio-Zuazo, G. R. Castro. “Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) ( $\leq 15$  keV) at Spline, the Spanish CRG beamline at the ESRF” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **547** (2005) 64.
- <sup>29</sup> J. Rubio-Zuazo, M. Escher, M. Merkel, G. Castro. “High voltage cylinder sector analyzer 300/15: A cylindrical sector analyzer for electron kinetic energies up to 15 keV” *Rev. Sci. Instrum.* **81** (2010) 043304.
- <sup>30</sup> An introduction to electron microscopy. FEI company (2006).

- <sup>31</sup> I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró. “WSxM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology” *Rev. Sci. Instrum.*, **78** (2007) 013705.
- <sup>32</sup> L. J. Van der Pauw. “A method of measuring specific resistivity and hall effect of disks of arbitrary shape” *Philips Res. Rep.* **13** (1958) 1.
- <sup>33</sup> L. J. Van der Pauw. “A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape” *Philips Tech. Rev.* **20** (1958) 220.



## CAPÍTULO 3

### Síntesis de grafeno sobre cobre

---

En la actualidad, los sustratos sobre los que se crece el grafeno mediante la técnica CVD son metales de transición, utilizados como catalizadores en el proceso de crecimiento. Las propiedades de dicho grafeno (como la calidad, continuidad, o incluso el número de capas) pueden variar en función del tipo de metal de transición utilizado en la síntesis (Ni, Pd, Ru o Cu entre otros), ya que la solubilidad y la actividad catalítica de dicho metal, conducen a diferentes mecanismos de crecimiento de grafeno. La solubilidad del carbono en la red del metal es un punto crucial que determina el mecanismo de formación del grafeno. En cuanto al cobre, éste tiene muy baja afinidad con el carbono, como refleja el hecho de no formar ninguna fase de carburo; de hecho como se puede observar en el diagrama de fases del Cu-C de la

Figura 3, el cobre presenta una solubilidad de carbono muy baja (0.001 – 0.008 % en peso, es decir entre 4 y 10 ppm)<sup>1</sup> en todo el rango de temperatura típico para la síntesis de grafeno.

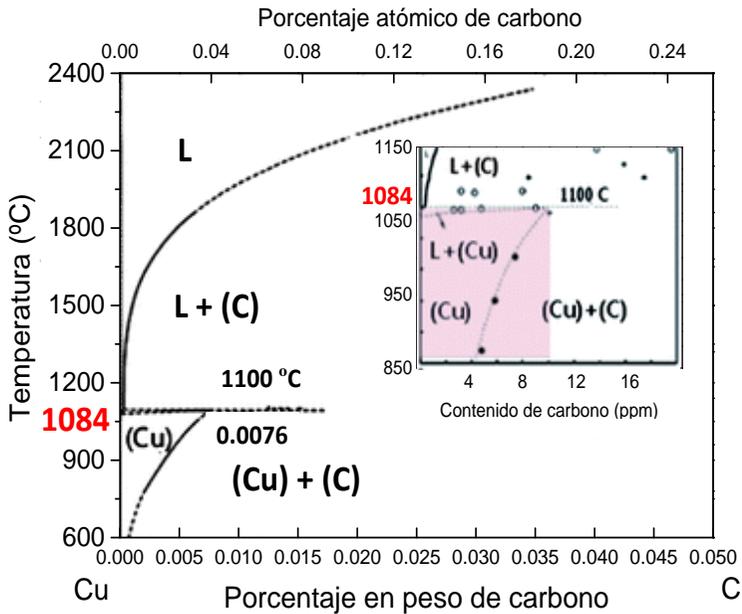


Figura 1. Diagrama de fase binario para el Cu-C. En el inset se presenta en detalle el contenido de carbono en función de las temperaturas de síntesis de grafeno.<sup>2</sup>

Por el contrario, el diagrama de fases del Ni-C (Figura 2) revela que la solubilidad del carbono en el níquel a altas temperaturas (~ 800 °C) es mucho más elevada (0.6 % en peso a 1455 °C),<sup>3</sup> de forma que una mayor fracción de carbono se disuelve a altas temperaturas y, al disminuir ésta, también se reduce su solubilidad permitiendo al carbono segregarse en la superficie del níquel para formar grafeno. En este proceso es más difícil controlar el número de capas de grafeno y además puede variar significativamente a lo largo de su superficie.

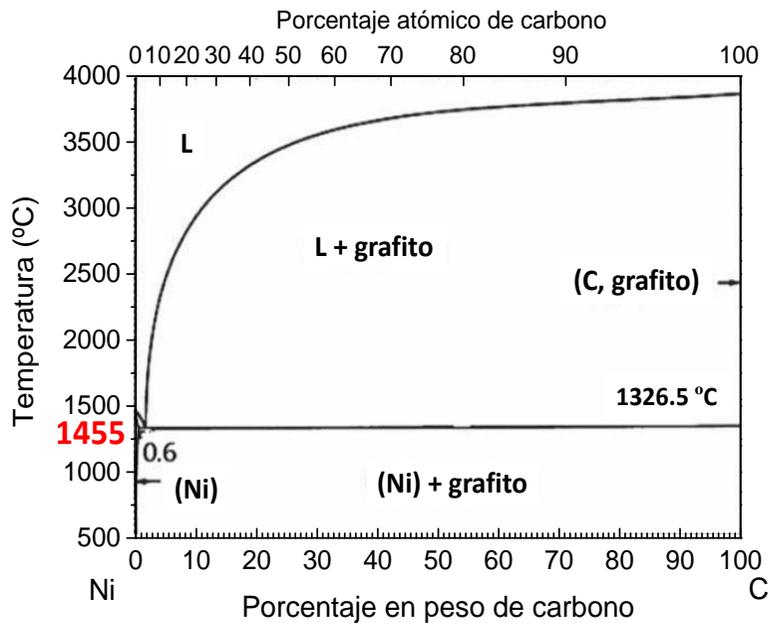


Figura 2. Diagrama de fases binario para el Ni-C.<sup>2</sup>

La actividad catalítica está relacionada con la descomposición del hidrocarburo en la superficie del metal. Se trata de una etapa muy crítica que reduce la energía de activación para la reacción del gas precursor utilizado en el proceso. En el caso del cobre, cuya configuración electrónica es:  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^9 \rightarrow [\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$  (configuración más estable) presenta electrones libres en la superficie, que producen la descomposición del precursor y posterior formación de enlaces débiles con el carbono por transferencia de carga entre los electrones de los carbonos hibridados que ocupan posiciones de los estados 4s vacíos; por lo que el grafeno crece en forma de monocapa mediante un proceso catalítico. Por el contrario, en el caso del níquel, a altas temperaturas los átomos de carbono disociados en la superficie tienden a disolverse en el interior del metal, mientras que cuando el metal se enfría su solubilidad disminuye, segregando el carbono en las fronteras de grano y creciendo el grafeno. Resulta difícil controlar este mecanismo, ya que depende de la velocidad de

enfriamiento del metal<sup>4</sup> y del contenido de carbono; por lo que es común la formación de varias capas de grafeno.<sup>2,5</sup> Por tanto, los catalizadores más adecuados para la formación de grafeno son aquellos metales de transición de baja afinidad con el carbono como el cobre, capaces de estabilizar el carbono en superficie mediante enlaces débiles.

### 3.1. Optimización de los parámetros de crecimiento

El mecanismo de crecimiento de grafeno sobre hoja de cobre se esquematiza en la Figura 3, donde se enumeran las principales etapas del proceso.

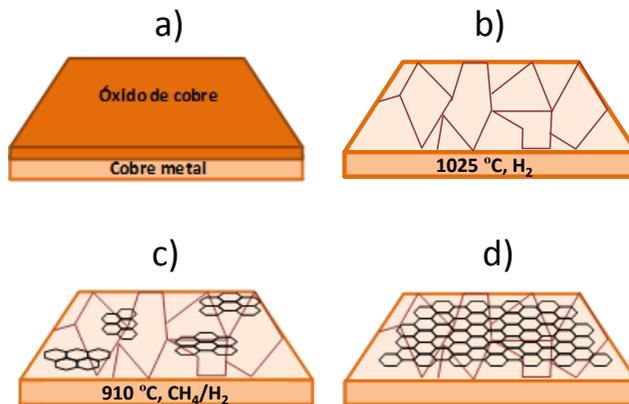


Figura 3. Principales etapas de la síntesis de grafeno sobre hoja de cobre por CVD. (a) Hoja de cobre con una capa de óxido nativo, (b) reducción de la capa de óxido, (c) nucleación de islas de grafeno en presencia de metano y (d) formación de grafeno continuo con el tiempo.

La hoja de cobre presenta en superficie una capa de óxido nativo (Figura 3a). El óxido se elimina mediante un recocido en atmósfera reductora de hidrógeno, que también conduce a un incremento del tamaño de los granos de cobre (Figura 3b). A altas temperaturas y en presencia del precursor de carbono

(910 °C y metano en nuestro caso) se produce la nucleación de islas de grafeno en la superficie del cobre (Figura 3c). Con el incremento del tiempo de crecimiento, los dominios de grafeno aumentan (Figura 3d) solapando unos con otros formando la capa de grafeno continuo.

Los precursores más utilizados en la síntesis de grafeno normalmente son hidrocarburos. En el proceso CVD, el precursor más utilizado para el crecimiento de grafeno es el metano, compuesto altamente estable, saturado, y con una alta temperatura de descomposición (> 1300 °C) en un amplio rango de presiones. Su reacción de descomposición térmica viene dada por:



Tanto el flujo como la presión parcial de metano tienen un importante efecto en la densidad de nucleación del grafeno, y en algunos casos si dicha presión es muy baja, conduce a una muy baja densidad de nucleación o bien a la formación de varias capas.<sup>6</sup> Otros precursores ampliamente utilizados en la síntesis de grafeno por CVD son el etileno<sup>7</sup> (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) y el acetileno<sup>8</sup> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) en forma de gas, el etanol<sup>9</sup> (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) y el hexano<sup>10</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) en forma líquida y algún tipo de polímero<sup>11</sup> en forma sólida. Otro gas utilizado y necesario durante la síntesis de grafeno es el hidrógeno, que actúa tanto como catalizador de las especies de carbono, como agente de ataque modificando tanto el tamaño como la morfología de la superficie del metal por reducción de los óxidos (MO<sub>x</sub>) que siempre están presentes. Otros parámetros importantes en el crecimiento de grafeno por CVD son la presión y la temperatura. Trabajar a bajas presiones es lo más común en un proceso CVD debido a que se consigue disminuir notablemente el contenido de impurezas y el oxígeno residual en el reactor.<sup>12</sup>

Dependiendo de la actividad catalítica del metal usado como sustrato y del hidrocarburo empleado, la temperatura puede variar considerablemente desde 600 – 1100 °C. Trabajar a temperaturas muy elevadas puede acarrear problemas de evaporación del sustrato, modificar su rugosidad y afectar a la calidad del grafeno crecido.

Desde un punto de vista práctico, el proceso CVD consta de varias etapas (alguna de ellas muy crítica) donde todos los parámetros mencionados anteriormente se combinan para conseguir un óptimo crecimiento de grafeno.

### 3.2. Síntesis de grafeno sobre hoja de cobre

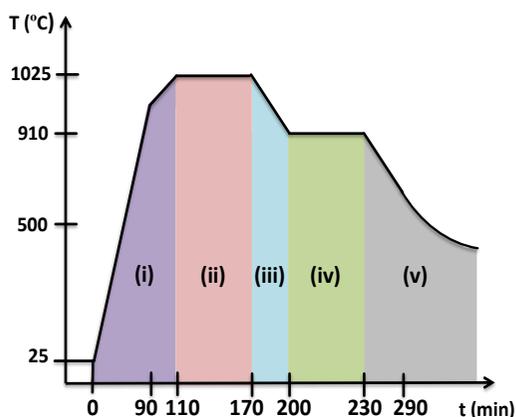
Se han realizado numerosas pruebas para la síntesis de grafeno utilizando una hoja comercial de Cu (25- $\mu\text{m}$  de grosor, 99.8 % de pureza, Alfa Aesar) como sustrato en el proceso CVD. Se han utilizado diferentes rampas y se ha variado cada uno de los parámetros con el objetivo de sintetizar un grafeno monocapa de alta calidad y libre de defectos.

Cada una de las etapas utilizadas durante el proceso CVD para la síntesis de grafeno sobre hoja de cobre, se describen a continuación:

- i) **Calentamiento.** Una vez que el sustrato se sitúa en el interior del reactor, se hace vacío en el sistema (presión residual típica de  $1 \times 10^{-7}$  mbar). A continuación se introduce un flujo de hidrógeno para mantener una presión de  $8.4 \times 10^{-1}$  mbar, el sustrato se calienta en una primera etapa a un ritmo de 10.6 °C/min hasta alcanzar 980 °C y en una segunda etapa hasta 1025 °C con un ritmo de 2.25 °C/min.

- ii) **Recocido en atmosfera de hidrógeno.** Una vez que el sustrato de cobre se ha llevado a la temperatura de 1025 °C, se mantiene con el flujo de hidrógeno constante durante 1 hora. En esta etapa se eliminan los óxidos presentes en la superficie y las impurezas (que generalmente contienen carbono). Esta etapa también contribuye al incremento del tamaño de los granos de cobre.
  
- iii) **Estabilización.** En esta etapa se estabiliza la temperatura de 910 °C a la que se va a realizar la síntesis de grafeno, a la que se ha llegado desde la temperatura anterior (1025 °C) con un ritmo de enfriamiento de  $-3.8$  °C/min. Justo antes de que finalice esta etapa de estabilización de la temperatura, se introduce un flujo de metano en el reactor hasta conseguir una presión de  $9.0 \times 10^{-1}$  mbar.
  
- iv) **Síntesis de grafeno.** Después de estabilizar la temperatura (910 °C) y con la mezcla de gases en la proporción adecuada ( $H_2:CH_4 = 10:1$ ,  $P = 9.0 \times 10^{-1}$  mbar) el sustrato de cobre se mantiene en estas condiciones durante 30 minutos. En esta etapa, es posible modificar algunos parámetros del proceso con objeto de obtener grafeno de distintas características.
  
- v) **Enfriamiento.** El reactor se enfría en la misma atmosfera que en la etapa anterior. En una primera etapa, el enfriamiento se realiza a un ritmo de  $-4.5$  °C/min hasta 650 °C, temperatura a la cual la muestra con grafeno se extrae desde el centro del reactor hasta un extremo cuya temperatura es muy cercana al ambiente.

En la Figura 4, se observa la secuencia de rampas utilizada para la síntesis de grafeno monocapa, así como las condiciones necesarias para un óptimo crecimiento.



Etapas del proceso CVD	$P_{\text{gas}}$ (mbar)	$\Phi_{\text{gas}}$ (sccm)	Velocidad ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tiempo (min)
(i) Calentamiento	$8.4 \times 10^{-1}$	$\text{H}_2 : 100$	10.6	25 $\rightarrow$ 980	90
			2.25	980 $\rightarrow$ 1025	20
(ii) Recocido en hidrógeno	$8.4 \times 10^{-1}$	$\text{H}_2 : 100$	-	1025	60
(iii) Estabilización	$8.4 \times 10^{-1}$	$\text{H}_2 : 100$	- 3.8	1025 $\rightarrow$ 910	30
(iv) Síntesis de grafeno	$9.0 \times 10^{-1}$	$\text{H}_2 : 100$ $\text{CH}_4 : 10$	-	910	30
(v) Enfriamiento	$9.0 \times 10^{-1}$	$\text{H}_2 : 100$ $\text{CH}_4 : 10$	- 4.5	910 $\rightarrow$ 650	60
			-	650 $\rightarrow$ 25	-

Figura 4. Secuencia de rampas y condiciones para la síntesis de grafeno monocapa por CVD sobre hoja de cobre.

A modo de ejemplo, en la Figura 5 se comparan los espectros Raman característicos de tres muestras de grafeno crecidas variando únicamente la temperatura de síntesis. Se observa claramente cómo a 910  $^{\circ}\text{C}$  se obtiene un grafeno monocapa de buena calidad y libre de defectos en comparación con otras temperaturas de síntesis: a 905  $^{\circ}\text{C}$  se obtiene grafeno multicapa (pico G más intenso y relación  $I_G/I_{2D} < 1$ ) y a 915  $^{\circ}\text{C}$  aparece el pico D asociado a defectos, lo que indica un grafeno de peor calidad.

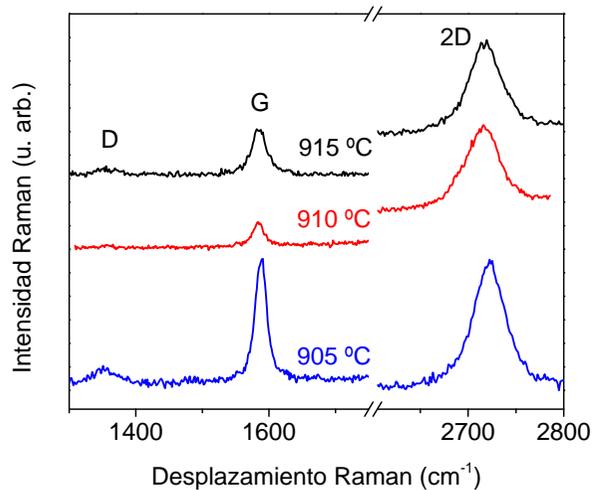


Figura 5. Espectros Raman característicos del grafeno crecido a 915, 910 y 905 °C.

### 3.3. Importancia de la preparación previa de la hoja de cobre

Como se ha explicado en la introducción, el método de limpieza de la hoja de cobre determina en buena parte la calidad del grafeno. Se ha publicado una metodología con la cual es posible reducir de forma considerable los puntos de nucleación en la superficie del cobre.<sup>13</sup> Mediante un primer tratamiento, se eliminan los contaminantes orgánicos, para posteriormente realizar una fuerte oxidación al aire para generar óxidos en superficie. Estos óxidos, durante el proceso de recocido a altas temperaturas en atmósfera reductora, reaccionan con el carbono residual también presente en la superficie, liberando CO y CO<sub>2</sub> proporcionando una superficie de cobre limpia para un óptimo crecimiento de grafeno. A la vista de los trabajos publicados, está claro que las impurezas presentes en la superficie del cobre juegan un papel fundamental en la síntesis de grafeno. En la Tabla 1 se muestran diversos procesos en los que la hoja de cobre se somete a diferentes tipos de tratamientos previos a la introducción en el reactor, para estudiar cómo afectan dichos tratamientos a la calidad de grafeno.

Tabla 1. Tipos de tratamientos previos a la hoja de cobre.

Tipos de tratamientos previos	
Hoja-Cu-ref	Hoja de cobre sin tratamiento previo (usada como referencia).
Cu-HCl	<p>La hoja de cobre se sumerge en ~ 10 mL de <b>ácido clorhídrico (HCl, 37 %) durante 15 minutos</b>. El HCl no reacciona fuertemente con el cobre, pero es capaz de reaccionar con el óxido de cobre, impurezas y demás contaminantes presentes en la superficie.</p> $\text{CuO}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{CuCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \quad (3.2)$ <p>A continuación, la hoja de cobre se sumerge en ~ 20 mL de agua destilada durante 15 minutos con el objetivo de eliminar el ácido presente en la superficie del cobre.</p> <p>Por último, la hoja se seca con pistola de N<sub>2</sub>.</p>
Cu-AcOH	<p>La hoja de cobre se sumerge en ~ 10 mL de <u>acetona</u> (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) durante 10 minutos para eliminar posibles impurezas como contaminantes orgánicos presentes en la superficie del cobre. A continuación, se sumerge en ~ 20 mL de <b>ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH, 99 - 100 %) durante 2 horas</b> para eliminar el óxido de cobre.</p> $\text{CuO}_{(s)} + 2\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \quad (3.3)$ <p>Por último, la hoja se seca con pistola de N<sub>2</sub>.</p>
Cu-AcOH-Ox250	<p>La hoja de cobre se sumerge en ~ 10 mL de <u>acetona</u> (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) durante 10 minutos para eliminar posibles impurezas como contaminantes orgánicos en la superficie del cobre. A continuación, la hoja de cobre se sumerge en ~ 20 mL de <b>ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH, 99 - 100 %) durante 2 horas</b> para eliminar el óxido de cobre y luego se seca con pistola de N<sub>2</sub>. Por último, la hoja de cobre se <b>calienta al aire a 250 °C</b> con una rampa de <math>\pm 1 \text{ °C/min}</math> durante 3 horas para formar una capa de óxido superficial.</p>

Como la síntesis de grafeno por CVD consta de diferentes etapas, para estudiar en detalle cómo afecta el tipo de tratamiento previo a la calidad del grafeno, se realizan comparaciones de las imágenes ópticas y de los espectros Raman correspondientes a las regiones espectrales de óxido de cobre y de grafeno entre los diferentes tipos de tratamientos a lo largo de tres etapas clave:

- i) Tratamiento previo a la introducción en el reactor.
- ii) Pre-tratamiento + Recocido en atmosfera de hidrógeno.
- iii) Pre-tratamiento + Recocido en atmosfera de hidrógeno + Síntesis de grafeno.

**i) Tratamiento previo a la introducción en el reactor**

En la Figura 6 se presentan las imágenes ópticas de las hojas de cobre después de ser sometidas a los respectivos tratamientos de limpieza, en comparación con el cobre de referencia.

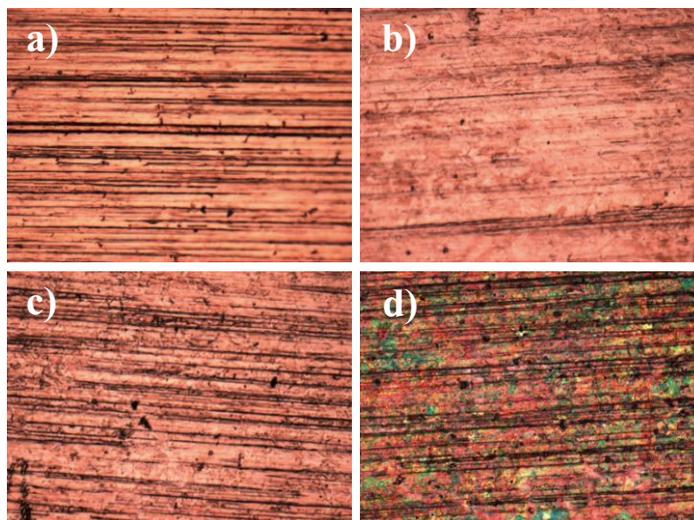


Figura 6. Imágenes ópticas de: (a) Hoja-Cu-ref y después de los diferentes tipos de pre-tratamientos de limpieza: (b) Cu-HCl, (c) Cu-AcOH y (d) Cu-AcOH-Ox250. Todas las imágenes se obtuvieron con un objetivo x20 ( $365 \times 275 \mu\text{m}^2$ ).

En la imagen óptica del cobre de referencia (Figura 6a) se aprecian una serie de líneas a lo largo de la superficie, originadas en el proceso de extrusión del cobre durante su fabricación, que pueden afectar a la calidad del grafeno crecido. En las Figuras 6b, 6c y 6d, se muestran las imágenes ópticas de las hojas de cobre después de los pre-tratamientos: Cu-HCl, Cu-AcOH y Cu-AcOH-Ox250, respectivamente. Se observa cómo con estos pre-tratamientos, la morfología de la superficie del cobre se altera, debido al ataque químico de los ácidos a los óxidos presentes en la superficie del cobre. La imagen óptica de Cu-AcOH-Ox250 (Figura 6d) revela la formación de regiones con un amplio abanico de colores. Para averiguar a qué óxidos corresponden estos colores se caracterizaron por micro-espectroscopia Raman y por difracción de rayos-x en sincrotrón, debido a que en el difractómetro convencional de laboratorio sólo se detecta el cobre metálico.

Se ha empleado la línea láser en 488 nm que, como se mostrará en el Capítulo 5, apartado 5.1., produce un aumento de la señal Raman por efecto resonante. La resonancia ocurre para energías de excitación superiores al gap que, para el óxido de cobre en volumen, es de 2.137 eV. El óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) es un sistema complejo que presenta singularidades en los espectros Raman especialmente en condición resonante, ampliamente estudiadas en los años 70 aunque aún no entendidas completamente.<sup>14,15,16</sup> El  $\text{Cu}_2\text{O}$  cristaliza en el grupo espacial Pn-3m y tiene 18 modos normales: 3 acústicos + 15 modos ópticos =  $A_{2u} + E_u + 3T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$ . Sólo el modo  $T_{2g}$  es activo en Raman y el  $T_{1u}$  es activo en infrarrojo (IR). El resto de modos:  $A_{2u}$ ,  $E_u$  y  $T_{2u}$  son silenciosos. No obstante, los modos IR y silenciosos se detectan en alguna ocasión<sup>17,18</sup> en el espectro Raman como un doble fonón, y en muchos casos con una sección transversal más grande que el modo Raman activo,  $T_{2g}$ . Recientemente, la observación de estos modos prohibidos ha sido relacionada

con una reducción de la simetría debido a vacantes en el cobre.<sup>19</sup> La caracterización por espectroscopia Raman se realiza a temperatura ambiente con una longitud de onda de 488 nm para identificar los óxidos formados. La asignación de picos en la Figura 7, se realiza comparando los espectros Raman de la muestra Cu-AcOH-Ox250 con una muestra de CuO en polvo.

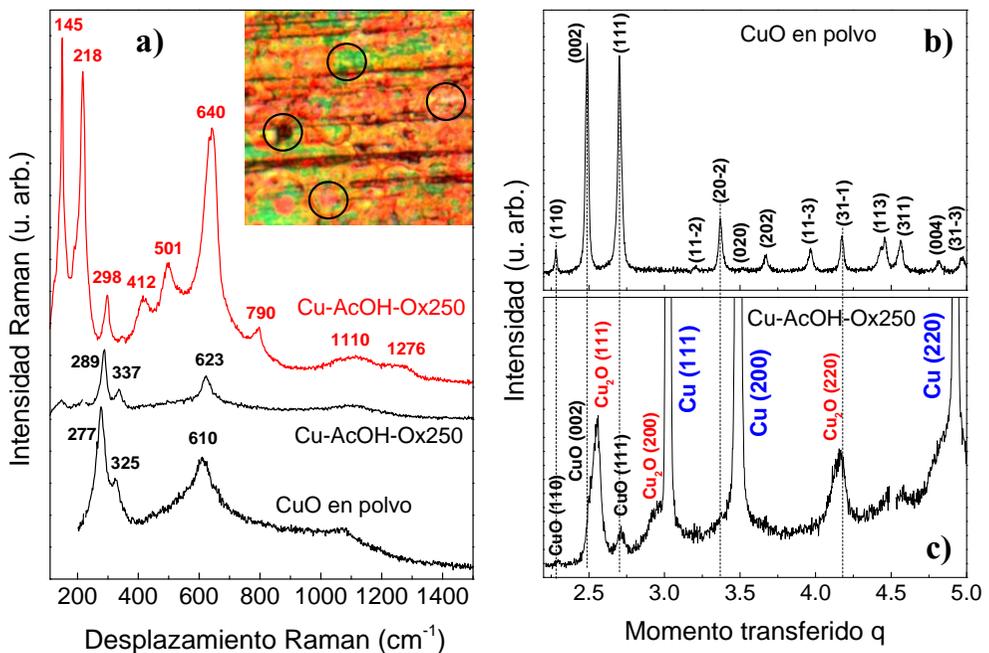


Figura 7. a) Espectros Raman de CuO en polvo y de la muestra Cu-AcOH-Ox250. El espectro negro corresponde a puntos negros en la imagen óptica y muestra la presencia de CuO y el espectro rojo es característico de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y corresponde al resto de colores de la imagen. Inset: imagen óptica de la hoja de cobre. b) Difractograma de CuO en polvo. c) Difractograma de Cu-AcOH-Ox250.

La mayor parte de la muestra Cu-AcOH-Ox250 está recubierto de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , cuyos picos Raman se indican en color rojo en la Figura 7a. El inset de la Figura 7a, revela la formación de regiones con un amplio abanico de colores. De entre todos los colores, sólo una pequeña fracción identificada como puntos

de color negro, corresponde con CuO de alrededor de una micra de diámetro. El resto de colores corresponde a Cu<sub>2</sub>O presente en toda la superficie con diferentes colores (desde naranja a verde) en función del grosor de la capa de óxido. Es importante comentar que la identificación de óxidos se debe realizar con cuidado ya que los picos principales del CuO (289 y 623 cm<sup>-1</sup>) están próximos a los picos del Cu<sub>2</sub>O (298 y 640 cm<sup>-1</sup>). Se observa un desplazamiento de la frecuencia para una capa delgada de Cu<sub>2</sub>O formada en la superficie del cobre comparada con Cu<sub>2</sub>O en polvo o en forma de cristal,<sup>15,16</sup> y probablemente esté relacionado con que el sustrato induce a deformaciones en el óxido de cobre durante el proceso de oxidación.<sup>20</sup>

Por otro lado, la caracterización por difracción de rayos x del CuO en polvo, se realizó con un difractómetro convencional de laboratorio en la configuración geométrica de Bragg-Brentano  $\theta - 2\theta$  con  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  (Figura 7b), mientras que para la muestra Cu-AcOH-Ox250 se hace uso de radiación sincrotrón en la misma configuración pero con  $\lambda = 0.6919 \text{ \AA}$  para poder detectar los óxidos formados (Figura 7c). Debido a que ambas medidas fueron realizadas a longitudes de onda diferentes, se realizó la conversión a momento transferido  $q$ , para poder asignar correctamente los picos comparando ambos difractogramas.

Los datos obtenidos por XRD del polvo de CuO se muestran en la Figura 7b, mientras que en la Figura 7c se observa el difractograma de la muestra Cu-AcOH-Ox250, donde se puede observar en color azul los picos correspondientes al cobre metal, mientras que en color rojo y negro se observan los picos correspondientes a ambos óxidos, Cu<sub>2</sub>O y CuO, respectivamente, con un claro predominio del primero, coincidiendo con los resultados Raman.

En la tabla 2 se resumen los picos Raman observados en grafeno/Cu<sub>2</sub>O/Cu con sus modos normales de simetría y las frecuencias calculadas de la referencia 19.

Tabla 2. Picos Raman observados, asignación a los modos normales de vibración del Cu<sub>2</sub>O y frecuencias calculadas de la referencia 19.

Este trabajo (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	DFT (Ref.19) TO/LO (cm <sup>-1</sup> )
-	T <sub>2u</sub>	71
-	E <sub>u</sub>	84
150	T <sub>1u,1</sub>	147/148
215	2x E <sub>u</sub>	-
300	A <sub>2u</sub> o 2x T <sub>1u,1</sub>	338
415	T <sub>1u,1</sub> + A <sub>2u</sub>	-
498	T <sub>2g</sub>	499
647	T <sub>1u,2</sub>	608/630
795	T <sub>1u,1</sub> , T <sub>1u,2</sub>	-

## ii) Pretratamiento + Recocido en atmosfera de hidrógeno

Las condiciones de esta etapa de recocido (atmosfera reductora y altas temperaturas) favorecen la reducción de dichos puntos de nucleación mediante dos procesos fundamentales: (i) Incremento del tamaño de los granos de cobre debido a su estabilidad a alta temperatura y (ii) Modificación de la morfología de la superficie debido a un reordenamiento atómico y posterior eliminación de impurezas y contaminantes (ver Figura 8).

Para estudiar esta etapa, se somete una nueva serie de hojas de cobre a los diferentes tratamientos de limpieza y se inicia el proceso CVD, hasta realizar la etapa de recocido. Dicha etapa tiene lugar en una atmosfera de hidrógeno con una presión de  $8 \times 10^{-1}$  mbar a una temperatura de 1025 °C durante 1 hora. A continuación el horno se enfría manteniendo constante el flujo de hidrógeno. Las hojas de cobre recocidas se extraen para su caracterización.

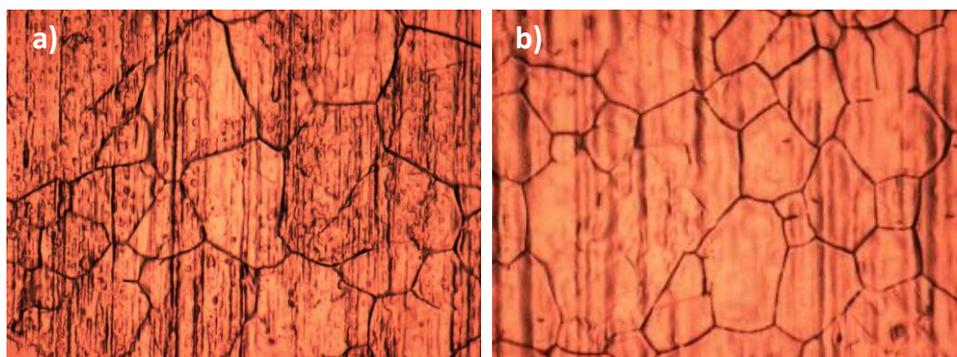


Figura 8. Imágenes ópticas de: (a) Hoja-Cu-ref y (b) Cu-HCl, después del recocido a 1025 °C durante 1 hora en atmósfera de hidrógeno. Las imágenes se obtuvieron con un objetivo x20 (tamaño 365 x 275  $\mu\text{m}^2$ ).

Como se puede observar en la Figura 9, la muestra Hoja-Cu-ref presenta un alto contenido de carbono amorfo en superficie (bandas en 1350  $\text{cm}^{-1}$  y 1580  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro Raman), aunque todavía no se ha procedido al aporte de carbono para sintetizar grafeno, mostrando que los tratamientos Cu-HCl y Cu-AcOH así como las altas temperaturas no son capaces de eliminarlo. Sin embargo, la muestra Cu-AcOH-Ox250 no presenta ningún pico de carbono.

Los resultados demuestran que la oxidación del cobre en la etapa previa al proceso CVD con la posterior reducción a temperaturas por encima de los 900 °C, es una forma efectiva de limpiar la superficie del cobre antes del crecimiento de grafeno (Cu-AcOH-Ox250). Una posible explicación es que durante el recocido con hidrógeno, tanto el oxígeno presente en la superficie (en forma de óxido de cobre) como el carbono, reaccionan formando CO y CO<sub>2</sub> que son extraídos por el equipo de vacío.<sup>13</sup> Si el sustrato no está lo suficientemente oxidado para proporcionar el oxígeno necesario para atacar al carbono residual presente en la superficie, ésta no quedará lo suficientemente limpia como para favorecer un crecimiento de grafeno de buena calidad.

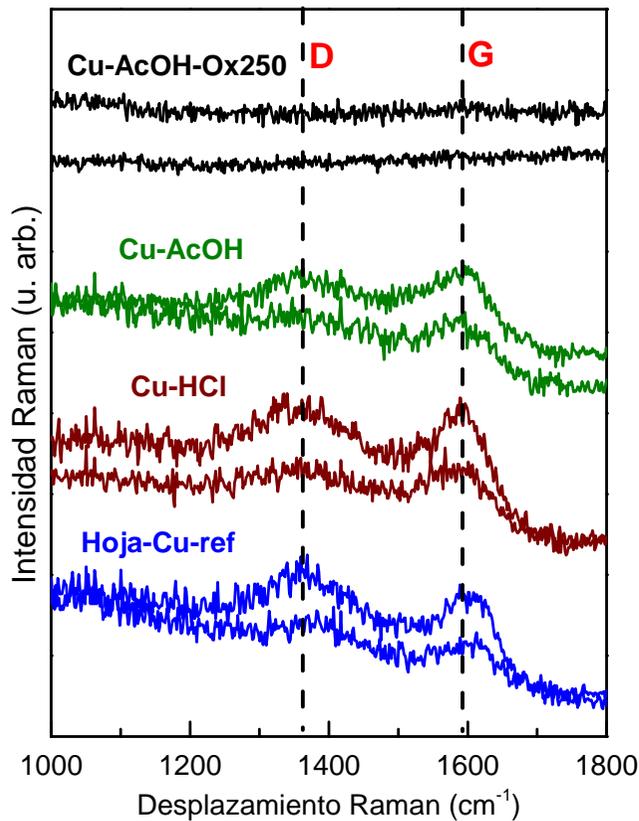


Figura 9. Espectros Raman característicos de las muestras de cobre después del recocido en atmosfera de hidrógeno a 1025 °C (se muestran dos espectros de cada pre-tratamiento correspondientes a los espectros extremos, es decir con más y con menos carbono dentro de cada muestra).

### iii) Pretratamiento + Recocido en atmosfera de $H_2$ + Síntesis de grafeno

Una nueva serie de hojas de cobre sometida a los diferentes tratamientos de limpieza se introduce en el reactor para realizar el proceso CVD completo: recocido en atmosfera de hidrógeno y síntesis de grafeno a 910 °C durante 30 minutos con una mezcla de gases  $CH_4:H_2$  (relación 1:10) a una presión de  $9.0 \times 10^{-1}$  mbar. En la Figura 10 se muestran los espectros Raman característicos de cada una de las muestras con grafeno.

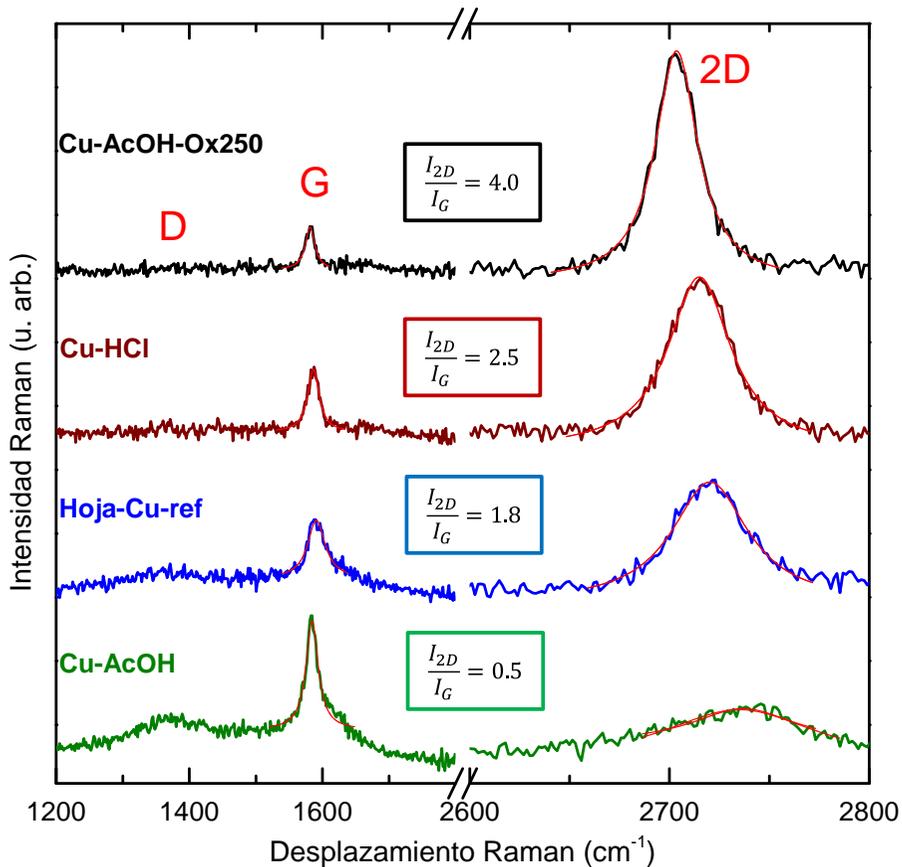


Figura 10. Espectros Raman característicos de las muestras con grafeno sintetizado a 910 °C con los distintos tipos de pre-tratamientos. Se incluye también el cociente  $I_{2D}/I_G$  típico de cada muestra.

Para comprobar si el grafeno sintetizado se encuentra en toda la superficie del cobre y si dicho grafeno es homogéneo, se realizaron una serie de medidas Raman en un área de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  con toma de espectros cada 5 micras, es decir 25 espectros por muestra. En la Figura 11 se representan dichos datos como mapas Raman y los espectros característicos para cada muestra.

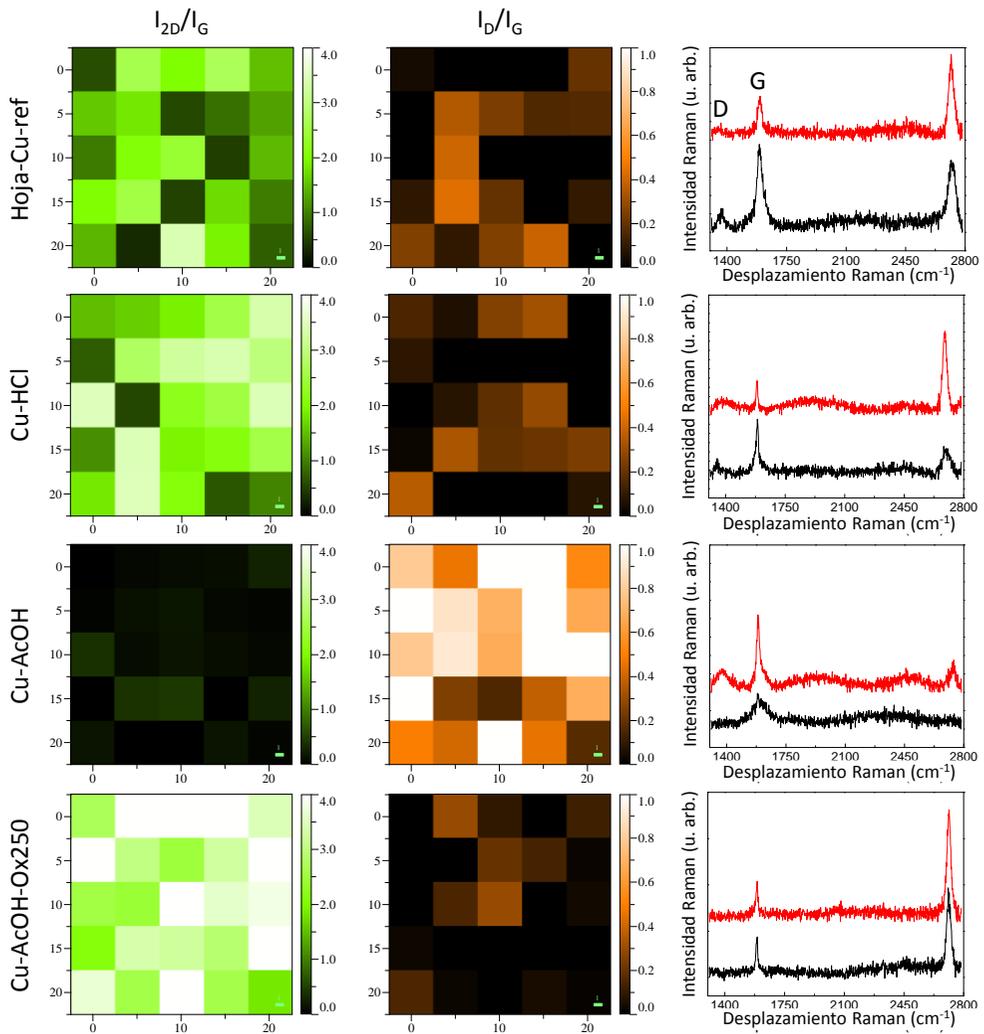


Figura 11. Imágenes Raman ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) de la relación de intensidades de los picos 2D y G en  $2700 \text{ cm}^{-1}$  y  $1580 \text{ cm}^{-1}$  (primera columna) y de los picos D y G en  $1380 \text{ cm}^{-1}$  y  $1580 \text{ cm}^{-1}$  (segunda columna) del grafeno para los diferentes tipos de tratamientos previos del cobre. También se incluyen espectros Raman característicos del grafeno para cada tipo de tratamiento (tercera columna).

En los mapas Raman de la Figura 11, donde la primera columna ( $I_{2D}/I_G$ ) representa la calidad del grafeno y la segunda columna ( $I_D/I_G$ ) representa el contenido de defectos para cada tipo de muestra, en función de las respectivas

escalas de colores se puede concluir que: (i) La muestra Cu-AcOH-Ox250 presenta un grafeno monocapa de muy alta calidad prácticamente en toda la superficie y libre de defectos, (ii) Las muestras Hoja-Cu-ref y Cu-HCl presentan un grafeno de distinta tipología (grafeno monocapa y/o multicapa en función de la zona analizada) con picos de defectos, y (iii) La muestra Cu-AcOH presenta un grafeno de mala calidad con un alto contenido de defectos. También se han representado los espectros Raman representativos de cada muestra: en rojo el de mejor calidad y en negro el de menor calidad para cada muestra. A la vista de las diferentes calidades de los grafenos sintetizados después de los distintos tratamientos previos, se ha analizado más en detalle la muestra Cu-AcOH-Ox250 por ser la que presenta grafeno monocapa de muy alta calidad. Se han realizado mapas Raman (Figura 12) en la misma área de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  pero con toma de espectros cada micra, para un total de 441 espectros.

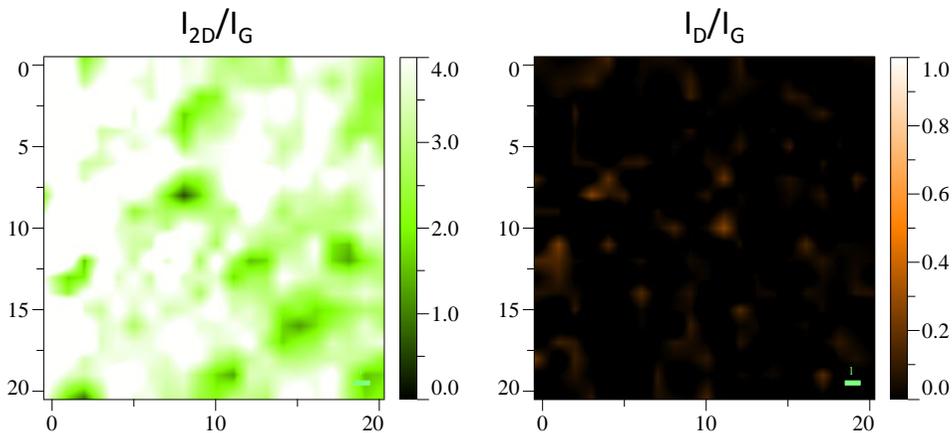


Figura 12. Imágenes Raman ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) de la relación de intensidades de los picos 2D y G a  $2700 \text{ cm}^{-1}$  y  $1580 \text{ cm}^{-1}$  y de los picos D y G a  $1380 \text{ cm}^{-1}$  y  $1580 \text{ cm}^{-1}$  del grafeno sintetizado a  $910 \text{ }^\circ\text{C}$  para la muestra Cu-AcOH-Ox250.

Se observa claramente cómo el grafeno analizado es altamente homogéneo en toda la superficie analizada (predominio de zonas blancas y verdes muy claras) de muy alta calidad y libre de defectos.

### 3.4. Crecimiento de grafeno sobre lámina delgada de cobre

Para distintos estudios realizados en este trabajo se depositaron láminas delgadas de cobre ( $\sim 500$  nm) mediante la técnica de sputtering magnetrón a partir de un cátodo de cobre metálico (99.99+ % de pureza, Goodfellow) sobre tres tipos de sustrato (sílice vítrea (SV), MgO (001) y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)), respectivamente a temperatura ambiente, 500 °C y 650 °C. Se utilizó argón a una presión de  $3 \times 10^{-2}$  mbar y se aplicó una potencia de 22 W, en estas condiciones la tasa de depósito obtenida es de 9.5 nm/min. Antes del depósito de la lámina de cobre, los sustratos de sílice vítrea y MgO (100) se limpiaron con sucesivos baños de acetona, iso-propanol y agua desionizada en ultrasonidos (15 minutos por baño) y se secaron con pistola de N<sub>2</sub> gas. Los sustratos de MgO se trataron térmicamente a 800 °C en atmósfera de hidrógeno durante 1 hora para eliminar agua absorbida y el hidróxido formado. Los sustratos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> únicamente se sometieron a un recocido a 1000 °C al aire durante 10 horas para eliminar agua absorbida y proporcionar terrazas atómicamente planas.

Como ya se ha comentado anteriormente, el proceso CVD consta de diferentes etapas, sin embargo en la síntesis de grafeno sobre una lámina delgada de cobre, estas etapas se modifican debido a que: i) el cobre depositado por sputtering es de alta pureza (en comparación con la hoja de cobre) por lo que no se requiere de una limpieza previa ni tampoco un recocido a alta temperatura y, por otro lado, ii) la temperatura de fusión del cobre ( $\sim 1084$  °C) es muy próxima a la temperatura de síntesis de grafeno que, junto con las bajas presiones en la cámara, hace que la evaporación del cobre sea un hecho. Por tanto no se debe someter estas láminas delgadas de cobre a altas temperaturas durante un periodo de tiempo prolongado para evitar la completa evaporación del metal.

Para confirmar que la temperatura óptima para la síntesis de grafeno en láminas delgadas de cobre es la misma que para la hoja de cobre (910 °C), se realiza el proceso CVD exactamente en las mismas condiciones para una lámina de cobre de 500 nm de grosor nominal sobre un sustrato de sílice vítrea.

