



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD ZACATENCO**

DOCTORADO EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍAS

**“SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE GRAFENO DE MENOS DE 5 CAPAS”**

TESIS

Que presenta

M. en C. ARTURO MORA LAZARINI

Para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias

Directores de la tesis:

Dr. Mauricio Ortega López

y

Dr. Yasuhiro Matsumoto Kuwabara

Agradecimientos



*Este trabajo se lo dedico con todo mi amor a mi esposa, **Karina** y a mis hijos, **Michelle** y **Leonardo**, esto es por y para ustedes.*

Agradezco a mis padres – **Ing. Arturo F. Mora López** y **Rosa María Lazarini Oliveros**– así como a mis hermanos –**Deyanira, Rosa, Tete, Gerardo**–, por su apoyo durante estos años de crecimiento.

A **Anita, Emma, German, Víctor, David, e Isabel**, por su apoyo durante los últimos 18 años y durante la realización de mis estudios de posgrado.

AI CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (**CONACYT**)

Por el apoyo económico otorgado a través de la beca No.

AI CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS (**CINVESTAV**)

Por el apoyo económico otorgado, así como el uso de sus instalaciones y equipo para la realización de mi investigación

Dr. Yasuhiro Matsumoto Kuwabara y **Dr. Mauricio Ortega López** por su dedicación en la dirección de mi trabajo doctoral. Departamento de Ingeniería Eléctrica, SEES, CINVESTAV.

Dr. Jaime Santoyo Salazar, Sinodal, por su invaluable apoyo, revisión de la tesis y consejos durante el periodo del doctorado; Departamento de Física, CINVESTAV.

Dr. Miguel García Rocha, Sinodal, por su invaluable apoyo, revisión de la tesis y consejos durante el periodo del doctorado; Departamento de Física, CINVESTAV.

Dr. Enrique Barrera Calva, Sinodal, por la revisión exhaustiva del presente trabajo. Área Ingeniería en Recursos Energéticos, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa UAM-I.

Dr. Víctor Sánchez Reséndiz, por su invaluable apoyo y consejos para la instalación y puesta en marcha del sistema APCVD. Departamento de Ingeniería Eléctrica, SEES, CINVESTAV.

Dr. Ramón Gutiérrez Arias y al **Dr. Rodolfo Quintero** por su apoyo, las pláticas y la asesoría “*parvulito level*” en momentos oportunos de este proyecto de tesis.

Dr. Alejandro Ávila por su apoyo en las mediciones AFM, Departamento de Ingeniería Eléctrica, SEES, CINVESTAV.

Ing. Álvaro Guzmán Campuzano, por su amistad y apoyo técnico en el laboratorio.

M. en C. Miguel Galván, Departamento de Ingeniería Eléctrica, SEES, CINVESTAV, por su invaluable ayuda en la caracterización mediante el equipo de RAMAN.

Dra. Mayahuel Ortega Avilés del Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional por las mediciones TEM.

Dr. Gerardo Cabañas, a las señoritas: **Beatriz Urrutia, Ma. Ofelia Muñoz, Yesenia, Jessica y Alma** por todo su apoyo.

M. en C. Josué Romero y al **M. en C. Álvaro Ángeles**, por su amistad y apoyo en laboratorio.

A todos mis compañeros de estudios, profesores, apoyo técnico y amigos en el CINVESTAV, que durante estos años han sido de una u otra manera parte de mis proyectos, gracias.

Un agradecimiento especial al INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL Y AL CINVESTAV UNIDAD ZACATENCO, por el tiempo y recursos invertidos en mis estudios.