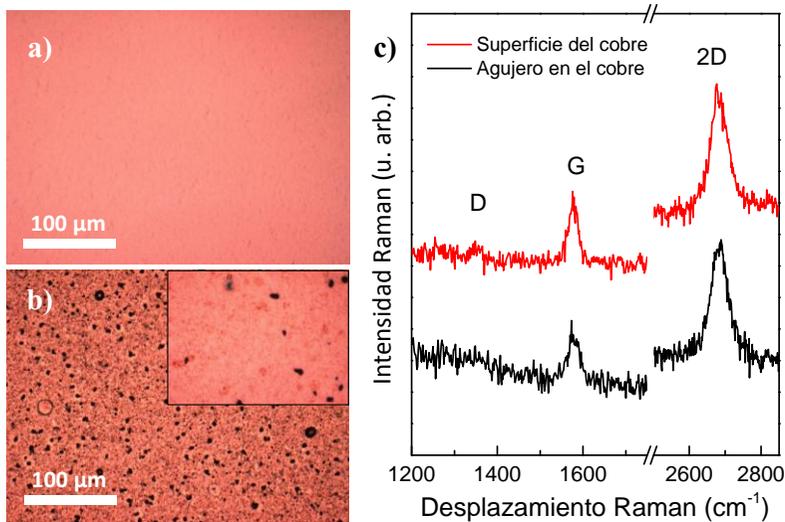


Figura 13. Imágenes ópticas de: (a) Cobre de partida con 500 nm de grosor sobre sílice vítrea, y (b) grafeno crecido a 910 °C. Inset: zoom. (c) Espectros Raman característicos del grafeno sobre dos regiones diferentes de la imagen óptica (b).

En la Figura 13 se observan imágenes ópticas de la lámina de cobre antes y después de la síntesis de grafeno a 910 °C (Figura 13a y 13b, respectivamente), así como espectros Raman característicos del grafeno crecido en dos regiones diferentes de la superficie: región de la superficie con cobre (espectro rojo), y región de la superficie con agujero (espectro negro) (Figura 11c). La evaporación parcial del cobre es evidente cuando se sintetiza grafeno, no obstante se obtiene grafeno monocapa de buena calidad en toda la superficie (incluso en las regiones con agujeros), donde el cobre se ha evaporado por completo. Es importante comentar que la evaporación parcial del cobre se produce de forma diferente en función del sustrato empleado.

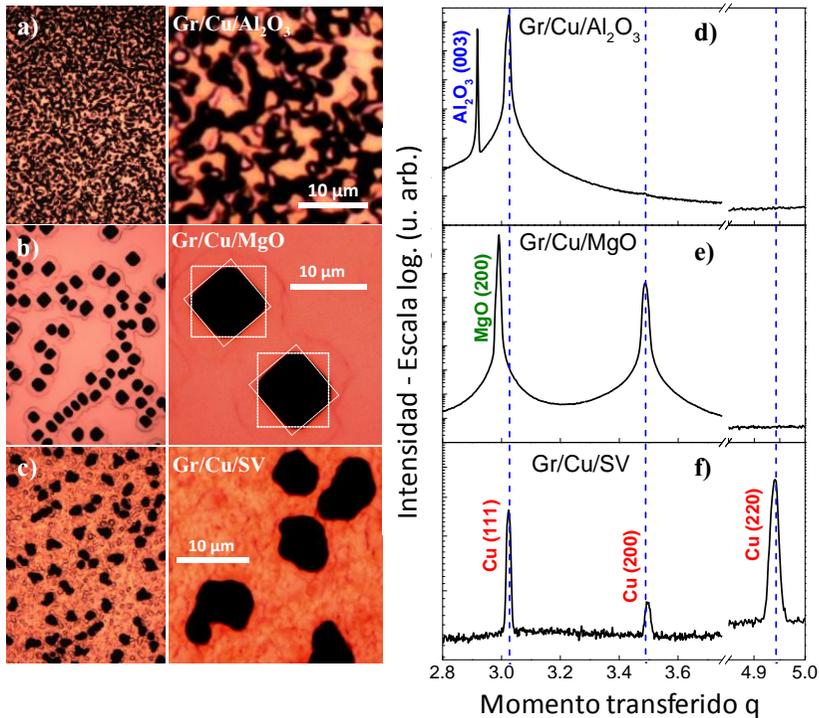


Figura 14. Imágenes ópticas de: (a) Gr/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Gr/Cu/MgO y (c) Gr/Cu/SV. Difractogramas con  $\lambda = 0.6919 \text{ \AA}$  de: (d) Gr/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con orientación del Cu (111), (e) Gr/Cu/MgO con orientación del Cu (200) y (f) Gr/Cu/SV con cobre policristalino.

En la Figura 14a, 14b y 14c, se muestran las imágenes ópticas de Gr/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gr/Cu/MgO y Gr/Cu/SV respectivamente, justo después de la síntesis de grafeno a 910 °C. En la Figura 14e, 14f y 14g, se muestran los difractogramas de los distintos sustratos con grafeno obtenidos en la línea de luz sincrotrón Spline en el ESRF. En todos los casos, el grafeno presente es monocapa. Las muestras crecidas sobre sustratos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO (Gr/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Gr/Cu/MgO) están completamente texturadas en las direcciones (111) y (100) respectivamente, mientras que la muestra crecida sobre sílice vítrea es policristalina. Estas muestras se emplean en el estudio de la oxidación del cobre con grafeno presentado en el Capítulo 5.

### 3.5. Materiales transparentes híbridos grafeno/micro-redes de cobre

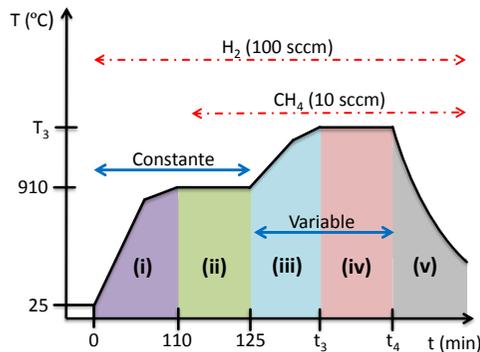
En este apartado se describe la preparación de grafeno sobre películas de cobre con la intención de utilizarlo como conductor transparente sin necesidad de un proceso de transferencia posterior a la síntesis. Para ello, se debe optimizar el compromiso entre transmitancia y conductividad procurando eliminar parcialmente el cobre para aumentar su transparencia. Como estrategia a seguir, primero se crece el grafeno, y a continuación se trata de eliminar el cobre a una temperatura próxima a su punto de fusión.

Para ello, se ha utilizado el sistema que combina sputtering-LPCVD para el depósito de láminas de cobre y posterior síntesis de grafeno. El diseño de un nuevo perfil de temperatura resulta imprescindible para controlar la evaporación del cobre durante el proceso CVD, evitando además, que el grafeno sufra daño. A continuación, se describen en detalle cada una de las nuevas etapas del proceso:

- i) **Calentamiento.** Se sitúa el sustrato en el interior del reactor y se hace vacío en el sistema ( $\sim 1 \times 10^{-6}$  mbar). A continuación se introduce hidrógeno ( $8.4 \times 10^{-1}$  mbar) y el sustrato se calienta en una primera etapa a un ritmo de  $9.2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  y en una segunda etapa hasta  $910 \text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura de síntesis de grafeno) con un ritmo de  $3.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .
- ii) **Síntesis de grafeno.** Una vez alcanzada la temperatura a la que se desea sintetizar el grafeno ( $910 \text{ }^\circ\text{C}$ ), se introduce metano en el reactor con una relación de flujos  $\text{H}_2:\text{CH}_4 = 10:1$  ( $9.0 \times 10^{-1}$  mbar) manteniendo estas condiciones constantes durante 30 minutos.
- iii) **Calentamiento-2.** En esta etapa se eleva la temperatura hasta la que se pretende evaporar controladamente el cobre sin dañar la capa de grafeno.

iv) **Eliminación del cobre.** La muestra se mantiene a una temperatura próxima al punto de fusión del cobre. Es una etapa muy crítica en la que el tiempo y la temperatura son parámetros muy importantes. Al finalizar esta etapa la muestra se extrae rápidamente.

En la Figura 15, se observa el esquema de rampas utilizado para la síntesis de grafeno sobre lámina de cobre y posterior eliminación del metal. Para todas las muestras preparadas en este apartado, las etapas: (i) calentamiento y (ii) síntesis de grafeno, son constantes (optimizadas para el caso de la hoja de cobre), y las etapas: (iii) calentamiento-2 y (iv) eliminación, varían con cada muestra.



Etapas del proceso CVD	$P_{\text{gas}}$ (mbar)	$\phi_{\text{gas}}$ (sccm)	Velocidad ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tiempo (min)
(i) Calentamiento	$8.4 \times 10^{-1}$	$\text{H}_2: 100$	9.2	25 $\rightarrow$ 850	90
			3.0	850 $\rightarrow$ 910	20
(ii) Síntesis de grafeno	$8.4 \times 10^{-1}$	$\text{H}_2: 100$ $\text{CH}_4: 10$	-	910	30
(iii) Calentamiento-2	$8.4 \times 10^{-1}$	$\text{H}_2: 100$ $\text{CH}_4: 10$	5.0	910 $\rightarrow$ 950	10
			6-14-20-26	950 $\rightarrow$ (iv)	5
(iv) Eliminación del cobre	$9.0 \times 10^{-1}$	$\text{H}_2: 100$ $\text{CH}_4: 10$	-	980	30
				1020	10
				1050	10
				1080	5
(v) Enfriamiento	$9.0 \times 10^{-1}$	$\text{H}_2: 100$ $\text{CH}_4: 10$	-	-	-

Figura 15. Esquema del perfil de temperatura y condiciones para la síntesis de grafeno por CVD sobre lámina de cobre.

Se han fabricado distintas muestras modificando diferentes parámetros de la etapa de eliminación del cobre (la temperatura y el tiempo) con el objetivo de alcanzar un compromiso entre transmitancia y conductividad. Con esta metodología es posible eliminar parcialmente el cobre, dando lugar a estructuras con forma de micro- redes de cobre (Figura 16).

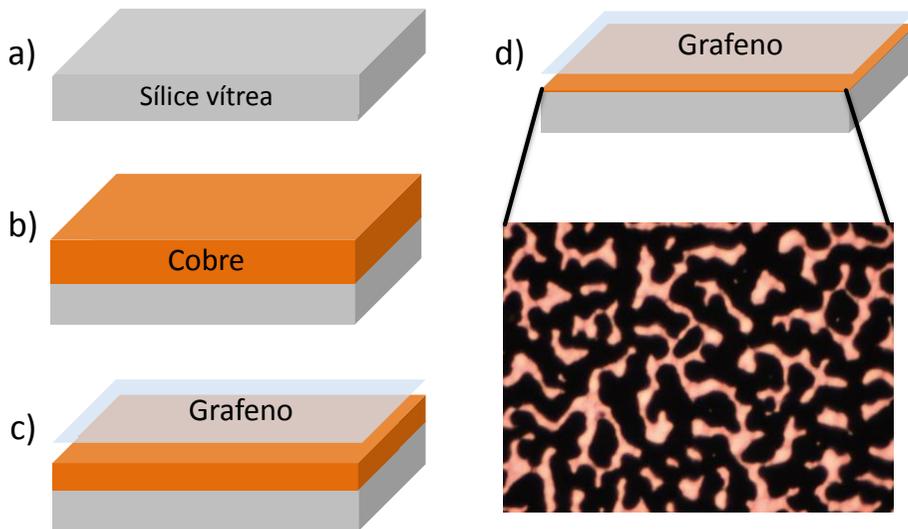


Figura 16. Fabricación de las estructuras con forma de micro-redes: (a) sustrato de sílice vítrea, (b) depósito de la lámina de Cu (500 nm), (c) síntesis de grafeno a 910 °C y (d) eliminación del cobre a mayor temperatura. Se incluye una imagen óptica después de esta última etapa.

En la Figura 17, se muestran los difractogramas  $\theta - 2\theta$  obtenidos en la línea Spline del ESRF para cada una de las muestras crecidas. Todas las muestras son policristalinas, y su orientación preferencial cambia dependiendo de la temperatura de eliminación del cobre. Para la menor temperatura de eliminación (muestra F-980-30) la película presenta una orientación preferencial (111) y F-1080-5 con orientación (111) y F-1020-10 y F-1050-10 con orientación (220)). Los asteriscos negros en la figura se corresponden a los picos de plata detectados (utilizada para realizar las medidas de conductividad).

En la muestra F-980-30 (Figura 17a), también se observa un pico a  $11.94^\circ$  correspondiente a grafito (002) señalado con una flecha. Aplicando la Ley de Bragg se obtiene una distancia entre planos  $d = 3.381 \text{ \AA}$ , que es mayor que la distancia en el grafito ( $d = 3.355 \text{ \AA}$ ),<sup>21</sup> lo que está de acuerdo con la formación de grafeno multicapa.

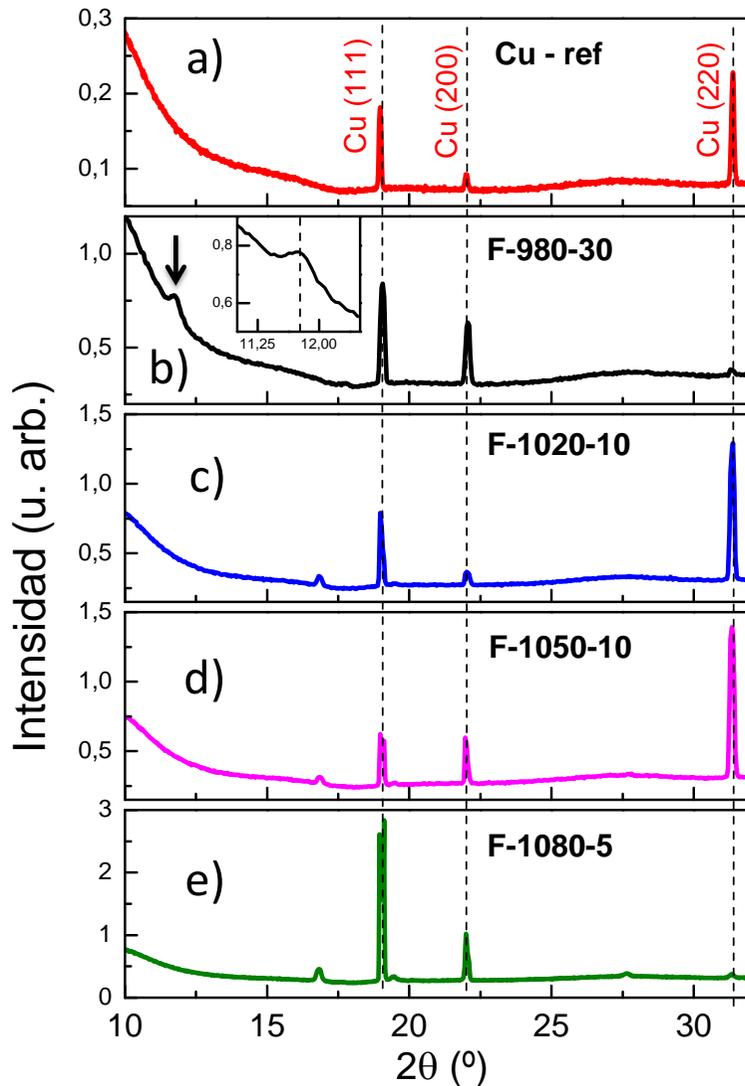


Figura 17. Difractogramas  $\theta - 2\theta$  con  $\lambda = 0.6919 \text{ \AA}$  de: a) Cu de referencia y micro-redes de cobre: b) F-980-30, c) F-1020-10, d) F-1050-10 y e) F-1080-5.

Para comprobar la presencia de grafeno en el área de la muestra y evaluar su posible daño durante el proceso de eliminación, se recolectaron espectros Raman en zonas con y sin cobre. En la Figura 18, se presentan los espectros Raman característicos del grafeno en las dos regiones características: región con cobre (líneas rojas) y región sin cobre (líneas negras). Todas las muestras crecidas presentan una monocapa de grafeno, a excepción de la muestra F-980-30, que presenta un grafeno multicapa.

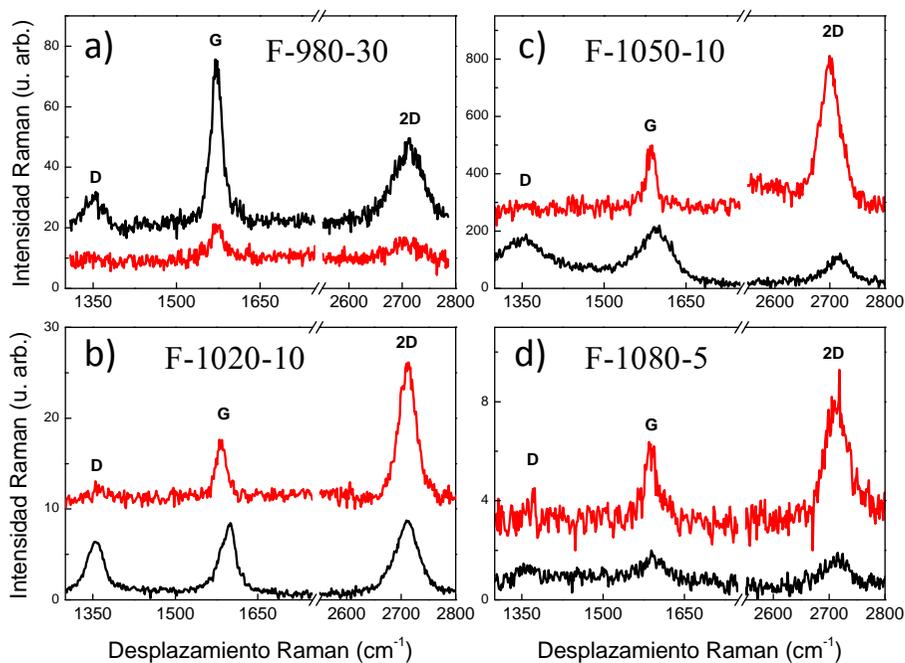


Figura 18. Espectros Raman característicos tomados en regiones con cobre (línea roja) y sin cobre (línea negra) correspondientes a varias muestras: (a) F-980-30, (b) F-1020-10, (c) F-1050-10 y (d) F-1080-5.

Es importante comentar que la muestra F-1080-5 no presenta estructura de micro-redes, sino de islas (Figura 19d), ya que la temperatura de eliminación del cobre es demasiado elevada y gran cantidad del cobre se ha evaporado provocando que en algunas regiones sin cobre el grafeno no esté presente.

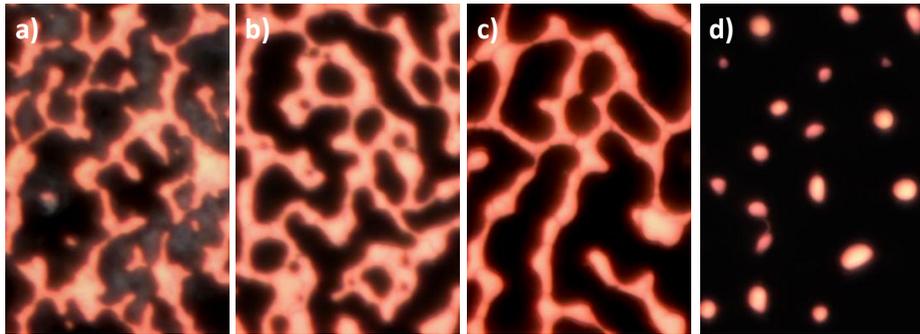


Figura 19. Imágenes ópticas: a) F-980-30, b) F-1020-10, c) F-1050-10 y d) F-1080-5.

Para comprobar la homogeneidad del grafeno sintetizado en las micro-redes de cobre, se realizaron una serie de medidas Raman en un área de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  con toma de espectros cada micra para un total de 121 espectros por mapa, que abarca regiones con y sin cobre. En la Figura 20 se representan tanto las imágenes ópticas como las imágenes Raman de regiones concretas (señaladas con un recuadro discontinuo) de las muestras F-980-30 y F-1050-10.

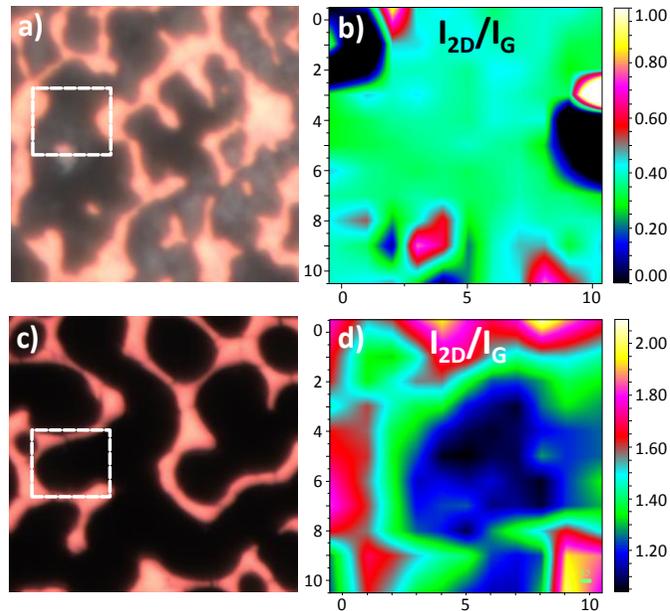


Figura 20. Imágenes ópticas de: a) F-980-30 y c) F-1050-10. b) y d) Imágenes Raman ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) de la relación de intensidades de los picos 2D y G a  $2700 \text{ cm}^{-1}$  y  $1580 \text{ cm}^{-1}$  del grafeno correspondiente a las áreas discontinuas en a) y b).

En la Figura 20b se observa cómo la muestra F-980-30 presenta grafeno multicapa en toda la superficie, principalmente homogéneo en las regiones con ausencia de cobre ( $I_{2D}/I_G \sim 0.3$ ). Por otro lado, en la Figura 20d se observa cómo en la muestra F-1050-10 (que presenta grafeno monocapa), el grafeno está presente en toda la superficie analizada y se observa claramente cómo mejora la calidad el grafeno cuando éste se encuentra sobre las micro-redes de cobre ( $I_{2D}/I_G \sim 2$ ) que en aquellas regiones sin cobre ( $I_{2D}/I_G = 1.2$ ). Por otro lado, la utilidad de un material conductor transparente se caracteriza típicamente por su figura de mérito<sup>22</sup> que tiene en cuenta el compromiso entre la transmitancia óptica y la resistencia de lámina, según la siguiente expresión:

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (3.4)$$

Siendo  $T$  la transmitancia óptica a 550 nm y  $R_s$  la “resistencia de hoja” (obtenida por el método de van der Pauw).<sup>23</sup>

En la Figura 21 se ha representado la transmitancia y los valores de “resistencia de hoja” de las muestras preparadas.

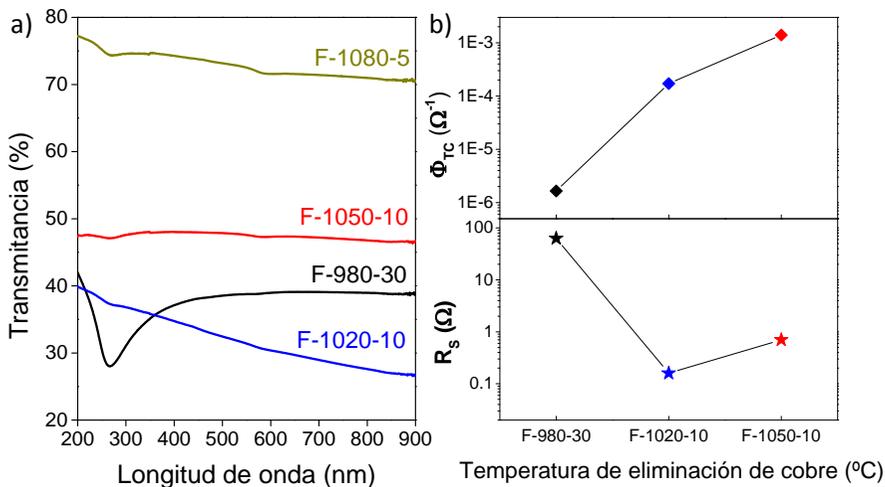


Figura 21. (a) Transmitancia óptica y (b) “Resistencia de hoja” ( $R_s$ ) y figura de mérito ( $\Phi_{TC}$ ) de las muestras híbridas lámina de cobre / grafeno.

Si la temperatura de recocido es demasiado elevada (por ejemplo, F-1080-5) el cobre eliminado resulta excesivo, se puede alcanzar un valor de transmitancia del 75 % pero se compromete la conductividad con un valor de resistencia de hoja  $> 100 \text{ M}\Omega$ . Por otro lado, si la temperatura de recocido no es suficientemente alta (por ejemplo, F-980-30) permanece demasiado cobre y los valores de transmitancia sólo alcanzan un 40 % con un valor de resistencia de hoja de  $63 \Omega$  (además de la formación de grafeno multicapa). Para una temperatura intermedia (por ejemplo, F-1020-10) se consiguen muy buenos valores de resistencia ( $0.16 \Omega$ ), sin embargo, la transmitancia es baja. No obstante, entorno a esa temperatura de recocido la muestra F-1050-10, tiene unos valores aceptables de transparencia y excelente conductividad por lo que presenta un máximo en la figura de mérito con valores de transmisión  $\sim 50 \%$  y resistencia de lámina  $0.7 \Omega$ . También se fabricó una muestra análoga a F-1050-10 pero sin hidrógeno (solo metano) en la etapa de eliminación del cobre y tanto el cobre como el grafeno se eliminaron por completo.

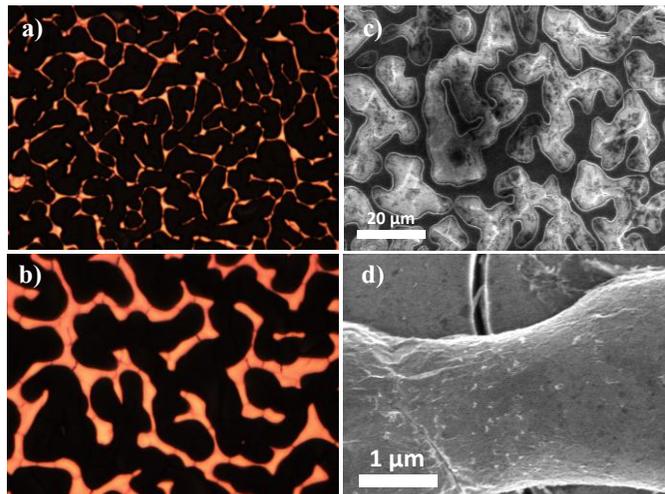


Figura 22. Imágenes ópticas de F-1050-10 con distintos objetivos: (a) 50x y (b) 100x. Imágenes FESEM de: (c) superficie de la lámina (las micro-redes de cobre se corresponden con las zonas de color negro) y (d) detalle de una micro-red.

### CAPÍTULO 3

En la Figura 22, se presentan las imágenes ópticas y de SEM de la muestra con mejores propiedades (F-1050-10). Es importante notar que en este caso, el grafeno cubre toda la superficie y que por tanto, va a proteger esta micro-red de cobre de la oxidación y corrosión externas, como se demostrará en el Capítulo 5.

Las imágenes ópticas revelan que las micro-redes de cobre están interconectados en todo el área. A partir de la imagen SEM, y utilizando el programa IMAGEJ<sup>24</sup> se ha estimado que la zona recubierta con cobre es aproximadamente del 30 %. En la Figura 22d se muestra un micro-hilo representativo, y que según la imagen tiene  $\sim 3 - 4 \mu\text{m}$  de anchura.

Además, según las imágenes de AFM de la Figura 23, estas micro-redes de cobre tienen una altura próxima a  $1.3 \mu\text{m}$ , es decir que, durante el crecimiento de grafeno, el cobre a temperaturas cerca de su temperatura de fusión se ha difundido y recolocado de forma que en algunas zonas ha desaparecido y en otras ha engrosado.

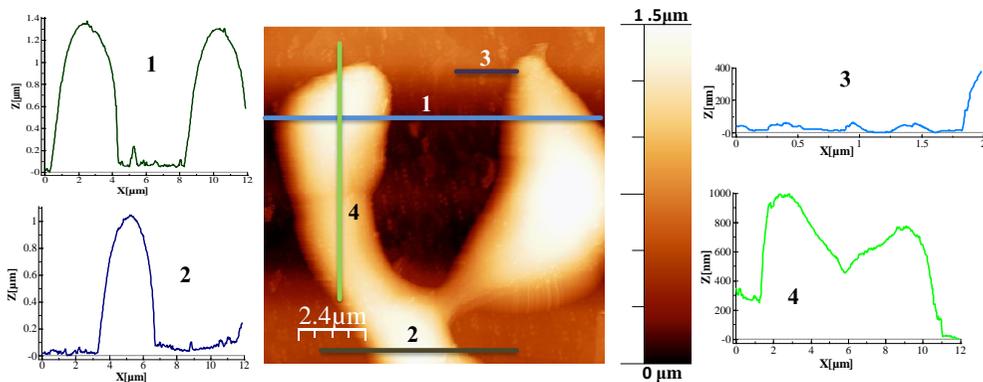


Figura 23. Imagen topográfica de AFM y perfiles en diferentes regiones (señalados con números del 1 al 4) de la muestra F-1050-10.

Teniendo en cuenta que el grosor de cobre inicial es de  $0.5 \mu\text{m}$ , se puede calcular fácilmente la cantidad de cobre que permanece sobre el sustrato como el grosor promedio resultante ( $= 30 \% \times 1.3 \mu\text{m} = 0.39 \mu\text{m}$ ). Por tanto, se puede concluir que se ha evaporado aproximadamente un 26 % en el proceso de síntesis del grafeno + recocido. Esto confirma que están sucediendo dos fenómenos, uno de evaporación y otro de reestructuración del cobre.

Por lo tanto, debido a su buena conductividad y estabilidad, estos materiales híbridos basados en grafeno y micro-redes de cobre, combinados con las capas activas adecuadas, pueden ser utilizados sobre sustratos transparentes como dispositivos generadores de luz con buenas prestaciones. En dichas aplicaciones de generación de energía fotovoltaica, se utiliza otro material altamente prometedor como los haluros de plomo y metilamonio con estructura de perovskita. Estos materiales presentan similitudes con los dispositivos semiconductores convencionales de capa delgada, sin embargo se realizan mediante rutas químicas sencillas a temperatura ambiente ( $< 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) que reducen sustancialmente el coste de producción, y además son compatibles con sustratos flexibles.

La espectacular evolución mostrada por las nuevas células solares basadas en estos materiales<sup>25</sup> las ha posicionado muy cerca de células comerciales de silicio, pero con unos costes de producción espectacularmente más baratos. Esto hace que estos materiales constituyan actualmente un tema estratégico de investigación debido a su potencial para desarrollar nuevas tecnologías fotovoltaicas capaces de revolucionar la producción de energía eléctrica mediante fuentes renovables.

### 3.6. Conclusiones

- La etapa de limpieza del cobre es factor determinante para la obtención de un grafeno de alta calidad. Se han estudiado diferentes tipos de limpieza del cobre: HCl, AcOH y AcOH-Ox250 (limpieza con AcOH y posterior oxidación al aire a 250 °C durante 3 horas). La superficie del cobre debe estar lo suficientemente limpia para favorecer un crecimiento de grafeno de buena calidad, sin embargo, se ha observado que tanto el cobre de referencia sin limpiar (Hoja-Cu-ref) como las limpiezas (HCl y AcOH) presentan un alto contenido de carbono amorfo en superficie. La limpieza AcOH-Ox250 no presenta carbono en superficie.
- De entre todos los tratamientos de limpieza, Cu-AcOH-Ox250 es el que presenta un grafeno monocapa de mejor calidad ( $I_{2D}/I_G \sim 4$ ) en toda la superficie y libre de defectos, mientras que la Hoja-Cu-ref y la limpieza Cu-HCl presentan un grafeno de distinta tipología (multicapa y monocapa en función de la región de la superficie analizada) con picos de defectos. Por el contrario, el Cu-AcOH presenta un grafeno de mala calidad con un alto contenido de defectos.
- Se han preparado micro-redes de cobre metálico recubiertas de grafeno sobre un sustrato transparente para su utilización como conductor transparente sin necesidad de un proceso de transferencia posterior a la síntesis. Para ello, se ha optimizado el compromiso entre transmitancia y conductividad eliminando parcialmente el cobre para aumentar la transparencia del conjunto sustrato-depósito. Se han conseguido unos valores aceptables de transmitancia ( $\sim 50\%$ ) y excelente conductividad, con una resistencia de hoja de  $0.7 \Omega$ .

### 3.7. Referencias

- <sup>1</sup> G. A. López, E. J. Mittemeijer. “The solubility of C in solid Cu” *Scripta Materialia* **51** (2004) 1.
- <sup>2</sup> C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla. “A review of chemical vapour deposition of graphene on copper” *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 3324.
- <sup>3</sup> H. Okamoto, M. E. Schlesinger, E. M. Mueller. ASM Handbook, ASM International: 2002; Vol. 3, Alloy phase Diagrams.
- <sup>4</sup> Graphene, Synthesis and Applications. Edited by W. Choi, J. -W Lee.
- <sup>5</sup> R. Muñoz, C. Gómez-Aleixander. “Review of CVD synthesis of graphene” *Chem. Vap. Deposition* **19** (2013) 297.
- <sup>6</sup> W. Liu, H. Li, C. Xu, Y. Khatami, K. Banerjee. “Synthesis of high quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition” *Carbon* **49** (2011) 4122.
- <sup>7</sup> Y. H. Lee, J. H. Lee. “Scalable growth of free-standing graphene wafers with copper(Cu) catalyst on SiO<sub>2</sub>/Si substrate: Thermal conductivity of the wafers” *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 083101.
- <sup>8</sup> N. S. Mueller, A. J. Morfa, D. Abou-Ras, V. Oddone, T. Ciuk, M. Giersig. “Growing graphene on polycrystalline copper foils by ultra high vacuum chemical vapor deposition” *Carbon* **78** (2014) 347.
- <sup>9</sup> R. Negishi, H. Hirano, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, Y. Kobayashi. “Layer by layer growth of graphene layers on graphene substrates by chemical vapor deposition” *Thin Solid Films* **519** (2011) 6447.
- <sup>10</sup> A. Srivastava, C. Galande, L. Ci, L. Song, C. Rai, D. Jariwala, K. F. Kelly, P. M. Ajayan. “Novel liquid precursor based facile synthesis of large area continuous, single and few layer graphene films” *Chem. Mater.* **22** (2010) 3457.

- <sup>11</sup> T. Wu, G. Ding, H. Shen, H. Wang, L. Sun, D. Jiang, X. Xie, M. Jiang. “Triggering the continuous growth of graphene toward millimeter sized grains” *Adv. Funct. Mater.* **23** (2013) 198.
- <sup>12</sup> X. Li, L. Colombo, R. S. Ruoff. “Synthesis of graphene films on copper foils by chemical vapor deposition” *Adv. Mater.* **28** (2016) 6247.
- <sup>13</sup> C. W. Magnuson, X. Kong, H. Ji, C. Tan, H. Li, R. Piner, C. A. Ventrice, R. S. Ruoff. “Copper oxide as a “self cleaning” substrate for graphene growth” *J. Mater. Res.* **29** (2014) 403.
- <sup>14</sup> P. Yu, Y. Shen. “Multiple resonance effects on Raman scattering at the yellow excitation series of  $\text{Cu}_2\text{O}$ ” *Phys. Rev. Lett.* **32** (1974) 373.
- <sup>15</sup> P. Dawson, M. Hargreave, G. Wilkinson. “The dielectric and lattice vibrational spectrum of cuprous oxide” *Phys. Chem. Solids* **34** (1973) 2201.
- <sup>16</sup> Y. Petroff, P. Yu, Y. Shen. “Study of photoluminescence of  $\text{Cu}_2\text{O}$ ” *Phys. Rev. B* **12** (1975) 2488.
- <sup>17</sup> R. J. Nemanich, G. Lucovsky, S. A. Solin. “Infrared active optical vibrations of graphite” *Solid State Commun.* **23** (1977) 117.
- <sup>18</sup> G. Dolling, B. N. Brockhouse. “Lattice vibrations in pyrolytic graphite” *Phys. Rev.* **128** (1962) 1120.
- <sup>19</sup> T. Sander, C. T. Reindl, M. Giar, B. Eifert, M. Heinemann, C. Heiliger, P. J. Klar. "Correlation of intrinsic point defects and the Raman modes of cuprous oxide" *Phys. Rev. B* **90** (2014) 1.
- <sup>20</sup> N. Cabrera, N. F. Mott. “Theory of the oxidation of metals” *Rep. Prog. Phys.* **12** (1949) 163.
- <sup>21</sup> P. Trucano, R. Chen. “Structure of graphite by neutrón diffraction” *Nature* **258** (1975) 136.

- <sup>22</sup> G. Haacke. “New figure of merit for transparent conductors” *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 4086.
- <sup>23</sup> L. J. Van der Pauw. “A method of measuring specific resistivity and hall effect of disks of arbitrary shape” *Philips Res. Rep.* **13** (1958) 1.
- <sup>24</sup> <http://imagej.net>
- <sup>25</sup> E. Climent-Pascual, B. C. Hames, J. S. Moreno-Ramírez, A. L. Álvarez, E. J. Juárez-Pérez, E. Mas-Marza, I. Mora-Seró, A. de Andrés, C. Coya. “Influence of the substrate on the bulk properties of hybrid lead halide perovskite films” *J. Mater. Chem. A* **4** (2016) 18153.



## CAPITULO 4

### **Burbujas de grafeno sobre cobre**

---

La oxidación y corrosión del cobre son problemas fundamentales estudiados durante muchas décadas debido a su ubicuo y trascendental impacto. La oxidación del cobre usado como catalizador en la síntesis de grafeno ha abierto un problema singular todavía no resuelto. Se ha observado la formación espontánea de burbujas de grafeno como resultado de la oxidación a largo plazo de cobre policristalino empleado como sustrato en la síntesis de grafeno-CVD.<sup>1</sup> Se estudian estas burbujas que muestran la capacidad del grafeno para encapsular gases, lo cual proporciona las condiciones necesarias para obtener un grafeno libre suspendido y se analiza la amplificación en la señal Raman que estas burbujas producen. Además, en dichas burbujas se han observado valores de amplificación en la señal Raman que pueden ser clave para la detección de

una sola molécula con arquitecturas simples cubiertas con grafeno que proporciona un soporte adecuado para el depósito de nanopartículas metálicas, moléculas o material biológico.

En este capítulo, se estudia la formación espontánea de las cavidades grafeno/Cu<sub>2</sub>O/Cu formadas en las hojas de cobre donde el grafeno se sintetiza por CVD. Se caracterizaron estas burbujas y se analiza y modela la importante amplificación de la señal Raman observada. La gran intensidad observada en los fonones del grafeno se analiza en función de la formación de óxido de cobre y tanto el enfoque como la simulación que se proponen, proporcionan una forma sencilla y directa para determinar el grosor de la capa de óxido.

### **4.1. Oxidación de cobre y formación de Cu<sub>2</sub>O**

En este apartado se muestran los resultados del seguimiento mediante espectroscopia Raman de la oxidación del cobre con grafeno bajo condiciones ambientales a lo largo de un año. En la Figura 1 se ha representado la señal Raman obtenida con distintas longitudes de onda de excitación: 457, 488 y 514 nm, en regiones altamente oxidadas (líneas rojas) y regiones poco oxidadas (líneas negras). Por una parte, se observa el gran incremento de la intensidad de la señal Raman correspondiente a los fonones de Cu<sub>2</sub>O (bajas frecuencias) para longitudes de onda de excitación inferiores a 514 nm lo que señala un proceso resonante para excitación de 488 y 457 nm, es decir para energías > 2.42 eV. Por otra parte se puede observar una correlación evidente entre la presencia de Cu<sub>2</sub>O y el incremento en la intensidad de los picos de grafeno (comparar líneas rojas y negras). Esto ocurre incluso en los espectros realizados con 514 nm de excitación aunque casi no se detecta Cu<sub>2</sub>O al no estar en condición resonante.

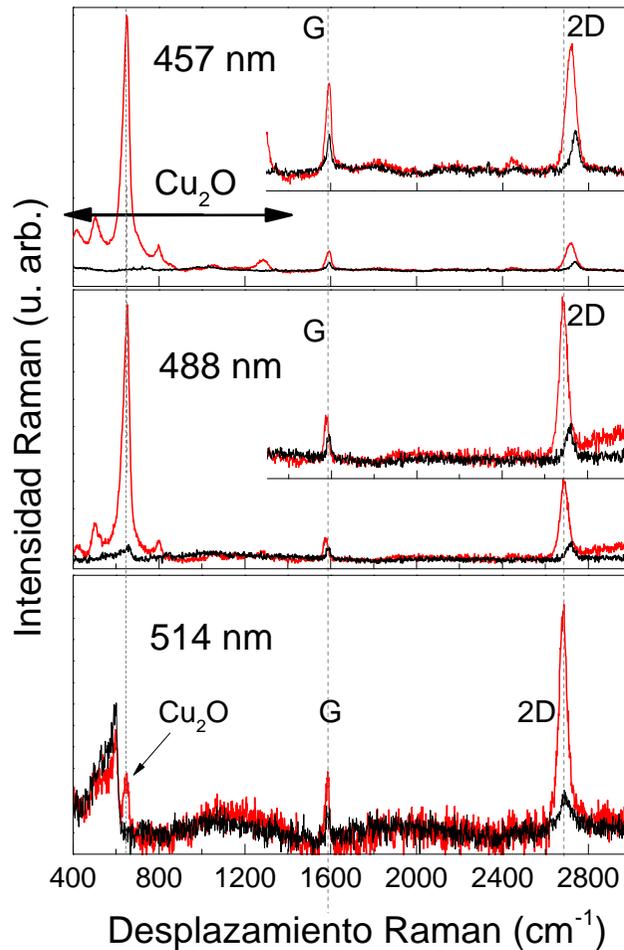


Figura 1. Espectros Raman de la muestra G/Cu después de 4 meses al aire para tres longitudes de onda de excitación (457, 488 y 514 nm) en zonas con óxido de cobre (líneas rojas) y sin óxido de cobre (líneas negras). Se incluyen las ampliaciones de la región de los fonones de grafeno para 457 y 488 nm.

Con objeto de realizar un análisis estadístico de la correlación entre la presencia de óxido de cobre y la amplificación de los picos de grafeno, se han obtenido imágenes Raman con excitación a 488 nm de la muestra G/Cu, después de 8 meses desde su preparación, que se presentan en la Figura 2. Se puede apreciar perfectamente la correlación entre la

presencia de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y la intensidad del pico G del grafeno. También se muestran las imágenes ópticas correspondientes a la misma zona, donde el color más rojizo está relacionado con la formación de óxido de cobre en ciertas regiones de la imagen.

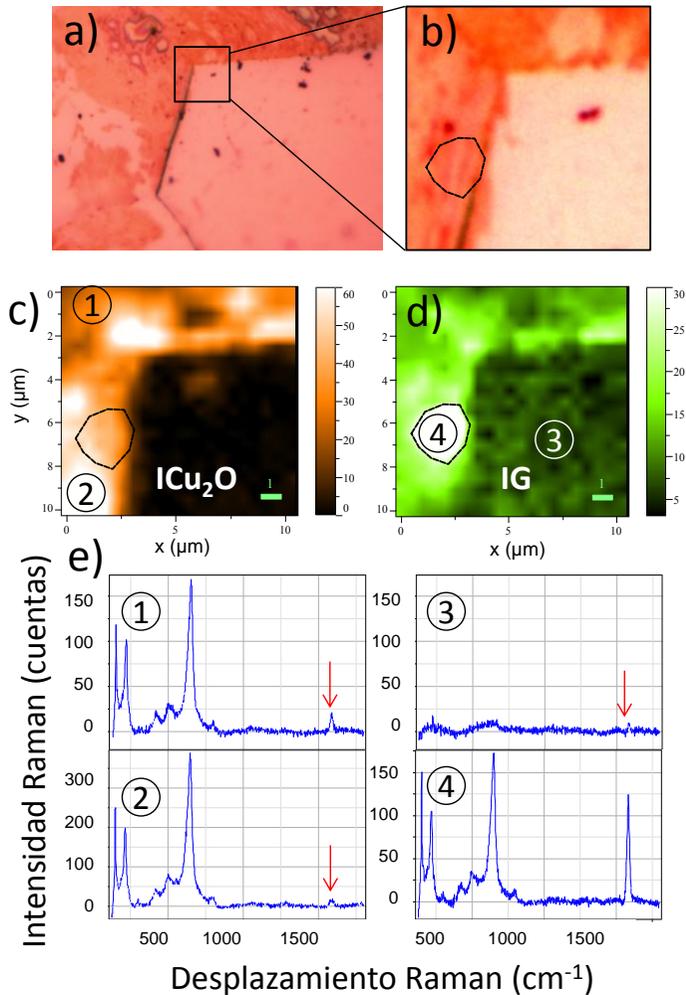


Figura 2. (a) Imagen óptica de la superficie de G/Cu después de 8 meses en condiciones ambientales desde su preparación, (b) área  $10 \times 10 \mu\text{m}$  de la misma imagen; (c) y (d) mapas Raman ( $10 \times 10 \mu\text{m}$ ) de las intensidades del pico de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $640 \text{ cm}^{-1}$  y del pico G del grafeno en (b). (e) Espectros Raman de las zonas indicados en (c) y (d).

Las regiones rojizas más oscuras (Figura 2b) se correlacionan con las zonas más brillantes de la imagen Raman de la intensidad del pico de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $640\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2c) y de la imagen obtenida con el pico G del grafeno (Figura 2d). En la Figura 2e se presentan los espectros correspondientes a las zonas marcadas en las Figuras 2c y 2d. La zona 3 corresponde a una región de grafeno libre de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con una intensidad del pico G casi inapreciable.

La amplificación de los picos de grafeno por oxidación superficial del cobre fue anteriormente publicada por otros autores,<sup>2</sup> pero la utilización de una longitud de onda de excitación a 514 nm (en la que el Raman del  $\text{Cu}_2\text{O}$  no es resonante) no les permitió realizar un estudio completo de la amplificación en función del grosor de la capa de óxido de cobre. La amplificación del pico G del grafeno se puede usar para estimar el grosor de la capa de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en cualquier muestra con alta precisión empleando la simulación adecuada en el proceso de interferencia. Para este caso, se ha utilizado un enfoque diferente que el utilizado por otros autores.<sup>2,3,4,5</sup>

El tratamiento de la intensidad de luz Raman dispersada que se utiliza en el presente trabajo se basa en el método de la matriz de transferencia (descrito en el anexo 1) que describe la propagación de la luz a través de un número cualquiera de capas sucesivas de diferentes medios materiales. La luz absorbida y dispersada se calcula de forma separada en cada punto de cada medio describiendo la amplitud y fase de sus campos eléctricos como un vector de dos componentes.<sup>6</sup> Este método se ha implementado para estudiar sistemas donde el grafeno se encuentra formando parte del apilamiento grafeno/ $\text{Cu}_2\text{O}$ /Cu (o en general, grafeno/dieléctrico/metálico). Para ello, se necesita tener en cuenta la diferencia entre la longitud de onda incidente y la luz Raman dispersada, ya que pequeños cambios en el índice de refracción ( $n_i$ ) pueden dar lugar a cambios apreciables en la intensidad dispersada. Los

cálculos del efecto de interferencia de la intensidad Raman para una capa intermedia también permiten estimar su grosor. Es importante señalar que para obtener valores fiables del grosor del dieléctrico (en este caso  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), hay que tener en cuenta que la amplificación Raman ocurre tanto en la capa de grafeno como en el dieléctrico.

En la Figura 3a se ha representado la amplificación de la intensidad de los picos Raman de grafeno y  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $640 \text{ cm}^{-1}$ ) calculada para el sistema  $\text{Gr}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  en función del grosor de la capa de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . En la Figura 3b se ha esquematizado el sistema  $\text{G}/\text{Cu}$  con regiones de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en color rojo. Se ha tomado el índice de refracción complejo del  $\text{Cu}_2\text{O}$  en volumen ( $n = 3.11$  y  $\kappa = 0.4$ , para  $488 \text{ nm}$ ; y  $\kappa = 0.245$ , a la longitud de onda del pico G). Sin embargo, el  $\text{Cu}_2\text{O}$  que se forma en el cobre recubierto de grafeno puede no ser idéntico al  $\text{Cu}_2\text{O}$  en volumen, por lo que su índice de refracción puede ser diferente. El grosor de la capa de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en cada zona de las áreas barridas al realizar la caracterización Raman se desconoce, al igual que su índice de refracción, por lo que debe ser obtenido mediante un ajuste de la correlación experimental entre  $I_G$  y  $I_{\text{Cu}_2\text{O}}$ . En la Figura 3c se representa la correlación entre las intensidades experimentales del pico G del grafeno y del pico de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (puntos) para diferentes imágenes Raman: verde (4 meses después), azul (8 meses después) y rojo (12 meses después). También se incluyen los cálculos (líneas) usando los valores del índice de refracción para el  $\text{Cu}_2\text{O}$  en volumen (línea verde) y los valores resultantes para el ajuste de los datos (línea negra).

La línea verde, representada en la curva de la Figura 3c, calculada con el índice de refracción de volumen de  $\text{Cu}_2\text{O}$  no reproduce el comportamiento obtenido en muestras después de 12 meses desde la preparación. El mejor ajuste (línea negra) se obtiene utilizando valores para la parte imaginaria del índice de

refracción para el  $\text{Cu}_2\text{O}$ :  $\kappa = 0.2$  (a 488 nm) y  $\kappa = 0.1$  (a la longitud de onda del pico G), que son valores menores que para el  $\text{Cu}_2\text{O}$  en volumen, lo que resulta consistente con un incremento de la energía de gap deducido de la energía a la cual el Raman es resonante, posiblemente debido a las tensiones que soporta.

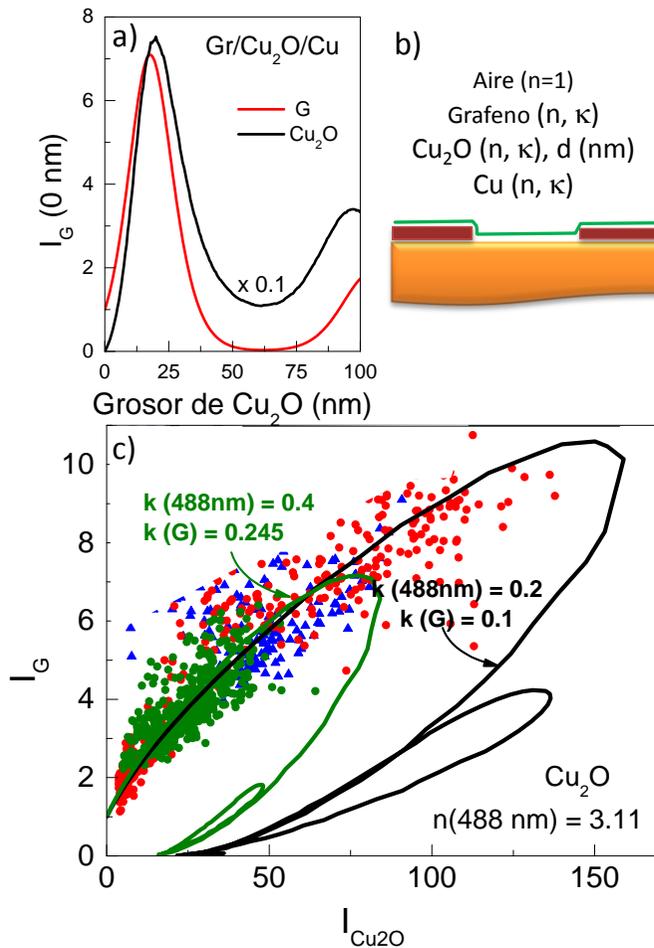


Figura 3. (a) Intensidad de los picos del grafeno (G) y del  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $640\text{ cm}^{-1}$ ) en función del grosor de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . (b) Esquema del sistema G/Cu con zonas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en color rojo. (c) Correlación entre las intensidades experimentales de los picos del grafeno y del  $\text{Cu}_2\text{O}$  para diferentes imágenes Raman.

## 4.2. Burbujas de grafeno

En las imágenes Raman de la Figura 2d se puede observar una región cuyo espectro Raman del pico G del grafeno (espectro (4) en la Figura 2e) presenta una intensidad anómala en comparación con las otras regiones de la muestra. Estas regiones se vuelven más frecuentes con el paso del tiempo y se localizan fácilmente en las imágenes ópticas (Figura 4a).

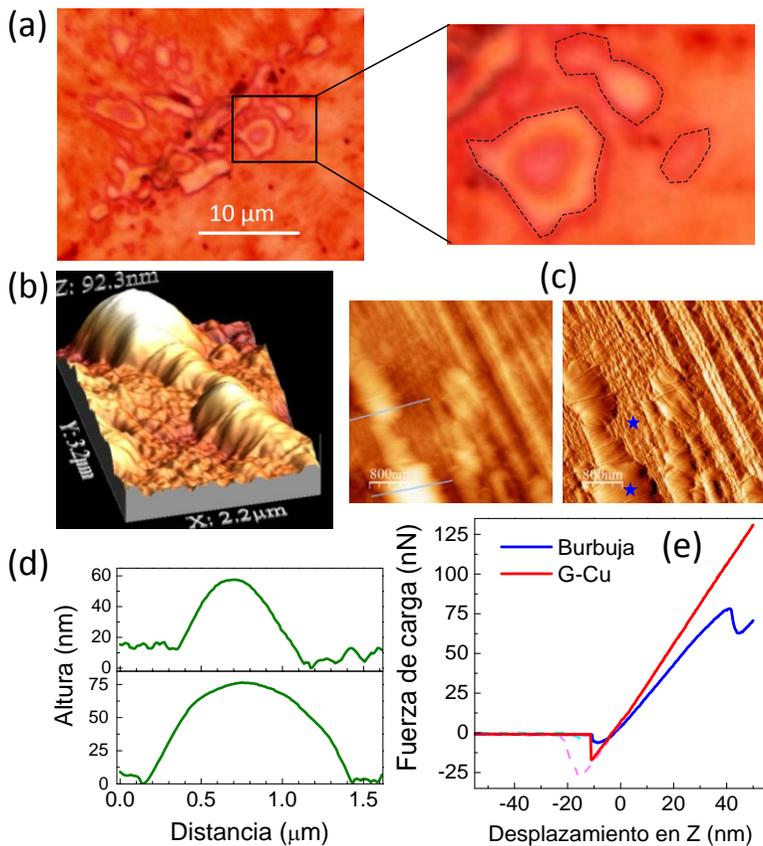


Figura 4. (a) Imagen óptica de burbujas en una hoja de cobre con grafeno. (b) Imagen topográfica obtenida por AFM de una zona que contiene una burbuja (vista tridimensional y planar). (c) Imagen de fuerza normal obtenida por AFM. (d) Perfiles a lo largo de las líneas indicadas en la imagen planar en (b). (e) Curvas de la fuerza de carga en función del desplazamiento vertical en dos regiones representativas señaladas en (c).

En la Figura 4b se muestran unas imágenes topográficas ilustrativas ( $4 \times 4 \mu\text{m}$ ) de una zona con estas regiones tan características. Para conseguir un mejor contraste entre las diferentes morfologías, se realizaron experimentos simultáneos de mapas de fuerzas. Los mapas de fuerza normal de la misma región (Figura 4c) confirman la presencia de estructuras con formas ovaladas de tamaño micrométrico y con una superficie más blanda a las que denominamos burbujas. Los mapas de fuerzas normal y lateral también revelan que todas las regiones de la hoja de cobre analizada están completamente recubiertas de grafeno (las superficies de grafeno y cobre se pueden diferenciar en el mapa de fuerzas lateral debido a que sus coeficientes de fricción son muy diferentes). En los perfiles de altura (Figura 4d) se aprecia un tamaño lateral de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  y una altura de las burbujas de 40 - 70 nm. Lo que está en concordancia con la altura calculada mediante el método de la matriz transferida. Las curvas de la fuerza de carga en función del desplazamiento vertical (curvas FZ), muestran que las burbujas presentan una pendiente menor que la superficie rugosa de G/Cu (Figura 4e) demostrando que las burbujas son mecánicamente más blandas. De hecho, a fuerzas normales moderadas (aprox.  $70 \text{ nN}$ ) surge una característica que se puede atribuir a la superficie de la burbuja, y es que ésta se reacomoda y se extiende en área al desprenderse del cobre cuando se aprieta la burbuja por el centro (como si fuera a explotar).

La formación de burbujas ocurre de forma espontánea a temperatura y presión ambiente. En la Figura 5a se han representado los valores de intensidad del pico G del grafeno recogidos en los mapas Raman en tres estadios del proceso de oxidación (símbolos verdes: 4 meses después, azules: 8 meses después y rojos: 12 meses después) en función del grosor de la capa de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (obtenido mediante la intensidad de su pico Raman).

También se incluye la simulación para el sistema grafeno/Cu<sub>2</sub>O/Cu (línea negra). En la Figura 5b se representa el cálculo de la amplificación para el sistema grafeno/Cu<sub>2</sub>O/Cu y un esquema de los sistemas considerados.

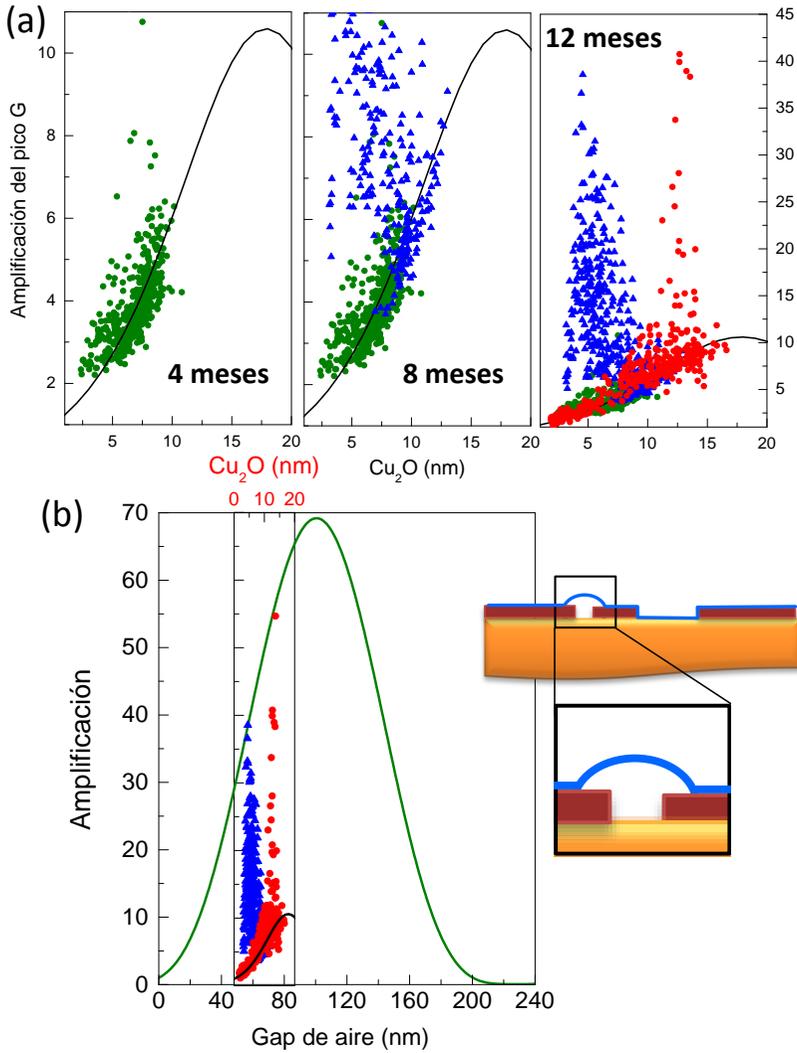


Figura 5. (a) Amplificación del pico G medido en diferentes tiempos desde su preparación en función del grosor de la capa de Cu<sub>2</sub>O. (b) Cálculo de la amplificación para grafeno/aire/Cu (línea verde) y esquema de los sistemas considerados.

La amplificación del pico G alcanza valores por encima de 60 en las burbujas. Esta gran amplificación se puede explicar considerando que el crecimiento del  $\text{Cu}_2\text{O}$  produce cavidades de aire similares a la situación esquematizada en la Figura 5b. Los valores de amplificación medidos se obtienen sustituyendo  $\text{Cu}_2\text{O}$  por aire. La simulación indica que el factor de amplificación para el pico G del grafeno tiene un valor máximo de 70 para una cavidad de aire de 100 nm de profundidad, como se muestra en la gráfica de la Figura 5b.

Se ha descrito la formación de burbujas de grafeno empleando procedimientos energéticos como la irradiación con protones,<sup>7</sup>  $\text{Xe}^+$ ,<sup>8</sup> o bien con altas temperaturas,<sup>9</sup> donde los gases liberados por los sustratos (Si, Ir(111) y SiC(0001) respectivamente) son retenidos por la capa de grafeno, demostrando su capacidad para encapsular gases. También se ha publicado un complejo procedimiento para fabricar burbujas de grafeno para el estudio de la deformación biaxial en el grafeno.<sup>10</sup>

Además de la gran amplificación de la señal Raman, los detalles del análisis de los parámetros Raman en estas regiones anómalas confirman la presencia de grafeno libre suspendido. El mecanismo para la formación de burbujas se debe a la liberación de oxígeno desde el interior de la hoja de cobre, de manera que la capa de grafeno crecida sobre el cobre, impide su expulsión al aire, actuando como capa impermeable a los gases formando burbujas (mecanismo descrito en el Capítulo 5, apartado 5.4.)

### **4.3. Características de las burbujas de grafeno**

Las imágenes ópticas de las burbujas (Figura 6a) se asemejan a los mapas de intensidades de los picos G y 2D (Figuras 6b y 6c) mostrando la correlación entre la amplificación Raman y la presencia de burbujas. Las imágenes obtenidas a partir de las anchuras a media altura (FWHM) de los picos G y 2D muestran

que éstas son mucho más estrechas en las regiones de burbuja (Figuras 6d y 6g). Además, el cociente de intensidades  $I_{2D}/I_G$  es mayor en esas mismas regiones (Figura 6f).

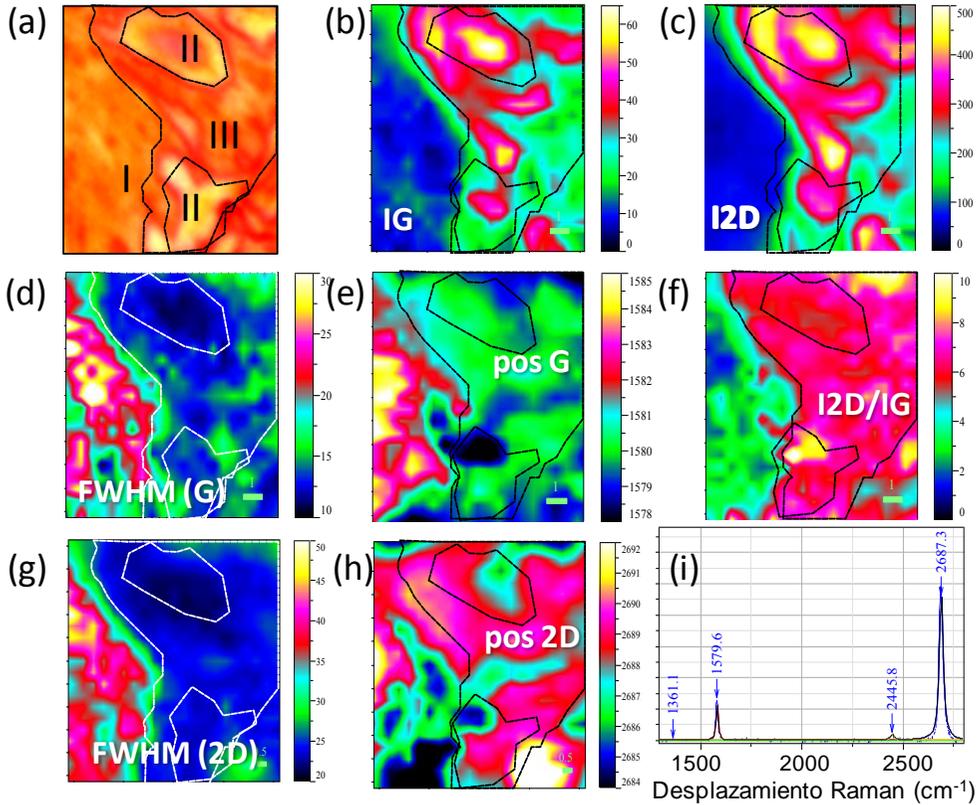


Figura 6. (a) Imagen óptica de la burbuja ( $10 \times 10 \mu\text{m}$ ) y mapas Raman de los diferentes parámetros relevantes del grafeno: (b) intensidad del pico G, (c) intensidad del pico 2D, (d) FWHM del pico G, (e) posición del pico G, (f) relación  $I_{2D}/I_G$ , (g) FWHM del pico 2D y (h) posición del pico 2D. Las líneas discontinuas que resaltan las burbujas, se indican en todas las imágenes. (i) Espectro Raman típico de una parte central de la burbuja con: pico G a  $1579.6 \text{ cm}^{-1}$  y  $11.2 \text{ cm}^{-1}$  de FWHM, pico 2D:  $2687.3 \text{ cm}^{-1}$  y  $21.7 \text{ cm}^{-1}$  de FWHM.

Sin embargo, los comportamientos de las frecuencias Raman de ambos picos G y 2D representados en las imágenes 6e y 6h no resultan evidentes, por lo que se han realizado otro tipo de representaciones. En la Figura 7a y 7b, se han presentado los valores del desplazamiento Raman del pico 2D y la relación  $I_{2D}/I_G$  frente al desplazamiento Raman del pico G. Los diferentes símbolos corresponden a tres zonas diferentes de la muestra identificadas en la imagen Raman de la Figura 6a: i) La zona I corresponde a las regiones que presentan un contenido apreciable de  $Cu_2O$  y una intensidad G estandar, ii) la zona II corresponde a las regiones de burbuja, y iii) la zona III corresponde a regiones próximas a la burbuja. Los valores de la relación de  $I_{2D}/I_G (> 2)$  confirman la ausencia de bicapas de grafeno o multicapas en la región analizada.

Adicionalmente en la Figura 7c, se representa la correlación entre la anchura (FWHM) de los picos 2D y G. A primera vista, esos datos corresponden a amplias distribuciones de todos los parámetros Raman, probablemente atribuidos a deformaciones o dopajes espacialmente inhomogeneos. Estas distribuciones aparecen más estrechas para todos los parámetros en la zona II, en la que, además, se alcanzan valores mínimos de FWHM en ambos picos (Figura 7c) con valores medios de 14 y 22  $cm^{-1}$  para los picos G y 2D, respectivamente. Estos valores son compatibles con los de grafeno libre suspendido,<sup>11</sup> además la relación  $I_{2D}/I_G$  (Figura 7b) en la región de burbuja (zona II) es mayor (con valores de 4 a 5) que los valores para el grafeno sobre cobre o sobre  $Cu_2O$  (con valores de 2 a 3). Como característica general, se puede observar que las distribuciones de anchuras y frecuencias de los picos G y 2D son mucho más estrechas en la zona II, indicando que los niveles de deformación y/o doping son mucho más estrechos en las burbujas que en las regiones oxidadas, como debería ser para el grafeno libre suspendido.

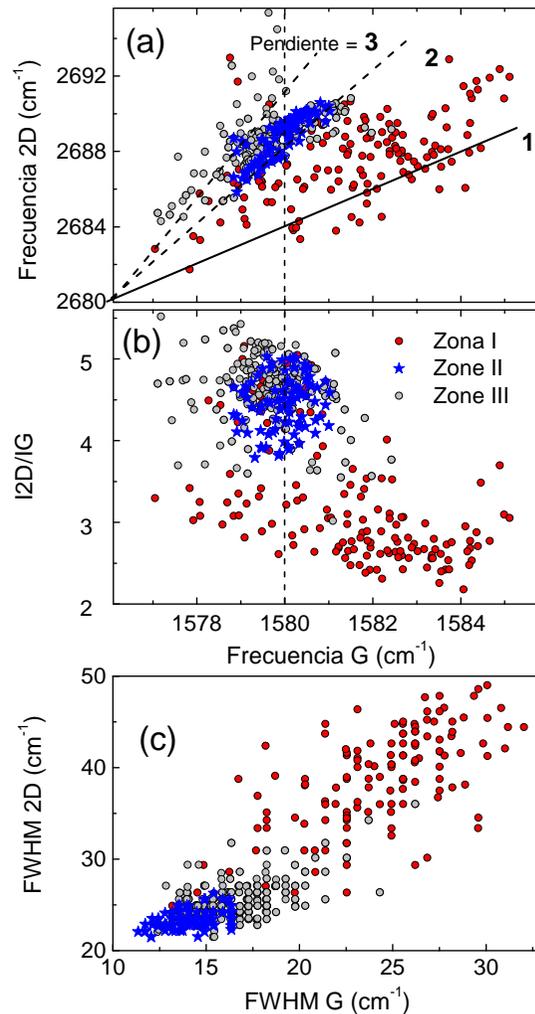


Figura 7. (a) y (b) Desplazamiento Raman del pico 2D y relación  $I_{2D}/I_G$  frente al desplazamiento Raman del pico G. (c) Anchura del pico 2D frente a la del pico G. Datos obtenidos de las imágenes de la Figura 6. La zona (I) corresponde a las regiones que presentan un contenido apreciable de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , la zona (II) a las burbujas visibles y la zona (III) a un área alrededor de la burbuja.

Los desplazamientos y anchuras Raman de los fonones de grafeno son sensibles tanto a las deformaciones como al dopaje.<sup>12,13</sup> La deformación se puede determinar gracias a la correlación lineal con pendiente entre 2 y 2.5 entre las energías de los picos G y 2D.<sup>14,15</sup> En la Figura 7a se han representado

también las rectas con pendiente 1, 2 y 3 mostrando que las regiones de burbuja (zona II) y alrededor de la burbuja (zona III) se comportan de acuerdo al efecto de deformación.

Se han publicado variaciones de la frecuencia del pico G entre 8 y 10  $\text{cm}^{-1}$  para deformaciones en el plano alrededor del 0.7 – 0.8 % en concordancia con experimentos de otros autores.<sup>16,17</sup> También, en grafeno suspendido sobre nanoestructuras de oro con deformación por tracción uniaxial, presenta dos picos G (con y sin deformación) en el mismo rango.<sup>18</sup>

En el caso estudiado en esta memoria, el grafeno que forma las burbujas presenta pequeñas variaciones en la frecuencia del pico G ( $1580 \pm 1.3 \text{ cm}^{-1}$ ) y la deformación máxima se puede estimar en 0.2 - 0.3 %. Este valor se corresponde bastante bien con la deformación estimada de  $\varepsilon = (L - L_0/L_0)$ , siendo  $L$ , la longitud del arco después de la deformación y  $L_0$ , la longitud inicial del arco. Con un tamaño lateral obtenido por AFM de  $L_0 = 2 \mu\text{m}$  y altura  $\sim 70 \text{ nm}$  para una burbuja típica presente en las imágenes, resulta un valor de  $\varepsilon$  alrededor de 0.4 %. Por otro lado, el dopaje con portadores de carga produce una variación más compleja de los diferentes parámetros.<sup>19</sup> Mediante dopaje con huecos, las frecuencias G y 2D varían casi de forma idéntica con una pendiente de 1, lo que se puede apreciar en la Figura 7a para los valores de la zona I. Sin embargo, un dopaje con electrones mantiene el pico 2D casi sin cambio mientras que la frecuencia G se incrementa (lo que daría una pendiente 0 en una representación como la de la Figura 7a).

En resumen, para la región con  $\text{Cu}_2\text{O}$  (zona I) la combinación de dopaje con huecos y la deformación con diferentes anchuras a lo largo de la muestra puede explicar las observaciones presentes en la Figura 7a.

### 4.4. Conclusiones

- Es posible utilizar la amplificación del pico G del grafeno para estimar el grosor de la capa de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Para ello, se ha utilizado el método de la matriz transferida en sistemas donde el grafeno se encuentra formando parte del apilamiento grafeno/ $\text{Cu}_2\text{O}$ /Cu (o en general, grafeno/dieléctrico/metal). Para el sistema grafeno/ $\text{Cu}_2\text{O}$ /Cu, la amplificación de la señal Raman ocurre tanto para el grafeno como para el  $\text{Cu}_2\text{O}$ . El ajuste experimental de los datos preve valores de grosor de 20 nm de  $\text{Cu}_2\text{O}$  después de 12 meses y que tanto el gap como el índice de refracción difieren de los valores correspondientes al  $\text{Cu}_2\text{O}$  en volumen. En este caso, la amplificación máxima en los picos Raman del grafeno es aproximadamente 10, mientras que en las burbujas (grafeno/gas/Cu, con altura aproximada de 70 nm) la amplificación medida alcanza 60.
- Se presenta la formación espontánea de burbujas intercaladas en grafeno/Cu relacionadas con el proceso de oxidación en la hoja de cobre después de la síntesis de grafeno. La formación de burbujas ocurre de forma espontánea a temperatura y presión ambiente, demostrando así la capacidad del grafeno como capa impermeable confinando el oxígeno procedente del cobre en volumen. Dichas burbujas presentan tamaños de decenas de nanómetros hasta algunas micras de diámetro y 70 nm de altura.

#### 4.5. Referencias

- <sup>1</sup> R. Ramírez-Jiménez, L. Álvarez-Fraga, F. Jiménez-Villacorta, E. Climent-Pascual, C. Prieto, A. de Andrés. “Interference enhanced Raman effect in graphene bubbles” *Carbon* **105** (2016) 556.
- <sup>2</sup> X. Yin, Y. Li, F. Ke, C. Lin, H. Zhan, L. Gan, Z. Luo, R. Zhao, T. F. Heinz, Z. Hu. “Evolution of the Raman spectrum of graphene grown on copper upon oxidation of the substrate” *Nano Res.* **7** (2014) 1613.
- <sup>3</sup> X. Ling, L. Xie, Y. Fang, H. Xu, H. Zhang, J. Kong, M. S. Dresselhaus, J. Zhang, Z. Liu. “Can graphene be used as a substrate for Raman enhancement?” *Nano Lett.* **10** (2010) 553.
- <sup>4</sup> Y. Y. Wang, Z. H. Ni, Z. X. Shen, H. M. Wang, Y. H. Wu. “Interference enhancement of Raman signal of graphene” *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 043121.
- <sup>5</sup> D. Yoon, H. Moon, Y. -M. Son, J. S. Choi, B. H. Park, Y. H. Cha, Y. D. Kim, H. Cheong. “Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO<sub>2</sub>/Si” *Phys. Rev. B* **80** (2009) 125422.
- <sup>6</sup> R. Ramírez-Jiménez, L. Álvarez-Fraga, F. Jiménez-Villacorta, E. Climent-Pascual, C. Prieto, A. de Andrés. “Interference enhanced Raman effect in graphene bubbles” *Carbon* **105** (2016) 556.
- <sup>7</sup> E. Stolyarova, D. Stolyarov, K. Bolotin, S. Ryu, L. Liu, K. T. Rim, M. Klima, M. Hybertsen, I. Pogorelsky, I. Pavlishin, K. Kusche, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, V. Yakimenko, G. Flynn. “Observation of graphene bubbles and effective mass transport under graphene films” *Nano Lett.* **9** (2009) 332.
- <sup>8</sup> C. Herbig, E. H. Ahlgren, U. A. Schröder, A. J. Martínez-Galera, M. A. Arman, J. Kotakoski, J. Knudsen, A. V. Krashennikov, T. Michely. “Xe

- irradiation of graphene on Ir(111): From trapping to blistering” *Phys. Rev. B* **92** (2015) 085429.
- <sup>9</sup> A. B. G. Trabelski, F. V. Kusmartsev, B. J. Robinson, A. Ouerghi, O. E. Kusmartseva, O. V. Kolosov, R. Mazzocco, M. B. Gaifullin, M. Oueslati. “Charged nano-domes and bubbles in epitaxial graphene” *Nanotechnology* **25** (2014) 165704.
- <sup>10</sup> J. Zabel, R. R. Nair, A. Ott, T. Georgiou, A. K. Geim, K. S. Novoselov, C. Casiraghi. “Raman spectroscopy of graphene and bilayer under biaxial strain: bubbles and balloons” *Nano Lett.* **12** (2012) 617.
- <sup>11</sup> S. Berciaud, S. Ryu, L. E. Brus, T. F. Heinz. “Probing the intrinsic properties of exfoliated graphene: Raman spectroscopy of free-standing monolayers” *Nano Lett.* **9** (2009) 346.
- <sup>12</sup> R. Rao, N. Pierce, Q. Xu, A. R. Harutyunyan. "Probing inhomogeneous doping in overlapped graphene grain boundaries by Raman spectroscopy" *Carbon* **80** (2014) 513.
- <sup>13</sup> F. Jiménez-Villacorta, E. Climent-Pascual, R. Ramírez-Jiménez, J. Sánchez-Marcos, C. Prieto, A. de Andrés. “Graphene-ultrasmall silver nanoparticle interactions and their effect on electronic transport and Raman enhancement” *Carbon* **101** (2016) 305.
- <sup>14</sup> O. Frank, J. Vejpravova, V. Holy, L. Kavan, M. Kalbac. “Interaction between graphene and copper substrate: The role of lattice orientation” *Carbon* **68** (2014) 440.
- <sup>15</sup> K. Filintoglou, N. Papadopoulos, J. Arvanitidis, D. Christofilos, O. Frank, M. Kalbac, J. Parthenios, G. Kalosakas, C. Galiotis, K. Papagelis. “Raman spectroscopy of graphene at high pressure: Effects on the substrate and the pressure transmitting media” *Phys. Rev. B* **88** (2013) 045418.

- <sup>16</sup> T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, n. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari. "Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Gruneisen parameters and sample orientation" *Phys. Rev. B* **88** (2013) 045418.
- <sup>17</sup> G. -X. Ni, H. -Z. Yang, S. -J. Baeck, C. -T. Toh, J. -H. Ahn, V. M. Pereira, B. Özyilmaz. "Tuning optical conductivity of large scale CVD graphene by strain engineering" *Adv. Mater.* **26** (2014) 1081.
- <sup>18</sup> S. Heeg, R. Fernandez-Garcia, A. Oikonomou, F. Schedin, R. Narula, S. A. Maier, A. Vijayaraghavan, S. Reich. "Polarized plasmonic enhancement by Au nanostructures probed through Raman scattering of suspended graphene" *Nano Lett.* **13** (2013) 301.
- <sup>19</sup> D. M. Basko, S. Piscanec, A. C. Ferrari. "Electron-electron interactions and doping dependence of the two phonon Raman intensity in graphene" *Phys. Rev. B* **80** (2009) 165413.



## CAPÍTULO 5

### Efecto del grafeno en la oxidación del cobre

---

La oxidación y la corrosión de los metales son procesos de gran importancia tecnológica ya que causan la variación tanto de propiedades mecánicas como funcionales (como puede ser la conductividad térmica o la conductividad eléctrica). En el caso particular del cobre, se han realizado numerosas investigaciones básicas en cuanto a la reconstrucción de la superficie del metal o al estudio de los puntos de adsorción de oxígeno en las caras del cobre correspondientes a diferentes orientaciones cristalográficas.<sup>1,2</sup> Estas investigaciones, combinadas con el desarrollo de teorías y observaciones experimentales de las primeras etapas del proceso de oxidación en ambientes controlados son de gran importancia para conocer el mecanismo de oxidación del cobre.<sup>3,4,5,6</sup> Por otra parte, desde un punto de vista aplicado, los mecanismos de oxidación del cobre policristalino en ambientes y temperaturas adversas son

fundamentales en el desarrollo de la ingeniería metalúrgica del cobre.<sup>7</sup> El grafeno se propone como una membrana impermeable a los gases y se espera que, para el caso particular de oxígeno, actúe como una barrera eficiente frente a la oxidación del cobre.<sup>8</sup> Se ha publicado esta capacidad del grafeno para proteger al cobre y otros metales en diversas situaciones como por ejemplo frente a la oxidación en periodos de tiempo de más de 4 horas y temperaturas de 200 °C en aire,<sup>9,10</sup> o frente a la corrosión con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .<sup>11</sup> Además, se ha probado que el grafeno crecido sobre Cu(111) monocristal es una protección muy eficaz contra la oxidación en periodos de tiempo de al menos 20 días. Por otro lado, la presencia de defectos en la estructura del grafeno sintetizado sobre cobre conforman regiones de escala nanométrica a través de las cuales se produce una corrosión bastante localizada del cobre.<sup>12</sup>

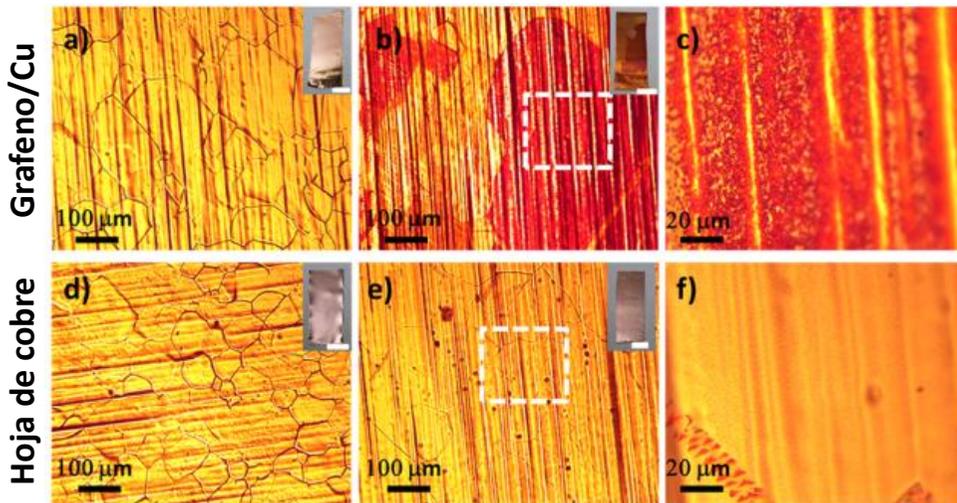


Figura 1. Imágenes ópticas de las muestras recién crecidas: (a) Grafeno/Cu y (d) Hoja de cobre recocida. (b) y (d) Grafeno/Cu y hoja de cobre, 6 meses después de haber sido crecidas. (c) y (f) Áreas discontinuos en (b) y (e). Extraída de la referencia.<sup>13</sup>

Por el contrario, en el caso del cobre policristalino empleado para la síntesis de grafeno, se observa que después de varias horas, la cinética de oxidación del cobre policristalino se acelera en presencia de grafeno.<sup>13,14</sup> En la figura 1 se puede observar como la muestra grafeno/Cu después de 6 meses presenta regiones de color rojizo que corresponden a óxido, mientras que la muestra hoja de cobre (sin grafeno) no presenta óxido, confirmando así, que la oxidación es más rápida en presencia que en ausencia de grafeno. El mecanismo propuesto para explicar un mayor grado de oxidación en presencia de grafeno, propone que éste actúa como una capa conductora que favorece la oxidación electroquímica del cobre.<sup>13</sup> Sin embargo, de acuerdo con este mecanismo, este proceso debería promover la oxidación tanto del cobre policristalino como monocristalino, lo que está en contra de lo publicado por otros autores como por ejemplo lo observado para Cu(111).<sup>12</sup> Además, precisamente la alta conductividad del grafeno presente en recubrimientos poliméricos es la razón esgrimida para explicar la acción anticorrosiva en el cobre frente a agentes químicos oxidantes, agua o aire durante largos periodos de tiempo.<sup>15</sup> Por otra parte, se observa una oxidación inhomogénea en el cobre policristalino, es decir, en ciertos granos la oxidación es claramente menor que en otros, mientras que el mecanismo propuesto para explicar la oxidación superior cuando el grafeno está presente sólo depende de la conductividad del grafeno y por tanto se espera una oxidación homogénea. Los autores proponen que esta oxidación inhomogénea, puede ser atribuida, bien a una interacción grafeno-cobre que depende de la estructura local del cobre,<sup>14,13</sup> o bien a la presencia de defectos que favorecen los puntos de nucleación para la oxidación,<sup>13</sup> aunque sin una confirmación experimental. Por tanto se puede decir que las observaciones publicadas parecen contradictorias por lo que es necesario estudiar en profundidad el papel que juega el grafeno en la oxidación del cobre.

Para entender los resultados publicados tan dispares, se deben tener en cuenta aspectos como la morfología, las características estructurales, la composición o la historia térmica de los sustratos de cobre para poder analizar el papel del grafeno en los mecanismos de oxidación. Debido a la oxidación inhomogénea observada en los distintos granos del cobre policristalino, resulta de gran importancia analizar la oxidación en función de la orientación cristalina. Por lo tanto, en este capítulo, se ha seguido la evolución de la oxidación a lo largo de un año de diversas muestras de cobre, en particular de hojas de cobre con tratamiento AcOH-Ox250 y de láminas delgadas de cobre altamente texturadas. Para obtener las texturas (100) y (111), se depositaron láminas delgadas de cobre de 500 nm mediante sputtering sobre sustratos de MgO(100) y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) a 500 °C y 650 °C respectivamente, y extraídas de la cámara de crecimiento a una temperatura mayor que la temperatura ambiente, según el protocolo descrito en el Capítulo 3, apartado 3.3.<sup>16,17</sup> Para detectar la formación de óxido y seguir su evolución con el tiempo se tomó como referencia el pico Raman a 640 cm<sup>-1</sup> correspondiente a Cu<sub>2</sub>O descrito en el Capítulo 3, apartado 3.2. En la tabla 1, se presentan las muestras crecidas para el estudio de la oxidación en función de la morfología, orientación cristalina y contenido en oxígeno.

Tabla 1. Muestras para el estudio de la oxidación.

<b>Muestra</b>	<b>Sustrato</b>	<b>T<sub>S</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>CVD</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>Orientación</b> <b>del cobre</b>
<b>Gr/Cu</b>	Hoja de Cu	-	910	Policristal
<b>Cu/MgO(100)</b>	MgO(100)	500	-	(100)
<b>Gr/Cu/MgO(100)</b>			910	(100)
<b>Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111)</b>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	650	-	(111)
<b>Gr/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111)</b>			910	(111)

### 5.1. Oxidación del cobre: hoja policristalina vs. láminas texturadas

Una muestra de cada tipo se utiliza para sintetizar grafeno a 910 °C (en las que se obtuvo grafeno monocapa), mientras que otras muestras sin grafeno se almacenan en condiciones ambientales para estudiar su oxidación. En la Figura 2, se muestran los difractogramas de las muestras con grafeno sobre diferentes sustratos (Gr/Cu, Gr/Cu/MgO y Gr/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

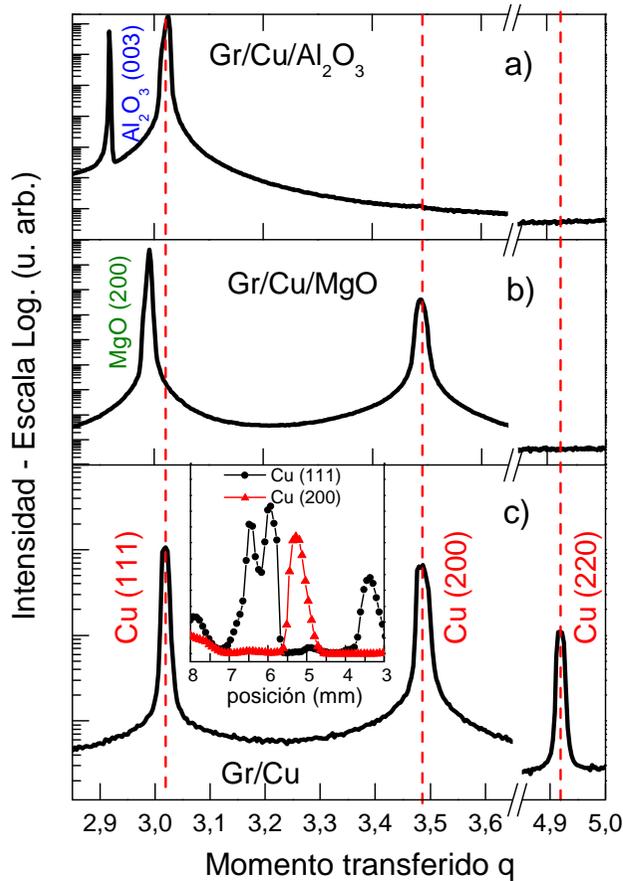


Figura 2. Difractogramas  $\theta - 2\theta$  obtenidos con  $\lambda = 0.6919 \text{ \AA}$ : (a) Gr/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), (b) Gr/Cu/MgO(100) y (c) Gr/Cu (hoja de cobre). Inset: Intensidad de los picos Cu(111) y Cu(200) en función de la posición del haz a lo largo de una dirección de la hoja de cobre.

Las láminas crecidas sobre sustrato de MgO con grafeno, están totalmente texturadas en la dirección [100] mientras que las muestras crecidas sobre sustrato de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con grafeno están texturadas en la dirección [111]. Asimismo, las láminas sin grafeno están texturadas en la dirección [100] y [111] crecidas sobre sustratos de MgO y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente.

Por otro lado, la hoja de cobre es un material policristalino, aunque los datos de la Figura 2c, demuestran que la muestra Gr/Cu no se puede considerar un policristal con granos orientados al azar, sino que tiene algunas orientaciones preferenciales. El inset de la figura muestra la variación de la orientación de los granos en función de la posición. Estas medidas se realizaron con radiación sincrotrón moviendo las muestras a lo largo de una dirección perpendicular al haz incidente cuyo ancho es 0.4 mm. El tamaño de las muestras es de aproximadamente 5 - 6 mm y se observa que dependiendo de la posición del haz incidente es posible detectar distintos granos con diferentes orientaciones cristalográficas.

En la Figura 3, se muestran las imágenes ópticas de las muestras Gr/Cu, Gr/Cu/MgO(100) y Gr/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) en dos tiempos diferentes: inmediatamente después de la síntesis de grafeno y 3 meses después. En el caso de Gr/Cu/MgO(100) y Gr/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), la síntesis de grafeno produce la eliminación parcial de la lámina de cobre (áreas negras en la Figura 3b y 3c).

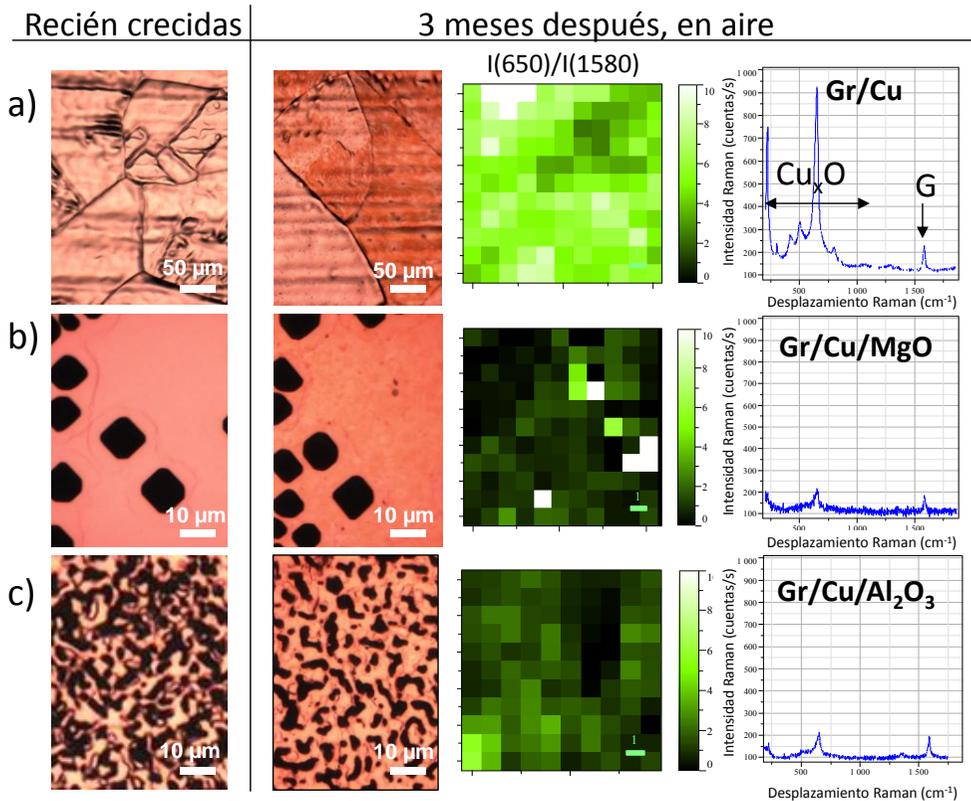


Figura 3. (a) Gr/Cu, (b) Gr/Cu/MgO(100) y (c) Gr/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). De izquierda a derecha: Imágenes ópticas de las muestras recién crecidas; imágenes ópticas 3 meses después de haber sido crecidas; imágenes Raman correspondientes a los 3 meses (área:  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) de la relación de intensidades entre el pico del Cu<sub>2</sub>O a  $640 \text{ cm}^{-1}$  y el pico G del grafeno a  $1580 \text{ cm}^{-1}$  (los píxeles de color blanco en Gr/Cu/MgO se deben a la ausencia de grafeno en esas posiciones concretas; espectros Raman representativos de cada muestra.

Los cambios de tonalidad observados después de 3 meses, se deben a la oxidación del cobre. Para evaluar el grado de oxidación se tomaron 100 espectros Raman en condición resonante en áreas de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Las imágenes Raman de la Figura 3, se corresponden a la relación de intensidades entre el pico característico del Cu<sub>2</sub>O a  $640 \text{ cm}^{-1}$  y el pico G del grafeno a  $1580 \text{ cm}^{-1}$ . En la figura también se incluye un espectro representativo de cada

muestra. Tanto las imágenes Raman como los espectros, están representados con la misma escala de intensidad, para facilitar la comparación entre las diferentes muestras. La información Raman revela claramente que el Gr/Cu está fuertemente oxidado, mientras que las láminas (Gr/Cu/MgO y Gr/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) presentan una leve oxidación después de 3 meses. Esta observación, indica que el papel del grafeno en el proceso de oxidación no está del todo claro ya que el grado de oxidación es muy diferente dependiendo de las características del cobre usado como sustrato.

## 5.2. Oxidación en cobre policristalino

En la Figura 4 se comparan dos hojas de cobre, una con grafeno y otra sin grafeno (910 °C, sin metano), justo después de ser extraídas de la cámara de crecimiento y 8 meses después de la síntesis. En ambas muestras recién crecidas, no se observa oxidación; sin embargo, después de 8 meses, la hoja de cobre con grafeno se encuentra mucho más oxidada que la hoja sin grafeno.

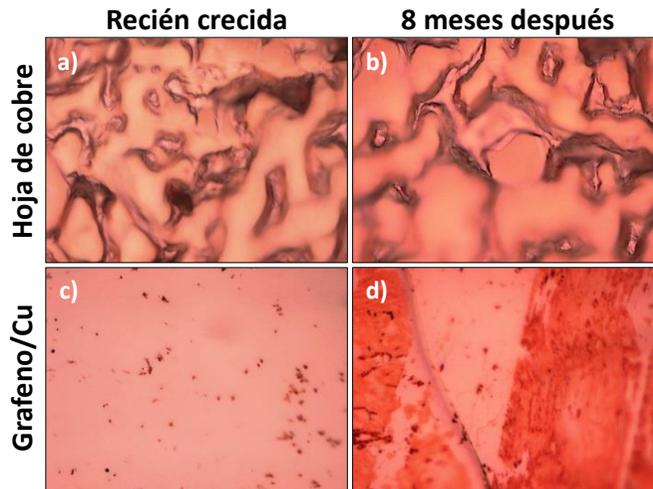


Figura 4. Imágenes ópticas de las muestras recién crecidas: (a) Hoja de cobre y (c) Grafeno/Cu. (b) y (d) Hoja de cobre y Grafeno/Cu 8 meses después de haber sido crecidas.

Los granos presentes en la hoja de cobre inmediatamente después del crecimiento de grafeno se pueden observar en las imágenes de FE-SEM (Figura 5a). Las imágenes SEM son consistentes con la textura observada por difracción. Después de 3 meses, las imágenes ópticas también revelan claras evidencias de oxidación inhomogénea en la hoja de cobre (colores rojizos en granos diferentes, Figura 5b). La detección óptica del óxido se confirma debido a que existe una clara correlación entre la imagen óptica y la imagen Raman correspondiente a la intensidad del pico del  $\text{Cu}_2\text{O}$  en  $640\text{ cm}^{-1}$  (Figuras 5c, 5d y 5e). La imagen óptica presenta regiones con diferentes tonalidades donde los granos más claros no muestran la formación de óxido dentro del límite de detección de la técnica Raman, mientras que los granos más oscuros sí evidencian la formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

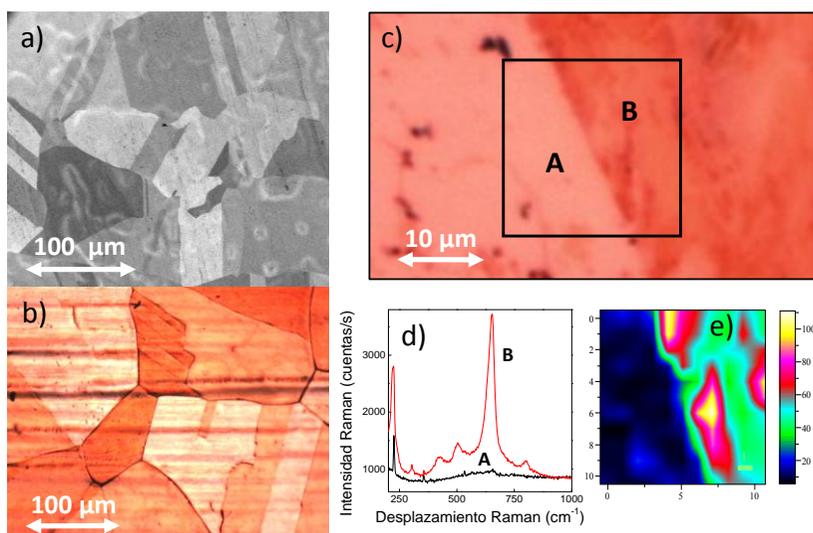


Figura 5. (a) Imagen FE-SEM del Gr/Cu inmediatamente después del crecimiento de grafeno. (b) Imagen óptica después de 3 meses en condiciones ambientales desde la síntesis del grafeno. (c) Imagen óptica después de 8 meses (cuadrado negro = área de  $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$ ), (d) Espectros Raman correspondientes a las regiones (A) y (B), (e) Imagen Raman del pico de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $640\text{ cm}^{-1}$  correspondiente con el recuadro de la imagen óptica en (b).