"Las tormentas hacen que los árboles tengan raíces más profundas"

Anónimo

Índice

Abstract	I
Resumen	II
Introducción	12
1.1 Estructura electrónica del grafeno	13
1.2 Impurificación del grafeno	19
1.3 Propiedades relevantes y aplicaciones del grafeno	19
1.3.1 Propiedades	19
1.3.2 Aplicaciones	21
1.4 Conceptos básicos del crecimiento de cristales por CVD	22
1.4.1 Nucleación homogénea y heterogénea	23
1.4.2 Mecanismos de crecimiento	24
1.4.3 Aspectos del crecimiento de grafeno sobre sustratos	28
1.4.4 Variantes del CVD	30
1.5 Objetivos y estructura de la tesis	32
1.6 Contenido de la tesis	33
Métodos de Caracterización, Capítulo DOS	34
2.1 Métodos de caracterización	35
2.1.1 Espectrometría RAMAN	35
2.1.2 Espectrometría UV-VIS	39
2.1.3 Espectrometría TEM	39
2.1.4 Espectrometría SEM	40
2.1.5 Resistencia de hoja y el cálculo de resistividad	41
2.1.6 Espectroscopía AFM	44
2.1.7 Difracción de Rayos X	45

Síntesis y Resultados, Capítulo TRES	47
3.1 Sistema de depósito CVD	48
3.2 Establecimiento de las condiciones experimentales	49
3.2.1 Flujos de gases	49
3.2.2 Sustrato	51
3.2.3 Recocido de las muestras	55
3.2.4 Matriz de muestras y variables. Condiciones óptimas	56
3.2.5 Transferencia de la película	60
3.3 Caracterización	64
3.3.1 Raman	65
3.3.2 Transmitancia	68
3.3.3 HRTEM	70
3.3.4 Resistencia de hoja	73
3.3.5 AFM	74
Conclusiones, Capítulo CUATRO	76
4.1 Conclusiones finales	77
Bibliografía	78
Apéndices	86
A.1 Trabajos Futuros	87
A.2 Plan de trabajo inicial	90
A.3 Método Hummer's	91
A.4 Artículo publicado	95

Índice de figuras y tablas

Fig. 1.1 Enlaces covalentes entre los átomos de carbono	14
Fig. 1.2 Estructuras del grafeno monocapa	15
Fig. 1.3 Modelo del grafeno, los conos de Fermi y los puntos de Dirac	16
Fig. 1.4 Mapeos de la estructura de bandas del grafeno y diagramas de bandas	17
Fig. 1.5 Bandas de energía del grafeno de varias capas	18
Fig. 1.6 Propiedad óptica del grafeno	20
Fig. 1.7 Procesos del CVD de presión atmosférica	27
Fig. 1.8 Diagrama de fase C-Ni	30
Fig. 2.1 Foto del equipo de espectroscopia Raman HORIBA.HR800	35
Fig. 2.2 Ejemplos de señales Raman	36
Fig. 2.3 Grafica según el número de capas	37
Fig. 2.4 Señales Raman del grafeno	38
Fig. 2.5 Foto del equipo UV-Vis	39
Fig. 2.6 Ejemplo de un equipo TEM, JEOL-JEM-2010	40
Fig. 2.7 Foto del microscopio Zeiss-AURIGA	41
Fig. 2.8 Ejemplo de la medición de resistencia/cuadro	42
Fig. 2.9 Muestra plana de extensión infinita y espesor t	43
Fig. 2.10 Cuatro electrodos separados	43
Fig. 2.11 Equipo de medición resistencia/cuadro marca Veeko	44
Fig. 2.12 Ejemplo de la técnica de deflexión óptica	45