Para entender la oxidación de la hoja de cobre usada para el crecimiento de grafeno es necesario tener en cuenta las siguientes peculiaridades: (i) En el proceso CVD, las hojas de cobre son tratadas a más de 1000 °C en atmósfera de hidrógeno para eliminar la capa de óxido, que además, debido a la temperatura, incrementa el tamaño de grano<sup>18</sup> y (ii) la síntesis de grafeno se realiza en una atmósfera de H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a temperaturas más bajas (910 °C).

Por tanto, la historia térmica del cobre es de gran importancia en relación con su tamaño de grano, configuración cristalina, fronteras de grano y contenido de oxígeno, por lo que la calidad final del grafeno crecido sobre sustratos de cobre, se correlaciona fuertemente tanto con la presencia de oxígeno<sup>19</sup> como con el óxido de cobre.<sup>20</sup> Para comprobar el efecto que tiene el grafeno en el proceso de oxidación del cobre, se han comparado muestras extraídas de la cámara a diferentes temperaturas con y sin grafeno.

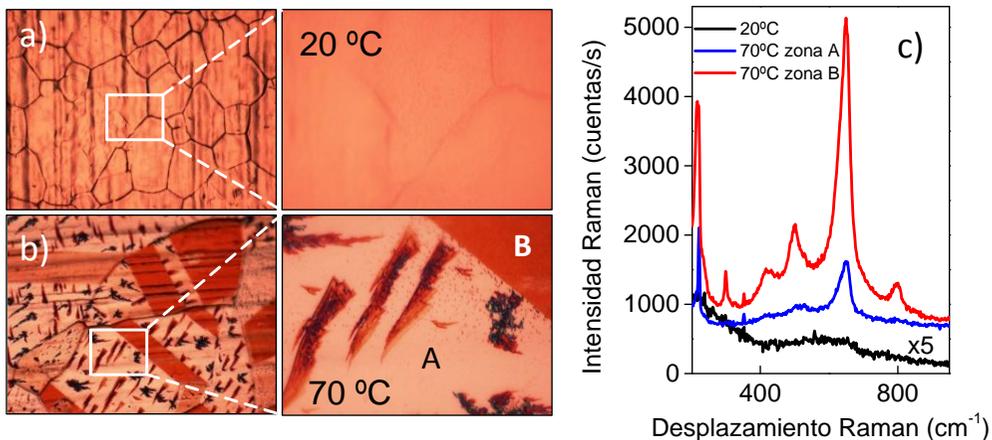


Figura 6. Imágenes ópticas (con objetivos x20 y x100) de la hoja de cobre (sin grafeno) recocida en atmósfera de hidrógeno: (a) extraídas del reactor a 20 °C y (b) extraídas a 70 °C. (c) Espectros Raman representativos.

En las Figuras 6a y 6b, se muestran las imágenes ópticas de la hoja de cobre extraída a 20 °C y a 70 °C sin grafeno. Se observan regiones diferentes correspondientes a distintos granos cristalinos. Las muestras extraídas a 20 °C no tienen señal correspondiente al óxido de cobre, es decir, apenas están oxidadas, mientras que las muestras extraídas a 70 °C están claramente oxidadas. Por lo tanto, la temperatura a la que el sustrato de cobre sin grafeno entra en contacto con el aire después del tratamiento térmico, tiene un impacto radical en su oxidación. Las imágenes y los espectros Raman de la Figura 6, tomados un día después del tratamiento térmico y de reducción en atmósfera de hidrógeno, ponen de manifiesto esta previsión.

### 5.3. Oxidación de láminas de cobre texturado

La oxidación nativa del cobre se describe típicamente como una doble capa de óxido formada por una capa externa de (CuO) en contacto directo con la atmósfera, y una capa interna de (Cu<sub>2</sub>O) en la interfase con el metal de cobre subyacente. Algunos trabajos estudian la oxidación en función de las diferentes facetas cristalográficas del cobre, como por ejemplo Cu(100) y Cu(111).<sup>21,22</sup> Se ha publicado que el grosor de la capa de óxido en láminas de cobre obtenido por elipsometría crece desde 2 nm a los pocos minutos de oxidación, hasta 8 nm después de 2 meses.<sup>23</sup> Por otro lado, mediante experimentos de absorción de rayos x, se han estimado los grosores de la capa de óxido (1.3 y 2 nm para CuO y Cu<sub>2</sub>O, respectivamente) en menos de 48 horas, y que después de 9 meses alcanzan grosores de 2 y 3.5 nm en condiciones ambientales.<sup>24</sup>

En la Figura 7a y 7b, se muestran los difractogramas obtenidos una semana después de realizar el tratamiento de reducción en atmósfera de hidrógeno de las láminas de cobre sobre sustratos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) y MgO(100) con y sin grafeno. Los difractogramas de las muestras sin grafeno presentan picos

intensos que corresponden a  $\text{Cu}_2\text{O}$  (identificados en la figura) mientras que en las muestras con grafeno no se detecta óxido.

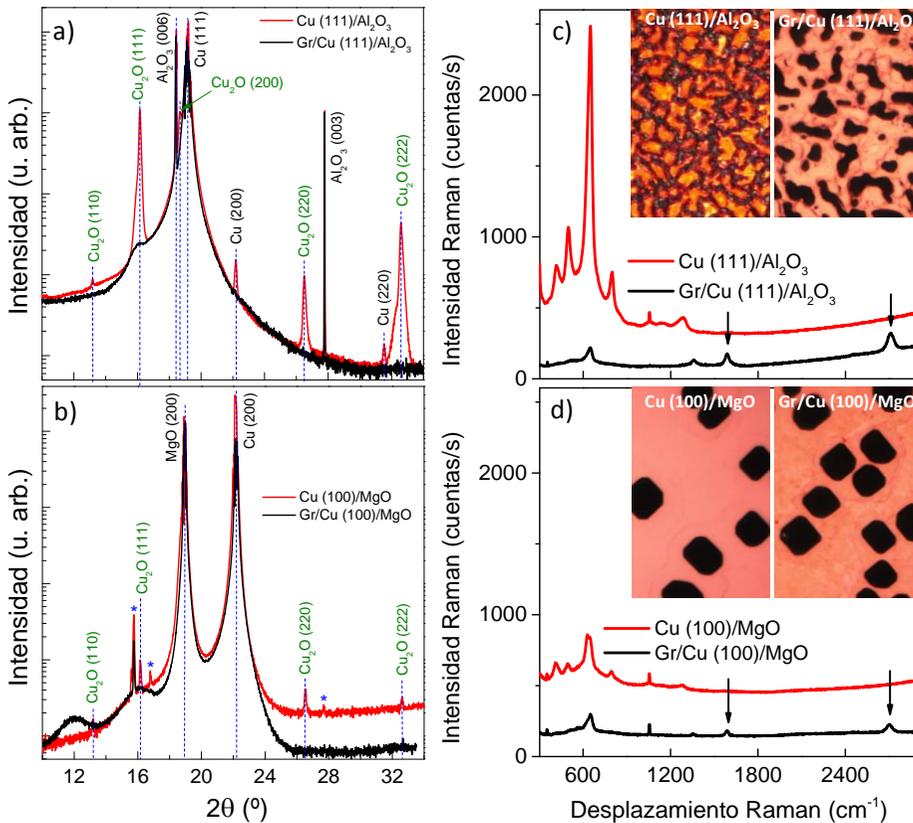


Figura 7. (a) Difractogramas obtenidos con  $\lambda = 0.6919 \text{ \AA}$  de las muestras  $\text{Cu}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Gr}/\text{Cu}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3$  y (b) Difractogramas de las muestras  $\text{Cu}(100)/\text{MgO}$  y  $\text{Gr}/\text{Cu}(100)/\text{MgO}$ . (c) Espectros Raman e imágenes ópticas de las muestras  $\text{Cu}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Gr}/\text{Cu}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3$  (los picos G y 2D de grafeno están señalados con flechas). (d) Espectros Raman e imágenes ópticas de las muestras  $\text{Cu}(100)/\text{MgO}$  y  $\text{Gr}/\text{Cu}(100)/\text{MgO}$ .

Usando espectroscopia Raman resonante (excitación con 488 nm) para los óxidos de cobre se ha seguido la oxidación de las muestras en diferentes etapas. En las Figura 7c y 7d, se muestran espectros Raman representativos de cada muestra después de 8 meses de haber sido crecidas.

Las intensidades Raman colectadas en el rango  $100 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  (donde aparecen los picos característicos de los óxidos de cobre) permiten afirmar que: (i) la oxidación de las láminas delgadas de cobre después de varios meses de haber sido crecidas es debido a la fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  según los espectros Raman; (ii) la oxidación en la muestra  $\text{Cu}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3$  es más efectiva que en  $\text{Cu}(100)/\text{MgO}$  (los picos son 4 veces más intensos), lo que indica que los planos  $\text{Cu}(111)$  se oxidan más fácilmente que los  $\text{Cu}(100)$ ; (iii) las muestras con grafeno (en las que se pueden apreciar los picos G y 2D) tienen un pico muy débil de óxido en comparación con las muestras sin grafeno, lo que confirma que después de 8 meses, la capa de grafeno actúa como una excelente capa protectora frente a la oxidación del cobre, y (iv) la nucleación y crecimiento de óxido depende de la orientación cristalográfica del cobre.

Tanto el XPS como el Auger son excelentes técnicas para detectar e identificar cualitativamente la naturaleza de los óxidos presentes en la superficie. En la Figura 8 se pueden observar los espectros de referencia de los picos XPS relativos a los niveles  $\text{Cu } 2p^{3/2}$  y  $\text{Cu } 2p^{1/2}$ , para cobre metal ( $\text{Cu}^0$ ) y los dos óxidos ( $\text{Cu}_2\text{O}$  con  $\text{Cu}^{+1}$  y  $\text{CuO}$  con  $\text{Cu}^{+2}$ ). Mientras que el  $\text{CuO}$  es claramente identificable por los picos satélites, la proximidad entre los picos principales del  $\text{Cu}_2\text{O}$  y del cobre metálico hace difícil la identificación de éste óxido en una muestra multifásica.

Por otro lado, la señal Auger correspondiente al  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\text{Cu}^{+1}$ ) es más diferenciable de la del cobre metálico que el  $\text{CuO}$  como se puede observar en los espectros de referencia de los picos Auger de la Figura 9. Por tanto, combinando la información proporcionada por ambas medidas se puede discernir la presencia de ambos óxidos.

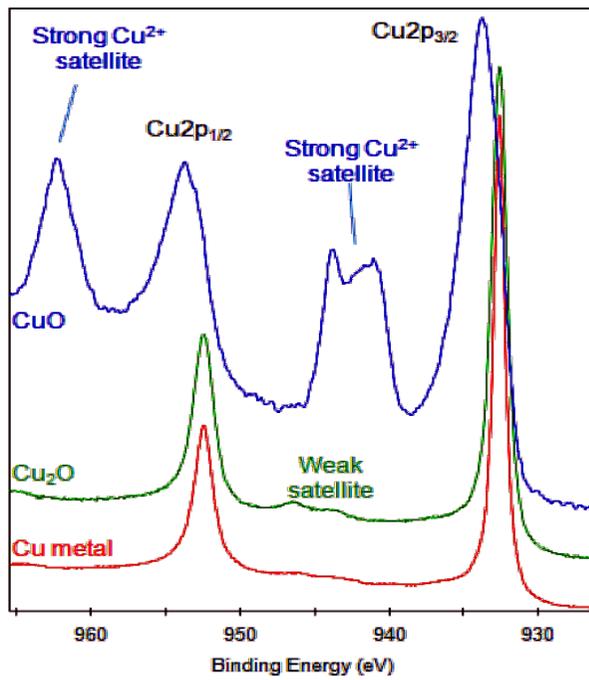


Figura 8. Espectro de referencia de los picos XPS para el Cu metal, Cu<sub>2</sub>O y CuO.

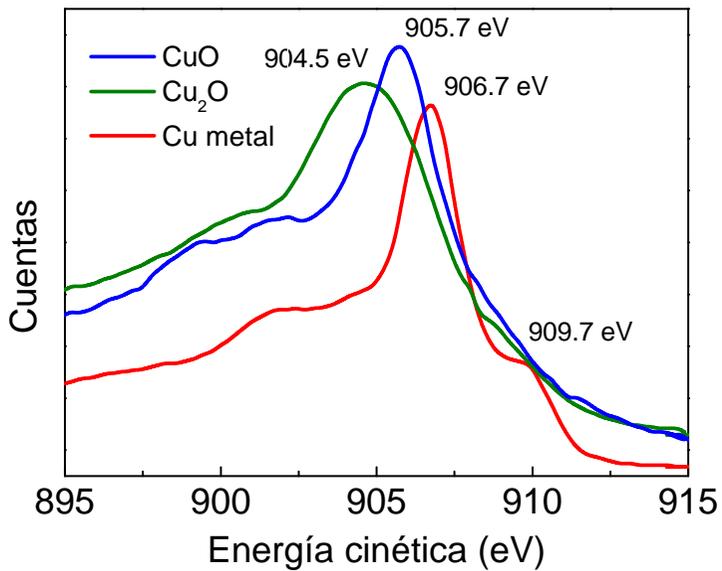


Figura 9. Espectros Auger de referencia para el Cu metal, Cu<sub>2</sub>O y CuO.

Se han obtenidos los espectros de XPS y Auger con un equipo convencional para espectroscopia de fotoemisión (descrito en el Capítulo 2, apartado 2.4.4.) después de un periodo de tiempo de 2 meses. En la Figura 10, se han representado los espectros de fotoemisión de las láminas Cu(111)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu(100)MgO (con y sin grafeno) en el rango de los niveles Cu 2p<sup>3/2</sup> y Cu 2p<sup>1/2</sup>.

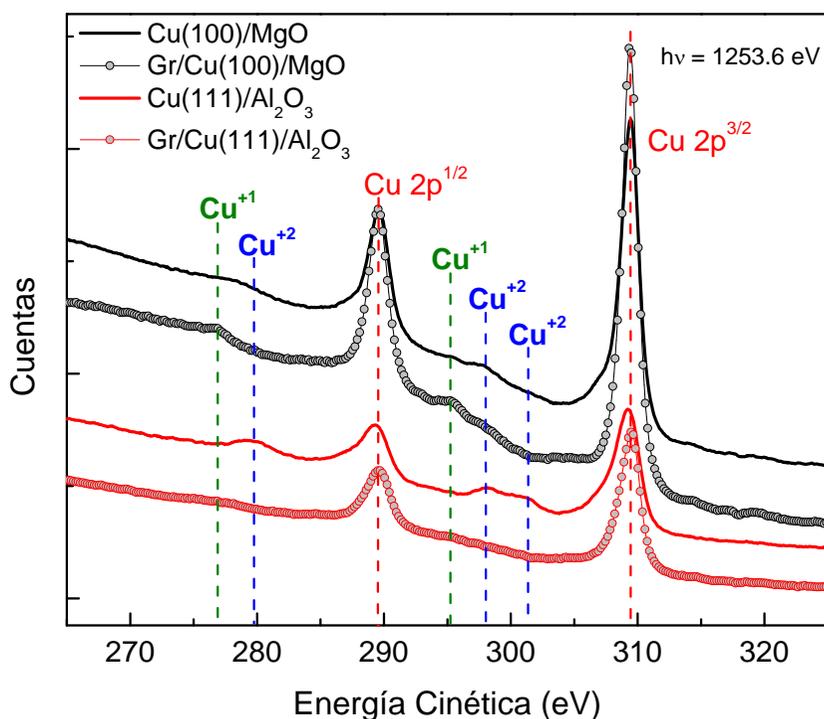


Figura. 10. Espectros XPS obtenidos con una energía de 1253.6 eV de las láminas de Cu(111)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu(100)MgO (con y sin grafeno).

En las láminas de cobre sin grafeno, se aprecian picos característicos de Cu<sup>+2</sup> (correspondiente a CuO), que se distinguen bien por los picos satélites que aparecen entre los picos Cu 2p<sup>3/2</sup> y Cu 2p<sup>1/2</sup>. Se observa que la muestra Cu(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta un mayor contenido de CuO. Las muestras con grafeno no tienen los satélites característicos de CuO y sólo en la muestra Gr/Cu(100)/MgO se aprecian los satélites característicos de

$\text{Cu}^{+1}$  (correspondiente a  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), mientras que en la muestra  $\text{Gr}/\text{Cu}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3$  no se observa ningún pico de óxido. Se puede concluir que el grafeno inhibe la formación de  $\text{Cu}^{+2}$  ( $\text{CuO}$ ). Por otro lado, en la Figura 11 se muestran los espectros relativos a la transición Auger LVV del cobre.

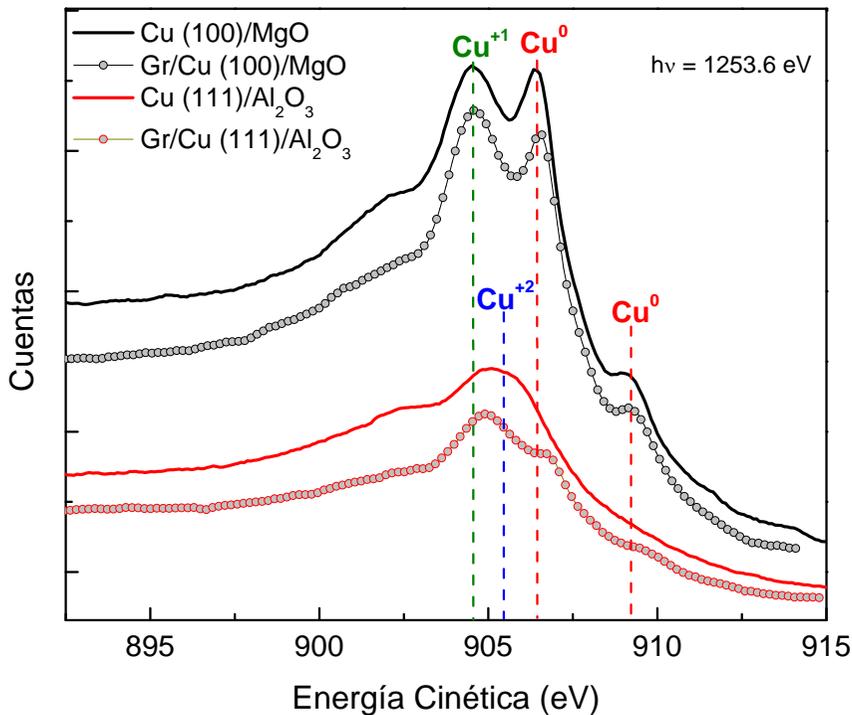


Figura 11. Espectros relativos a la transición Auger LVV del cobre con una energía de 1253.6 eV para las láminas de  $\text{Cu}(111)\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cu}(100)\text{MgO}$  (con y sin grafeno).

Además del cobre metal, en las muestras  $\text{Cu}(100)/\text{MgO}$  y  $\text{Gr}/\text{Cu}(100)/\text{MgO}$  se observan picos característicos de  $\text{Cu}^{+1}$  (correspondiente a  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Sin embargo, las muestras  $\text{Cu}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Gr}/\text{Cu}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3$  presentan diferencias entre sí. Al igual que las anteriores,  $\text{Gr}/\text{Cu}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3$  tiene los picos característicos de  $\text{Cu}^{+1}$  ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), pero la forma y posición del máximo principal de la muestra  $\text{Cu}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3$  parece indicar la existencia de una mezcla de óxidos.

En la tabla 2 se presenta un resumen de las especies observadas con las espectroscopias XPS y Auger de las diferentes muestras.

Tabla 2: Especies observadas con XPS y Auger de las diferentes muestras.

<b>Muestra</b>	<b>XPS</b>	<b>Auger</b>
Cu(100)/MgO	$\text{Cu}^{+2} + \text{Cu}^{+1}$	$\text{Cu}^{+1} + \text{Cu}^0$
Gr/Cu(100)/MgO	$\text{Cu}^{+1} + \text{Cu}^0$	$\text{Cu}^{+1} + \text{Cu}^0$
Cu(111)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\text{Cu}^{+2}$	$\text{Cu}^{+2} + \text{Cu}^{+1}$
Gr/Cu(111)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\text{Cu}^0$	$\text{Cu}^{+1} + \text{Cu}^0$

Es importante comentar que en este caso, la energía cinética de los electrones correspondientes a la señal Auger es mayor que la correspondiente a la de los picos  $\text{Cu } 2p^{3/2}$  y  $\text{Cu } 2p^{1/2}$  (XPS), y por tanto la profundidad de donde proviene la información Auger es mayor que la obtenida con los picos XPS (2 nm frente 0.8 nm, respectivamente). Este hecho explica la detección cualitativa de las diferentes especies. Por ejemplo, en la muestra Cu(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la señal Auger corresponde a la detección conjunta de  $\text{Cu}^{+2}$  (CuO) y  $\text{Cu}^{+1}$  (Cu<sub>2</sub>O).

Sin embargo el  $\text{Cu}^{+1}$  (Cu<sub>2</sub>O) no se detecta en XPS, posiblemente debido a que la capa de CuO, más superficial, es más gruesa en esta muestra e impide la observación del  $\text{Cu}^{+1}$ . De esta forma, la combinación de las señales Auger y XPS señalan los escenarios para la estructura Cu<sub>2</sub>O/CuO/Cu superficial del cobre representados en la Figura 12.

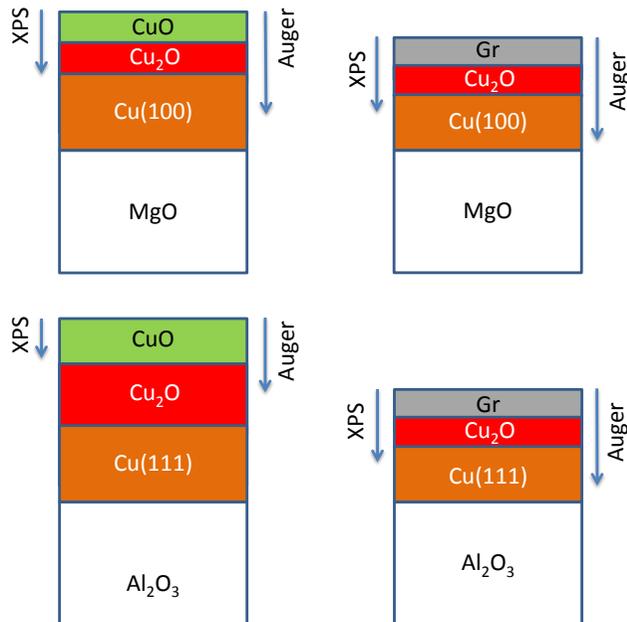


Figura 12. Esquema de los distintos escenarios de oxidación para las muestras con y sin grafeno para cobre (100) y (111). Las flechas señalan las regiones sondeadas por XPS y Auger en este caso.

Parece claro que después de dos meses la lámina de cobre con textura (111), Cu(111)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ha desarrollado una capa de CuO, con un grosor en torno a 1 nm, mayor que aquella con textura (100). En el caso del Cu(100)/MgO el grosor del CuO es inferior a 0.8 nm, es decir en torno a una monocapa. Por otro lado, independientemente de su textura, las láminas de cobre recubiertas con grafeno solamente presentan una pequeña capa de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en superficie (< 0.8 nm) y no desarrollan CuO después de permanecer dos meses al aire después de haberse utilizado como sustrato para la síntesis de grafeno. Estos resultados son consistentes con los datos Raman. La profundidad sondeada es mayor y sólo se detecta la capa más gruesa, el  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

#### 5.4. Nuevo mecanismo

Teniendo en cuenta los trabajos publicados, así como las observaciones que aquí se presentan, se propone la combinación de dos procesos diferentes para la oxidación del cobre. Uno de estos procesos es la oxidación del cobre descrita habitualmente debida al oxígeno y al agua atmosféricos mediante un proceso redox, y el segundo proceso, que se propone en este apartado como un mecanismo adicional, sería debido a la liberación de oxígeno desde el interior del cobre, de manera que su migración a la superficie formaría el óxido superficial detectado. Por tanto, dependiendo de las características del cobre (morfología, contenido de oxígeno en su volumen o historia térmica), la capa de grafeno crecido sobre el cobre puede impedir la expulsión del oxígeno (inicialmente en el volumen pero que después de la reducción superficial, se encuentra fuera de equilibrio a temperatura ambiente) a la atmósfera. Es importante señalar que las hojas de cobre comerciales contienen típicamente 100 - 400 ppm de oxígeno; mientras que el contenido de oxígeno en las láminas de cobre crecidas por sputtering a partir de Cu (99.99 % de pureza) es extremadamente bajo. Esto es fundamental para entender el comportamiento opuesto de la oxidación en las láminas de cobre frente a las hojas de cobre. La Figura 13 esquematiza el mecanismo propuesto para hoja de cobre policristalino. La difusión de oxígeno y las reacciones químicas que ocurren en el cobre en volumen durante el recocido en atmósfera de hidrógeno, son complejas y no están del todo claras. A temperatura ambiente, se supone que el oxígeno se acumula principalmente en las fronteras de grano, sin embargo, la solubilidad del oxígeno en el cobre se incrementa exponencialmente con la temperatura.<sup>25,26</sup> En la reducción con hidrógeno a altas temperaturas ocurren varios procesos entre los que el principal es la eliminación de la capa de óxido superficial. Pero, debido al tratamiento térmico, también ocurre la difusión de

oxígeno desde las fronteras de grano al interior de los granos (favorecida por el incremento de la solubilidad a alta temperatura) y la migración del oxígeno hacia la superficie (favorecida por el desequilibrio del contenido de oxígeno en la misma al ser eliminado por el hidrógeno).

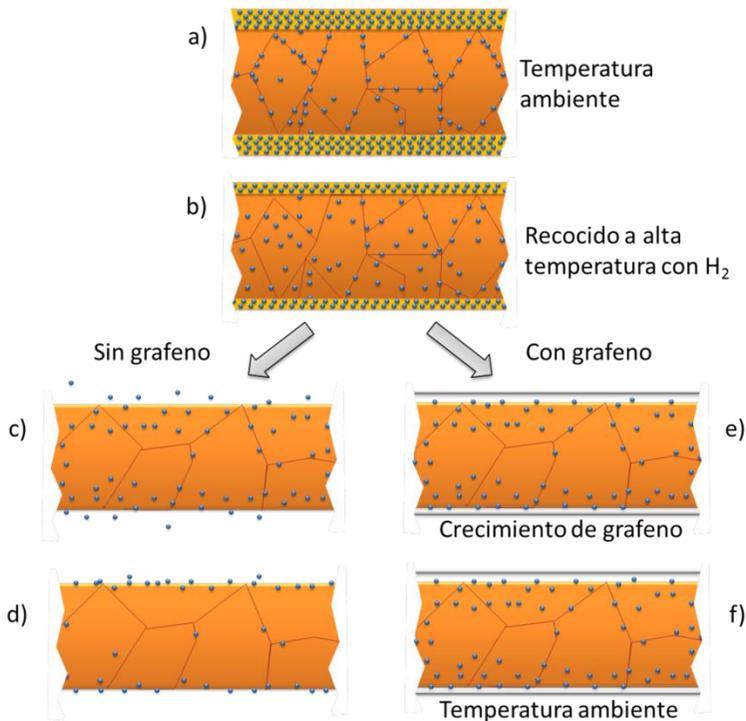


Figura 13. Mecanismo propuesto para la oxidación del cobre policristalino. (a) La hoja de cobre de partida contiene oxígeno principalmente en las fronteras de grano y en la superficie (óxido de unos pocos nm), (b) El recocido en atmósfera de hidrógeno a altas temperaturas promueve la eliminación de la capa de óxido de la superficie y la migración del oxígeno hacia el interior de los granos, (c) La capa de óxido se elimina y el oxígeno migra a la superficie a temperatura ambiente, (d) el contenido de oxígeno es muy bajo. Con el crecimiento de grafeno: (e) La migración de oxígeno se detiene ya que el contenido de oxígeno en la superficie es muy elevado debido a que el grafeno ejerce de capa barrera, y (f) el oxígeno queda retenido a temperatura ambiente.

Según este modelo, si el tiempo de recocido del cobre es suficientemente corto, el oxígeno no se libera completamente y el grafeno sintetizado en su superficie bloquea la eliminación de oxígeno. Cuando en el cobre se realiza un tratamiento de recocido bajo las mismas condiciones que en la síntesis de grafeno, pero sin la presencia de metano, la fracción de óxido superficial eliminado es mayor, por lo que durante el enfriamiento el oxígeno del interior se segrega a la superficie y puede formar óxido de cobre una vez se expone al aire. Según este modelo el óxido nativo estaría formado por una capa interior de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y otra exterior de  $\text{CuO}$  debido a la mayor cantidad de oxígeno en el aire. Sin embargo, cuando el cobre está cubierto por grafeno, solo se forma una pequeña capa de  $\text{Cu}_2\text{O}$  que progresa más lentamente con el tiempo debido a que el grafeno bloquea el proceso de oxidación al aire. Este proceso de migración del oxígeno que produce la oxidación que tiene lugar en el cobre recubierto de grafeno se asemeja de alguna manera al de segregación a la superficie del carbono disuelto en el volumen de ciertos sustratos como iridio o rutenio y que es utilizado para la formación de monocapa o multicapa de grafeno.<sup>27,28</sup>

En la comparación de la oxidación de láminas delgadas fuertemente texturadas y la hoja de cobre policristalina, se debe tener en cuenta que la densidad de granos/fronteras es muy pequeña y el contenido inicial de oxígeno es mucho menor en las láminas que en la hoja de cobre. La presencia de fronteras de grano favorece la acumulación de oxígeno por lo que el mecanismo de oxidación propuesto será más importante para mayor densidad de granos.

La dinámica de la oxidación en la superficie del cobre en etapas tempranas, es un proceso conocido y mucho más rápido que el proceso adicional interno relacionado con el oxígeno encapsulado. Esto explica que el grafeno actúe como capa protectora durante periodos cortos de tiempo; mientras que en

periodos largos de tiempo, cuando el segundo proceso prevalece, el grafeno actúa como capa promotora de la oxidación. Este proceso adicional se vuelve más importante en el cobre policristalino, debido a su mayor contenido de oxígeno en las fronteras de grano. Los granos de cobre presentan diferentes grados de oxidación, lo que parece indicar que el proceso de difusión del oxígeno en los granos tiene distintas velocidades dependiendo de la orientación cristalográfica.

Una clara evidencia de la capacidad de retención de oxígeno en el cobre durante el crecimiento de grafeno, es la formación de burbujas que se generan durante el proceso de oxidación en las hojas de cobre en presencia de grafeno<sup>29</sup> que tiene lugar a lo largo de varios meses y que se muestran en la Figura 14. Estas burbujas son similares a las formadas en la liberación de gases en sustratos usados para el depósito de grafeno, después de procedimientos energéticos como la irradiación con protones<sup>30</sup> o iones  $\text{Xe}^+$ .<sup>31</sup>

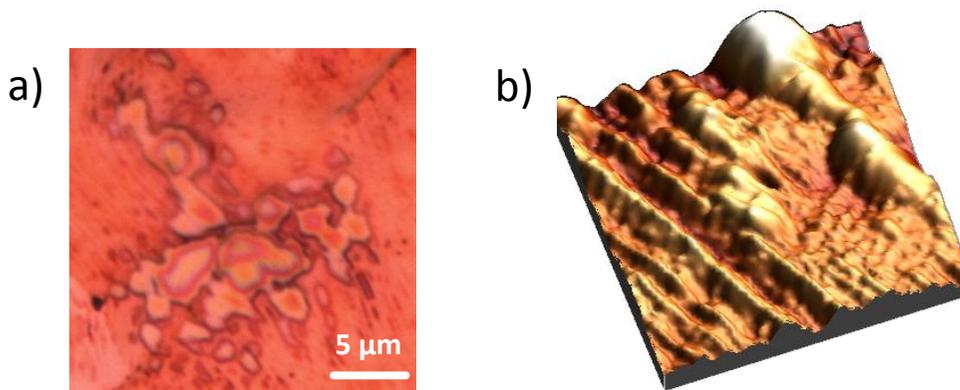


Figura 14. (a) Imagen óptica (área:  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ) y (b) imagen topográfica de AFM (área:  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ ) de Gr/Cu después de 12 meses en condiciones ambientales.

La observación de estas burbujas es debido a que la capa de grafeno retiene los gases liberados por la hoja de cobre, y a raíz de este proceso, se forman burbujas en el rango de 1 - 10  $\mu\text{m}$ , que se pueden observar con un microscopio óptico meses después del crecimiento de grafeno (Figura 14a). La imagen de topografía en 3D adquirida con el AFM (Figura 14b), presenta burbujas con formas redondeadas en la superficie. Es muy probable, que dichas burbujas contengan oxígeno, el cual se libera gradualmente del cobre durante meses debido a la baja difusión del oxígeno en el cobre a temperatura ambiente.

### **5.5. Evidencia de oxígeno atrapado**

Se ha utilizado la técnica HAXPES para comparar el contenido de oxígeno en la hoja de cobre en presencia de grafeno, con otra hoja de cobre sometida al mismo tratamiento térmico en la cámara de CVD, pero sin introducir metano (ausencia de grafeno), pocos días después del tratamiento. Si se utiliza radiación de rayos-x de alta energía (11 keV en este caso), las energías cinéticas de los fotoelectrones del Cu 2p y del O 1s, son lo suficientemente grandes como para escapar desde unos 50 - 60 nm de profundidad.<sup>32</sup>

Para reducir la contribución de oxígeno de la capa de óxido de cobre en la superficie de las muestras, se realiza una “limpieza” mediante sputtering con cañón de argón (30 minutos a temperatura ambiente con una energía de 3.5 keV). Para confirmar la eliminación de oxígeno de la superficie, se realizaron medidas de XPS con baja energía,  $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ , antes y después del sputtering. En la Figura 15 se observa como después del proceso de sputtering con argón durante 30 minutos, el contenido de oxígeno se reduce un factor 13 (obviamente también se elimina la capa de grafeno).

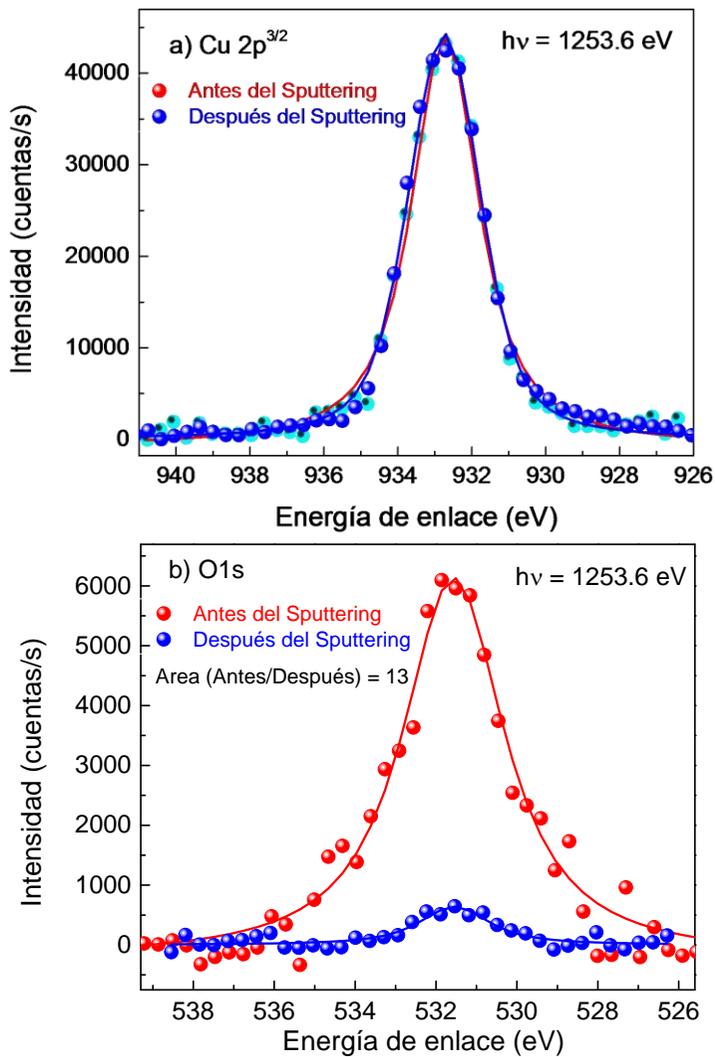


Figura 15. Señales de fotoemisión obtenidas antes y después de la limpieza mediante Sputtering con una energía de 1253.6 eV para: (a)  $\text{Cu } 2p^{3/2}$  y (b)  $\text{O } 1s$ .

Para realizar las medidas de HAXPES, se utilizaron dos ángulos de incidencia, uno de  $0.3^\circ$  cerca del ángulo de reflexión total para el cobre metal, y otro de  $3^\circ$  para que la longitud de atenuación de los rayos-x varíe de 6 a 350 nm de acuerdo la base de datos Henke<sup>33</sup> (Figura 16).

La información de los electrones recogidos a un ángulo de incidencia de  $0.3^\circ$  se mantiene cerca de 6 nm de profundidad y está limitada por la atenuación de los rayos-x incidentes, mientras que para los electrones recogidos a  $3^\circ$  la profundidad está limitada por su energía cinética y es  $\sim 50 - 60$  nm. La señal que se mide es una integral ponderada a lo largo de la profundidad de la muestra.

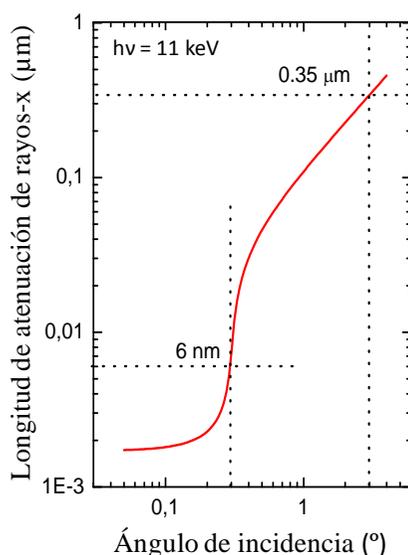


Figura 16. Longitud de atenuación de rayos-x para 11 keV en función del ángulo de incidencia para el Cu metal.

En la Figura 17, se muestran los espectros medidos para los electrones  $\text{Cu } 2p^{3/2}$  y  $\text{O } 1s$  de las muestras con grafeno y sin grafeno, después del sputtering con argón, para ángulos de incidencia de  $3^\circ$  y  $0.3^\circ$  y 11 keV de energía incidente. Las señales de  $\text{O } 1s$  se han normalizado con las señales del  $\text{Cu } 2p^{3/2}$  de cada muestra. Las relaciones de las áreas de los picos de Cu y O, también están incluidas en la figura. Si se comparan las señales de oxígeno de las muestras con y sin grafeno medidas a  $3^\circ$  (puntos rojos y puntos verdes, respectivamente) se observa que la muestra con grafeno presenta una señal de oxígeno 10 veces

más intensa ( $R_{\text{Cu/O}} = 63$  para el Gr/Cu y  $R_{\text{Cu/O}} = 675$  para la hoja de cobre). La comparación de las señales de oxígeno para la muestra Gr/Cu obtenida a ángulos de incidencia de  $0.3^\circ$  y  $3^\circ$  demuestran que una parte importante de la señal se origina en la parte sondeada del cobre más profundo ya que la relación Cu/O (R) es 2.35 veces mayor para  $3^\circ$  que para  $0.3^\circ$ .

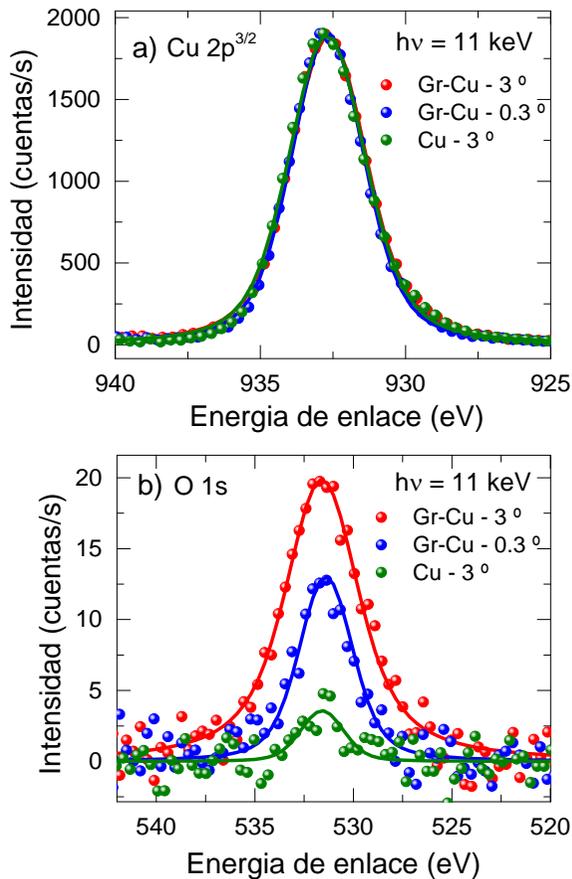


Figura 17. Señales de fotoemisión de (a)  $\text{Cu } 2p^{3/2}$  y (b)  $\text{O } 1s$ , obtenidas con una energía de 11 keV a dos ángulos de incidencia de  $3^\circ$  y  $0.3^\circ$  para Gr/Cu (puntos rojos y azules) y de  $3^\circ$  para una hoja de cobre en ausencia de grafeno (puntos verdes). Las líneas continuas son los ajustes.

Se puede concluir que el contenido de oxígeno presente en la hoja de cobre con grafeno (Gr/Cu) es significativamente mayor que en la hoja de cobre sin grafeno demostrando la capacidad del grafeno de encapsular el oxígeno del interior del cobre. Esta observación valida el mecanismo propuesto anteriormente donde el oxígeno, a temperatura ambiente, migra lentamente desde el interior del cobre a la superficie, produciendo una mayor oxidación en periodos largos de tiempo en la hoja de cobre recubierta de grafeno que en la hoja sin grafeno formando también burbujas en la intercara grafeno-cobre.

## 5.6. Conclusiones

- Se ha estudiado la evolución de la oxidación a lo largo de un año en sustratos de cobre con distintas características morfológicas y composicionales tanto en presencia como en ausencia de grafeno. Se ha observado que el Gr/Cu policristalino está más oxidado que el mismo cobre sin grafeno después de algunos meses, con claras evidencias de una oxidación inhomogénea (colores rojizos en granos diferentes).
- Las láminas de cobre altamente texturadas (100) (Gr/Cu/MgO) y (111) (Gr/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con grafeno la oxidación mucho menor que la observada para hojas de cobre incluso después de 8 meses.
- En las láminas de cobre sin grafeno, la oxidación es más efectiva en Cu(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que en Cu(100)/MgO lo que indica que los planos Cu(111) se oxidan más fácilmente que los Cu(100), mientras que las láminas con grafeno presentan un pico muy débil de óxido, lo que confirma que después de 8 meses, la capa de grafeno actúa como una capa protectora frente a la oxidación del cobre.

- Para entender el comportamiento tan diferente de la oxidación en hojas y en láminas de cobre, además del proceso de oxidación debido al oxígeno y agua atmosféricos, se propone un mecanismo de oxidación adicional donde el oxígeno es retenido en el volumen del cobre durante el crecimiento del grafeno y progresivamente difundido a través de la superficie. Dependiendo de las características del cobre (morfología, contenido de oxígeno en su volumen o historia térmica), la capa de grafeno crecido sobre el cobre puede impedir la expulsión del oxígeno (inicialmente en el volumen pero que después de la reducción superficial, se encuentra fuera de equilibrio a temperatura ambiente) a la atmosfera.
- La formación de burbujas después de algunos meses en el cobre policristalino es consistente con el mecanismo de encapsulación propuesto del oxígeno y de la baja difusividad del oxígeno a temperatura ambiente.
- Se ha comparado el contenido de oxígeno en la hoja de cobre en presencia de grafeno, con otra hoja de cobre sometida al mismo tratamiento térmico pero sin metano, pocos días después del tratamiento. Los experimentos HAXPES han demostrado la alta concentración de oxígeno en el cobre en volumen recubierto con grafeno con respecto al cobre policristalino sin grafeno, y por tanto, se demuestra la capacidad del grafeno de encapsular el oxígeno en el interior del cobre.

## 5.7. Referencias

- <sup>1</sup> D. J. Coulman, J. Wintterlin, R. J. Behm, G. Ertl. "Novel mechanism for the formation of chemisorption phases: The (2x1)O-Cu(110) "Added row" reconstruction" *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 1761.
- <sup>2</sup> F. Wiame, V. Maurice, P. Marcus. "Initial stages of oxidation of Cu(111)" *Surf. Sci.* **601** (2007) 1193.
- <sup>3</sup> N. Cabrera, N. F. Mott. "Theory of the oxidation of metals" *Rep. Prog. Phys.* **12** (1949) 163.
- <sup>4</sup> I. Platzman, R. Brenner, H. Haick, R. Tannenbaum. "Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions" *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 1101.
- <sup>5</sup> C. Gattimoni, A. Michaelides. "Atomistic details of oxide surface and surface oxidation. The example of copper and its oxides" *Surf. Sci. Rep.* **70** (2015) 424.
- <sup>6</sup> Z. -J. Zuo, J. Li, P. -D. Han, W. Huang. "XPS and DFT studies on the autoxidation process of Cu sheet at room temperature" *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 20332.
- <sup>7</sup> Y. Zhu, K. Mimura, M. Isshiki. "Oxidation mechanism of copper at 623 -1073K" *Mater. Trans.* **43** (2002) 2173.
- <sup>8</sup> K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim. "A roadmap for graphene" *Nature* **490** (2012) 192.
- <sup>9</sup> S. Chen, L. Brown, M. Levendorf, W. Cai, S. -Y. Ju, J. Edgeworth, X. Li, C. W. Magnuson, A. Velamakanni, R. D. Piner, J. Kang, J. Park, R. S. Ruoff. "Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy" *ACS Nano* **5** (2011) 1321.

- <sup>10</sup> G. Kalita, M. E. Ayhan, S. Sharma, S. M. Shinde, D. Ghimire, K. Wakita, M. Umeno, M. Tanemura. “Low temperature deposited graphene by surface wave plasma CVD as effective oxidation resistive barrier” *Corros. Sci.* **78** (2014) 183.
- <sup>11</sup> D. Prasai, J. C. Tuberquia, R. R. Harl, G. K. Jennings, K. I. Bolotin. “Graphene: Corrosion inhibiting coating” *ACS Nano* **6** (2012) 1102.
- <sup>12</sup> I. Wlasny, P. Dabrowski, M. Rogala, P. J. Kowalczyk, I. Pasternak, W. Strupinski, J. M. Baranowski, Z. Klusek. “Role of graphene defects in corrosion of graphene coated Cu(111) surface” *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 111601.
- <sup>13</sup> F. Zhou, Z. Li, G. J. Shenoy, L. Li, H. Liu. “Enhanced room-temperature corrosion of copper in the presence of graphene” *ACS Nano* **7** (2013) 6939.
- <sup>14</sup> M. Schriver, W. Regan, W. J. Gannet, A. M. Zaniwski, M. F. Crommie, A. Zettl. “Graphene as a long-term metal oxidation barrier: Worse than nothing” *ACS Nano* **7** (2013) 5763.
- <sup>15</sup> S. Böhm. “Graphene against corrosion” *Nat. Nanotechnol.* **9** (2014) 741.
- <sup>16</sup> J. M. Purswani, T. Spila, D. Gall. “Growth of epitaxial Cu on MgO(001) by magnetron sputter deposition” *Thin Solid Films* **515** (2006) 1166.
- <sup>17</sup> D. L. Miller, M. W. Keller, J. M. Shaw, A. N. Chiaramonti, R. R. Keller. “Epitaxial (111) films of Cu, Ni and Cu<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) for graphene growth by chemical vapor deposition” *J. Appl. Phys.* **112** (2012) 064317.
- <sup>18</sup> D. L. Duong, G. H. Han, S. M. Lee, F. Gunes, E. S. Kim, S. T. Kim, H. Kim, Q. H. Ta, K. P. So, S. J. Yoon. “Probing graphene grain boundaries with optical microscopy” *Nature* **490** (2012) 235.
- <sup>19</sup> X. Xu, Z. Zhang, L. Qiu, J. Zhuang, L. Zhang, H. Wang, C. Liao, H. Song, R. Qiao, P. Gao, Z. Hu, L. Liao, Z. Liao, D. Yu, E. Wang, F. Ding, H. Peng,

- K. Liu. "Ultrafast growth of single-crystal graphene assisted by a continuous oxygen supply" *Nat. Nanotechnol.* **11** (2016) 930.
- <sup>20</sup> H. Zhou, W. J. Yu, L. Liu, R. Cheng, Y. Chen, X. Huang, Y. Liu, Y. Wang, Y. Huang, X. Duan. "Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene" *Nat. Commun.* **4** (2013) 2096.
- <sup>21</sup> Y. N. Trehan, A. Goswami. "The thermal oxidation of Cu(111) and (100) faces" *Transact. Farad. Soc.* **54** (1958) 1703.
- <sup>22</sup> J. E. Boggio. "The room temperature oxidation of Cu(111): Pressure effects" *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 5054.
- <sup>23</sup> J. Lijima, J. W. Lim, S. H. Hong, S. Suzuki, K. Mimura, M. Isshiki. "Native oxidation of ultra high purity Cu bulk and thin films" *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 2825.
- <sup>24</sup> P. Keil, R. Frahm, D. Lützerkirchen-Hercht. "Native oxidation of sputter deposited polycrystalline copper thin films during short and long exposure times: Comparative investigation by specular and non-specular grazing incidence X-ray absorption spectroscopy" *Corros. Sci.* **52** (2010) 1305.
- <sup>25</sup> M. L. Narula, V. B. Tare, W. L. Worrell. "Diffusivity and solubility of oxygen in solid copper using potentiostatic and potentiometric techniques" *Metall. Trans. B* **14** (1983) 673.
- <sup>26</sup> H. Magnusson, K. Frisk. Self-diffusion and impurity diffusion of hydrogen, oxygen, sulphur and phosphorus in copper. Technical report TR-13-24; SKB: Stockholm, 2013; ISSN 1404.
- <sup>27</sup> S. Marchisi, S. Günther, J. Wintterlin. "Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001)" *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **76** (2007) 075429.

- <sup>28</sup> L. Meng, Y. Wang, L. Li, H. Gao. "Fabrication of graphene-silicon layered heterostructures by carbon penetration of silicon film" *Nanotechnol.* **28** (2017) 84003.
- <sup>29</sup> R. Ramírez-Jiménez, L. Álvarez-Fraga, F. Jiménez-Villacorta, E. Climent-Pascual, C. Prieto, A. De Andrés. "Interference enhanced Raman effect in graphene bubbles" *Carbon* **105** (2016) 556.
- <sup>30</sup> E. Stolyarova, D. Stolyarov, K. Bolotin, S. Ryu, L. Liu, K. T. Rim, M. Klima, M. Hybertsen, I. Pogorelsky, I. Pavlishin, K. Kusche, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, V. Yakimenko, G. Flynn. "Observation of graphene bubbles and effective mass transport under graphene film" *Nano Lett.* **9** (2009) 332.
- <sup>31</sup> C. Herbig, E. H. Åhlgren, U. A. Schröder, A. J. Martínez-Galera, M. A. Arman, J. Kotakoski, J. Knudsen, A. V. Krasheninnikov, T. Michely. "Xe irradiation of graphene on Ir(111): From trapping to blistering" *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **92** (2015) 085429.
- <sup>32</sup> J. Rubio-Zuazo, G. R. Castro. "Information depth determination for hard x-ray photoelectron spectroscopy up to 15 keV photoelectron kinetic energy" *Surf. Interface Anal.* **40** (2008) 1438.
- <sup>33</sup> [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/atten2.html](http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html).

## **CAPITULO 6**

### **Heteroestructuras: Amplificación Raman**

---

La espectroscopia Raman es una excelente herramienta para identificar un amplio rango de analitos de diferente naturaleza, especialmente importante cuando se pretende evitar la incorporación de marcadores exógenos o bien cuando éstos no pueden ser implementados y por tanto se requieren técnicas con gran especificidad en la detección. El criterio de especificidad se cumple para la espectroscopía Raman ya que el espectro vibracional de cada molécula es como una marca de identidad. Además la resolución lateral es, de forma rutinaria, inferior a la micra y, con configuraciones especiales (TERS, Tip Enhanced Raman Spectroscopy), puede llegar a unas pocas decenas de nanómetros. La profundidad de penetración, dependiendo del material, puede ser grande incluso en material biológico. Sin embargo, la sección eficaz

de la espectroscopía Raman es  $\sim 10^{10}$  veces menor que la obtenida por espectroscopia de absorción vibracional en el infrarrojo. Por tanto es necesario el desarrollo de plataformas de amplificación para la detección e imagen de materiales extremadamente diluidos y/o complejos que además sean de bajo coste, reproducibles y estables con el tiempo que puedan ser fácilmente reutilizados. Para llegar a la detección de una sola molécula se han propuesto distintas plataformas y estrategias altamente complejas en cuanto a su fabricación.<sup>1,2</sup> Estas plataformas presentan problemas que dificultan extraordinariamente su implementación realista en aplicaciones útiles en la detección de biomateriales por su complejidad y su falta de estabilidad o reproducibilidad. Por esto, durante los últimos años, la comunidad científica ha hecho un gran esfuerzo para incrementar la intensidad Raman, principalmente a través de la amplificación por proximidad a una superficie metálica, denominado SERS (Surface Enhancement Raman Spectroscopy) que es el proceso más eficiente y que permite llegar a detectar moléculas individuales o complejas siguiendo diferentes estrategias.<sup>3,4,5</sup> Otro proceso de amplificación Raman es el mecanismo de interferencia Raman, IERS (Interference Enhanced Raman Spectroscopy) mucho menos conocido o utilizado, y principal objetivo de este capítulo.

El efecto IERS fue utilizado por primera vez en el año 1980 para amplificar la señal Raman de láminas ultra-delgadas de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ <sup>6</sup> o bien telurio<sup>7</sup> con ganancias de hasta un factor 20. Por otro lado, también se predijo una amplificación máxima de 1000 por IERS,<sup>7</sup> pero nunca se ha demostrado de forma experimental ni con cálculos rigurosos. La aplicación de este efecto de interferencia está enfocada a la detección de láminas ultra-delgadas, por lo que la posibilidad de amplificar la señal del grafeno es de gran interés. El efecto IERS en grafeno transferido a un sustrato de silicio recubierto con un

dieléctrico ( $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) fue publicado en el año 2009.<sup>8</sup> El sistema grafeno/ $\text{SiO}_2$ /Si también se utiliza para evaluar el proceso GERS (Graphene Enhanced Raman Scattering)<sup>9</sup> e investigar el efecto SERS.<sup>10</sup> Posteriormente se propuso la combinación de amplificaciones IERS-SERS,<sup>11,12</sup> en sistemas con oro y plata ( $\text{Au}$ /grafeno/ $\text{SiO}_2$ /Si o grafeno/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Ag/Si) donde, sin embargo, según los autores, el factor principal de amplificación es debido a la resonancia plasmónica del metal. Por otro lado, el grafeno es una excelente plataforma bio-compatibles,<sup>13,14,15</sup> capaz de aislar las interacciones metal-biomaterial, extinguir la fluorescencia molecular y proteger, estabilizar<sup>16</sup> e incluso desoxidar nano-partículas metálicas como la plata.<sup>17</sup>

En este capítulo se proponen plataformas de amplificación por interferencia diseñadas para maximizar su eficiencia, y finalmente se demuestra que es posible combinar los efectos SERS y IERS.

### **6.1. Simulaciones: Cálculos y predicciones**

La plataforma más sencilla para conseguir una amplificación por interferencia Raman, requiere de una capa reflectora y una capa dieléctrica transparente con un grosor concreto. Por tanto, la primera etapa para fabricar heteroestructuras optimizadas es decidir cuales son los materiales más adecuados y los grosores de estas capas. El analito a estudiar y amplificar es el grafeno y/o Rodamina 6G (R6G) depositada en su superficie. La propagación de la luz a través de la heteroestructura grafeno/dieléctrico/reflector se puede calcular mediante el método de la matriz transferida. Las simulaciones realizadas según el metodo descrito en el Anexo 1, permiten optimizar las heteroestructuras para maximizar el factor de amplificación.

En la Figura 1 se presenta el factor de amplificación calculado para la intensidad de la banda G del sistema grafeno/dieléctrico/Cu, considerando 3 dieléctricos diferentes (aire, SiO<sub>2</sub> y Cu<sub>2</sub>O).

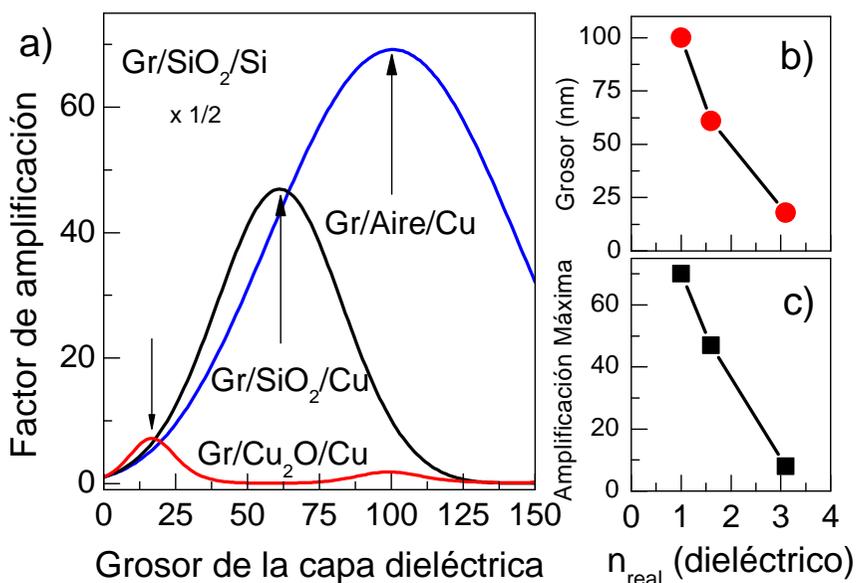


Figura 1. (a) Factor de amplificación del pico G para el sistema grafeno/dieléctrico/Cu para una longitud de onda de excitación de 488 nm. (b) Grosor de la capa del dieléctrico que corresponde al máximo valor de amplificación y (c) amplificación máxima en función de la parte real del índice de refracción de la capa de dieléctrico.

Los valores de amplificación experimental obtenidos representan un escenario interesante para usar el efecto de amplificación Raman por interferencia en aplicaciones para la detección de moléculas orgánicas o bio-materiales depositados sobre el grafeno, haciendo uso de su excelente bio-compatibilidad. La Figura muestra cómo el aire, con índice de refracción  $n = 1$ , induce el factor de amplificación más alto. El máximo se produce para grosores de aire mayores que para cualquier otro dieléctrico debido a que el aire (u otro gas) tiene el valor más bajo posible de índice de refracción.

Para la fabricación de una óptima heteroestructura grafeno/dieléctrico/metal, se analiza la dependencia de la amplificación de la intensidad Raman del pico G del grafeno, en función de los diferentes parámetros involucrados. La amplificación depende principalmente del grosor de la capa dieléctrica, de manera que presenta un máximo para un grosor (Figura 2). Esta amplificación máxima se ha calculado para diferentes metales (Cu, Ni, Al) y para silicio, así como para capas dieléctricas con índices de refracción entre 1 y 3 para las longitudes de onda de excitación más utilizadas en espectroscopia Raman (457, 488, 514 y 633 nm).

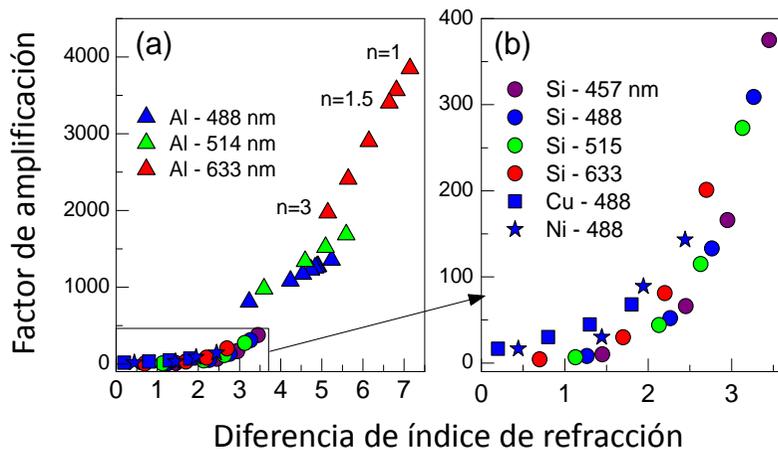


Figura 2. (a) Factor de amplificación de la intensidad del pico G del grafeno para diferentes sistemas: Grafeno/dieléctrico/capa reflectante, siendo (Al (triángulos), Si (círculos), Cu (cuadrados) y Ni (estrellas)) a diferentes longitudes de onda: 633 nm (rojo), 514 nm (verde), 488 nm (azul) y 457 nm (violeta) en función de  $|\Delta n| = |n(\text{dieléctrico}) - n(\text{reflector})|$ . Para cada capa dieléctrica se han empleado valores de  $n(\text{dieléctrico})$  en el rango de 1 a 3.

En la Figura 2 se ha representado la evolución de los valores máximos de amplificación en función del módulo la diferencia de índices de refracción entre el metal y el dieléctrico. Se puede observar una tendencia general en el factor de amplificación calculado para todas las combinaciones de materiales.

Se aprecia un incremento sistemático del factor de amplificación con el módulo de la diferencia de los índices de refracción  $|\Delta n| = |n(\text{dieléctrico}) - n(\text{reflector})|$ . Se ha obtenido un comportamiento similar para Cu, Ni y Si como capas reflectoras ( $|\Delta n| < 3.5$ , Figura 2b). En cambio, la variación más importante es debida a la longitud de onda de excitación Raman; se puede observar cómo destacan claramente los valores de amplificación para el aluminio. Por tanto podemos concluir que de entre los distintos materiales escogidos, la situación óptima es la combinación de aluminio como capa reflectora, combinado con un dieléctrico con  $n(\text{dieléctrico}) = 1$  alcanzando valores de amplificación por encima de 4000 para una longitud de onda de excitación de 633 nm (Figura 3).

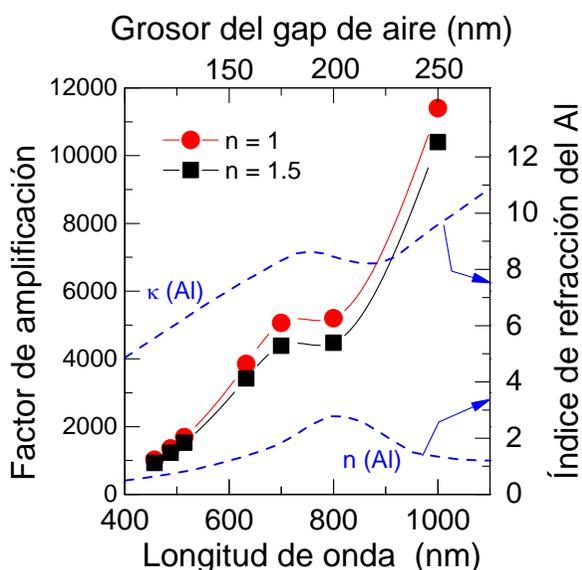


Figura 3. Amplificación Raman para la tricapa grafeno/dieléctrico/Al, con  $n(\text{dieléctrico}) = 1$  y  $1.5$ , representada frente a la longitud de onda de excitación Raman. Las líneas discontinuas azules son la parte real e imaginaria de los índices de refracción del aluminio (ejes derecha). En el eje horizontal superior se muestra el grosor de la separación de aire correspondiente al factor máximo de amplificación.

Sin embargo,  $n = 1$  es el índice de refracción del aire (o algún gas); para sólidos los valores del índice de refracción más bajos están alrededor de 1.5, próximos al índice de refracción de muchos óxidos y polímeros que pueden ser usados como capa dieléctrica. Para longitudes de onda de excitación en el infrarrojo, el índice de refracción complejo del aluminio se incrementa significativamente (líneas azules). La amplificación calculada alcanza valores alrededor de 5000 para 700 - 800 nm que corresponden con la región del espectro de laser IR usado en sistemas FTRaman, y por encima de  $10^4$  para 1000 nm. Por tanto las simulaciones realizadas indican que la amplificación Raman por interferencia puede alcanzar valores por encima de  $10^4$  para sistemas tricapa formados por grafeno/dieléctrico/aluminio (siendo la capa dieléctrica un gas, un óxido o un polímero).

En la Figura 4 se presenta el esquema propuesto para el dispositivo de detección. Estas plataformas son interesantes para detección óptica donde el reflector óptimo es el aluminio y el grafeno actuaría como una capa bio-compatible adecuada para el depósito de nanopartículas y moléculas.



Figura 4. Esquema propuesto para el dispositivo de detección.

## 6.2. Fabricación de las heteroestructuras

A partir de los resultados obtenidos en los cálculos, se ha elegido el aluminio como el mejor material reflectante y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como capa dieléctrica (1.775 a 488 nm). Ambos pueden ser depositados fácilmente en forma de capa delgada sobre Si(001) que proporciona una elevada planitud. Para evaluar y comparar la señal Raman del grafeno y de la molécula de referencia (R6G) en las mismas condiciones a lo largo de las diferentes etapas de la fabricación de la heteroestructura, se ha seguido el proceso esquematizado en la Figura 5.

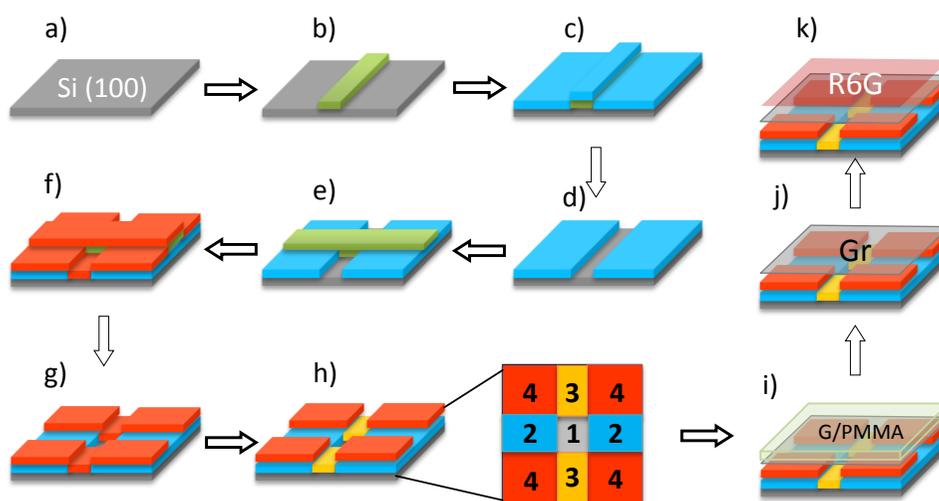


Figura 5. Proceso de fabricación de la heteroestructura: (a) sustrato de silicio, (b) tira adhesiva, (c) capa de aluminio crecida, (d) adhesivo retirado, (e) tira adhesiva perpendicular a la primera, (f) capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crecida, (g) segundo adhesivo retirado, (h) muestra final con 4 zonas donde: (1) Si, (2) Al/Si, (3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si y (4)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Al/Si. Por último, (i) Grafeno/PMMA transferido a la muestra, (j) eliminación del PMMA, y (k) depósito de R6G por “*spin-coating*” en la heteroestructura.

La heteroestructura se ha fabricado a temperatura ambiente mediante sputtering magnetrón sobre sustratos de silicio. Previamente, los sustratos de silicio (Si(001),  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  con un grosor de  $350 \pm 25 \mu\text{m}$ ) fueron limpiados con acetona y secados con pistola de  $\text{N}_2$  puro. A continuación, una tira adhesiva se coloca a lo largo de la superficie del sustrato de silicio, la cual se retira después del depósito de la lámina (este proceso se repite antes/después del depósito de cada lámina). La presión base del sistema es de  $1 \times 10^{-6}$  mbar. La lámina de aluminio se depositó por DC sputtering a partir de un blanco de Al (99.0 % de pureza) con Ar a una presión de  $5 \times 10^{-3}$  mbar a una potencia de 0.04 A (velocidad de depósito de 3.4 nm/min). La lámina de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se depositó por RF sputtering (50 W) a partir de un blanco de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con Ar a una presión de  $7 \times 10^{-3}$  mbar (velocidad de depósito de 2 nm/min). De esta forma, al finalizar el proceso, se obtienen cuatro zonas diferentes dentro de la misma muestra. Zona 1: sustrato de silicio, usado como referencia de la intensidad Raman del grafeno y R6G. Zona 2: capa de aluminio (90 nm, optimizado para obtener una alta reflexión y evitar que dicha capa se despegue) sobre silicio. Zona 3: capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre silicio. Zona 4: apilamiento completo de las capas:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Si}$ .

Teniendo en cuenta este protocolo y después de una calibración precisa, se fabricaron tres heteroestructuras de cuatro zonas con diferente grosor de la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  denominadas “4Z-50”, “4Z-60” y “4Z-70”, con grosores de 50, 60 y 70 nm de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente. A continuación, el grafeno crecido por CVD sobre hoja de cobre se transfirió sobre estas heteroestructuras (proceso descrito en el Capítulo 2, apartado 2.3.). La calidad de la capa de grafeno transferido se evalúa por espectroscopia Raman, como se muestra en la Figura 6. También se presenta un esquema de la heteroestructura Gr/4Z-60 así como una imagen Raman de la intensidad del pico G del grafeno en una región de la

muestra que contiene las cuatro zonas. El espectro Raman del panel izquierdo, muestra características de una monocapa de grafeno (color verde en la imagen), mientras que el espectro Raman del panel derecho, corresponde con grafeno bi-tricapa (píxeles blancos en la imagen). Los espectros en otras zonas tienen las mismas características pero con intensidades más bajas. Se observa claramente cómo las intensidades Raman en las regiones 1 - 3 son muy débiles en comparación con la región 4 (Gr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al/Si), debido al efecto IERS.

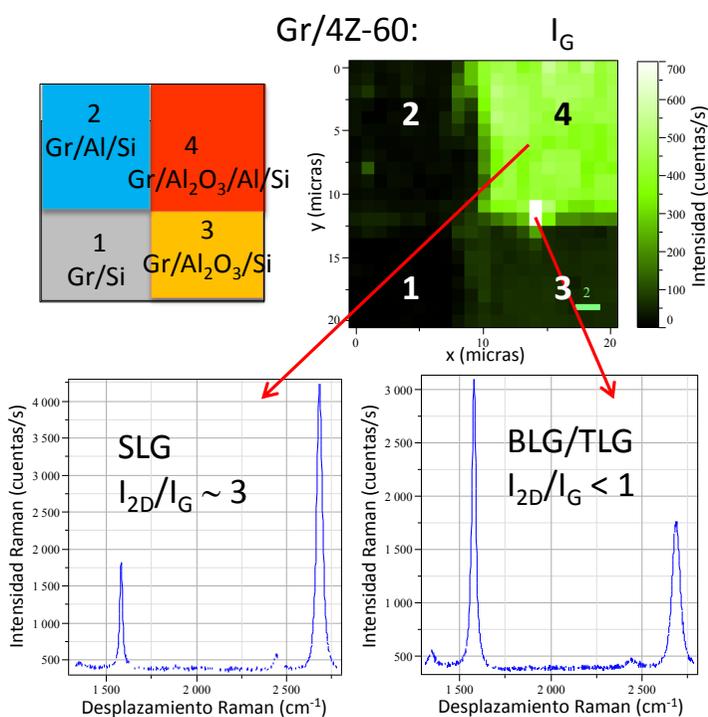


Figura 6. Esquema de la heteroestructura Gr/4Z-60 e imagen Raman de la intensidad del pico G del grafeno en una región de la muestra que contiene las cuatro zonas.

El papel del grafeno es importante, ya que se trata de un sustrato adecuado para el depósito de moléculas orgánicas y, por otro lado, sirve para garantizar que la concentración de R6G sea idéntica en las cuatro zonas, ya que sin la capa de

grafeno, la naturaleza, el carácter hidrofóbico y la morfología de las cuatro zonas sería diferente y la concentración final de R6G en cada zona podría variar (independientemente de si se realiza mediante depósito por inmersión o por depósito con giro o “spin-coating”). Además, para garantizar la homogeneidad de la densidad molecular de R6G, se deposita una disolución de R6G en metanol por “spin-coating” ( $16 \mu\text{L}/\text{cm}^2$  durante 45 segundos a 1500 rpm) sobre la heteroestructura y también sobre una muestra referencia de grafeno/cuarzo de Graphenea. Esta muestra se utiliza para evaluar la densidad molecular usando medidas de absorción óptica de la película de R6G depositada por comparación con una solución de R6G ( $10^{-5}$  M) en metanol.

### 6.3. Rendimiento de la amplificación Raman

Las amplificaciones de la intensidad del pico 2D del grafeno correspondiente a las tres muestras (“4Z-50”, “4Z-60” y “4Z-70”) se obtienen usando la señal del grafeno en la zona 1 (Gr/Al/Si) de cada muestra como referencia. En la Figura 7 se muestran los factores de amplificación calculados (líneas azules) y experimentales (puntos rojos) en función del grosor de la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (50, 60 y 70 nm, respectivamente) para una excitación de 488 nm.

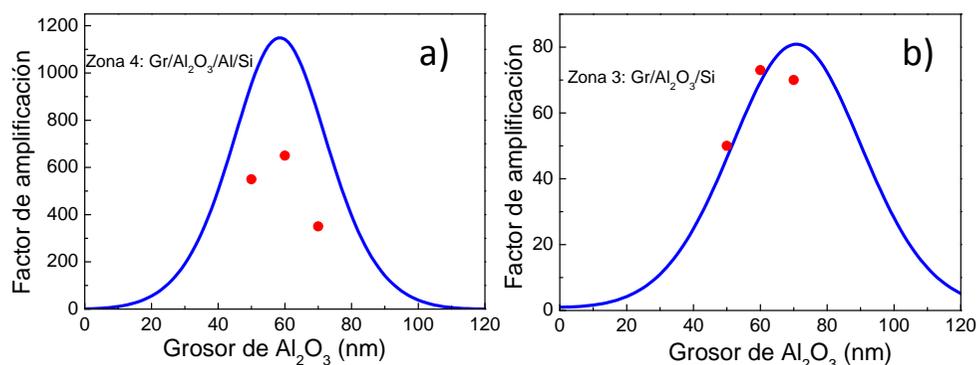


Figura 7. Factores de amplificación del pico G del grafeno en función del grosor de la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para las zonas: a) Gr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Al/Si y b) Gr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si.

Las amplificaciones obtenidas, correspondientes a la zona 4 (Gr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al/Si), alcanzan valores de 550, 650 y 350 para las capas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 50, 60 y 70 nm, respectivamente (Figura 7a). El mayor valor se obtiene para un grosor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 60 nm lo que concuerda con lo predicho en las simulaciones aunque los valores de amplificación experimentales son inferiores a los calculados.

En la zona 3 (Gr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si), donde la capa reflectante es silicio, los factores de amplificación son altos (50, 73 y 70) y son más próximos a los calculados (Figura 7b). Sin embargo, en la zona 2 (Gr/Al/Si) se detecta una amplificación significativa (~ 10 - 30). Teniendo en cuenta que en la superficie del aluminio (zona 2: Al/Si) siempre se forma una capa de óxido pasivante de grosor ~ 3 nm, puede producirse una amplificación debida a esta capa dieléctrica. La amplificación calculada para esta situación es aproximadamente 2 que resulta claramente inferior a lo obtenido experimentalmente (10 - 30). Por tanto, es necesario considerar una amplificación asociada al plasmón de aluminio debido a que la morfología de la película no es estrictamente plana si no que presenta rugosidades con radios de curvatura muy pequeños como veremos más adelante.

En contra de lo que ocurre con nanopartículas esféricas de aluminio (que exhiben fuertes plasmones de resonancia en el rango del UV), las partículas no esféricas, presentan plasmones anchos en el visible,<sup>18</sup> su efecto SERS incluso se ha detectado para longitudes de onda en el NIR.<sup>19</sup> Este mecanismo de amplificación no puede contribuir cuando el dieléctrico Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está presente, ya que el efecto SERS sólo es efectivo a distancias extremadamente cortas entre la molécula y la nanopartícula metálica.

La siguiente etapa consiste en evaluar la amplificación de la señal Raman del analito. Se ha utilizado una solución de R6G en metanol que se deposita por

“spin-coating” en las heteroestructuras de cuatro zonas con y sin grafeno. La técnica “spin-coating” garantiza homogeneidad y reproducibilidad de las películas que se depositan a partir de fase líquida. La densidad molecular de las películas de R6G depositadas es  $2 \times 10^{13}$  moléculas/cm<sup>2</sup> (para una concentración de R6G de  $10^{-5}$  M).

En la Figura 8a se presenta una imagen óptica de una región de la muestra que presenta las cuatro zonas de la heteroestructura “4Z-70” con grafeno transferido y en la que se ha depositado R6G. Las diferentes reflectancias en las cuatro zonas revelan claramente los diferentes apilamientos de las capas. Las imágenes Raman de la intensidad del pico 2D del grafeno (Figura 8b) y del pico a  $1650 \text{ cm}^{-1}$  de la R6G (Figura 8c) muestran la diferencia en el poder de amplificación de las cuatro zonas. Un espectro característico de cada zona se ha representado para la muestra con grafeno y R6G (Figura 8d) La amplificación obtenida para los picos Raman de R6G es un 20 % menor que la obtenida para el grafeno.

La R6G absorbe fuertemente a la longitud de onda del láser (488 nm) y presenta una fuerte fluorescencia ( $\sim 552 - 556 \text{ nm}$ ) que coincide con la región de las vibraciones Raman. Sin embargo, el grafeno extingue casi totalmente la emisión de fluorescencia y los picos vibracionales pueden ser fácilmente detectados solo cuando está presente (Figuras 13d y 13e). La estructura electrónica del grafeno (cono de Dirac) permite la transferencia de energía del analito al grafeno extinguiendo la fluorescencia de forma eficiente para un gran número de analitos<sup>20,21</sup> importantes en muchas aplicaciones. Cuando la capa de R6G se deposita directamente en la heteroestructura sin grafeno, su fluorescencia también tiene una amplificación similar a la que de las vibraciones Raman (Figura 8e), sin embargo esta fluorescencia oculta completamente los picos Raman.

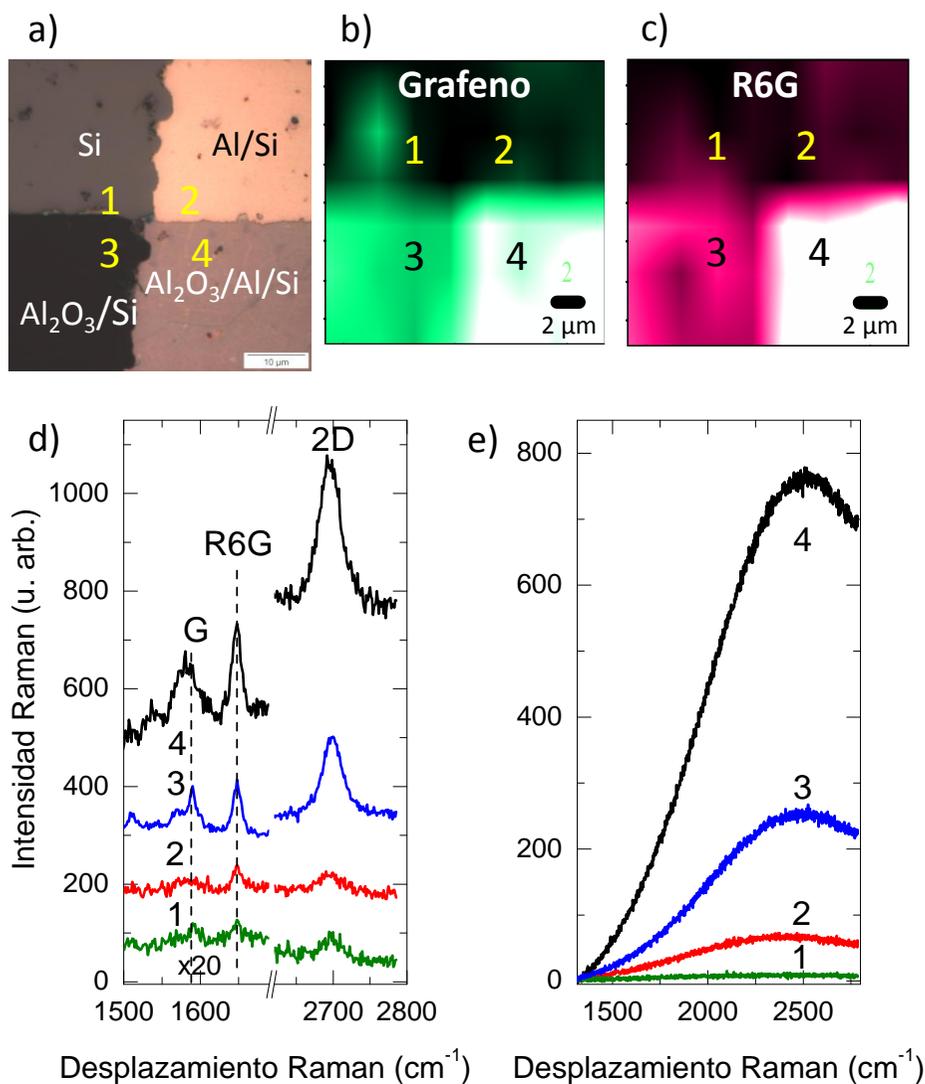


Figura 8. (a) Imagen óptica ( $20 \times 20 \mu\text{m}$ ) de las cuatro zonas de la muestra con  $70 \text{ nm}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4Z-70) con grafeno transferido y R6G depositado por “spin-coating”. Imágenes Raman de la misma región en (b) pico 2D del grafeno y (c) pico a  $1645 \text{ cm}^{-1}$  de la R6G. Un espectro representativo de cada una de las 4 zonas está representado en (d) con grafeno y (e) sin grafeno. En (e), la fluorescencia de la R6G también presenta amplificación por interferencia.

Esta plataforma sencilla y plana ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Si}$ ) es extremadamente estable con el tiempo, robusta frente a agentes externos y permite también mejorar la calidad de las imágenes ópticas obtenidas con un microscopio. Para evidenciar la posibilidad de visualizar defectos en grafeno, en la Figura 9 se muestran las imágenes obtenidas con microscopio óptico en cada una de las cuatro zonas de la heteroestructura “4Z-60” sobre la que se ha transferido grafeno. Se pueden observar bicapas de grafeno en las zonas 3 y 4 como regiones oscuras con un diámetro alrededor de  $1 - 2 \mu\text{m}$ , y además, en la zona 4 ( $\text{Gr}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Si}$ ) se observan las arrugas que aparecen en el grafeno transferido.

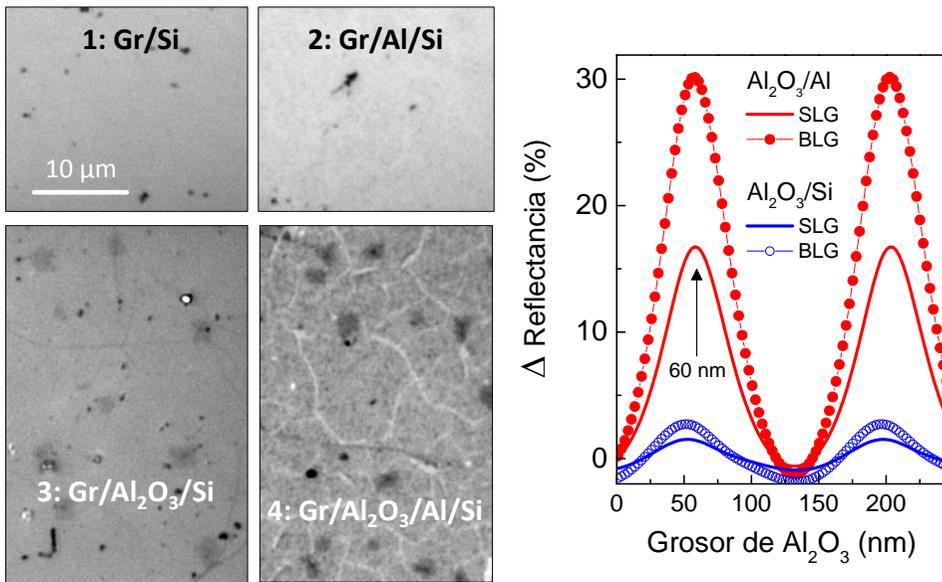


Figura 9. Izquierda: Imágenes obtenidas con microscopio óptico en cada una de las cuatro zonas de la heteroestructura “4Z-60” sobre la que se ha transferido grafeno sintetizado por CVD. Los puntos negros más pequeños son partículas de polvo. Derecha: Simulaciones de la diferencia de reflectancia  $\Delta R = R - R_0$ , donde  $R$  es la reflectancia de una monocapa de grafeno (SLG) y bicapa de grafeno (BLG) y  $R_0$  es la reflectancia sin grafeno, para  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  en función del grosor del dieléctrico.

Los sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> han sido utilizados para amplificar la visibilidad de las monocapas de grafeno<sup>22</sup> y películas delgadas de grafito.<sup>23</sup> Sin embargo, en el trabajo aquí presentado, el contraste está relacionado con la diferencia de reflectancia resultante entre regiones monocapa y regiones bicapa de grafeno sobre silicio. Este efecto se puede considerar un caso simple de la utilización del método de matrices de transferencia con el que se ha calculado la reflectancia en función del grosor de la capa de dieléctrico (Figura 9) dando lugar a una diferencia apreciable entre la reflectancia obtenida con monocapa y bicapa de grafeno para un grosor adecuado de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **6.4. Factores limitantes en la amplificación por interferencia**

Uno de los factores cruciales que determinan la calidad del proceso de interferencia es la planitud de las capas involucradas. Por ello, en el estudio de la amplificación obtenida experimentalmente resulta imprescindible la caracterización de las capas por AFM (Figura 10). De este modo se pueden obtener datos de la morfología y rugosidad de las capas de aluminio y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para diferentes grosores y condiciones de sputtering.

El grosor de la capa de aluminio se ha reducido a 90 nm para tener una alta reflectividad y limitar la rugosidad. Las imágenes topográficas de AFM y los resultados de la rugosidad *rms* (raíz de la desviación cuadrática media) y la anchura de la distribución de alturas (FWHM) correspondientes a las cuatro zonas de la muestra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 nm)/Al (90 nm)/Si están recogidas en la Figura 10. La anchura de la distribución FWHM es un parámetro más significativo que el *rms* para en cuanto a procesos de interferencia. La rugosidad de la capa de aluminio (*rms* = 3.9 nm y FWHM = 9.1 nm) es claramente mayor que la capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*rms* = 1.1 nm y FWHM = 2.4 nm). Al ser la más profunda, la capa de aluminio incide en la rugosidad de todas las

capas y domina en la rugosidad del apilamiento completo ( $rms = 4.4 \text{ nm}$  y  $FWHM = 10.4 \text{ nm}$ ). La rugosidad está directamente relacionada con el tamaño de grano, que es significativamente mayor en la capa de aluminio que en la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (menor que el tamaño de la punta de AFM) (Figura 10).

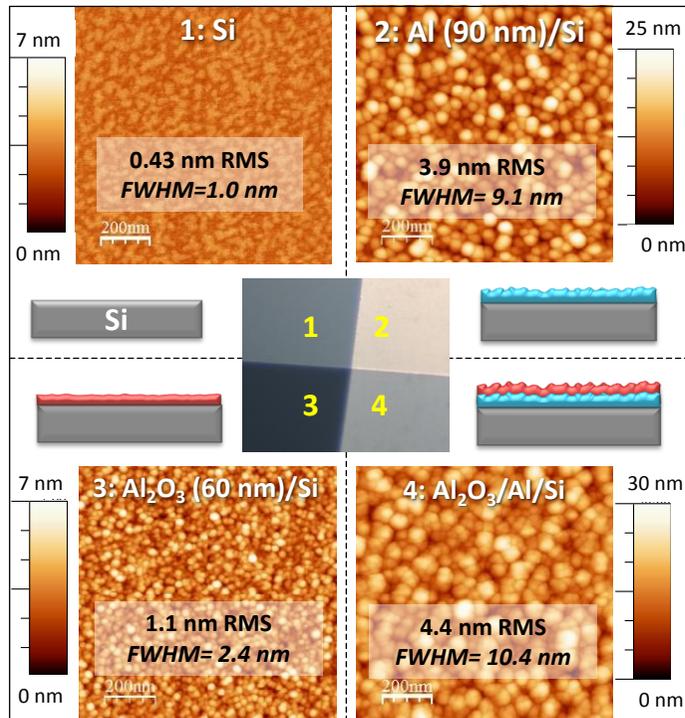


Figura 10. Imagen óptica (centro) e imágenes topográficas de AFM con los resultados de rugosidad y anchura de la distribución de alturas (RMS y FWHM) de las cuatro zonas de la heteroestructura “4Z-60” (sin grafeno transferido): (1) sustrato de silicio, (2)  $\text{Al}(\sim 90 \text{ nm})/\text{Si}$ , (3)  $\text{Al}_2\text{O}_3(\sim 60 \text{ nm})/\text{Si}$  y (4)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Si}$ . Los dibujos esquematizan las secciones de las cuatro zonas.

La anchura de la distribución de alturas de las capas FWHM equivale a la variación del grosor de cada capa y por tanto se ha empleado para estimar el impacto de la morfología en la amplificación por interferencia en las zonas con estructura  $\text{Gr}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  y  $\text{Gr}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Si}$ .

Esto se muestra en la Figura 11a, donde se puede observar cómo la reducción del factor de amplificación es relevante sólo para valores altos de FWHM. En relación con las heteroestructuras estudiadas, la reducción esperada por efecto de rugosidad es menor del 10 % para Gr/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si y aún más pequeño para Gr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si, lo que no justifica la reducción de la amplificación medida comparada con el valor calculado. Para explicar la disminución obtenida en la amplificación se debe tener en cuenta que el índice de refracción del aluminio tiene un papel fundamental en el proceso. El índice de refracción está relacionado con la densidad del material y, en una película delgada, ésta puede ser inferior a la del volumen debido a la morfología granular de forma que una disminución de densidad puede tener un impacto en la amplificación.

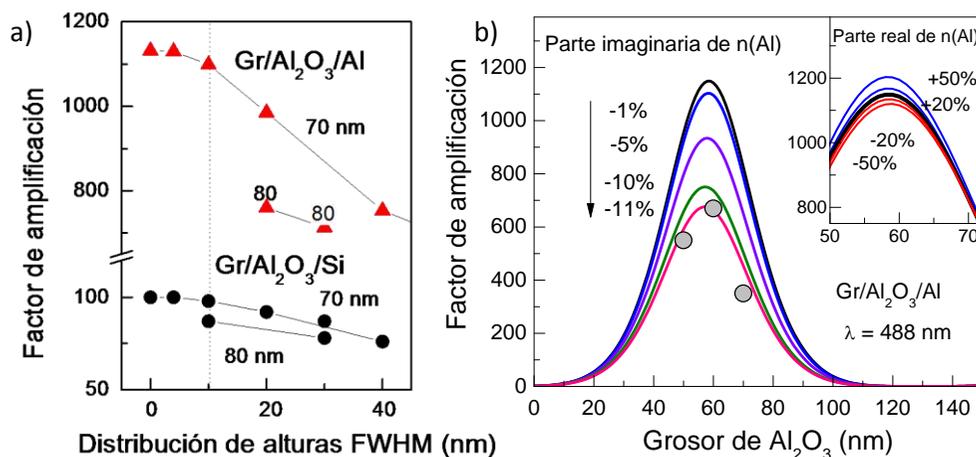


Figura 11. (a) Factor de amplificación Raman en función de la anchura FWHM de la distribución de alturas de la heteroestructura, la línea discontinua vertical corresponde a “4Z-60”. (b) Factor de amplificación Raman en función del grosor de la capa dieléctrica, para varias reducciones de la parte imaginaria del índice de refracción del Al (inset: reducciones de la parte real). Los puntos grises corresponden a las amplificaciones experimentales de las heteroestructuras.

En la Figura 11b, se muestran los cálculos del factor de amplificación en función del grosor de la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para diferentes reducciones del índice de refracción del aluminio. Según los cálculos, una pequeña reducción de la parte imaginaria en el índice de refracción del aluminio ( $\kappa(\text{Al})$ ) reduce fuertemente la amplificación, mientras que un cambio en la parte real, es casi irrelevante. Se puede ver que una reducción del 11 % en  $\kappa(\text{Al})$  explica la amplificación obtenida para los diferentes grosores de la capa dieléctrica de las heteroestructuras (círculos en Figura 11b).

Una manera de incrementar la densidad de la capa delgada de aluminio sería reducir el tamaño de grano cristalino para minimizar los huecos entre ellos. Esto podría conseguirse depositando la capa de aluminio mediante evaporación por cañón de electrones. En este sentido, la ausencia de la capa de aluminio en la zona 3 hace posible que la estructura  $\text{Gr}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  presente factores de amplificación mucho más próximos a los calculados, lo que confirma la validez del modelo y los cálculos.

### **6.5. Amplificación por combinación IERS + SERS**

Para estudiar el efecto combinado de la amplificación de la señal Raman por interferencia IERS y por cercanía a una superficie nanoestructurada (SERS) se depositó por sputtering una capa ultra-delgada de plata (de 1 nm de grosor nominal) sobre la heteroestructura “4Z-70” con grafeno.

En realidad estas películas de plata con un grosor nominal tan pequeño son discontinuas, ya que están formadas por islas de plata con una anchura alrededor de 20 nm y 5 nm de altura (Figura 12) las cuales producen un factor de amplificación SERS próximo a 3000 para la R6G, en comparación con la señal de la zona 1 (Ag/Si) con la de la molécula sobre silicio.

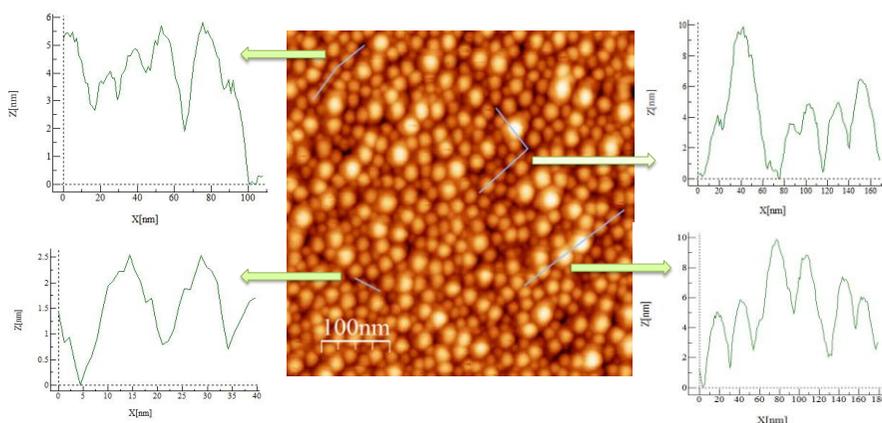


Figura 12. Imagen topográfica de AFM de la película de plata. Se incluyen perfiles que muestran los diferentes tamaños de las nanopartículas de plata.

En la Figura 13, el espectro de la zona 1 corresponde a una amplificación sólo debida al efecto SERS, mientras que el espectro de la zona 4 es consecuencia de la amplificación combinada IERS + SERS. Teniendo en cuenta que el pico Raman de la R6G a  $1650\text{ cm}^{-1}$  en la zona 1 (R6G/Ag/Si) tiene un factor de amplificación de 4000 debida al efecto SERS y que en la zona 4 (R6G/Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al/Si) el factor de amplificación es  $200 \times 10^3$  debida al efecto SERS + IERS, podemos concluir que la combinación de la lámina de plata para el SERS y la plataforma de interferencia proporciona un factor de amplificación mayor de  $10^5$ . Ya que las amplitudes del campo eléctrico están amplificadas por ambos mecanismos de forma independiente, el factor de amplificación total debe ser el producto de las dos contribuciones.

Dos factores pueden mejorar efectivamente estos resultados: La longitud de onda de excitación de la señal Raman en el efecto IERS y la optimización del material responsable del efecto SERS mejorando el tamaño y la forma de las nanopartículas. La amplificación IERS se incrementa con el aumento de la longitud de onda y según los cálculos presentados anteriormente se predicen ganancias de  $10^4$  para longitudes de onda de excitación de 1000 nm.

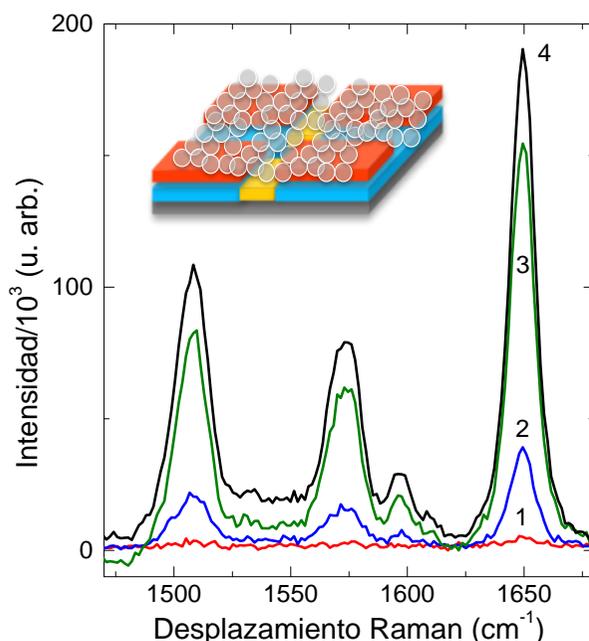


Figura 13. Espectros Raman en el rango de  $1600\text{ cm}^{-1}$  de la R6G depositada por spin-coating en la heteroestructura con  $70\text{ nm}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4Z-70). Se incluye un esquema de la plataforma con la lámina de plata nano-estructurada. Los espectros 1 - 4 corresponden a las siguientes zonas: (1) R6G/Ag/Si, (2) R6G/Ag/Al/Si, (3) R6G/Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si y (4) R6G/Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Al/Si, respectivamente.