Fig. 3.1 Esquema del equipo, componentes del APCVD	48
Fig. 3.2 Esquemático del sistema CVD usado para la síntesis	49
Fig. 3.3 Imagen SEM de un sustrato cubierto de nanoestructuras de carbono	50
Fig.3.4 Sección transversal de los sustratos usados en la síntesis	51
Fig. 3.5a y 3.5b Formación de gotas de níquel si la capa es muy delgada	52
Fig. 3.5c Se puede apreciar la formación e gotas de Níquel	53
Fig. 3.6 Imagen SEM donde se aprecia la estructura de grano	53
Fig. 3.7 Imagen SEM, con acercamiento a las fronteras de grano	54
Fig. 3.8 Imagen SEM, puede verse que el crecimiento de la película	54
Fig. 3.9 Muestras antes y después del recocido dentro del CVD	55
Fig. 3.10 Diagrama de tiempos, síntesis del grafeno de menos de 5 capas	59
Fig. 3.11 Muestras de grafeno separándose del níquel	60
Fig. 3.12 Secuencia (A, B, C, D) de cómo se recupera la muestra de grafeno	61
Fig. 3.13 Muestras de películas de diferentes espesores,	62
Fig. 3.14 Hojas de grafeno sobre vidrio	62
Fig. 3.15 Análisis EDAX. Antes de separarla del soporte	63
Fig. 3.16 Análisis EDAX, muestra sobre vidrio	63
Fig. 3.17 Señales Raman obtenidas de las muestras M6 y M7	65
Fig. 3.18 Zona de la muestra donde se midió bicapa	66
Fig. 3.19 Varias de las señales obtenidas de las muestras sobre vidrio	67
Fig.3.20 Película de grafeno con un número bajo de capas	67
Fig. 3.21 Resultados obtenidos en sobre vidrio	69
Fig. 3.22 Difracción de electrones mediante equipo TEM	70
Fig. 3.23 Mediciones interatómicas mediante el software Micrograph	70
Fig. 3.24 Mediciones interatómicas	71

Fig. 3.25 Zona de diferentes espesores vistas en el TEM	71
Fig. 3.26 Estructura hexagonal sobre los átomos ordenados de la muestra	72
Fig. 3.27 Zona de la muestra M17 donde se aprecia estructuras hexagonales	72
Fig. 3.28 Con otro equipo TEM, se aprecia en la imagen zonas con grafeno	73
Fig.3.29 En esta imagen puede apreciar zonas cubiertas por grafeno	75
Fig. A.1.1 Lamina de grafeno que se puede flexionar y mantiene sus propiedades.	87
Fig. A.1.2 Muestras de Grafeno tomadas con el TEM	87
Fig. A.1.3 Resultados de Curva I-V medidos de los diodos de grafeno	89
Fig. A.1.4 Algunas respuestas de diferentes muestras con diferente dopaje	89
Fig. A.3.1 Síntesis de GO mediante método Hummer's, películas en suspensión	93
Fig. A.3.2 Proceso de calentado para aumentar número de láminas de grafeno	93
Fig. A.3.3 Patrones de Absorción del GO ya sintetizado	94
Tabla 1 Características de las bandas Raman de grafito/grafeno	38
Tabla 2. Matriz de muestras	58
Tabla 3. Relación entre las intensidades de las señales ID2 y G	66
Tabla 4. Otro grupo de muestras donde se midió la transmitancia	68
Tabla 5 Registro de resistencia por cuadro Muestras 7 y 13	74

Abstract

Graphene, a two-dimensional hexagonal network of carbon atoms, has scientific interest due to their electronic and transport properties, which are completely different from those presented by other low dimensional inorganic materials. Hence, it is essential to understand the physical properties of carbon nanostructures, derived from the carbon sp^2 hybridization, such as graphene, fullerenes and nanotubes. This work focuses on the CVD synthesis and characterization of few-layers graphene sheets deposited on $1 \times 1 \text{ cm}^2$ nickel substrates. The graphene samples were prepared using an atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD), using methane as the carbon source and argon-hydrogen mixtures as the carrier gas. The synthesis temperature was varied in the 800-1000 °C range and the CH_4 to Ar- H_2 flow ratio was varied in the 3/15 to 200/15 range. For characterization, the as-prepared samples were removed from the nickel film and then transferred onto glass or crystalline silicon substrates. The samples were characterized by Raman spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Raman and UV-Vis characterization showed that graphene thin films could be deposited under certain thickness control using a nickel thin film as the catalyst and optimized experimental conditions. In the tested temperature range 800-1000 °C, a fast cooling process led to the best results in regard to film thickness control and crystalline quality. It has been proposed that graphene films are developed through a segregation-induced nucleation at the experimental conditions tested in this work. It is worth noting that the present work included not only the graphene sheet synthesis and characterization, but also the CVD setup installation and start-up, as well as its operation and maintenance. In addition, a reliable method to detach the graphene film from the nickel substrate and its transference to a suitable substrate was also developed. Finally, an alternative method for graphene synthesis, such as Hummer's one was also briefly reviewed.