Para evaluar la sensibilidad de la heteroestructura IERS+SERS se ha utilizado R6G con diferentes concentraciones depositado mediante “dip-coating”. Para ello, la plataforma se sumerge verticalmente en disoluciones de R6G ( $10^{-8}\text{ M}$ ,  $10^{-7}\text{ M}$  y  $10^{-6}\text{ M}$ , respectivamente) en metanol durante 2 horas. En la Figura 14a se observa que el límite de detección para esta plataforma está en torno a  $10^{-8}\text{ M}$  para una excitación de  $488\text{ nm}$  y una potencia láser de  $0.3\text{ mW}$ . Para demostrar que efectivamente es posible combinar de una forma eficiente ambos efectos SERS+IERS, en la Figura 14b se presentan los espectros de R6G obtenidos de tres zonas diferentes de la muestra después de sumergir la heteroestructura “4Z-50” en una disolución de R6G ( $10^{-6}\text{ M}$ ).

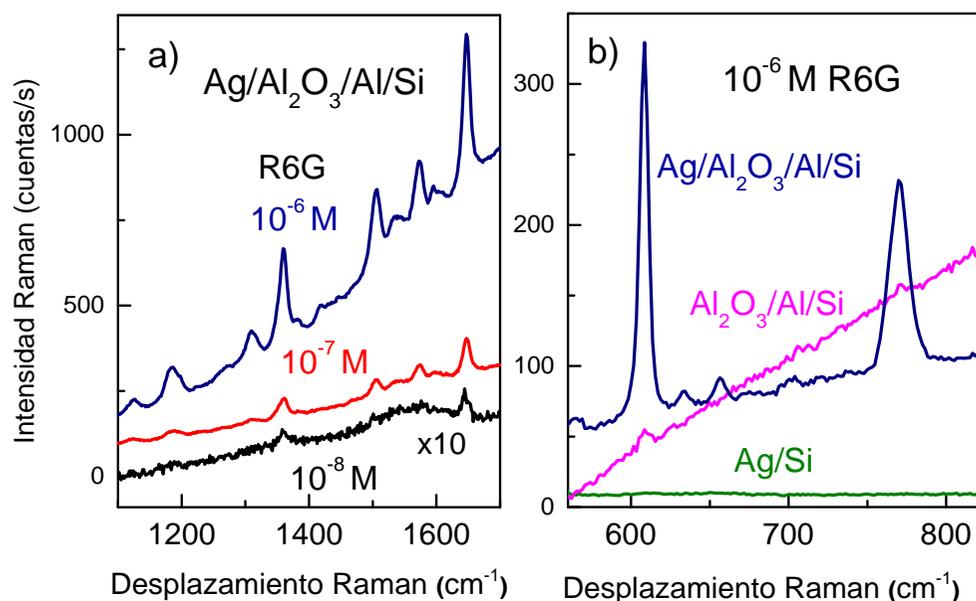


Figura 13. (a) Espectros Raman de disoluciones R6G depositadas por “dip-coating” en la zona con estructura Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al/Si de la plataforma “4Z-50”. (b) Espectros Raman de R6G ( $10^{-6}$  M) depositada en diferentes regiones de la heteroestructura.

Las líneas azules corresponden a la señal combinada IERS + SERS, la línea verde corresponde a la amplificación SERS debido a la lámina de plata sobre silicio (en este caso, la plata extingue la fluorescencia de la R6G) y la línea rosa con la amplificación IERS.

En este caso el débil pico Raman en  $610\text{ cm}^{-1}$  de la R6G se superpone a su fluorescencia puesto que al no haber plata o grafeno no está extinguida. Esta Figura muestra la combinación eficiente del proceso de amplificación IERS y SERS en esta plataforma para la amplificación de la señal Raman.

## 6.6. Conclusiones

- Se han diseñado heteroestructuras grafeno/dieléctrico/reflectante para amplificar la señal Raman por interferencia (IERS). Los cálculos indican que el efecto se optimiza al maximizar la parte imaginaria del índice de refracción de la capa reflectante y minimizar la parte real de la capa dieléctrica de la heteroestructura. Los materiales óptimos encontrados son aluminio como metal y dieléctrico con  $n = 1$  (correspondiente al aire). La opción más simple para el dieléctrico es un óxido de  $n$  bajo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ ).
- El máximo de amplificación predicho para el sistema grafeno/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (60 nm)/Al/Si está próximo a 1200 para una excitación de 488 nm y amplificaciones de  $10^4$  para excitaciones alrededor de 1000 nm. Dichas heteroestructuras con grafeno transferido y R6G ( $10^{-6}$  M) depositada por "dip-coating", presentan una amplificación experimental de 700 en la señal Raman de grafeno y próxima a 400 en la señal de R6G para 488 nm de excitación. Los valores de amplificación teóricos no se han conseguido experimentalmente debido a dos factores relacionados con las características de la lámina de aluminio: (i) Una pequeña reducción de un 10 % en la parte imaginaria de su índice de refracción disminuye la amplificación un 40 %, (ii) La rugosidad de las capas que componen la heteroestructura está dominada por la lámina de aluminio. Sin embargo, este último efecto tiene relativamente bajo impacto para las rugosidades obtenidas experimentalmente. En este sentido, cuando no se incluye la capa de aluminio, por ejemplo grafeno/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si, la amplificación está en concordancia con los cálculos.

- Las plataformas diseñadas, también proporcionan un significativo incremento de contraste para imágenes ópticas permitiendo por ejemplo, una clara visualización de los defectos en una monocapa de grafeno transferido (como bicapas o arrugas). Esto puede servir como una herramienta rápida y sencilla para inspeccionar materiales 2D.
- Se han fabricado plataformas combinando SERS + IERS por depósito de láminas ultra-delgadas nano-estructuradas de plata sobre las heteroestructuras. La amplificación combinada se demuestra con ganancias mayores de  $10^5$ . El rendimiento de la capa plasmónica en esta prueba de concepto (ganancia en el rango de  $10^3$ ) se puede mejorar de forma significativa por lo que se prevé que la amplificación por combinación IERS + SERS alcance valores mucho más altos.

### 6.7. Referencias

---

- <sup>1</sup> Y. Zhao, W. Zeng, Z. Tao, P. Xiong, Y. Qu, Y. Zhu. "Highly sensitive Surface enhanced Raman scattering based on multi-dimensional plasmonic coupling in Au-graphene-Ag hybrids" *Chem. Commun.* **51** (2015) 866-869.
- <sup>2</sup> P. Wang, W. Zhang, O. Liang, M. Pantoja, J. Katzer, T. Schroeder, Y. H. Xie. "Giant optical response from graphene plasmonic system" *ACS Nano* **6** (2012) 6244.
- <sup>3</sup> X. -M. Qian, S. M. Nie. "Single molecule and single nanoparticle SERS: from fundamental mechanism to biomedical applications" *Chem. Soc. Rev.* **37** (2008) 912.
- <sup>4</sup> P. Wang, O. Liang, W. Zhang, T. Schroeder, Y. -H. Xie. "Ultra-sensitive graphene plasmonic hybrid platform for label free detection" *Adv. Mater.* **25** (2013) 4918.

- 
- <sup>5</sup> W. Xie, S. Schlücker. "Rationally designed multifunctional plasmonic nanostructures for surface enhanced Raman spectroscopy: a review" *Rep. Prog. Phys.* **77** (2014) 116502.
- <sup>6</sup> R. J. Nemanich, C. C. Tsai, G. A. N. Connell. "Interference enhanced Raman scattering of very thin titanium and titanium oxide films" *Phys. Rev. Lett.* **44** (1980) 273.
- <sup>7</sup> G. A. N. Connell, R. J. Nemanich, C. C. Tsai. "Interference enhanced Raman scattering from very thin absorbing films" *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980) 31.
- <sup>8</sup> D. Yoon, H. Moon, Y. -W. Son, J. S. Choi, B. H. Park, Y. H. Cha, Y. D. Kim, H. Cheong. "Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO<sub>2</sub>/Si" *Phys. Rev. B* **80** (2009) 125422.
- <sup>9</sup> X. Ling, J. Zhang. "Interference phenomenon in graphene enhanced Raman scattering" *J. Chem. C* **115** (2011) 2835.
- <sup>10</sup> F. Schedin, E. Lidorikis, A. Lombardo, V. G. Kravets, A. K. Geim, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, A. C. Ferrari. "Surface enhanced Raman spectroscopy of graphene" *ACS Nano* **4** (2010) 5617.
- <sup>11</sup> L. Gao, W. Ren, B. Liu, R. Saito, Z. -S. Wu, S. Li, C. Jiang. F. Li, H. -M. Cheng. "Surface and interference coenhanced Raman scattering of graphene" *ACS Nano* **3** (2009) 933.
- <sup>12</sup> W. Ren, R. Saito, L. Gao, F. Zheng, Z. Wu, B. Liu, M. Furukawa, J. Zhao, Z. Chen, H. -M. Cheng. "Edge phonon state of mono and few layer graphene nanoribbons observed by surface and interference co-enhanced Raman spectroscopy" *Phys. Rev. B* **81** (2010) 035412.
- <sup>13</sup> W. Xu, N. Mao, J. Zhang. "Graphene: a platform for surface enhanced Raman spectroscopy" *Small* **9** (2013) 1206.

- <sup>14</sup> I. Jesion, M. Skibniewski, E. Skibniewska, W. Strupinski, L. Szulc-Dabrowska, A. Krajewska, I. Pasternak, P. Kowalczyk, R. Pinkowski. "Graphene and carbon nanocompounds: biofunctionalization and applications in tissue engineering" *Biotechnol. Biotechnol. Equip.* **29** (2015) 415.
- <sup>15</sup> B. C. Thompson, E. Murray, G. G. Wallace. "Graphite oxide to graphene. Biomaterials to bionics" *Adv. Mater.* **27** (2015) 7563.
- <sup>16</sup> W. Xu, X. Ling, M. S. Dresselhaus, J. Kong, H. Xu, Z. Liu, J. Zhang. "Surface enhanced Raman spectroscopy on a flat graphene surface" *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109** (2012) 9281.
- <sup>17</sup> M. Losurdo, I. Bergmain, B. Dastmalchi, T. -H. Kim, M. M. Giangregroio, W. Jiao, G. V. Bianco, A. S. Brown, K. Hingerl, G. Bruno. "Graphene as an electron shuttle for silver deoxidation: Removing a key barrier to plasmonics and metamaterials for SERS in the visible" *Adv. Funct. Mater.* **24** (2014) 1864.
- <sup>18</sup> Y. Ekinici, H. H. Solak, J. F. Löffler. "Plasmon resonances of aluminium nanoparticles and nanorods" *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 083107.
- <sup>19</sup> K. B. Mogensen, M. Gühlke, J. Kneipp, S. Kadkhodazadeh, J. B. Wagner, M. E. Palanco, H. Kneipp, K. Kneipp. "Surface enhanced Raman scattering on aluminium using near infrared and visible excitation" *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **50** (2014) 3744.
- <sup>20</sup> A. Kasry, A. A. Ardakani, G. S. Tulevski, B. Menges, M. Copel, L. Vyklicky. "Highly efficient fluorescence quenching with graphene" *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 2858.

- <sup>21</sup> W. Lin, B. Tian, P. Zhuang, J. Yin, C. Zhang, Q. Li, T. –M. Shih, W. Cai. "Graphene based fluorescence quenching related Fermi level elevation and electron concentration surge" *Nano Lett.* **16** (2016) 5737.
- <sup>22</sup> P. Blake, E. W. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim. "Making graphene visible" *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 063124.
- <sup>23</sup> S. Roddaro, P. Pingue, V. Piazza, V. Pellegrini, F. Beltram. "The optical visibility of graphene: Interference colors of ultrathin graphite on SiO<sub>2</sub>" *Nano Lett.* **7** (2007) 2707.



## CAPÍTULO 7

### Síntesis de grafeno sobre rutenio

---

La gran expectativa de obtener grafeno de alta calidad en forma epitaxial sobre Ru(0001) hexagonal, desencadenó numerosos estudios hace unos pocos años, y de hecho, se ha obtenido grafeno con dominios cristalinos de gran tamaño.<sup>1,2</sup> Sin embargo, la epitaxia también provoca un fuerte acoplamiento de la primera capa de carbono con el rutenio, como se confirma por espectroscopia de fotoelectrones resuelta en ángulo,<sup>3</sup> modificando la estructura electrónica de las bandas  $\pi$  del grafeno cerca de la energía de Fermi. La segunda capa recupera el característico cono de Dirac del grafeno y, debido a la diferencia de parámetros de red entre el grafeno y el Ru(0001), se produce una figura de Moiré inconmensurable.<sup>4,5</sup> No obstante, desde finales de los setenta ya se estudió la formación de monocapas de carbono sobre distintos

metales.<sup>6</sup> En particular, se estudiaron los procesos de descomposición y disociación molecular sobre rutenio mostrando la formación de carburos o capas grafiticas. El enlace carburo se consigue mediante el enlace entre los orbitales: C (2s) – Ru (4d) y C (2p<sub>x</sub>,p<sub>y</sub>) – Ru (4d).<sup>7</sup> Por otra parte, el rutenio presenta un gran interés en catálisis<sup>8,9</sup> debido a su alta actividad y a la naturaleza de su reacción con el carbono. De hecho, las primeras observaciones de la grafitización del carbono proceden del estudio del rutenio como catalizador eficiente en la metanación del CO, donde se utiliza tanto la superficie del Ru(001),<sup>10</sup> como la del Ru(101) o Ru(110).<sup>11,12</sup> En este proceso, las capas de carbono amorfas se obtienen mediante recocido, mientras que para la obtención de capas grafiticas ordenadas son necesarias temperaturas de recocido mucho más altas.

Recientemente se han obtenido multicapas de grafeno (MLG) por la exposición del Ru(0001) en etileno a 1000 °C y posterior enfriamiento a 900 °C.<sup>13</sup> En este caso, se asume que el carbono primero se disuelve en la red del rutenio y el grafeno se forma mediante un proceso de segregación, lo que ha sido confirmado por diferentes técnicas.<sup>1,14,15</sup> Sin embargo, Yoshii et al.<sup>16</sup> demostraron que en láminas epitaxiales de Ru(0001) de 30 nm de grosor, la solubilidad del carbono sólo puede proporcionar el 10 % del carbono necesario para formar grafeno monocapa, y sin embargo detectan grafeno multicapa. Por tanto, concluyen que al contrario que en el níquel y en el cobalto (con una solubilidad en carbono mucho más alta), el grafeno crece sobre rutenio mediante un proceso catalítico, mientras que la segregación a la superficie está altamente favorecida por la densidad de fronteras de grano, formando grafeno multicapa. Por el contrario, se han publicado estudios donde se forma grafeno monocapa tanto sobre láminas monocristalinas de Ru(0001) como sobre láminas policristalinas de 100 nm de grosor sobre sílice vítrea.<sup>17,18</sup> El complejo

equilibrio entre las distintas fuentes de carbono (adátomos, carbono disuelto en rutenio y grafeno) está controlado por la concentración del carbono, la temperatura y las entalpías de segregación que son factores clave para el crecimiento de grafeno sobre Ru(0001).<sup>19</sup> Se puede decir que a pesar de más de 40 años de estudios, los mecanismos de formación de grafeno no están del todo claros. Lo que inicialmente se llamaba carbono grafitico/monocapa de grafito, recientemente se denomina multicapa/monocapa de grafeno.

En este capítulo se estudian los mecanismos de crecimiento de grafeno sobre láminas ultra-delgadas de rutenio; en particular el proceso de incorporación de carbono en la fase metálica y la formación de la capa de grafeno. Se demuestra la formación de una fase cúbica de carburo de rutenio con una relación de volumen RuC:Ru que depende del grosor del rutenio. También se presenta la viabilidad de sintetizar multicapas y monocapas de grafeno sobre nanoestructuras de rutenio y carburo de rutenio, de gran importancia para explorar el potencial de estos materiales híbridos en aplicaciones mecánicas, catalíticas y de detección (UV-SERS).

### **7.1. Síntesis de grafeno sobre láminas ultra-delgadas de rutenio**

Se observa que tanto la estructura del sustrato utilizado (sílice vítrea o zafiro) como la temperatura del depósito y grosor nominal de la lámina ultra-delgada de rutenio, son parámetros que determinan la morfología y las características estructurales del rutenio. Dicha lámina se encuentra altamente texturada cuando se deposita sobre zafiro (Z) a 650 °C, o bien se encuentra en forma de lámina uniforme totalmente amorfa, cuando se deposita sobre sílice vítrea (SV) a temperatura ambiente, como veremos más adelante. Estas características iniciales de la lámina de rutenio se modifican durante la síntesis de grafeno por CVD. Las láminas metálicas de rutenio se depositan mediante la técnica de

sputtering magnetrón a partir de un blanco de Ru (99.9 % de pureza) con argón gas a una presión ( $5 \times 10^{-3}$  mbar) y una potencia  $\sim 10$  W. Antes del depósito de las láminas de rutenio, los sustratos de sílice vítrea (SV) se limpian con acetona e iso-propanol y se secan con pistola de  $N_2$  de alta pureza. Los sustratos de zafiro (Z) se someten a un recocido a  $1000$  °C al aire durante 10 horas para eliminar el agua absorbida y proporcionar terrazas atómicamente planas. El grosor nominal de las láminas crecidas varía entre 2 y 40 nm, obteniendo una tasa de depósito de 1.1 nm/min. El grafeno se sintetiza sobre la lámina de rutenio mediante la técnica CVD usando metano como gas precursor a diferentes temperaturas.

Debido al gran número de parámetros que intervienen en el proceso, es importante establecer una clara nomenclatura de las muestras que se utilizará a lo largo de todo el capítulo. Dicha nomenclatura es la siguiente: Tipo de sustrato (**Z** para zafiro o **SV** para sílice vítrea), temperatura de depósito del rutenio, en grados centígrados (**RT** para temperatura ambiente o **650**) –Rux (donde x es el grosor nominal de la lámina de rutenio, en nanómetros), y –Gry (donde y es la temperatura de crecimiento del grafeno, en grados centígrados, **910**, **1000** ó **1020** °C), por ejemplo: **Z650-Ru5-Gr1000**. Para poder realizar una comparación adecuada, también se prepararon muestras análogas pero sin introducir metano en el reactor (sólo hidrógeno) y por tanto en dichas muestras el grafeno no se forma. Para las muestras sin grafeno la nomenclatura es la misma salvo que en -Gry (el símbolo **Gr** se elimina, e y representa la temperatura del recocido en el CVD), por ejemplo: **Z650-Ru5-1000**.

La relevancia de la morfología de la lámina de rutenio en la síntesis de grafeno se evalúa comparando los espectros Raman de las muestras **ZRT-Ru40-Gr910**

y **Z650-Ru40-Gr910**, que son láminas de rutenio de 40 nm crecidas sobre zafiro (0001) a temperatura ambiente y a 650 °C, respectivamente, con grafeno crecido a 910 °C. Las imágenes FE-SEM muestran, en el caso de **Z650-Ru40-Gr910**, una lámina de rutenio completamente uniforme (exceptuando la presencia de algunos huecos) cuando se deposita a 650 °C (Figura 1a), o bien la formación de granos en la lámina de rutenio crecido a temperatura ambiente, **ZRT-Ru40-Gr910** (Figura 1b).

Los datos de difracción de rayos-x en sincrotrón en configuración  $\theta - 2\theta$  (con momento transferido perpendicular a la superficie de la muestra, Figura 1c) muestran la alta calidad cristalina del rutenio en Z650-Ru40-Gr910 ya que se encuentra totalmente texturado (0001) y presenta más de 50 oscilaciones en el pico de difracción (0002) asociadas al tamaño finito de la lámina (inset Figura 1c). Por el contrario, ZRT-Ru40-Gr910 presenta una fracción policristalina, aunque también se observa una fuerte orientación preferencial (0001). También hay diferencias en los espectros Raman de estas muestras: no se observan los picos Raman del grafeno en Z650-Ru40-Gr910 mientras que en ZRT-Ru40-Gr910, que presenta granos orientados a lo largo de ejes diferentes a [0001], se observa una señal Raman muy débil característica del grafeno monocapa (Figura 1d) en algunas zonas. Esto se explica por el fuerte acoplamiento entre el grafeno monocapa y la superficie del rutenio en los granos (0001). La intensidad Raman es muy débil porque el proceso deja de ser resonante debido a la modificación de la estructura electrónica de grafeno como se ha señalado previamente.<sup>3</sup>

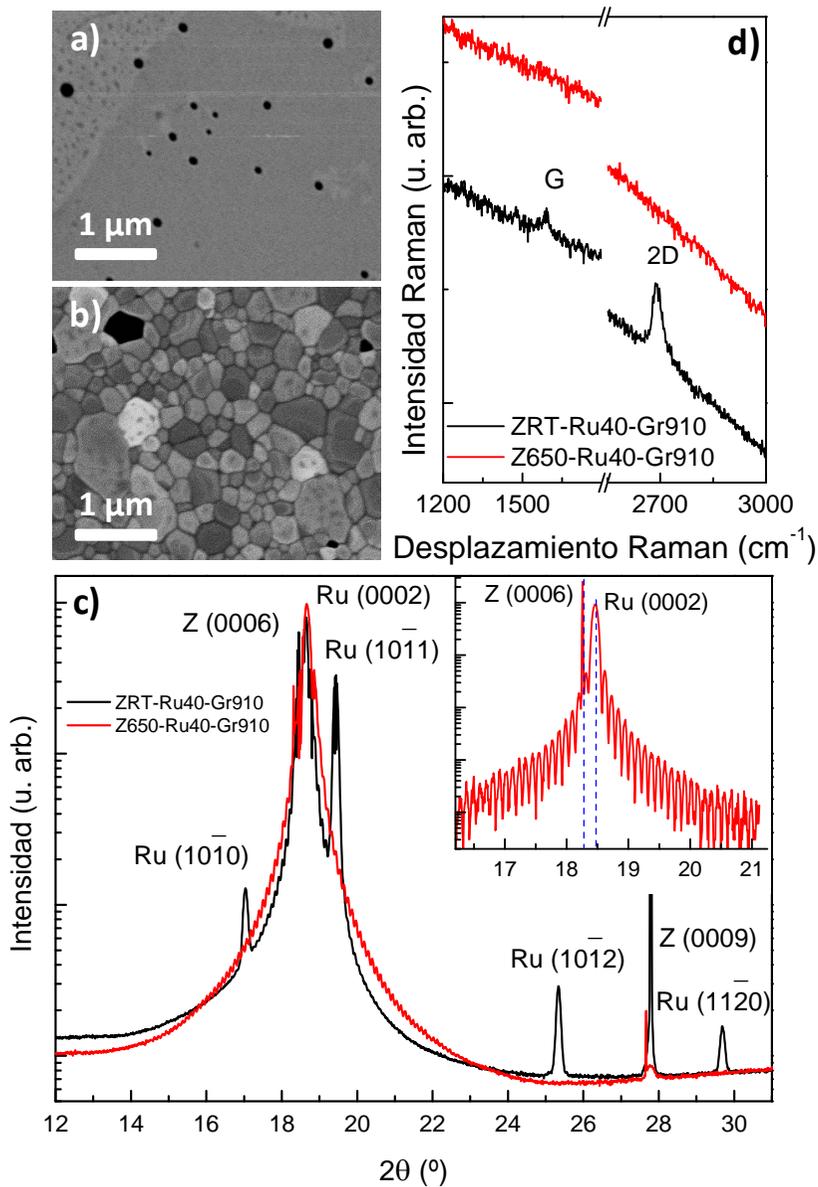


Figura 1. Imágenes FE-SEM de las láminas de rutenio de 40 nm de grosor crecidas sobre zafiro a: a) 650 °C, **Z650-Ru40-Gr910** y a b) RT, **ZRT-Ru40-Gr910**, ambas sin grafeno. c) Difractogramas en sincrotrón en configuración  $\theta - 2\theta$  con 0.6915 Å. El zoom muestra las franjas de interferencia para la muestra de rutenio crecida a 650 °C revelando su alta calidad cristalina. d) Espectros Raman de ambas muestras.

Sin embargo, se observan comportamientos completamente diferentes cuando se estudian láminas de rutenio ultra-delgadas con un grosor nominal de 5 nm depositadas sobre zafiro o sílice vítrea a temperatura ambiente o bien a 650 °C con grafeno crecido a 910 ó 1000 °C. Las muestras equivalentes sin metano (y por tanto sin de grafeno) sometidas a un recocido en atmosfera de hidrógeno a la misma temperatura en el horno de CVD, se utilizan como referencia. En la Figura 2 se comparan los espectros Raman característicos de las diferentes láminas ultra-delgadas de rutenio con grafeno sintetizado a 910 y 1000 °C sobre diferentes sustratos.

La Figura 2a muestra que en SVRT-Ru5-Gr910 (grafeno sintetizado a 910 °C), se forma una multicapa altamente defectuosa (o capa de carbono grafitico), mientras que cuando el grafeno se sintetiza a 1000 °C (SVRT-Ru5-Gr1000 y SV650-Ru5-Gr1000) se forma una monocapa donde  $I_{2D} > I_G$ , característico de un grafeno monocapa. Se establece la intensidad del pico G de la muestra SV650-Ru5-Gr1000 como la correspondiente a una monocapa de grafeno en estas muestras de rutenio. El correspondiente valor de  $I_G$  para SVRT-Ru5-Gr1000, presenta una intensidad casi idéntica, por tanto es también una monocapa de grafeno aunque presenta menor calidad como indica la reducción de la intensidad del pico 2D ( $I_{2D}$ ). Sin embargo, para SVRT-Ru5-Gr910 donde el grafeno se sintetiza a 910 °C,  $I_G$  es sistemáticamente mayor, lo cual señala a un crecimiento de multicapa. La alta intensidad del pico de defectos ( $I_D$ ) en todos los casos así como un cociente ( $I_D/I_G$ ) reducido incluso en los casos de monocapa, se deben al tamaño pequeño de los granos de grafeno probablemente relacionado con el tamaño de las nano-estructuras de las láminas de rutenio.

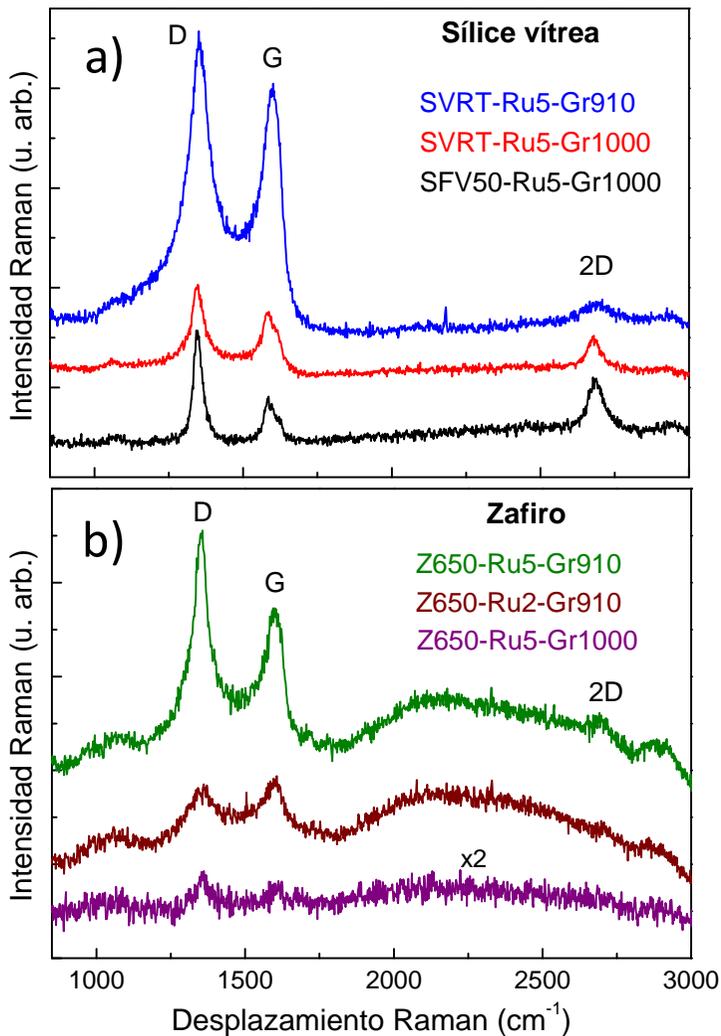


Figura 2. Espectros Raman característicos del grafeno sintetizado a 910 y 1000 °C sobre láminas de rutenio crecidas sobre: a) sílice vítrea a temperatura ambiente y 650 °C y b) zafiro a 650 °C.

De la misma forma, en las láminas de rutenio de 2 y 5 nm altamente texturadas depositadas sobre zafiro a 650 °C, Z650-Ru5-Gr910 y Z650-Ru2-Gr910, (grafeno sintetizado a 910 °C) se forma multicapa, mientras que para Z650-Ru5-Gr1000 (grafeno sintetizado a 1000 °C) se observa una señal muy baja (Figura 2b). A la vista de las observaciones publicadas, así como de la baja

solubilidad de carbono en rutenio a 910 °C, es probable que cuando el grafeno se sintetiza a 910 °C se forme una capa grafitica defectuosa debido principalmente al proceso catalítico en superficie; mientras que cuando la síntesis de grafeno ocurre a 1000 °C, se puede formar una monocapa de grafeno o en su defecto un grafeno casi indetectable por segregación durante el enfriamiento del carbono disuelto.

## 7.2. Estructura cristalina de las láminas en estudio

Los difractogramas representativos para cada una de las láminas de rutenio de 5 nm de grosor depositadas sobre zafiro con y sin grafeno sintetizado a 910 °C (Z650-Ru5-910 y ZRT-Ru5-G910) y con y sin grafeno sintetizado a 1000 °C (Z650-Ru5-1000 y ZRT-Ru5-Gr1000) se representan en la Figura 3a y 3b, respectivamente. Para aquellas muestras con y sin grafeno sintetizado a 910 °C (Z650-Ru5-910 y Z650-Ru5-Gr910), ambas presentan una textura (0001) aunque también se observan pequeñas contribuciones de granos con texturas (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1) y (11 $\bar{2}$ 0), incluso a la temperatura de depósito adecuada para que el rutenio crezca de forma epitaxial sobre el sustrato de zafiro ( $T_s = 650$  °C), por ejemplo: Z650-Ru5-Gr910 en la Figura 3a. Los parámetros de red de esta muestra coinciden con los de la muestra de referencia Z650-Ru5-910 y con el rutenio en volumen. Para aquellas muestras con y sin grafeno sintetizado a 1000 °C (Z650-Ru5-1000 y Z650-Ru5-Gr1000) sólo se detectan los picos del Ru (0002) y (10 $\bar{1}$ 1) en la muestra con grafeno (Figura 3b), mientras que la muestra sin grafeno exhibe orientaciones adicionales no observadas en su muestra equivalente con grafeno. Si se analiza con más detalle Z650-Ru5-Gr1000, es evidente que el pico de Ru (10 $\bar{1}$ 1) está ligeramente desplazado en comparación con Z650-Ru5-Gr1000 (inset Figura 3b). También se detectan nuevos picos de difracción señalados con un asterisco de color rojo.

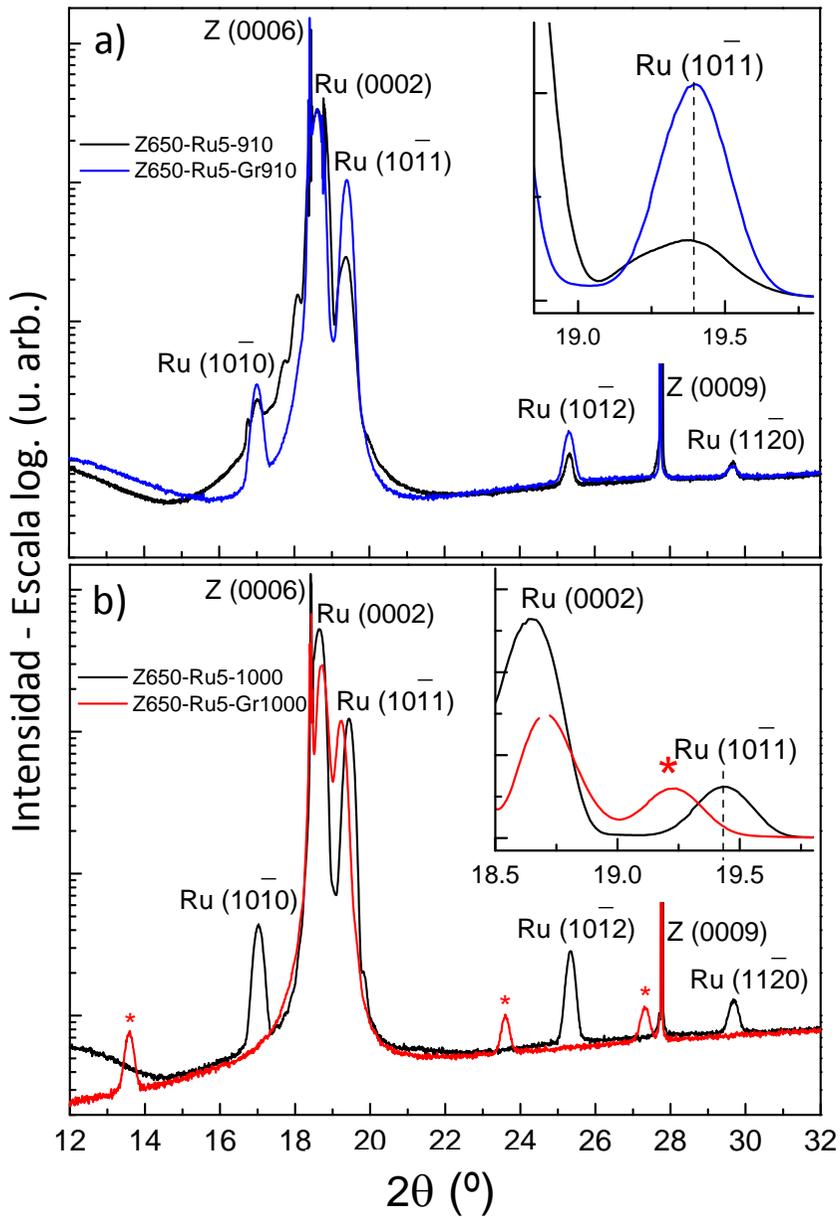


Figura 3. Difractogramas con  $\lambda = 0.6915 \text{ \AA}$  en la configuración  $\theta - 2\theta$  del rutenio fuertemente texturado en (0001) con y sin grafeno sobre zafiro sintetizado a: a) 910 °C y b) 1000 °C. Los asteriscos indican los picos debidos a la fase del RuC. Los insets de muestran en detalle las regiones del pico del Ru(1011).

En la figura 4, se estudian las muestras de rutenio policristalino crecidas sobre sustratos de sílice vítrea, y aunque con menos intensidad, también se detectan nuevos picos (marcados con asterisco rojo) en SV650-Ru5-Gr1000. En las muestras con y sin grafeno sintetizadas a 910 °C (SVRT-Ru5-Gr910 y SVRT-Ru5-910) no se aprecian estos picos.

Independientemente del sustrato utilizado (zafiro o sílice vítrea), cuando el grafeno se sintetiza a 1000 °C (Z650-Ru5-Gr1000 y SV650-Ru5-Gr1000), los picos de Ru(10 $\bar{1}$ 1) están desplazados de una forma similar a bajos ángulos, como se observa tanto en la Figura 4b como en el inset de la Figura 3b. Se puede concluir que con estas condiciones tan particulares se forma una nueva fase cristalina, relacionada con la incorporación de carbono a la estructura del rutenio, la fase de carburo de rutenio (Ru-C).

El difractómetro de seis círculos permitió realizar medidas en distintas configuraciones: (i)  $\theta - 2\theta$  estándar, con el momento transferido perpendicular al sustrato, y (ii) el denominado barrido en delta, una geometría que revela el orden del plano. En este último caso, el ángulo de incidencia se fija en 0.2 ° y el detector se mueve en el plano horizontal "ángulo delta" de manera que el momento transferido es casi paralelo al plano del sustrato. Se trata de una exploración en el plano del detector, y delta es equivalente a  $2\theta$ . Esta configuración es especialmente útil para películas policristalinas, ya que la señal del sustrato (ya sea zafiro o sílice vítrea amorfa) se elimina casi por completo.

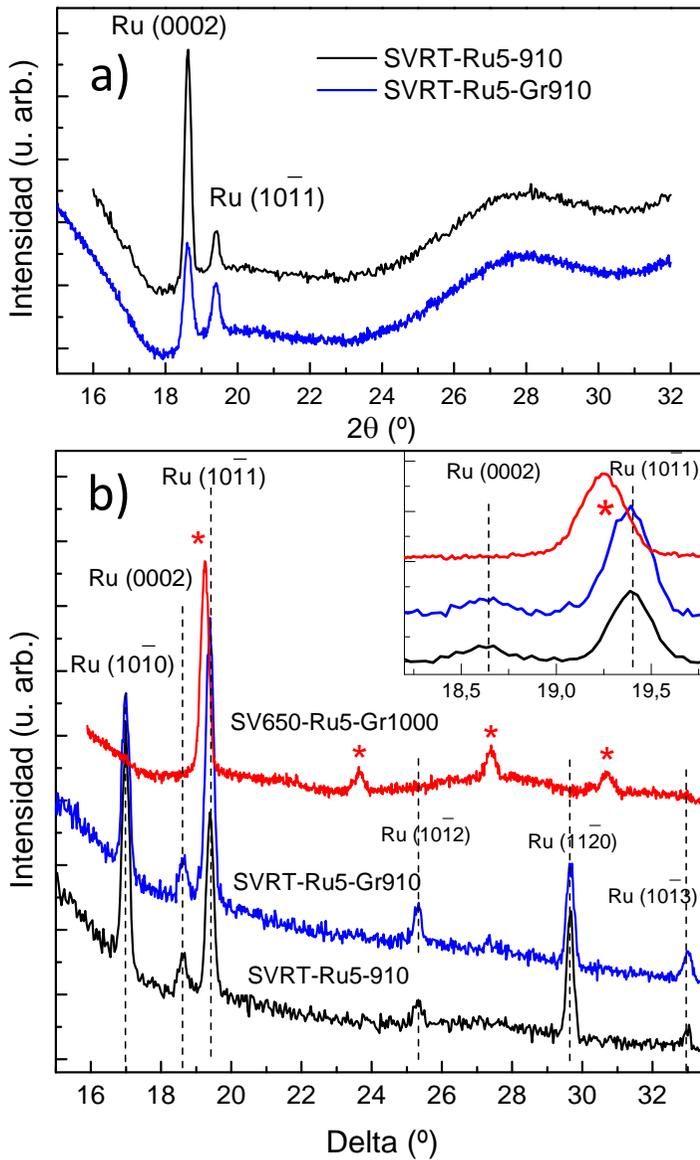


Figura 4. Difractogramas adquiridos con  $\lambda = 0.6915 \text{ \AA}$  en diferentes configuraciones del rutenio policristalino depositado sobre sílice vítrea con y sin grafeno sintetizado a 910 y 1000 °C para a) configuración  $\theta - 2\theta$ , donde se observa un gran fondo debido al sustrato, y b) medida delta en el plano. En el zoom de la Figura se observa en detalle la región del Ru(1011). Los asteriscos en color rojo indican los picos de difracción debidos a la fase del RuC.

### 7.3. Entorno del rutenio a corto alcance

El limitado número de picos de difracción impiden la determinación directa de la estructura cristalina de esta nueva fase de Ru-C, por tanto hemos empleado técnicas de espectroscopia de absorción de rayos x (XAS) en el borde-K del rutenio, pues proporcionan información adicional sobre la estructura a corto alcance alrededor del rutenio. Los espectros XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) corresponden a la zona cerca del borde de absorción y proporcionan información de los niveles electrónicos superiores y de la simetría del entorno atómico por efecto de múltiples dispersiones. En las muestras con grafeno crecido a 910 °C sobre sílice vítrea y zafiro (SVRT-Ru5-Gr910 y Z650-Ru40-Gr910) (Figura 5a), los espectros XANES son casi idénticos a la forma espectral de las muestras sin grafeno, SVRT-Ru5-910 (Figura 5a) así como a la de la lámina de rutenio usada como referencia. La parte EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) se extiende más allá del borde de absorción y contiene oscilaciones de la señal relacionada con la interacción del electrón foto-generado con sus vecinos por el efecto de una sola dispersión. El análisis de la Transformada Fourier (FT) de las señales EXAFS obtenidas, confirma esta conclusión. Las formas de las FT son casi idénticas al Ru-hcp metálico. Los ajustes requieren dos distancias Ru-Ru, 2.64 Å y ~ 2.73 Å (con aprox. 6 vecinos cada uno) consistentes en una estructura Ru-hcp (Tabla 1).

Por el contrario, los espectros XANES de las muestras con grafeno crecido a 1000 °C sobre sílice vítrea (SVRT-Ru5-Gr1000 y SV650-Ru5-Gr1000, Figura 5a) son muy distintos al del Ru-hcp, lo que confirma la existencia observada por difracción de otra fase con simetría local distinta a la del Ru-hcp. Las muestras correspondientes sin grafeno (SVRT-Ru5-1000 y SV650-Ru5-1000) exhiben una forma espectral XANES (Figura 5a) idéntica al Ru-hcp. El espectro XANES de las muestras crecidas con grafeno sobre zafiro a 1000 °C

(Z650-Ru5-Gr1000) presenta unas características ligeramente diferentes (amplitud más baja y un desplazamiento a baja energía) en comparación con la muestra sin grafeno (Z650-Ru5-1000), y corresponde a una situación intermedia con proporción relativa de dos fases diferente a las muestras crecidas sobre sílice fundida.

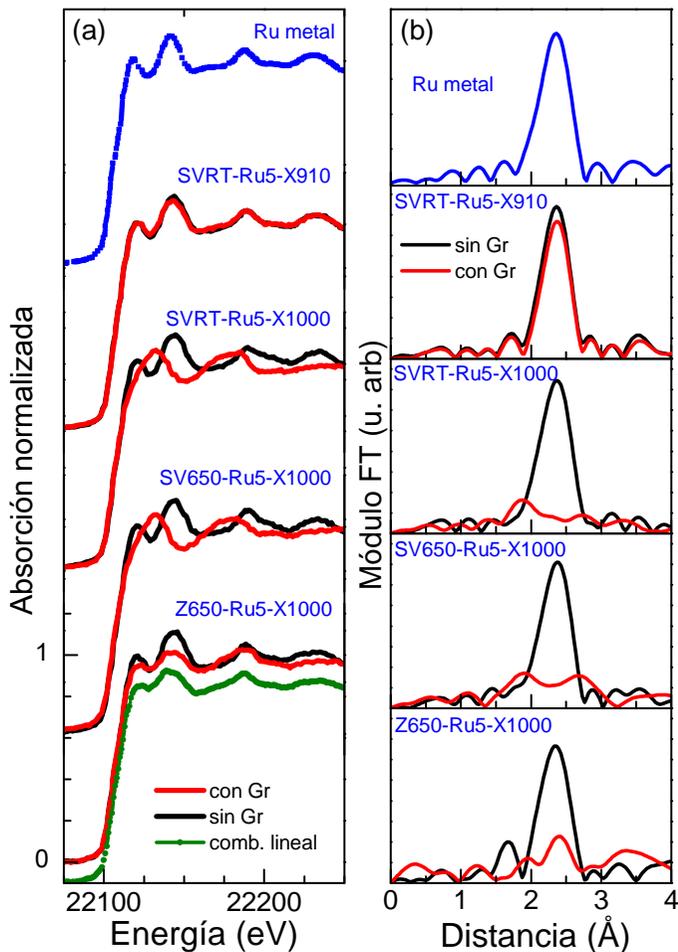


Figura 5: a) Espectro XANES y b) espectro EXAFS y FT de las láminas de rutenio de 5 nm crecidas sobre sílice vítrea y zafiro con y sin grafeno sintetizado a 910 y 1000 °C. La línea verde en a) es el ajuste de Z650-Ru5-Gr1000 mediante la combinación lineal comentada en el texto.

Las señales EXAFS (Figura 5b) claramente revelan una situación distinta para las muestras donde el grafeno se crece a 1000 °C. Una segunda contribución emerge a expensas de la intensidad de la contribución Ru-Ru de la fase Ru-hcp metálica. Esta segunda contribución está de acuerdo con distancias Ru-C a  $\sim 2.31 \text{ \AA}$  (Tabla 1) similares a los valores en volumen del RuC<sup>20</sup> y más grandes que las distancias calculadas para las capas de carburo de RuC que se forman en Ru(0001).<sup>21</sup> No obstante, los ajustes requieren una distancia extra Ru-Ru alrededor de  $2.93 \text{ \AA}$  que necesariamente tiene que estar relacionada con la segunda esfera de coordinación de la fase RuC, debido a que esta distancia Ru-Ru no corresponde a Ru-hcp. De hecho, la contribución del carburo predomina en las muestras sobre sílice vítrea.

Cuando el grafeno se crece a 1000 °C, la disminución de la señal FT (líneas rojas en la Figura 5b) se puede atribuir al efecto simultáneo de la reducción del contenido de la fase Ru-hcp (que es una fase minoritaria de acuerdo con los resultados XANES) y a la interferencia destructiva de las oscilaciones EXAFS entre los pares Ru-C y Ru-Ru (de las fases Ru-hcp y Ru-C), todas a cortas distancias. Estos obstáculos dificultan la identificación visual de la contribución Ru-hcp en las FT. Otra consecuencia en el análisis EXAFS de la muestra Z650-Ru5-Gr1000 (que presenta un contenido Ru-hcp más alto que muestras análogas sobre sílice vítrea) es que sólo es posible la determinación del primer vecino en la fase Ru-C. El paralelismo entre los resultados de absorción y difracción es claro: Para la muestra crecida sobre zafiro (Z650-Ru5-Gr1000), ambas técnicas indican que el contenido de Ru-hcp es mayor que en la muestra crecida sobre sílice fundida. De hecho, el espectro XANES de la muestra Z650-Ru5-Gr1000 se ajusta perfectamente con una combinación lineal (línea verde en Figura 5a) de Ru-hcp y SVRT-Ru5-Gr1000 (utilizado como referencia de Ru-C), con el resultado de 65 % y 35 %, respectivamente.

Tabla 1. Resultados obtenidos del ajuste de la señal EXAFS de las muestras con y sin grafeno sintetizado a distintas temperaturas ( $T_{\text{CVD}}$ ) sobre sílice fundida y zafiro sobre los que se ha depositado lámina de rutenio a distintas temperaturas ( $T_s$ ). Los resultados de la lámina de rutenio también se incluyen como referencia.  $N_j$  y  $R_j$  son el número de vecinos más próximos y la distancia interatómica de los pares atómicos. Los asteriscos señalan los pares relacionados con la nueva fase de carburo de rutenio.

Muestra	Sustrato	$T_s$ (°C)	$T_{\text{CVD}}$ (°C)	pares	$N_j$	$R_j$ (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>-2</sup> )
Lámina de Ru				Ru-Ru	6.0	2.64	0.0024
				Ru-Ru	6.0	2.73	0.0036
SVRT-Ru5-910	Sílice vítrea	25	910	Ru-Ru	$6.0 \pm 0.3$	2.64	0.0017
				Ru-Ru	$6.0 \pm 0.3$	2.74	0.0036
SVRT-Ru5-Gr910	Sílice vítrea	25	910	Ru-Ru	$5.6 \pm 0.3$	2.64	0.002
				Ru-Ru	$5.6 \pm 0.3$	2.73	0.0028
SVRT-Ru5-1000	Sílice vítrea	25	1000	Ru-Ru	$6.0 \pm 0.3$	2.62	0.0015
				Ru-Ru	$6.0 \pm 0.3$	2.74	0.0024
SVRT-Ru5-Gr1000	Sílice vítrea	25	1000	Ru-Ru	$3.0 \pm 0.5$	2.59	0.0098
				*Ru-C	$6.0 \pm 0.5$	2.31	0.0002
				*Ru-Ru	$6.0 \pm 0.5$	2.93	0.0074
SV650-Ru5-1000	Sílice vítrea	650	1000	Ru-Ru	$6.0 \pm 0.3$	2.64	0.0024
				Ru-Ru	$6.0 \pm 0.3$	2.73	0.0035
SV650-Ru5-Gr1000	Sílice vítrea	650	1000	Ru-Ru	$3.1 \pm 0.5$	2.57	0.0066
				*Ru-C	$6.0 \pm 0.5$	2.31	0.0010
				*Ru-Ru	$7.1 \pm 0.5$	2.95	0.0074
Z650-Ru5-1000	Zafiro	650	1000	Ru-Ru	$6.0 \pm 0.3$	2.64	0.0020
				Ru-Ru	$6.0 \pm 0.3$	2.72	0.0056
Z650-Ru5-Gr1000	Zafiro	650	1000	Ru-Ru	$4.8 \pm 0.5$	2.67	0.0048
				*Ru-C	$3.2 \pm 0.5$	2.32	0.0002
ZRT-Ru40-910	Zafiro	25	910	Ru-Ru	$6.0 \pm 0.3$	2.60	0.0011
				Ru-Ru	$6.0 \pm 0.3$	2.72	0.0021
Z650-Ru40-Gr910	Zafiro	650	910	Ru-Ru	$6.0 \pm 0.3$	2.61	0.0023
				Ru-Ru	$6.0 \pm 0.3$	2.71	0.0013

#### 7.4. Determinación de la estructura del RuC

En vista del predominio de la fase del Ru-C especialmente en las muestras sobre sílice vítrea con grafeno crecido a 1000 °C, la asignación del pico de difracción del Ru-hcp ( $10\bar{1}1$ ) en torno a 19.25 ° se debe reconsiderar, ya que, además, está desplazado de forma significativa hasta 19.4 ° (Figuras 3 y 4). Si se incorpora esta reflexión al conjunto de las nuevas reflexiones asociadas a la fase de carburo de rutenio, es posible indexar todos ellos a una celda cúbica primitiva (cP) con una constante de red  $a = 2.9270$  (19) Å. Ésta elección para la simetría se basa en el análisis de las posiciones de los máximos de difracción y de las distancias interatómicas obtenidas a partir de los espectros EXAFS:  $d_{Ru-Ru} = 2.93$  Å y  $d_{Ru-C} = 2.31$  Å.

Con el objetivo de modelizar la estructura de la fase cúbica Ru-C, se ha elegido el grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ . El átomo de rutenio se localiza en la posición de Wyckoff  $1a$  (0, 0, 0). La localización del átomo de carbono no se puede determinar con este ajuste debido al pequeño número de electrones en el carbono comparado con el rutenio pero el ajuste EXAFS proporciona la distancia Ru-C. Debido a que sólo un átomo de carbono puede estar acomodado en el cubo de rutenio, se deben tener en cuenta las siguientes premisas: (i) La distancia interatómica Ru-C es 2.310 Å y (ii) La existencia de un posible desorden posicional de los átomos de carbono alrededor del centro de la celda cúbica. Por lo tanto, el átomo de carbono se sitúa en la posición de Wyckoff con multiplicidad seis,  $6f$  (0.35, 0.5, 0.5), fijando la ocupación al 17 % (= 1/6) para mantener el contenido químico de la unidad (1:1).

La Figura 6 muestra el difractograma correspondiente a la muestra SVRT-Ru5-Gr1000 y el perfil ajustado. La estructura cristalina se ha modelizado mediante el método Rietveld usando el programa FullProf

integrado en el software WinPLOTR. El máximo de difracción se ha ajustado a la función pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting. La presencia del máximo de difracción correspondiente al rutenio metálico y al sustrato de zafiro (0001) también se han considerado para el ajuste, así como la orientación preferencial para el rutenio hexagonal (000*l*) y la fase del RuC (*hh*0).

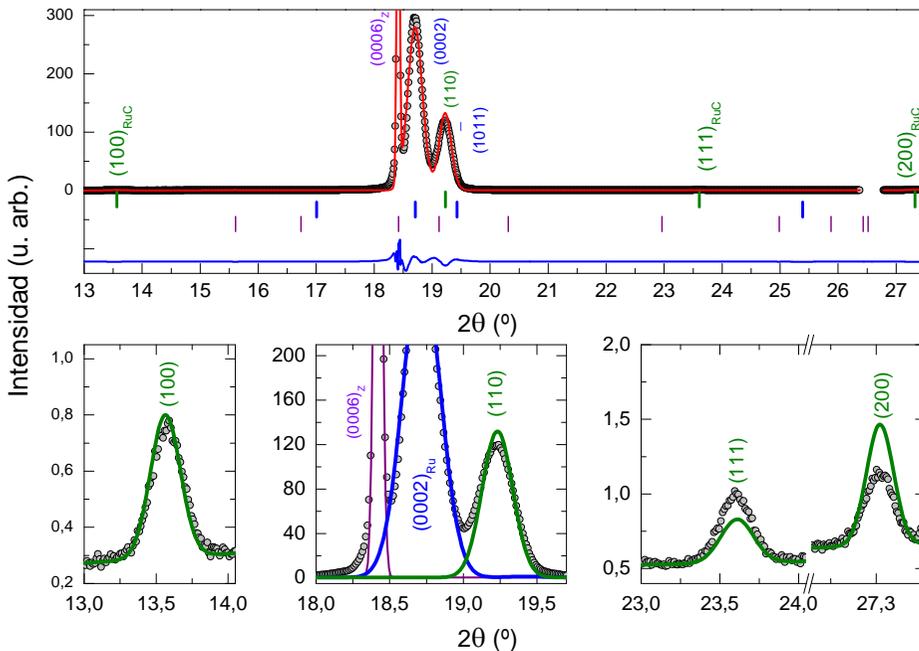


Figura 6. a) Difractogramas experimentales para Z650-Ru5-Gr1000 (puntos grises), perfil ajustado (línea roja) y su diferencia (línea azul). También se indican las posiciones de los picos Bragg del zafiro (violeta), Ru-hcp (azul) y Ru-C-cP (verde). b), c) y d) muestran los zooms de las regiones de interés donde las líneas verdes corresponden al ajuste de los picos de difracción del Ru-C para la función pseudo-Voigt,  $R_{wp} = 22 \%$  y  $R_B = 2.6 \%$ .

Numerosas publicaciones presentan cálculos sobre la estabilidad de diferentes estructuras del RuC (como de tipo cloruro sódico, zinc-blenda o wurtzita), y algunas predicen propiedades mecánicas extraordinarias,<sup>22,23</sup> pero se encuentran

muy pocos resultados experimentales. En 1960 se publicó la síntesis de RuC hexagonal calentando gránulos mixtos de  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  y grafito por encima de  $2200\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>20</sup> Recientemente, se ha publicado la síntesis de una fase hexagonal de  $\text{Ru}_2\text{C}$  a alta presión (5 GPa) y temperatura ( $\sim 2000\text{ K}$ ) (distancia Ru-C de  $1.80\text{ \AA}$ )<sup>24</sup> y de nano-aleaciones cúbicas corteza-núcleo de  $\text{Ru}_{32}\text{C}_4$ -fcc mediante métodos mecánicos.<sup>25</sup> Esta segunda fase de Ru-C ( $Fm\bar{3}m$ ;  $a = 3.868\text{ \AA}$ ) se puede entender como una solución sólida diluida donde un pequeño contenido de carbono ( $\text{Ru}_{32}\text{C}_4$ ) estabiliza el Ru cúbico fcc con respecto al Ru hexagonal hcp.

También se ha publicado la preparación de Ru-fcc<sup>26</sup> y nano-partículas Ru-Pt ( $a \sim 3.893 - 3.963\text{ \AA}$ ).<sup>27</sup> Sin embargo, tanto la métrica de la celda de estas fases fcc, como las distancias de enlace ( $d_{\text{Ru-Ru}} \sim 2.74\text{ \AA}$ ) son totalmente inconsistentes con los resultados aquí presentados.

Es importante comentar que la muestra Z650-Ru5-Gr1000 (altamente texturada principalmente en Ru(0001) también presenta una fracción importante de granos con orientación Ru( $10\bar{1}1$ ). En comparación con la muestra análoga sin grafeno, la intensidad de la reflexión Ru(0002) decrece de forma moderada mientras que el resto de reflexiones casi desaparecen, en particular la Ru( $10\bar{1}1$ ) (Figuras 3b y 6). Esto parece indicar que los granos de rutenio con planos (0001) paralelos a la superficie son más resistentes a su transformación en RuC que los granos con otras orientaciones. Esto se puede explicar debido a la baja difusividad del carbono en la dirección [0001], lo cual es razonable ya que los planos (0001) de una estructura hcp tienen la mayor densidad atómica posible. Para las muestras policristalinas crecidas sobre sílice vítrea (SV650-Ru5-Gr1000), en los datos de difracción (Figura 4) no se detecta Ru-hcp y los experimentos de XAS indican una fracción más pequeña de Ru-hcp que en las muestras sobre zafiro. La baja fracción de Ru(0001),

observada en las muestras crecidas sobre sílice vítrea sin grafeno, favorece la transformación de rutenio en RuC cuando las muestras se recuecen en metano a 1000 °C. Las dimensiones de los dominios cristalográficos fuera del plano del sustrato se han estimado usando la anchura de los picos de difracción en la configuración  $\theta - 2\theta$  y, para las dimensiones en el plano, se han empleado los difractogramas de la configuración “delta”.

Los tamaños de los granos Ru-hcp para Z650-Ru5-1000 y SVRT-Ru5-Gr910 son aproximadamente 14 - 16 nm en ambos casos. Para los dominios del RuC se obtienen tamaños similares en Z650-Ru5-Gr1000 y ligeramente más pequeños en SV650-Ru5-Gr1000 (12 nm). Los tamaños de dominio similares para el rutenio y el RuC indican que todo el grano se transforma en RuC y no sólo la superficie o una fracción de los granos.

El tamaño de dominio estructural ( $\sim 12 - 16$  nm) es similar al tamaño del grano fuera de plano obtenido por AFM y FE-SEM para láminas de rutenio de 5 nm de grosor (Figura 7), pero más pequeños que los tamaños en el plano, observados en las técnicas de imagen lo que indica que hay defectos dentro de los granos. Para la lámina de rutenio más gruesa (20 nm), la altura media de los granos así como los tamaños en el plano muestran un incremento significativo (ver distribución de alturas en la Figura 7d) (Figura 7e y f) con un factor 4 para ambas dimensiones. De hecho, en todos los casos se observa un crecimiento bimodal con dos tamaños típicos como se muestra en la Figura 7e y 7f.

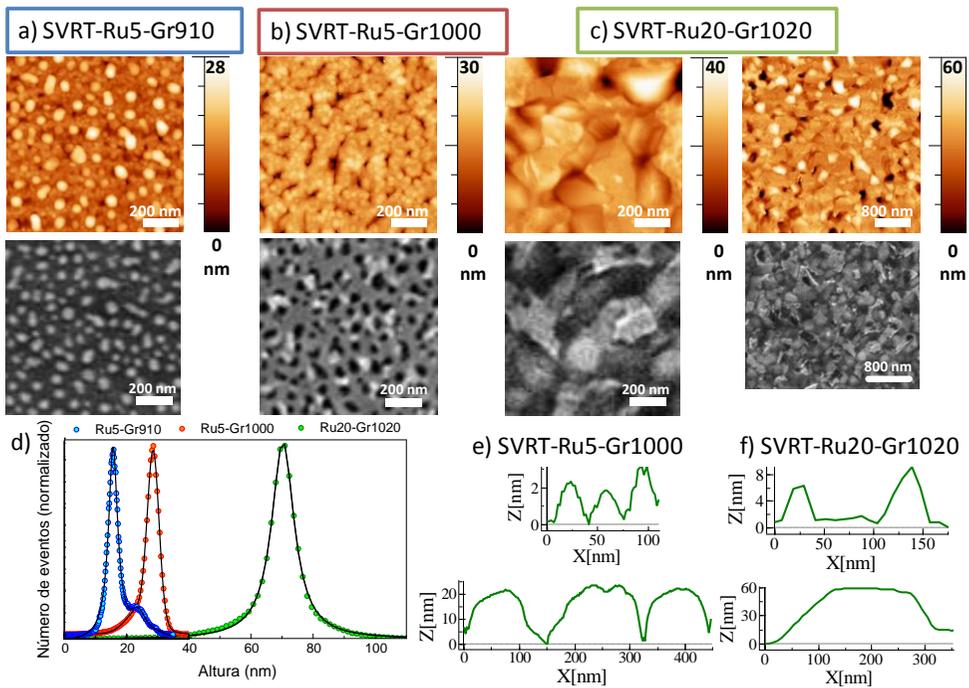


Figura 7. Imágenes topográficas de AFM de tres muestras con rutenio depositado a RT sobre sílice vítrea con grafeno: a) SVRT-Ru5-Gr910, b) SVRT-Ru5-Gr1000 y c) SVRT-Ru20-Gr1020. d) Funciones de distribución de alturas para las imágenes de AFM con los ajustes (líneas negras) para las tres muestras. Perfiles característicos para e) SVRT-Ru5-Gr1000 y f) SVRT-Ru20-Gr1020, mostrando los tamaños típicos de los granos de pequeño y gran tamaño.

Para analizar con más detalle la inesperada formación de la fase de Ru-C, ya que hasta ahora se necesitaban condiciones extremas de presión y temperatura para obtener compuestos de carburo de rutenio,<sup>22,24,25</sup> se realiza un análisis mediante la técnica de difracción de electrones por retro-dispersión (EBSD, Electron Backscatter Diffraction). Esta técnica necesita un grosor mínimo para obtener patrones de difracción fiables, por ello, se deposita una capa más gruesa de rutenio, de unos 20 nm, sobre sílice vítrea a temperatura ambiente y, para favorecer la formación de RuC, el grafeno se sintetiza a 1020 °C (SVRT-Ru20-GR1020). Las imágenes de SEM (tomadas a 5 kV) y AFM para

la muestra SVRT-Ru20-Gr1020 (Figura 7 y 8a) muestran la formación de grandes islas de rutenio con tamaños en el plano en el rango de 200 - 325 nm que sobresalen ~ 50 nm de la superficie del sustrato según las imágenes AFM (Figura 7c). El elevado grosor de las láminas de rutenio (20 nm) y las altas temperaturas de síntesis de grafeno, hacen posible la formación de granos de gran tamaño. Sin embargo, aún se encuentran granos de pequeño tamaño (4 – 6 nm de altura) (Figura 7f). Los mapas EBSD se han realizado sobre diferentes regiones de la muestra. Con el objetivo de obtener la fase correspondiente y los mapas de orientación, se consideran dos posibles materiales: la fase metálica estándar Ru-hcp y la que aquí se propone RuC-cP con grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  (#221) y constante de red  $a = 2.927 \text{ \AA}$ .

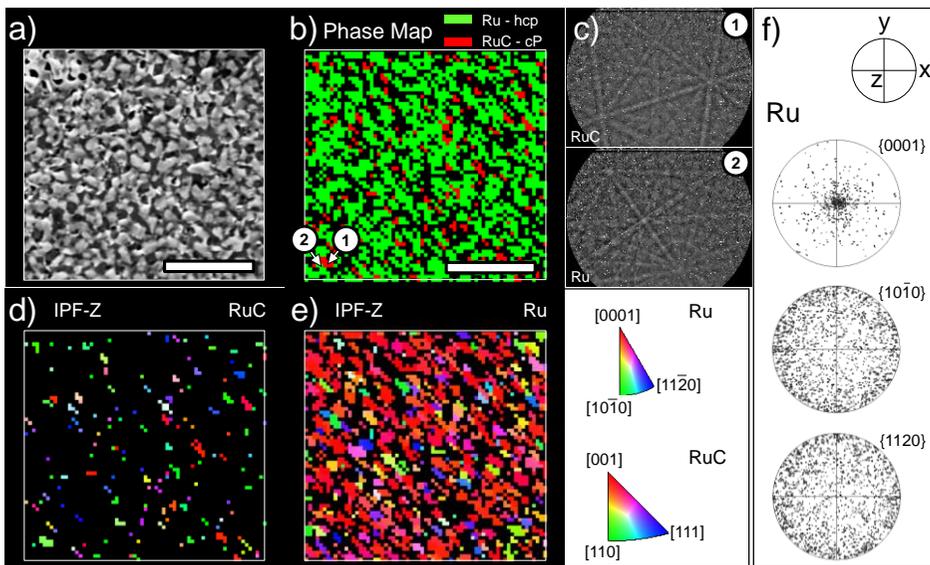


Figura 8. a) Imagen SEM de la muestra SVRT-Ru20-Gr1020. b) Mapa de fase EBSD representativo. Las escalas son de  $2 \mu\text{m}$ . Las regiones verdes y rojas se identifican como las fases del Ru-hcp y RuC-cP respectivamente. c) Ejemplos representativos de los patrones EBSD para las fases Ru-hcp y RuC-cP. d) y e) Mapas de orientación a lo largo de la dirección Z para las fases del RuC y rutenio, respectivamente. f) Figuras polares correspondientes (PF) a la fase del rutenio.

La Figura 8b muestra el mapa de fase obtenido para una de las regiones estudiadas ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ), con un tamaño de pixel de  $81 \times 81 \text{ nm}^2$  después de una corrección en la inclinación de  $70^\circ$ . Las áreas de color verde corresponden al Ru-hcp y las áreas de color rojo se identifican como fase Ru-C-cP. Las áreas de color negro son regiones donde la calidad de los patrones del EBSD es insuficiente para poder identificar cualquier fase y se relacionan con la topografía de la muestra, por ejemplo el espacio entre islas de rutenio. La imagen muestra una proporción significativa de la fase RuC-cP, ya sea como puntos aislados con tamaño de un pixel, o como áreas con un tamaño promedio  $\sim 160 \text{ nm}$ . A pesar de que algunos puntos aislados de RuC-cP presentan patrones EBSD de baja calidad, lo cual conduce a una reducción de la fiabilidad en la identificación de la fase; la mayoría de los puntos y áreas de gran tamaño, muestran bandas de Kikuchi bien definidas, como se ejemplifica en la Figura 8c. En la Figura 8d y 8e, se muestra el mapa de orientación correspondiente a lo largo de la dirección fuera del plano (eje Z) para las fases Ru-hcp y RuC-cP.

En esta muestra con lámina de rutenio de partida de  $20 \text{ nm}$  (SVTA-Ru20-Gr1020) la fracción de Ru-C es menor que la de rutenio de  $5 \text{ nm}$  nominal (SVTA-Ru5-Gr1000) a pesar de la alta temperatura del CVD. Esto puede ser debido al gran tamaño de grano formado (Figura 7) y a su alta textura (0001). Dado que los granos con orientaciones distintas a (0001) se transforman de forma preferente en RuC, la fase de Ru-hcp restante en la muestra SVRT-Ru20-Gr1020 está fuertemente texturada a lo largo de la dirección [0001] como se confirma mediante las figuras polares de la fase del rutenio (Figura 8f) mientras que a lo largo de la dirección en el plano (ejes X e Y) tiene lugar una distribución aleatoria. Se puede decir que los granos de gran tamaño y los granos (0001) son reacios a la formación del RuC, a pesar de lo cual, se han obtenido granos de RuC con tamaño por encima de los  $200 \text{ nm}$ .

### 7.5. Conclusiones.

- Se han estudiado los mecanismos de crecimiento de grafeno sobre láminas ultra-delgadas de rutenio. Independientemente de su carácter cristalino, se ha obtenido grafeno defectuoso a 910 °C en láminas de rutenio de 5 nm, tanto si se crece sobre sílice vítrea como sobre zafiro. Estas láminas discontinuas son muy rugosas con granos en forma de discos de 3 - 15 nm de altura y 30 – 50 nm de diámetro. Por otro lado, las láminas de rutenio más gruesas (40 nm) son extremadamente planas y totalmente texturadas en (0001) cuando se crecen sobre zafiro (0001) a 650 °C, sin embargo, no se detecta señal Raman, probablemente debido al acoplamiento grafeno-Ru(0001). Para aquellas orientaciones distintas a (0001) se ha detectado un grafeno monocapa cuando la lámina de rutenio se deposita a temperatura ambiente.
- Por otro lado, independientemente de la orientación cristalina del rutenio, en láminas de 5 nm y temperaturas  $\geq 1000$  °C, se ha detectado grafeno monocapa defectuoso. En estas muestras, se ha observado la formación de una fase cristalina de carburo de rutenio (Ru-C) que se puede describir como una estructura cúbica primitiva con un parámetro de red de 2.927 Å y una distancia Ru-C de 2.31 Å. La formación de RuC se obtiene en condiciones más suaves que las empleadas para obtener carburos de rutenio (volumen y nanopartículas) previamente publicados.
- Esta fase de RuC está favorecida por el tamaño nanométrico de los granos de rutenio que está controlado principalmente por el grosor de la lámina de rutenio. Por lo tanto, variando el grosor de la lámina de rutenio, es posible formar una fase estable de RuC con tamaños de grano entre 15 – 200 nm con la misma estructura cristalina.

---

## 7.6. Referencias

---

- <sup>1</sup> S. Marchini, S. Günther, J. Wintterlin. “Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru (0001)” *Phys. Rev. B* **76** (2007) 1-9.
- <sup>2</sup> P. W. Sutter, J. -I. Flege, E. A. Sutter. “Epitaxial graphene on ruthenium” *Nat. Mater.* **7** (2008) 406-411.
- <sup>3</sup> P. Sutter, M. S. Hybertsen, J. T. Sadowski, E. Sutter. “Electronic structure of few-layer epitaxial graphene on Ru (0001)” *Nano Lett.* **9** (2009) 2654-2660.
- <sup>4</sup> A. L. Vázquez de Parga, F. Calleja, B. Borca, M. C. G. Passeggi, J. J. Hinarejos, F. Guinea, R. Miranda. “Periodically rippled graphene: Growth and spatially resolved electronic structure” *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 1-4.
- <sup>5</sup> D. -E. Jiang, M. -H. Du, S. Dai. “First principle study of the graphene/Ru (0001) surface” *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 1-6.
- <sup>6</sup> T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger, G. Comsa. “STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition” *Surf. Sci.* **264** (1992) 261-270.
- <sup>7</sup> P. J. Feibelman. “Structure of “carbide” and “graphitic” phases on Ru(0001)” *Surf. Sci.* **103** (1981) 149-154.
- <sup>8</sup> L. Dong, R. R. S. Gari, Z. Li, M. M. Craig, S. Hou. “Graphene supported platinum and platinum-ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation” *Carbon N. Y.* **48** (2010) 781.
- <sup>9</sup> Z. Chen, J. Lu, Y. Ai, Y. Ji, T. Adschiri, L. Wan. “Ruthenium/graphene like layered carbon composite as an efficient hydrogen evolution reaction electrocatalyst” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016) 35132-35137.
- <sup>10</sup> J. Herbek. “Carbonaceous overlayers on Ru(001)” *J. Vac. Sci. Technol. A Vac. Surf. Film* **4** (1986) 86.

- <sup>11</sup> D. W. Goodman, J. M. White. "Measurement of active carbon on ruthenium (110): Relevance to catalytic methanation" *Surf. Sci.* **90** (1979) 201-203.
- <sup>12</sup> E. Shincho, C. Egawa, S. Naito, K. Tamaru. "The behavior of carbon species produced by CO disproportionation on Ru(1110) and Ru(001) surfaces" *Surf. Sci.* **155** (1985) 153-164.
- <sup>13</sup> Y. Cui, Q. Fu, X. Bao. "Dynamic observation of layer by layer growth and removal of graphene on Ru(0001)" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 5053-5057.
- <sup>14</sup> Y. Pan, H. Zhang, D. Shi, J. Sun, S. Du, F. Liu, H. Gao. "Highly ordered, millimeter scale, continuous, single-crystalline graphene monolayer formed on Ru(0001)" *Adv. Mater.* **21** (2009) 2777-2780.
- <sup>15</sup> E. Loginova, N. C. Bartelt, P. J. Feibelmarr, K. F. McCarty. "Factors influencing graphene growth on metal surfaces" *New J. Phys.* **11** (2009) 063046.
- <sup>16</sup> S. Yoshii, K. Nozawa, K. Toyoda, N. Matsukawa, A. Odagawa, A. Tsujimura. "Suppression of inhomogeneous segregation in graphene growth on epitaxial metal films" *Nano Lett.* **11** (2011) 2628-2633.
- <sup>17</sup> P. W. Sutter, P. M. Albrecht, E. A. Sutter. "Graphene growth on epitaxial Ru thin films on sapphire" *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 213101.
- <sup>18</sup> E. Sutter, P. Albrecht, F. E. Camino, P. Sutter. "Monolayer graphene as ultimate chemical passivation layer for arbitrarily shaped metal surfaces" *Carbon N. Y.* **48** (2010) 4414-4420.
- <sup>19</sup> K. F. McCarty, P. J. Feibelman, E. Loginova, N. C. Bartelt. "Kinetics and thermodynamics of carbon segregation and graphene growth on Ru(0001)" *Carbon N. Y.* **47** (2009) 1806-1813.

- 
- <sup>20</sup> C. P. Kempter, M. R. Nadler. "Preparation and crystal structure of RuC and OsC" *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 1580.
- <sup>21</sup> P. J. Feibelman. "Structure of "carbide" and "graphitic" phases on Ru(0001)" *Surf. Sci.* **103** (1981) 149.
- <sup>22</sup> B. Abidri, M. Rabah, D. Rached, H. Baltache, H. Rached, I. Merzoug, S. Djili. "Full potential calculation of structural, elastic properties and high pressure phase of binary noble metal carbide: Ruthenium carbide" *J. Phys. Chem. Solids* **71** (2010) 1780-1784.
- <sup>23</sup> Z. Zhao, M. Wang, L. Cui, J. He, D. Yu, Y. Tian. "Semiconducting superhard ruthenium monocarbide" *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 9961.
- <sup>24</sup> N. R. Sanjay Kuman, N. V. Chandra Shekar, S. Chandra, J. Basu, R. Divakar, P. C. Sahu. "Synthesis of novel Ru<sub>2</sub>C under high pressure high temperature conditions" *J. Phys.: Condens. Matter.* **24** (2012) 362202.
- <sup>25</sup> Z. Zhao, C. Meng, P. Li, W. Zhu, Q. Wang, Y. Ma, G. Shen, L. Bai, H. He, D. He, D. Yu, B. Xu, Y. Tian. "Carbon coated face centered cubic Ru-C nanoalloys" *Nanoscale* **6** (2014) 10370.
- <sup>26</sup> L. S. R. Kumara, O. Sakata, S. Kohara, A. Yang, C. Song, K. Kusada, H. Kobayashi, H. Kitagawa. "Origin of the catalytic activity of face centered cubic ruthenium nanoparticles determined from an atomic scale structure" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 30622-30629.
- <sup>27</sup> W. -Z. Li, J. -X. Liu, L. Gu, W. Zhou, S. -Y. Yao, R. Si, Y. Guo, H. -Y. Su, C. -H. Yan, W. -X. Li, Y. -W. Zhang, D. Ma. "Chemical insights into the design and development of face-centered-cubic ruthenium catalyst for Fischer Tropsch synthesis" *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 2267-2276.



## CAPÍTULO 8

### Grafeno funcionalizado como biosensor

---

Existe un interés tecnológico y fundamental en la fabricación de materiales con doble vertiente, como asistentes a la monitorización de cultivos celulares y como sensores de biomoléculas por cambios de conductividad.<sup>1</sup> Sin embargo, los límites están dictados por los materiales que entran en juego, por lo que la evaluación de las posibilidades que ofrece el grafeno como nuevo material resulta imprescindible. En la actualidad, los materiales de grafeno propuestos para estas aplicaciones se han basado habitualmente en la adaptación del óxido de grafeno, lo que plantea algunos problemas de eliminación de reactivos, de reproducibilidad y de baja conductividad debido a defectos inherentes a ese material. Sin embargo, la demostración de una prueba de concepto a partir del grafeno-CVD permitirá

afrontar grandes retos relacionados con un incremento sustancial de la sensibilidad de detección y/o con una disminución de la probabilidad de fallo. En estas aplicaciones resulta imprescindible la funcionalización del grafeno sintetizado por CVD mediante la implantación controlada y mayoritaria de grupos carboxílicos (-COOH) en el grafeno. Esta perspectiva ya sería un paso al frente en las técnicas que se utilizan hoy en día y produciría láminas de grafeno funcionalizadas de alta calidad con una cantidad de grupos funcionales controlados.

En este trabajo se ha diseñado una nueva ruta de síntesis para funcionalizar in-situ grafeno-CVD con grupos -COOH de una forma controlada. Esta funcionalización pretende facilitar la posterior unión vía enlaces carbodiimida con otros grupos específicos, como las aminas primarias (-NH<sub>2</sub>), presentes en diferentes moléculas biológicamente activas, como en las cadenas laterales de las proteínas (anticuerpos) y disponer así de materiales para sensores ópticos o electrónicos de biomoléculas y/o monitorización del crecimiento celular. En particular, los anticuerpos son la herramienta biológica de mayor utilidad para la determinación y caracterización de una amplia variedad de moléculas biológicas debido a su gran diversidad, alta especificidad y afinidad para un óptimo reconocimiento molecular. Con los tratamientos de funcionalización biológica, que posteriormente se unen a esos puntos de anclaje creados in-situ, se puede demostrar si la técnica es eficiente así como disponer de materiales de grafeno con propiedades mejoradas con respecto a los que se preparan a partir de óxido de grafeno con excelente grado de reproducibilidad.

## 8.1. Anticuerpos

Los anticuerpos<sup>2</sup> o inmunoglobulinas ( $I_g$ ) son proteínas globulares de elevado peso molecular (150 - 900 kDa) sintetizadas en animales por los linfocitos B durante la respuesta inmunitaria, que tiene lugar cuando un agente extraño (antígeno) invade el organismo. Se puede definir al antígeno como cualquier molécula o fragmento molecular que puede ser reconocido con una alta afinidad por un anticuerpo específico.

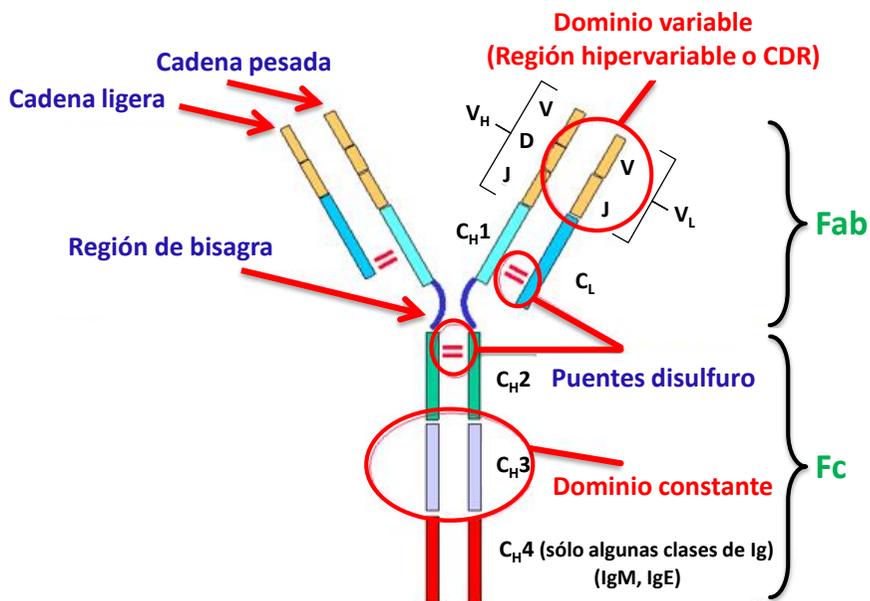


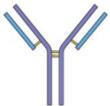
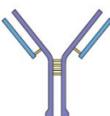
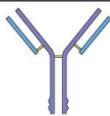
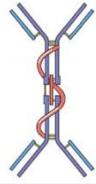
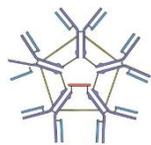
Figura 2. Estructura de un anticuerpo. Figura adaptada.<sup>3</sup>

Estructuralmente, un anticuerpo está formado por cuatro cadenas polipeptídicas idénticas dos a dos: 2 cadenas pesadas y 2 cadenas ligeras enlazadas entre sí por puentes disulfuro, constituyendo una molécula con forma de “Y” como se observa en la Figura 2. Un anticuerpo se puede romper por la acción de determinadas enzimas, como por ejemplo la proteasa vegetal papaína,<sup>4</sup> dando lugar a dos fragmentos: **Fab** (Antigen binding fragment) donde se localiza la

## CAPÍTULO 8

parte variable del anticuerpo y que determina su especificidad, y **Fc** (Crystalizable fragment) donde se localiza la mayor parte del dominio constante responsable de las funciones efectoras. Cada una de estas cadenas presenta en su estructura un dominio constante que corresponde al extremo carboxílico ( $C_H$  y  $C_L$ ) y un dominio variable que corresponde al extremo amínico ( $V_H$  y  $V_L$ ).<sup>5</sup> Entre ambos fragmentos Fab y Fc se encuentra la región bisagra que debido a su estructura posee gran flexibilidad, facilitando así el acoplamiento entre el anticuerpo y el antígeno.

Tabla 1. Tipos de anticuerpos y algunas de sus propiedades.

Nombre	Estructura	Peso Mol. (Daltons)	Cadena pesada	Posiciones de enlace	Función principal
<b>IgG</b>		150.000	$\gamma$	2	Protección contra virus, bacterias, neutraliza las toxinas.
<b>IgE</b>		200.000	$\epsilon$	2	Actividad parasitaria y alérgica. Unión a basófilos y mastocitos que participan en la respuesta inmune.
<b>IgD</b>		180.000	$\delta$	2	Está presente en células B. Producción de anticuerpos.
<b>IgA</b>		385.000	$\alpha$	4	Defensa de mucosas. Enlaza los antígenos a los microbios antes de que invadan tejidos
<b>IgM</b>		900.000	$\mu$	10	Mejora la ingesta de células (fagocitosis).

En humanos, existen 5 clases de anticuerpos diferentes, representados en la tabla 1, en función de la cadena pesada que posean: IgA, IgD, IgE, IgG e IgM. Todos difieren en sus propiedades biológicas, localizaciones funcionales y capacidad para el reconocimiento molecular.<sup>6</sup> El anticuerpo IgG es el más utilizado en investigación y diagnóstico debido a su buena especificidad y a su gran abundancia en la sangre y en el suero. Dependiendo del proceso de producción y purificación, los anticuerpos se pueden obtener en dos formas,<sup>7</sup> monoclonales y policlonales. Los anticuerpos policlonales se obtienen a partir del suero de animales inmunizados y poseen una mezcla heterogénea de anticuerpos que reconocen diferentes regiones del antígeno (poseen mayor sensibilidad y menor especificidad). Mientras que, los anticuerpos monoclonales son moléculas idénticas que poseen la misma especificidad al ser producidos mediante cultivos celulares a partir de una única célula, formada por la fusión de un linfocito B con una célula tumoral.

## **8.2. Estrategias para la inmovilización de anticuerpos**

Debido a la importancia de controlar la orientación del anticuerpo para preservar su capacidad de reconocimiento molecular, se han desarrollado numerosas estrategias de inmovilización.<sup>8</sup> La mayoría de estas estrategias requiere la modificación química o genética del anticuerpo en su forma nativa, de modo que la inmovilización tiene lugar gracias a la alta afinidad entre una molécula unida al anticuerpo y su pareja anclada a la superficie del sensor. El principal objetivo de la inmovilización de anticuerpos es conseguir uniones estables sin destruir el sitio de unión del anticuerpo.<sup>9</sup> Normalmente se procura que el anticuerpo se una a la superficie a través de su región Fc, quedando su región Fab expuesta al medio siendo capaz de reconocer al antígeno sin

ningún tipo de impedimento. En la Figura 3 se incluyen posibles orientaciones del anticuerpo en función del método de inmovilización. Muchas de estas estrategias son procesos complejos, optimizados para la funcionalización de diversas superficies y deben realizarse sin modificar la actividad de enlace del anticuerpo ni su especificidad.

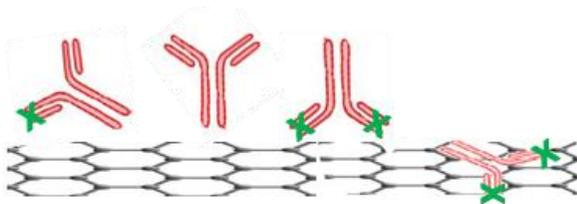


Figura 3. Orientaciones del anticuerpo en función del método de inmovilización.

Existen diversas formas de modificar el anticuerpo para su anclaje a la superficie del material debido a la gran variedad de parejas moleculares de alta afinidad; sin embargo, la variedad de estrategias disponibles para la inmovilización orientada (no covalente) del anticuerpo en su forma nativa es muy reducida. La mayoría de los métodos con este fin, se basan en el uso de ciertos intermedios como las proteínas de unión a anticuerpos, formado originalmente por las proteínas A y G, ambas de procedencia microbiana.<sup>10</sup> Ambas proteínas presentan gran afinidad por la región Fc de los anticuerpos, por lo que se consideran una herramienta muy útil para controlar la orientación durante el proceso de inmovilización, sin embargo, la orientación de estas proteínas A/G limita la eficiencia del proceso y produce inestabilidad.

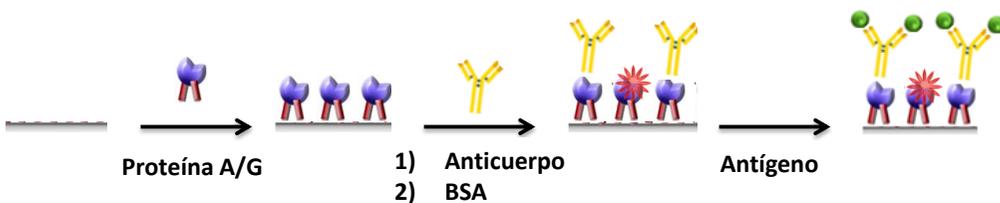


Figura 4. Inmovilización de anticuerpos con un intermedio (proteínas A/G).

En los últimos años, se ha empleado una nueva herramienta molecular de origen sintético para la inmovilización orientada de anticuerpos. Este nuevo enfoque está basado en un compuesto derivado del calixareno, denominado ProLinker B, una macro-molécula sintetizada por Lee et al.<sup>11</sup> que permite la unión de una forma uniforme y capaz de orientar e inmovilizar eficazmente anticuerpos (Figura 5). Aunque el mecanismo de anclaje de estos compuestos no ha sido estudiado en profundidad, la interacción con el anticuerpo tiene lugar a través de sus grupos amino sin la intervención de ningún proceso químico.

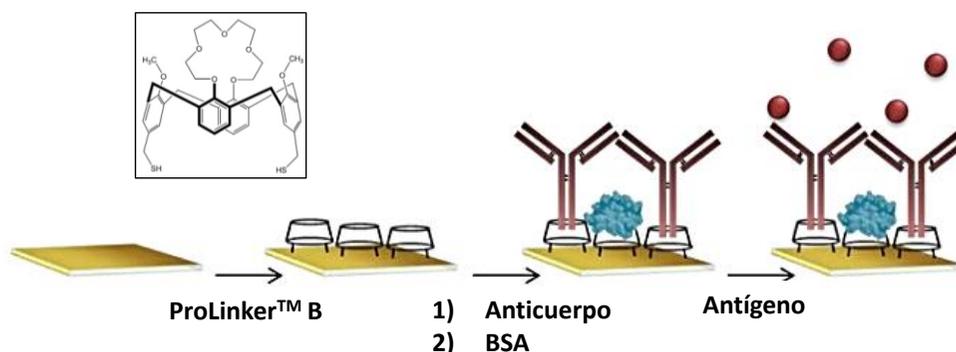


Figura 5. Esquema de la inmovilización de anticuerpos mediante la macro-molécula ProLinker<sup>TM</sup> B cuya estructura se representa en el recuadro.<sup>11</sup> Figura adaptada.<sup>12</sup>

Por otro lado, también existe una serie de técnicas analíticas basadas en la especificidad del reconocimiento anticuerpo-antígeno, denominadas ensayos de tipo ELISA (Enzyme Linked Immunosorbent Assay), descritos por Enguall y Perlmann,<sup>13</sup> y que permiten analizar e inmovilizar proteínas en diferentes soportes empleando anticuerpos específicos. Se basan en el uso de antígenos o anticuerpos marcados con una enzima, fácilmente revelables por actuación de la enzima, ya que producen un color observable, cuantificable empleando

el equipamiento adecuado. Se han desarrollado diferentes variantes de los ensayos ELISA que permiten la cuantificación de un antígeno, la detección de un anticuerpo o la determinación de alguna subclase de anticuerpo. Dichos ensayos se pueden clasificar en directos e indirectos: en el ensayo directo el antígeno se detecta por un anticuerpo que ha sido directamente conjugado a una enzima, mientras que en el ensayo indirecto, el antígeno se detecta en dos etapas, primero se utiliza un anticuerpo primario no marcado que es específico para el antígeno y a continuación un anticuerpo secundario marcado con una enzima se une al primer anticuerpo. A su vez, según sea el diseño del ensayo, estos se pueden clasificar en competitivos y tipo sándwich. En el ensayo competitivo el antígeno se detecta por su capacidad para competir con un antígeno inhibidor marcado. Ambos antígenos compiten por una cantidad limitada de anticuerpo. En el ensayo tipo sándwich (que es el más utilizado) el antígeno queda retenido entre dos anticuerpos con especificidad hacia el mismo anticuerpo, pudiendo estar uno de ellos marcado. Este ensayo presenta gran especificidad y sensibilidad debido a la amplificación de la señal que permite el segundo anticuerpo.<sup>14</sup>

Existen otros tipos de metodologías de inmovilización muy utilizadas como son las uniones covalentes. Este tipo de uniones pueden resultar más atractivas desde un punto de vista industrial debido a que se trata de métodos sencillos, económicos, de fácil aplicación y extrapolables a una amplia variedad de anticuerpos. A diferencia de otras estrategias, este tipo de inmovilización mantiene íntegra la actividad del anticuerpo preservando su capacidad de reconocimiento molecular y, por tanto, éste se enlaza de una forma directa. La metodología de unión covalente se basa en una reacción entre grupos reactivos de la biomolécula a inmovilizar y los grupos reactivos del material utilizado como soporte. La activación de grupos químicos presentes en el

material-soporte proporciona puntos de anclaje concretos en la superficie del mismo, donde se realiza la inmovilización. Esta metodología presenta varias ventajas: i) baja pérdida del material biológico, ii) elevada estabilidad de la molécula inmovilizada y iii) reproducibilidad en la respuesta del biosensor.<sup>15</sup>

El proceso de unión covalente generalmente tiene lugar mediante la formación de un enlace estable entre los grupos electrófilos presentes en la superficie de un soporte dado y los grupos nucleofílicos presentes en las cadenas polipeptídicas del anticuerpo.

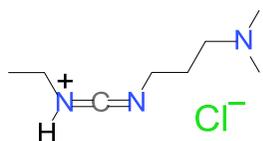
La vía de inmovilización más comúnmente utilizada es el enlace carboxilo-amino que recibe el nombre de acoplamiento amida o carbodiimida.<sup>16</sup> Se utiliza para activar y conjugar un ácido carboxílico, este proceso tiene lugar mediante la activación de dichos grupos funcionales por reacción directa con aminas primarias a través de la formación de enlaces amida estables. Sin embargo, en función de la aplicación que se pretende dar al anticuerpo inmovilizado, resulta de gran importancia seleccionar el método de inmovilización que mejor se adapte a las necesidades.<sup>17</sup>

### **8.3. Método carbodiimida**

En la actualidad, existen muy pocos grupos químicos capaces de proporcionar una conjugación específica a los ácidos carboxílicos, estos son las proteínas y algunas biomoléculas. La metodología de esta unión, se basa en el acoplamiento covalente entre los grupos carboxílicos y los grupos amino (-NH<sub>2</sub>), presentes en las cadenas laterales de las proteínas (anticuerpos), mediante el método carbodiimida a través de la formación de un enlace amida.

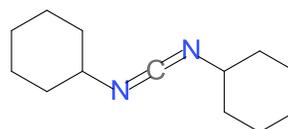
El método carbodiimida<sup>18</sup> es un sistema binario de enlace covalente, versátil que garantiza buena reproducibilidad, reactividad y estabilidad del anticuerpo sin necesidad de modificar su estructura. Dicho método, también, se considera una herramienta muy potente de inmovilización para su uso en numerosos procedimientos de detección y análisis en biología celular y es el elegido en este trabajo.

Las carbodiimidas más comúnmente utilizadas son la 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide (EDC) y el Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) representados en la Figura 6. En su estructura, estos compuestos tienen el grupo carbodiimida (-N=C=N-) que es muy reactivo, capaz de activar los grupos carboxílicos para que éstos puedan conjugarse con los grupos amino de las proteínas. Además, estos compuestos permiten a las proteínas conjugarse entre sí o con cualquier compuesto que contenga grupos carboxílicos o aminos.



EDC

1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide . HCl



DCC

Dicyclohexylcarbodiimide

Figura 6. Estructura de los compuestos carbodiimidas más utilizados.

El método carbodiimida consta de dos etapas:

- (i) **Activación de los grupos carboxílicos vía enlaces carbodiimida.**
- (ii) **Bio-conjugación con los grupos amino de las proteínas, permitiendo la posterior unión con diferentes moléculas biológicamente activas.**

i) **Activación de los grupos carboxílicos vía carbodiimida**

En esta etapa de activación, el EDC reacciona con los grupos carboxílicos para formar un intermedio activo denominado O-acilisourea, que es muy inestable debido a que se hidroliza fácilmente en ausencia de grupos amino.

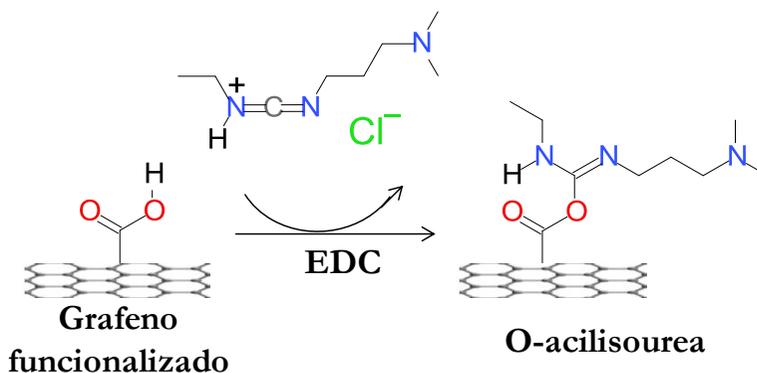


Figura 7. Esquema de la activación de los grupos carboxílicos.

Sin embargo, en presencia de NHS (N-hydroxysuccinimide) en la mezcla de reacción, dicho intermedio reacciona con el grupo amino formando un éster-NHS que es muy estable. El sub-producto del EDC se elimina como derivado de urea soluble (isourea), a través del mecanismo descrito en la Figura 8.

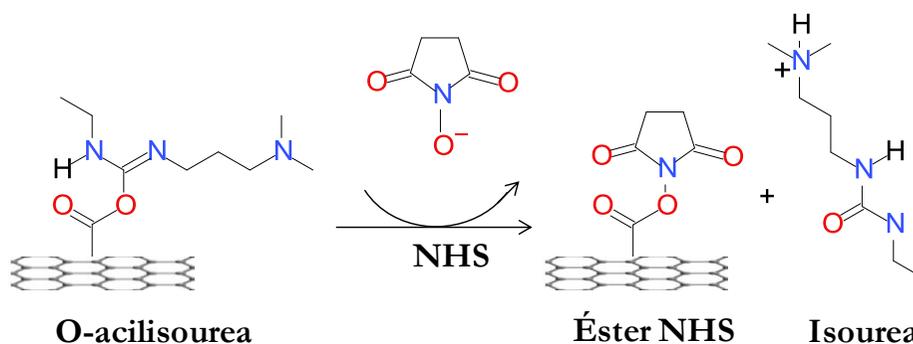


Figura 8. Esquema de la conversión a éster-NHS estable.

**(i) Bio-conjugación con grupos amino de proteínas**

La forma más sencilla y común para que tenga lugar la bio-conjugación de péptidos y proteínas tales como anticuerpos, implica el uso de grupos químicos que reaccionen con las aminas primarias.

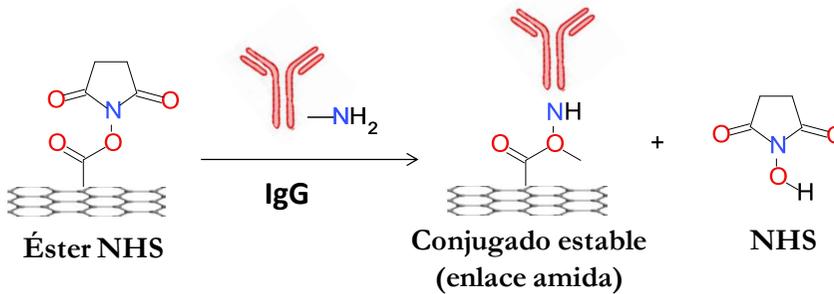


Figura 9. Esquema de la bio-conjugación anticuerpo-éster mediante enlace amida.

Las aminas primarias se localizan en los extremos de las cadenas polipeptídicas de los anticuerpos y se cargan positivamente a pH fisiológico. Por este motivo, estos grupos amino son especialmente nucleófilos por lo que resulta relativamente sencillo la bio-conjugación con el éster-NHS para producir una amida estable. La interacción covalente se espera que ocurra mediante la formación de un enlace amida fuerte (CO-NH) entre los grupos carboxílicos del grafeno funcionalizado y los grupos amino del anticuerpo. De esta forma, todos los fragmentos de unión a antígeno (Fab) del anticuerpo quedan disponibles permitiendo la posterior unión con diferentes moléculas biológicamente activas.

**8.4. Síntesis y caracterización de grafeno-CVD funcionalizado**

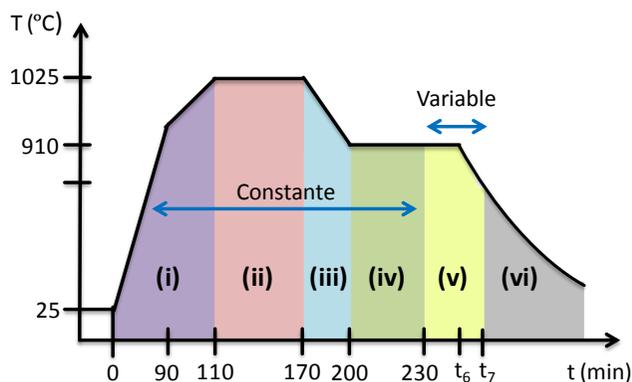
El proceso consiste en sintetizar grafeno-CVD y posteriormente funcionalizarlo con grupos carboxílicos in situ, en la cámara de CVD, para lo cual, se ha añadido una nueva línea de entrada de gases (descrita en el

Capítulo 2, apartado 2.2.) y poder introducir por evaporación, el precursor orgánico de grupos carboxílicos ( $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$ , ácido dicloroacético) variando el tiempo de exposición a dicho vapor de ácido.

Se han realizado numerosas pruebas para la funcionalización de grafeno-CVD con ácido dicloroacético sobre hoja de cobre con el tratamiento previo AcOH-Ox250 ya ha sido descrito (Capítulo 3, apartado 3.3.). Cada una de las etapas (i a iv) del proceso CVD para la síntesis de grafeno sobre hoja de cobre ya han sido descritas (Capítulo 3, apartado 3.2.) por lo que aquí sólo se describen las etapas posteriores de funcionalización:

- v) **Funcionalización de grafeno.** Una vez finalizada la síntesis de grafeno, se cierran las válvulas de entrada de los gases metano e hidrógeno y se introduce en la cámara un flujo de vapor de ácido dicloroacético obtenido por calentamiento a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  del líquido comercial. La muestra se mantiene a  $910\text{ }^\circ\text{C}$  (a la mayor presión que se puede obtener reduciendo la velocidad de la bomba turbo-molecular, que llega a ser  $1\text{ mbar}$ ) durante  $15 - 10\text{ min}$ .
- vi) **Enfriamiento.** El reactor se enfría a un ritmo de  $4.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Durante los primeros minutos del enfriamiento se mantiene constante el flujo de ácido y, a continuación, se cierra el flujo de ácido y se introduce la misma mezcla de gases que para la síntesis de grafeno ( $\text{H}_2:\text{CH}_4 = 10:1$ ,  $P = 9 \times 10^{-1}\text{ mbar}$ ). Este enfriamiento se realiza hasta  $650\text{ }^\circ\text{C}$  y posteriormente la muestra preparada se puede extraer.

En la Figura 10, se observa la secuencia de rampas y las condiciones utilizadas en la síntesis de grafeno funcionalizado.



Etapas del proceso CVD	P <sub>gas</sub> (mbar)	Φ <sub>gas</sub> (sccm)	Velocidad (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
(i) Calentamiento	8.4 x 10 <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> : 100	10.6	25 → 980	90
			2.25	980 → 1025	20
(ii) Recocido en hidrógeno	8.4 x 10 <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> : 100	-	1025	60
(iii) Estabilización	8.4 x 10 <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> : 100	-3.8	1025 → 910	30
(iv) Síntesis de grafeno	9.0 x 10 <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> : 100 CH <sub>4</sub> : 10	-	910	30
(v) Funcionalización del grafeno	Etapa 1	M1	Cl <sub>2</sub> CHCOOH	910	15
		M2			15
		M3			15
		M4			10
		M5			15
	Etapa 2	M1	H <sub>2</sub> : 100 CH <sub>4</sub> : 10	-	0
		M2	H <sub>2</sub> : 100	-	0
		M3	Cl <sub>2</sub> CHCOOH	910 → 865	10
		M4		910 → 901	2
		M5		910 → 887	5
(vi) Enfriamiento	9.0 x 10 <sup>-1</sup>		-4.5	910 → 650	60
			-	650 → 25	-

Figura 10. Secuencia de rampas y condiciones para la funcionalización del grafeno con ácido dicloroacético por CVD sobre hoja de cobre.

Para determinar la calidad del grafeno funcionalizado obtenido, se ha realizado la caracterización mediante micro-espectroscopia Raman (excitación 488 nm).

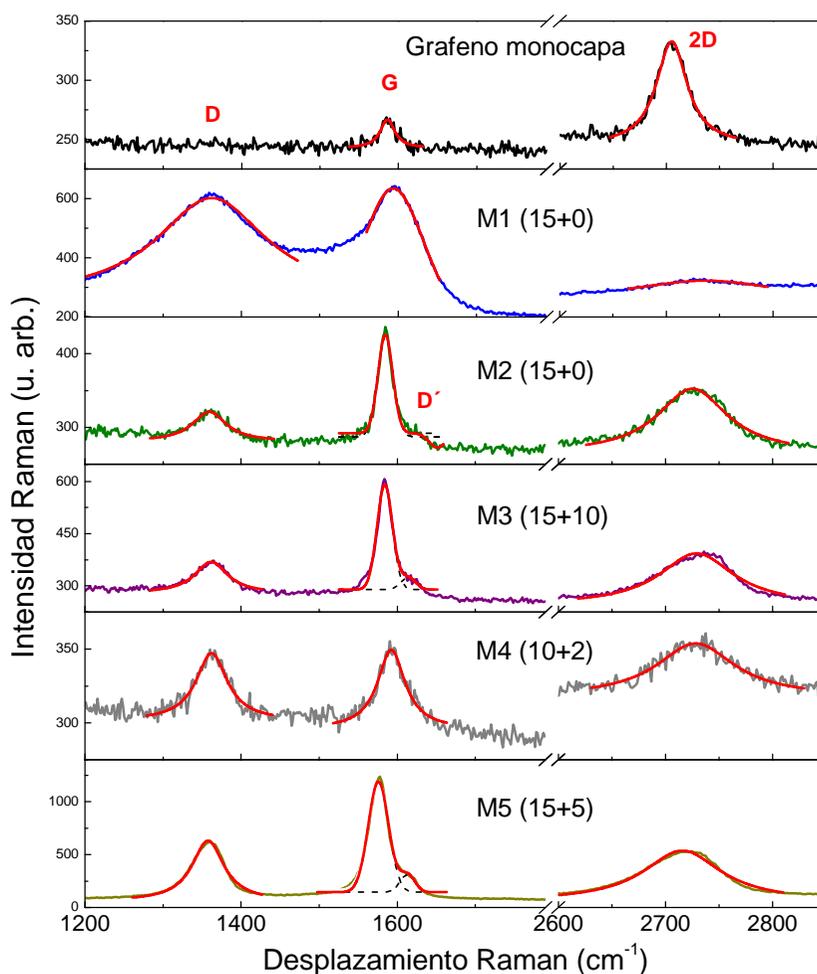


Figura 11. Espectros Raman característicos de las muestras funcionalizadas con diferentes tiempos de exposición al ácido: a) Grafeno monocapa de referencia previa etapa de funcionalización, b) M1(15 + 0), c) M2(15 + 0), d) M3(15 + 10), e) M4(10 + 2) y f) M5(15 + 5).

En la Figura 11a, se muestra el espectro Raman de un grafeno monocapa de referencia de muy buena calidad ( $I_{2D}/I_G = 3$ ). Este espectro ha servido para establecer el valor de la intensidad del pico G de grafeno monocapa como referencia. Con la variación del tiempo de exposición al precursor ácido, se

observa la presencia de un pico D ( $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ ) asociado a defectos que da cuenta de la incorporación de grupos oxigenados en el proceso de funcionalización. El valor de  $I_G$  correspondiente a la muestra M4 presenta una intensidad ligeramente superior al valor de referencia, lo que indica la existencia de monocapa/bicapa de grafeno de menor calidad como indica la reducción de la intensidad del pico 2D y la presencia del pico D. Sin embargo, al analizar el resto de muestras, la intensidad del pico G es mayor en todas ellas, lo que indica un crecimiento de grafeno multicapa: M2 formada por  $\sim 5$  capas, M3 formada por  $\sim 10$  capas, M1 formada por  $\sim 15$  capas y M5 formada por más de 30 capas.

Por otro lado, para calcular el grado y contenido de grupos carboxílicos en las muestras de grafeno funcionalizado, se han caracterizado mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos-x. En la Figura 12 se observan los espectros XPS del nivel C 1s de todas las muestras. De acuerdo con los análisis realizados en óxido de grafeno por distintos autores,<sup>19,20</sup> los espectros están formados por cinco picos con energías de enlace en 284.5 eV (C-sp<sup>2</sup>), 285.3 eV (C-sp<sup>3</sup>), 286.1 eV (grupos hidroxilos, -C-OH), 287.0 eV (grupos carbonilo, -C=O y epóxidos, C-O-C) y 288.5 eV (grupos carboxílicos, -COOH), todos ellos con una anchura de pico inferior a 1.8 eV. Se observa cómo la contribución a 288.5 eV (asociada a la presencia de grupos carboxílicos), es especialmente apreciable en la muestra M4 (que corresponde a un tiempo de exposición al ácido de 10 min a 910 °C y 2 min en la etapa de enfriamiento).

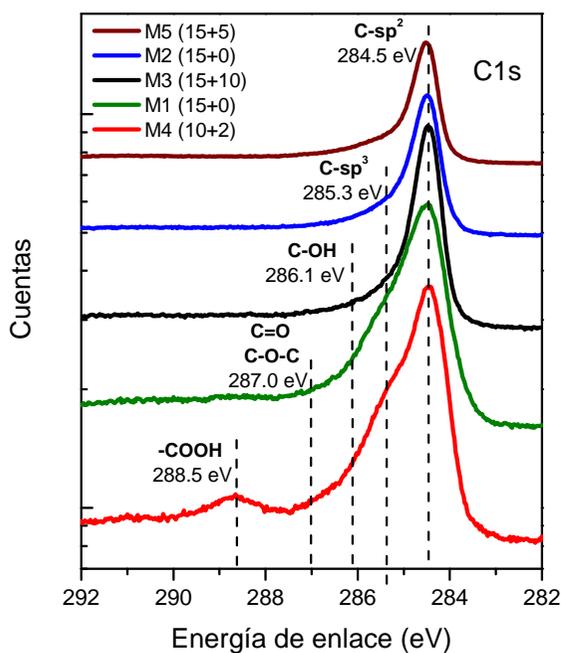


Figura 12. Espectros XPS del nivel C 1s de las muestras funcionalizadas.

En el análisis en detalle del espectro XPS de esta muestra (Figura 13) se observa que presenta un contenido de grupos carboxílicos en torno al 3.5 %.

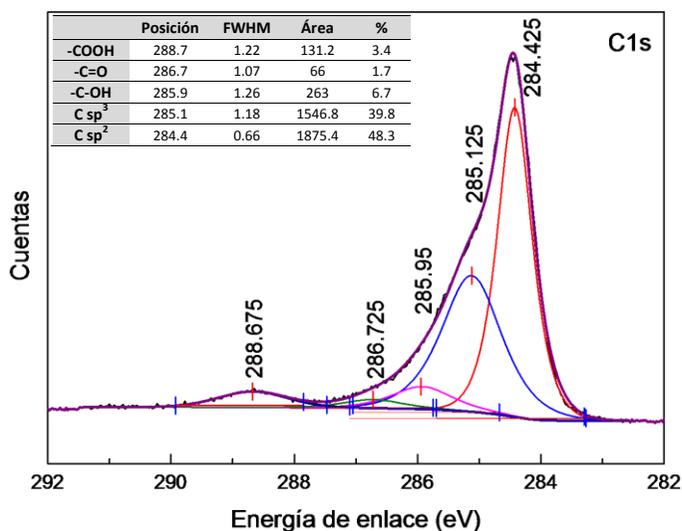


Figura 13. Espectros XPS de la muestra M4 (10 + 2) en el borde del C 1s. También se incluye una tabla del análisis con el contenido de carbono.

En la tabla 2 se muestran los contenidos de los grupos funcionales de grafeno reducido encontrados en la bibliografía para diferentes métodos de preparación: óxido de grafito reducido electroquímicamente,<sup>21</sup> grafeno reducido con hidracina,<sup>22,23</sup> o por reducción térmica.<sup>24,25</sup>

Tabla 2. Contenidos de grupos funcionales de grafeno reducido para diferentes métodos de preparación.

Método de preparación	-COOH	-C-OH	-C=O	$\frac{[COOH]}{[C-OH]}$	$\frac{[COOH]}{[C=O]}$
In situ	3.4	6.7	1.7	0.51	2
Electroquim. <sup>21</sup>	7.8	15.5	6.5	0.50	1.2
	12.7	24.7	11.1	0.51	1.14
	4.4	13.7	5.8	0.32	0.76
Hidracina <sup>22</sup>	4.1	15.3	3.7	0.27	1.11
Hidracina <sup>23</sup>	8.9	30.6	10.9	0.30	0.81
	19.3	20.1	13.6	0.96	1.42
Reducción térmica <sup>24</sup>	11.9	26.4	17.5	0.45	0.68
	3.7	8.7	5.7	0.43	0.65
Reducción térmica <sup>25</sup>	0.8	5.1	1.1	0.16	0.7

La comparación permite concluir que aunque la cantidad de -COOH obtenida mediante la funcionalización in-situ es baja, la proporción relativa con otros grupos funcionales  $[COOH]/[C-OH]$  y  $[COOH]/[C=O]$  es mayor con respecto a otros métodos de funcionalización (a excepción de hidracina<sup>23</sup> cuya proporción relativa  $[COOH]/[C-OH]$  es mayor). Se pretende alcanzar un mayor contenido de grupos carboxílicos y que estos a su vez sean los grupos mayoritarios/exclusivos en la red del grafeno.

## 8.5. Bio-funcionalización

### **Parte 1. Método carbodiimida. Activación + Inmovilización**

Antes de realizar el proceso de inmovilización covalente del anticuerpo, los grupos carboxílicos presentes tienen que ser activados. Para ello se emplea el EDC como agente de acoplamiento y NHS como agente activador. Las muestras funcionalizadas se sumergen durante 30 minutos a temperatura ambiente y en continua agitación, en una solución tampón fosfatada (2 mL PBS Buffer, pH 6) que contiene 600  $\mu$ L de EDC y 900  $\mu$ L de NHS. Una vez finalizado este proceso, las muestras se lavan en agua ultra-pura (x2) y en la solución de PBS (x1). A continuación, las muestras se sumergen durante 2 horas a temperatura ambiente y en continua agitación en una solución de anticuerpo adecuada diluida (**2 mL PBS + 100  $\mu$ L anticuerpo, pH 7.4**). Una vez finalizado el proceso, las muestras se lavan con agua ultra-pura y se almacenan a temperaturas entre 2 - 8 °C en una solución de PBS 0.1 M.

El anticuerpo utilizado en esta parte del trabajo es el comercial de Sigma-Aldrich “Monoclonal Anti-Human IgG1 Clone 8c/6-39 FITC Conjugate Purified Mouse Immunoglobulin” producido en ratones. Dicho anticuerpo (*anticuerpo primario*) está marcado con FITC (Fluorescein Isothiocyanate), que es un fluorocromo derivado de la fluoresceína capaz de emitir fluorescencia en 518 nm (color verde).

### **Parte 2. Reconocimiento molecular**

Se retira la solución de PBS en la cual están sumergidas las muestras, y éstas se sumergen durante 1 hora a temperatura ambiente en 2 mL de BSA (Bovine Serum Albumine, 2 %) para bloquear posiciones de anclaje no específicas presente en la superficie mejorando así su especificidad y disminuyendo el

ruido. Una vez finalizado el proceso, las muestras se lavan (x2) con una solución de PBS 0.1 M. A continuación, las muestras se sumergen durante 1 hora a temperatura ambiente en la solución del antígeno a detectar adecuada **(2mL de una solución que contiene inicialmente 7.8 mL de PBS y 200  $\mu$ L de antígeno)**. Por último, las muestras se lavan con una solución de PBS 0.1 M y se almacenan a temperaturas entre 2 - 8 °C en una solución de PBS 0.1 M.

El antígeno utilizado en realidad es un anticuerpo (*anticuerpo secundario*). El anticuerpo utilizado en esta parte del trabajo es el comercial de Sigma-Aldrich “Polyclonal Human IgG1 Isotype Control”, marcado con ALEXA-546, un derivado fluorescente que emite fluorescencia en 571 nm (color rojo).

### **8.6 Caracterización por microscopia epifluorescente**

La gran abundancia en los últimos años del número de fluoróforos estables en los rangos visible e infrarrojo ha convertido a la fluorescencia en una opción muy utilizada para este tipo de aplicaciones. Se trata de una técnica muy atractiva ya que permite detectar simultáneamente más de un antígeno con anticuerpos conjugados a diferentes fluoróforos. Cuando se utilizan anticuerpos marcados, es esencial emplear antígenos/anticuerpos de detección de diferentes especies para poder distinguir señales separadas.

Tanto la adquisición como el análisis de las imágenes han sido realizadas empleando un microscopio epifluorescente, perteneciente a las instalaciones de IBiMED – Universidad de Aveiro (Nodo del PPBI, una Plataforma Portuguesa de Bio-Imagen). Se trata de un microscopio Zeiss Axio-Imager Z1, de amplio espectro, motorizado y equipado con una cámara CCD digital (Axicam Hrm) con diferentes objetivos y con un software Axiovision que controla tanto la cámara como el microscopio.

El uso de la microscopia fluorescente tuvo lugar en dos etapas del proceso de inmovilización biológica de vital importancia: i) Justo después del acoplamiento del anticuerpo primario (marcado con FITC), para confirmar que dicho anticuerpo se encuentra enlazado a los grupos carboxílicos presentes en la superficie del grafeno funcionalizado, y ii) Justo después del acoplamiento del anticuerpo secundario (marcado con ALEXA-546) para confirmar que el anticuerpo primario se encuentra activo y perfectamente orientado para un óptimo reconocimiento molecular.

En la Figura 14 se muestran las imágenes de fluorescencia con excitación en 494 nm de tres muestras diferentes a modo de comparación: hoja de cobre sin grafeno, grafeno/Cu y grafeno-funcionalizado/Cu, sumergidas simultáneamente en la solución de anticuerpo primario marcado con FITC que emite en color verde.

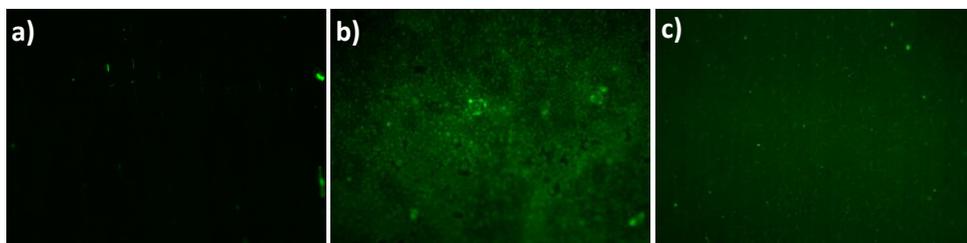


Figura 14. Imágenes de fluorescencia (objetivo x20) de diferentes materiales: a) hoja de cobre, b) grafeno/Cu y c) grafeno-funcionalizado/Cu.

Las imágenes de fluorescencia confirman que el anticuerpo no está enlazado de ninguna forma a la hoja de cobre debido a que éste no presenta fluorescencia (Figura 14a). Por otro lado, tanto en el grafeno/Cu como en el grafeno-funcionalizado/Cu sí que se observa fluorescencia. En el caso del grafeno/Cu (Figura 14b) se observa una distribución de intensidad no homogénea, ya que se forman aglomeraciones del anticuerpo en la superficie

debido a que el acoplamiento no es covalente (ausencia de grupos carboxílicos en superficie) y puede estar ocurriendo un fenómeno de adsorción. Sin embargo, en el grafeno-funcionalizado/Cu (Figura 14c) la distribución de intensidades es más homogénea, lo cual podría indicar que el anticuerpo se acopla de forma específica. En la Figura 15 se muestran las imágenes de fluorescencia de grafeno-funcionalizado/Cu después de estar sumergido en la solución del anticuerpo secundario. Al variar la excitación de 494 nm a 555 nm se revelan ciertas regiones en la superficie con presencia del anticuerpo secundario.

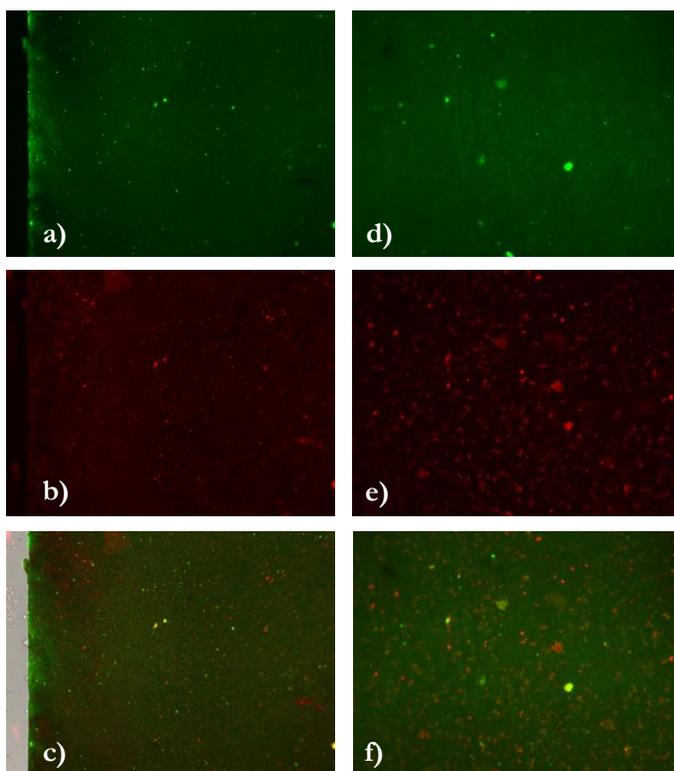


Figura 15. Imágenes de fluorescencia (objetivo x20) del grafeno-funcionalizado/Cu con: a) excitación a 494 nm, b) excitación a 555 nm y c) composición de imágenes, a) + b). Las imágenes de fluorescencia d), e) y f) corresponden a un aumento (x100) de las imágenes a), b) y c), respectivamente.

Las imágenes de fluorescencia del grafeno-funcionalizado/Cu no confirman que el anticuerpo secundario (posiciones de color rojo) está acoplado al anticuerpo primario (posiciones de color verde). Dicha confirmación vendría dada por un solapamiento de ambas posiciones de los diferentes anticuerpos, sin embargo, como se puede apreciar en las Figuras 14c y f, el anticuerpo secundario parece estar acoplado a otras posiciones diferentes a las posiciones del anticuerpo primario. Esto puede estar relacionado con una inmovilización del anticuerpo aleatoria, donde las posiciones Fab del anticuerpo no están bien orientadas para un óptimo reconocimiento molecular, o bien, que el contenido de grupos carboxílicos en la superficie del grafeno es muy bajo.

### 8.7. Conclusiones

- Se ha desarrollado una nueva técnica de funcionalización superficial del grafeno-CVD in-situ con grupos carboxílicos (-COOH), que no requiere tratamientos químicos en disolución posteriores. Dicha funcionalización tiene lugar en la misma cámara donde se sintetiza el grafeno-CVD, en la que se introduce ácido dicloroacético por evaporación como precursor orgánico de los grupos carboxílicos.
- El análisis Raman confirma la presencia de nuevos grupos funcionales en la red del grafeno asociados a la presencia del pico D debido a defectos en  $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ . Los espectros XPS confirman que el contenido de grupos carboxílicos es inapreciable en todas las muestras, a excepción de la M4 que presenta un contenido de grupos carboxílicos, en torno al 3.5 %.
- Con la funcionalización de grafeno con grupos carboxílicos, se pretende facilitar la posterior unión vía enlace carbodiimida con otros grupos específicos, como las aminas primarias (-NH<sub>2</sub>) presentes en los

anticuerpos. Por ello, se ha realizado un estudio del anclaje de los anticuerpos primarios (marcados con FITC) en la superficie del grafeno. En el grafeno sin funcionalizar, los anticuerpos están adsorbidos en la superficie con una distribución de intensidad no homogénea lo que indica la formación de aglomeraciones del anticuerpo; mientras que en el grafeno funcionalizado, la distribución de intensidades es más homogénea, lo cual indica que el acoplamiento puede ser más específico (formación de enlaces covalentes).

- Se han realizado ensayos con un anticuerpo secundario (marcado con ALEXA-546) para evaluar la especificidad del anticuerpo primario en el grafeno funcionalizado. Las imágenes de fluorescencia confirman que el anticuerpo secundario no está acoplado al anticuerpo primario y todo apunta a que, el anticuerpo primario no está correctamente inmovilizado, o bien, el contenido de grupos -COOH en la superficie del grafeno no es el adecuado.

### 8.8. Referencias

---

- <sup>1</sup> S. M. Cruz, A. F. Girão, G. Gonçalves, P. A. Marques. “Graphene: The missing piece for cancer diagnosis?” *Sensors* **16** (2016) 1.
- <sup>2</sup> “Estructura de los anticuerpos y generación de la diversidad de los linfocitos B” *Inmunología*. Edited by: P. Parham. Médica Panamericana S.A. 39-68. Adap.: *Immunobiology*, Edited by: C. A. Janeway, P. Travers, M. Walport.
- <sup>3</sup> [farmupibi.blogspot.com.es/2015/03/produccion-de-anticuerpos-contra.html](http://farmupibi.blogspot.com.es/2015/03/produccion-de-anticuerpos-contra.html)
- <sup>4</sup> A. Coulter, R. Harris.”Simplified preparation of rabbit Fab fragments” *J. Immunol. Methods* **59** (1983) 199.

- 
- <sup>5</sup> E. Janda, A. Bowen, N. Greenspan, A. Casadevall. "Ig constant regions effects on variable region structure and function" *Front. Microbiol* **7** (2016) 22.
- <sup>6</sup> H. W. Schroeder, L. Cavacini. "Structure and function of immunoglobulins" *J. Allergy Clin. Immunol* **125** (2010) S41.
- <sup>7</sup> N. S. Lipman, L. R. Jackson, L. J. Trudel, F. Weis-Garcia. "Monoclonal versus polyclonal antibodies: Distinguishing characteristics, applications and information resources" *ILAR J.* **46** (2005) 258.
- <sup>8</sup> S. Karav, J. Cohen, D. Barile, J. Moura Bell. "Recent advances in immobilization strategies for glycosidases" *Biotechnol. Prog.* **33** (2017) 104.
- <sup>9</sup> N. G. Welch, J. A. Scoble, B. W. Muir, P. J. Piqram. "Orientation and characterization of immobilized antibodies for improved immunoassays (Review)" *Biointerphases* **12** (2017) 02D301.
- <sup>10</sup> S. V. Rao, K. W. Anderson, L. G. Bachas. "Oriented immobilization of proteins" *Mikrochim. Acta.* **128** (1998) 127.
- <sup>11</sup> Y. Lee, E. -K. Lee, Y. -M. Cho, T. Matsui, I. -C. Kang, T. -S. Kim, M. -H. Han. "Proteochip: a highly sensitive protein microarray prepared by a novel method of protein immobilization for application of protein-protein interaction studies" *Proteomics* **3** (2003) 2289.
- <sup>12</sup> M. Soler, M. C. Estebez, M. Alvarez, M. A. Otte, B. Sepulveda, L. M. Lechuga. "Direct detection of protein biomarkers in human fluids using site-specific antibody immobilization strategies" *Sensors* **14** (2014) 2239.
- <sup>13</sup> E. Engvall, P. Perlmann. "Enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) quantitative assay of immunoglobulin G" *IMM.* **8** (1971) 871.
- <sup>14</sup> H. Ueda, K. Tsumoto, K. Kubota, E. Suzuki, T. Nagamune, H. Nishimura, P. A. Schueler, G. Winter, I. Kumagai, W. C. Mahoney. "Open sandwich: A

- novel immunoassay based on the interchain interaction of antibody variable region" *Nat. Biotechnol.* **14** (1996) 1714.
- <sup>15</sup> F. Rusmini, Z. Zhong, J. Feijen. "Protein immobilization strategies for protein biochips" *Biomacromolecules* **8** (2007) 1775.
- <sup>16</sup> D. Sehgal, I. K. Vijay. "A method for the high efficiency of water soluble carbodiimide mediated amidation" *Analytical Biochemistry* **218** (1994) 87.
- <sup>17</sup> Y. Jung, J. Y. Jeong, B. H. Chung. "Recent advances in immobilization methods of antibodies on solid supports" *Analyst.* **133** (2008) 697.
- <sup>18</sup> D. H. Rich, J. Singh. "The carbodiimide method" *The peptides. Analysis, synthesis, biology.* Edited by: E. Gross, J. Meienhofer. A. Press, 1979.
- <sup>19</sup> D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice, R. S. Ruoff. "Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy" *Carbon* **47** (2009) 145.
- <sup>20</sup> S. Yumitori. "Correlation of C 1s chemical state intensities with the O 1s intensity in the XPS analysis of anodically oxidized glass like carbon samples" *J. Mat. Sci.* **35** (2000) 139.
- <sup>21</sup> A. S. Calvo, C. Botas, D. Martín-Yerga, P. Álvarez, R. Menéndez, A. Costa-García. "Comparative study of screen-printed electrodes modified with GO reduced by a constant current" *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) B282.
- <sup>22</sup> C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, M. D. Gutiérrez, P. Ares, R. Zamani, J. Arbiol, J. R. Morante, R. Menéndez. "Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure" *RSC Advances* **2** (2012) 9643.
- <sup>23</sup> X. Díez-Betriu, S. Álvarez-García, C. Botas, P. Álvarez, J. Sánchez-Marcos, C. Prieto, R. Menéndez, A. de Andrés. "Raman spectroscopy for the study

of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films” *J. Mater. Chem. C* **1** (2013) 6905.

<sup>24</sup> C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M. D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez. "Critical temperatures in the synthesis of graphene like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide" *Carbon* **52** (2013) 476.

<sup>25</sup> Z. González, C. Botas, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Álvarez, R. Menéndez. "Thermally reduced graphite and graphene oxides in VRFBs” *Nano Energy* **2** (2013) 1322.



## **CONCLUSIONES.**

### **Diseño de un sistema que combina CVD-sputtering**

- Se ha diseñado un sistema de depósito de láminas delgadas de metales y grafeno que combina una cámara de sputtering con un sistema de CVD que permite la síntesis de grafeno en condición de alto vacío sobre una capa metálica recién depositada que se transfiere sin exposición al aire.

### **Importancia de la limpieza en la calidad del grafeno**

- La etapa de limpieza del cobre es factor determinante para la obtención de un grafeno de alta calidad. Se han estudiado diversos tipos de limpieza del cobre: HCl, AcOH y AcOH-Ox250 (limpieza con AcOH y posterior oxidación al aire a 250 °C durante 3 horas). La superficie del cobre debe estar lo suficientemente limpia para favorecer un crecimiento de grafeno de buena calidad, sin embargo, se ha observado que tanto el cobre de referencia sin limpiar (Hoja-Cu-ref) como las limpiezas (HCl y AcOH) presentan un alto contenido de carbono amorfo en superficie. La limpieza AcOH-Ox250 no presenta carbono en superficie.
- De entre todos los tratamientos de limpieza, el Cu-AcOH-Ox250 es el que presenta un grafeno monocapa de mejor calidad ( $I_{2D}/I_G \sim 4$ ) en toda la superficie y libre de defectos, mientras que la Hoja-Cu-ref y la limpieza Cu-HCl presentan un grafeno de distinta tipología (multicapa y monocapa en función de la región de la superficie analizada) con picos de defectos. Por el contrario, el Cu-AcOH presenta un grafeno de mala calidad con un alto contenido de defectos.

## **Electrodos transparentes**

- Se han preparado micro-redes de cobre metálico recubiertas de grafeno sobre un sustrato transparente para su utilización como conductor transparente sin necesidad de un proceso de transferencia posterior a la síntesis. Para ello, se ha optimizado el compromiso entre transmitancia y conductividad eliminando parcialmente el cobre para aumentar la transparencia del conjunto sustrato-depósito. Se han conseguido unos valores aceptables de transmitancia ( $\sim 50\%$ ) y excelente conductividad, con una resistencia de hoja de  $0.7\ \Omega$ .

## **Burbujas de grafeno sobre cobre**

- Es posible utilizar la amplificación del pico G del grafeno para estimar el grosor de la capa de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Para ello, se ha utilizado el método de la matriz transferida en sistemas donde el grafeno se encuentra formando parte del apilamiento grafeno/ $\text{Cu}_2\text{O}$ /Cu (o en general, grafeno/dieléctrico/metal). Para el sistema grafeno/ $\text{Cu}_2\text{O}$ /Cu, la amplificación de la señal Raman ocurre tanto para el grafeno como para el  $\text{Cu}_2\text{O}$ . El ajuste experimental de los datos preve valores de grosor de 20 nm de  $\text{Cu}_2\text{O}$  después de 12 meses y que tanto el gap como el índice de refracción difieren de los valores correspondientes al  $\text{Cu}_2\text{O}$  en volumen. En este caso, la amplificación máxima en los picos Raman del grafeno es aproximadamente 10, mientras que en las burbujas (grafeno/gas/Cu, con altura aproximada de 70 nm) la amplificación medida alcanza 60.
- Se presenta la formación espontánea de burbujas intercaladas en grafeno/Cu relacionadas con el proceso de oxidación en la hoja de cobre después de la síntesis de grafeno. La formación de burbujas ocurre de forma espontánea

a temperatura y presión ambiente, demostrando así la capacidad del grafeno como capa impermeable confinando el oxígeno procedente del cobre en volumen. Dichas burbujas presentan tamaños de decenas de nanómetros hasta algunas micras de diámetro y 70 nm de altura.

### **Oxidación del cobre**

- Se ha estudiado la evolución de la oxidación a lo largo de un año en sustratos de cobre con distintas características morfológicas y composicionales tanto en presencia como en ausencia de grafeno. Se ha observado que el Gr/Cu policristalino está más oxidado que el mismo cobre sin grafeno después de algunos meses, con claras evidencias de una oxidación inhomogénea (colores rojizos en granos diferentes).
- Las láminas de cobre altamente texturadas (100) (Gr/Cu/MgO) y (111) (Gr/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con grafeno la oxidación mucho menor que la observada para hojas de cobre incluso después de 8 meses.
- En las láminas de cobre sin grafeno, la oxidación es más efectiva en Cu(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que en Cu(100)/MgO lo que indica que los planos Cu(111) se oxidan más fácilmente que los Cu(100), mientras que las láminas con grafeno presentan un pico muy débil de óxido, lo que confirma que después de 8 meses, la capa de grafeno actúa como una capa protectora frente a la oxidación del cobre.

### **Mecanismo para la oxidación del cobre**

- Para entender el comportamiento tan diferente de la oxidación en hojas y en láminas de cobre, además del proceso de oxidación debido al oxígeno y agua atmosféricos, se propone un mecanismo de oxidación adicional donde el oxígeno es retenido en el volumen del cobre durante el crecimiento

del grafeno y progresivamente difundido a través de la superficie. Dependiendo de las características del cobre (morfología, contenido de oxígeno en su volumen o historia térmica), la capa de grafeno crecido sobre el cobre puede impedir la expulsión del oxígeno (inicialmente en el volumen pero que después de la reducción superficial, se encuentra fuera de equilibrio a temperatura ambiente) a la atmosfera.

- La formación de burbujas después de algunos meses en el cobre policristalino es consistente con el mecanismo de encapsulación propuesto del oxígeno y de la baja difusividad del oxígeno a temperatura ambiente.

### **Evidencia de oxígeno encapsulado por el grafeno**

- Se ha comparado el contenido de oxígeno en la hoja de cobre en presencia de grafeno, con otra hoja de cobre sometida al mismo tratamiento térmico pero sin metano, pocos días después del tratamiento. Los experimentos HAXPES han demostrado la alta concentración de oxígeno en el cobre en volumen recubierto con grafeno con respecto al cobre policristalino sin grafeno, y por tanto, se demuestra la capacidad del grafeno de encapsular el oxígeno en el interior del cobre.

### **Heteroestructuras: Amplificación Raman**

- Se han diseñado heteroestructuras grafeno/dieléctrico/reflectante para amplificar la señal Raman por interferencia (IERS). Los cálculos indican que el efecto se optimiza al maximizar la parte imaginaria del índice de refracción de la capa reflectante y minimizar la parte real de la capa dieléctrica de la heteroestructura. Los materiales óptimos encontrados son aluminio como metal y dieléctrico con  $n = 1$  (correspondiente al aire). La opción más simple para el dieléctrico es un óxido de  $n$  bajo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ ).

- El máximo de amplificación predicho para el sistema grafeno/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (60 nm)/Al/Si está próximo a 1200 para una excitación de 488 nm y amplificaciones de  $10^4$  para excitaciones alrededor de 1000 nm. Dichas heteroestructuras muestran una amplificación experimental de 700 en la señal Raman de grafeno y próxima a 400 en la señal de R6G. Los valores de amplificación teóricos no se han conseguido experimentalmente debido a dos factores relacionados con las características de la lámina de aluminio: (i) Una pequeña reducción de un 10 % en la parte imaginaria de su índice de refracción disminuye la amplificación un 40 %, (ii) La rugosidad de las capas que componen la heteroestructura está dominada por la lámina de aluminio. Sin embargo, este último efecto tiene relativamente bajo impacto para las rugosidades obtenidas experimentalmente. En este sentido, cuando no se incluye la capa de aluminio, por ejemplo grafeno/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si, la amplificación está en concordancia con los cálculos.
- Las plataformas diseñadas con estas heteroestructuras, también proporcionan un significativo alto contraste para imágenes ópticas permitiendo, por ejemplo, una clara visualización de los defectos en una monocapa de grafeno transferido (como bicapas o arrugas). Esto puede servir como una herramienta rápida y sencilla para inspeccionar grafeno o materiales 2D.
- Se han fabricado plataformas combinando SERS+IERS por depósito de láminas ultra-delgadas nano-estructuradas de plata sobre las heteroestructuras. Se ha demostrado la amplificación combinada con ganancias  $> 10^5$ . El rendimiento de la capa plasmónica en esta prueba de concepto es baja (ganancia  $\sim 10^3$ ) y hay claras expectativas de que se puede mejorar de forma significativa por lo que se prevé que la amplificación por combinación IERS+SERS alcance valores mucho más altos.

## Grafeno sobre películas ultra-delgadas de rutenio

- Se han estudiado los mecanismos de crecimiento de grafeno sobre láminas ultra-delgadas de rutenio. Independientemente de su carácter cristalino, se ha obtenido grafeno defectuoso a 910 °C en láminas de rutenio de 5 nm, tanto si se crece sobre sílice vítrea como sobre zafiro. Estas láminas discontinuas son muy rugosas con granos en forma de discos de 3 - 15 nm de altura y 30 – 50 nm de diámetro. Por otro lado, las láminas de rutenio más gruesas (40 nm) son extremadamente planas y totalmente texturadas en (0001) cuando se crecen sobre zafiro (0001) a 650 °C, sin embargo, no se detecta señal Raman, probablemente debido al acoplamiento grafeno-Ru(0001). Para aquellas orientaciones distintas a (0001) se ha detectado un grafeno monocapa cuando la lámina de rutenio se deposita a temperatura ambiente.
- Por otro lado, independientemente de la orientación cristalina del rutenio, en láminas de 5 nm y temperaturas  $\geq 1000$  °C, se ha detectado grafeno monocapa defectuoso. En estas muestras, se ha observado la formación de una fase cristalina de carburo de rutenio (Ru-C) que se puede describir como una estructura cúbica primitiva con un parámetro de red de 2.927 Å y una distancia Ru-C de 2.31 Å. La formación de RuC se obtiene en condiciones más suaves que las empleadas para obtener carburos de rutenio (volumen y nanopartículas) previamente publicados.
- Esta fase de RuC está favorecida por el tamaño nanométrico de los granos de rutenio que está controlado principalmente por el grosor de la lámina de rutenio. Por lo tanto, variando el grosor de la lámina de rutenio, es posible formar una fase estable de RuC con tamaños de grano entre 15 – 200 nm con la misma estructura cristalina.

### **Funcionalización in-situ del grafeno-CVD**

- Se ha desarrollado una nueva técnica de funcionalización superficial del grafeno-CVD in-situ con grupos carboxílicos (-COOH), que no requiere tratamientos químicos en disolución posteriores. Dicha funcionalización tiene lugar en la misma cámara donde se sintetiza el grafeno-CVD, en la que se introduce ácido dicloroacético por evaporación como precursor orgánico de los grupos carboxílicos.

### **Grafeno como sensor de biomoléculas**

- Con la funcionalización de grafeno con grupos carboxílicos, se pretende facilitar la posterior unión vía enlace carbodiimida con otros grupos específicos, como las aminas primarias (-NH<sub>2</sub>) presentes en los anticuerpos. Por ello, se ha realizado un estudio del anclaje de los anticuerpos primarios (marcados con FITC) en la superficie del grafeno. En el grafeno sin funcionalizar, los anticuerpos están adsorbidos en la superficie con una distribución de intensidad no homogénea lo que indica la formación de aglomeraciones del anticuerpo; mientras que en el grafeno funcionalizado, la distribución de intensidades es más homogénea, lo cual indica que el acoplamiento puede ser más específico (formación de enlaces covalentes).
- Se han realizado ensayos con un anticuerpo secundario (marcado con ALEXA-546) para evaluar la especificidad del anticuerpo primario en el grafeno funcionalizado. Las imágenes de fluorescencia confirman que el anticuerpo secundario no está acoplado al anticuerpo primario y todo apunta a que, el anticuerpo primario no está correctamente inmovilizado, o bien, el contenido de grupos -COOH en la superficie del grafeno no es el adecuado.



## ANEXO 1

### Método de la matriz transferida

---

El campo eléctrico al inicio de la capa está relacionado con el campo al final por una operación matricial de manera que el apilamiento de cualquier número de capas está representado por una matriz que es el producto de las matrices correspondientes de cada medio. Si se tienen  $n$  medios de diferente material, se definen las amplitudes de la onda “ascendente” y de la “descendente” en la capa  $i$ , como  $U_i$  y  $D_i$  respectivamente.

Se puede demostrar que estas amplitudes están relacionadas con las de la capa  $i + 1$  mediante la ecuación:

$$\begin{pmatrix} U_i \\ D_i \end{pmatrix} = M_i \begin{pmatrix} U_{i+1} \\ D_{i+1} \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

Siendo  $M_i$  una matriz de  $2 \times 2$ , definida como:

$$M_i = \begin{pmatrix} e^{-i\delta_i} & 0 \\ 0 & e^{i\delta_i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/t_{i,i+1} & r_{i,i+1}/t_{i,i+1} \\ r_{i,i+1}/t_{i,i+1} & 1/t_{i,i+1} \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

Donde  $\delta_i$ ,  $t_{i,i+1}$  y  $r_{i,i+1}$  vienen dados para un grosor de capa  $l_i$ , mediante las expresiones:

$$\delta_i = \frac{2\pi l_i n_i}{\lambda}, \quad r_{i,i+1} = \frac{n_i - n_{i+1}}{n_i + n_{i+1}} \quad \text{y} \quad t_{i,i+1} = \frac{n_i}{n_i + n_{i+1}} \quad (\text{A.3})$$

La matriz relaciona las capas vecinas consistentes en el producto de dos matrices; una que contiene la dependencia con el camino óptico y determina la diferencia de fase de la luz al atravesar las capas, y otra que depende del índice de refracción de ambas capas a través de los coeficientes de reflexión y transmisión. Como resultado, la amplitud en el primer medio está relacionada con la del último por:

$$\begin{pmatrix} U_0 \\ D_0 \end{pmatrix} = M_T \begin{pmatrix} U_n \\ D_n \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

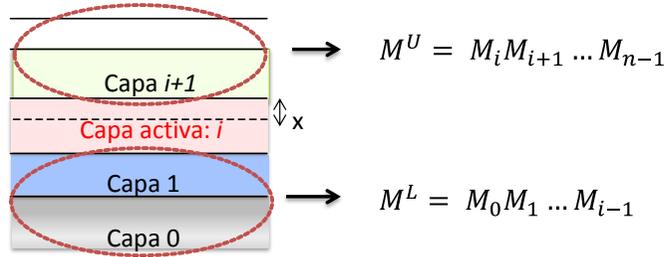
donde  $M_T = M_0 M_1 M_2 \dots M_{n-1}$ . Conviene añadir que esta formulación matricial tiene en cuenta las infinitas reflexiones entre las capas.

El objetivo de la simulación es calcular el efecto de las múltiples reflexiones en la intensidad Raman medida para un sistema de un número  $i$  de capas. Para ello se calcula la amplitud ( $F_{ab}$ ) de las ondas a una profundidad  $x$ , en la capa  $i$ , como consecuencia de las transmisiones en todos los medios desde el más superficial (medio 0).

A continuación se calcula la amplitud ( $F_{sc}$ ) de las ondas que salen desde la película de vuelta al medio 0, como una consecuencia de los procesos de dispersión a la profundidad  $x$ . La intensidad Raman resultante debe ser proporcional a:

$$I_\infty \int_0^d |F_{ab} F_{sc}|^2 dx \quad (\text{A.5})$$

Para calcular  $F_{abs}$  y  $F_{sc}$  resulta útil definir las matrices “superior” e “inferior”,  $M^U$  y  $M^L$  como:



Después de la utilización de las ecuaciones anteriores,  $F_{ab}$  y  $F_{sc}$  vienen dadas por las expresiones:

$$F_{ab} = \frac{e^{-i\delta x} M_{00}^U + e^{i\delta x} M_{10}^U}{e^{-i\delta} M_{00}^U M_{00}^L + e^{i\delta} M_{10}^U M_{01}^L} \quad (\text{A.6})$$

$$F_{sc} = F_{ab} (M_{00}^L M_{11}^L - M_{10}^L M_{01}^L) \quad (\text{A.7})$$

Donde  $F_{ab}$  y  $F_{sc}$  son números complejos que dependen de índices de refracción complejos.

Debido a los cambios de intensidad y frecuencia inherentes a los procesos Raman y en la posibilidad de tener medios dispersivos, se debe tener en cuenta que el valor  $F_{ab}$  en la expresión (A.7) no es numericamente igual al de la ecuación (A.6), por lo que debe ser recalculado para la longitud de onda dispersada por efecto Raman.



## PUBLICACIONES

Como resultado del trabajo descrito en esta Tesis Doctoral, se han publicado los siguientes artículos científicos:

- **Identification of a cubic ruthenium carbide nano-crystalline phase in the synthesis of graphene on ruthenium ultrathin films.** F. Jiménez-Villacorta, L. Álvarez-Fraga, J. Bartolomé, E. Climent-Pascual, E. Salas-Colera, M. Aguilar-Pujol, R. Ramírez-Jiménez, A. Cremades, C. Prieto, A. de Andrés. *J. Mater. Chem. C* **5** (2017) 10260.
  
- **Efficient heterostructures for combined interference and plasmon resonance Raman amplification.** L. Álvarez-Fraga, E. Climent-Pascual, M. Aguilar-Pujol, R. Ramírez-Jiménez, F. Jiménez-Villacorta, C. Prieto, A. de Andrés. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** (2017) 4119.
  
- **Oxygen mechanism of copper under graphene: The role of oxygen encapsulation.** L. Álvarez-Fraga, J. Rubio-Zuazo, F. Jiménez-Villacorta, E. Climent-Pascual, R. Ramírez-Jiménez, C. Prieto, A. de Andrés. *Chem. Mater.* **29** (2017) 3257.
  
- **Interference enhanced Raman effect in graphene bubbles.** R. Ramírez-Jiménez, L. Álvarez-Fraga, F. Jiménez-Villacorta, E. Climent-Pascual, C. Prieto and A. de Andrés. *Carbon* **105** (2016) 556.

Otras publicaciones en diferentes áreas científicas:

- **Charge mobility increase in indium-molybdenum oxide thin films by hydrogen doping.** S. Catalán, L. Álvarez-Fraga, E. Salas-Colera, R. Ramírez-Jiménez, A. Rodríguez-Palomo, A. de Andrés, C. Prieto. *Appl. Surf. Sci.* **386** (2016) 427.
- **MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> absorber for high temperature solar selective coating.** D. Hernández-Pinilla, A. Rodríguez-Palomo, L. Álvarez-Fraga, E. Céspedes, J. E. Prieto, A. Muñoz-Martín, C. Prieto. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **152** (2016) 141.
- **Spectral reflectance data of a high temperature stable solar selective coating based on MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.** D. Hernández-Pinilla, A. Rodríguez-Palomo, L. Álvarez-Fraga, E. Céspedes, J. E. Prieto, A. Muñoz-Martín, C. Prieto. *Data in Brief (C)* (2016) 1483.
- **Indium-tin oxide thin films deposited at room temperature on glass and PET substrates: Optical and electrical properties variation with the H<sub>2</sub>-Ar sputtering gas mixture.** L. Álvarez-Fraga, F. Jiménez-Villacorta, J. Sánchez-Marcos, A. de Andrés, C. Prieto. *Appl. Surf. Sci.* **344** (2015) 217.
- **Influence of the IR-mirror layer composition in the mechanical properties of solar selective coating made from Mo: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cermet.** L. Álvarez-Fraga, M. A. Monclús, J. M. Molina-Aldareguía, J. A. Sánchez-García, E. Céspedes, R. Escobar-Galindo, C. Prieto. *Thin Solid Films* **571** (2014) 316.

- **Novel Mo-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based selective coating for high temperature concentrating solar power applications.** E. Céspedes, M. Wirz, J. A. Sánchez-García, L. Álvarez-Fraga, R. Escobar-Galindo, C. Prieto. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **122** (2014) 217.
  
- **First spectral emissivity study of a solar selective coating in the 150 – 600 °C temperature range.** I. Setién-Fernández, T. Echániz, L. González-Fernández, R. B. Pérez-Saéz, E. Céspedes, J. A. Sánchez-García, L. Álvarez-Fraga, R. Escobar-Galindo, J. M. Albella, C. Prieto, M. J. Tello. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **117** (2013) 390.