Resumen

El grafeno, una red hexagonal bidimensional de átomos de carbono, tiene interés científico debido a sus propiedades electrónicas y de transporte, que son completamente diferentes a las presentadas por otros materiales inorgánicos de baja dimensionalidad. Por lo tanto, es esencial para comprender las propiedades físicas de las nanoestructuras de carbono, derivados de la hibridación sp^2 de carbono, tales como grafeno, fullerenos y nanotubos. Este trabajo se centra en la síntesis y la caracterización de algunas capas de grafeno depositadas sobre sustratos de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ de níquel. Las muestras de grafeno se prepararon mediante la técnica de depósito químico en fase de vapor a presión atmosférica (APCVD), utilizando metano como fuente de carbono y mezclas de argón-hidrógeno como gas portador. La temperatura de síntesis se varió en el rango de 800-1000 °C y la relación de flujos CH_4 a Ar-H_2 se varió en el intervalo de 3/15 a 200/15. Para la caracterización, las muestras preparadas se retiraron de la película de níquel y luego transferidos sobre sustratos de vidrio o silicio-cristalino. Las muestras se caracterizaron por espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las caracterizaciones Raman y UV-Vis, mostraron que las películas delgadas de grafeno pueden depositarse con cierto control de espesor mediante una película fina de níquel como catalizador a través de las condiciones experimentales optimizadas. En las condiciones de temperaturas probadas de 800-1000 °C, un proceso de enfriamiento rápido condujo a los mejores resultados en lo que se refiere a la película con control de espesor y calidad cristalina. Se ha propuesto que las películas de grafeno se desarrollan mediante una segregación-nucleación inducida en las condiciones experimentales ensayadas en este trabajo. Vale la pena señalar que el presente trabajo incluye no sólo la síntesis y caracterización de la película de grafeno, sino también la instalación, la configuración y la puesta en marcha de un equipo CVD, asimismo, su operación y mantenimiento. Además, se desarrolló un método confiable para separar la película de grafeno del sustrato de níquel y su transferencia a un sustrato adecuado. Finalmente, se probó brevemente un método alternativo para la síntesis de grafeno, tal como es el método de Hummer.

Introducción

Capítulo *UNO*

Los dos guerreros más poderosos son la paciencia y el tiempo

León Tolstoi

Introducción

Los materiales bidimensionales son estudiados activamente en la actualidad por sus propiedades fisicoquímicas especiales las cuales pueden variarse sea cambiando el área de su superficie o bien agregando a su superficie átomos de metales o moléculas orgánicas. Los sistemas bidimensionales basados en carbono muestran un número ilimitado de diferentes estructuras con una larga variedad de propiedades físicas [1, 2] El interés sobre los materiales bidimensionales se ha incrementado, estimulado por los descubrimientos realizados en el grafeno (Una monocapa de carbono de un átomo de espesor, obtenido en 2004 por exfoliación micromecánica del grafito) cuyas propiedades únicas y potenciales usos [3, 4], lo han hecho candidato ideal para la electrónica molecular, un material de carga para materiales compuestos y como almacenaje para hidrogeno. Los sistemas CVD han sido objeto de interés por su posibilidad de lograr una alta producción a bajo costo, y tiene como meta la búsqueda de síntesis de hojas de grafeno sin usar substratos.

En este trabajo de tesis se usa la técnica de CVD en la preparación de películas de grafito usando un sistema de presión atmosférica, las películas deben estar compuestas de a lo más cinco capas de grafeno, sobre una superficie de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Se sintetiza sobre superficies de Níquel, el cual se usa como catalizador metálico y después de la síntesis se traspa a otros substratos, como por ejemplo vidrio común, oxido de silicio, polímero u otros materiales dependiendo del método para caracterizar la muestra o el uso que se le quiera dar.

1.1 Estructura electrónica del grafeno

El grafito es una forma alotrópica del carbono formado por láminas superpuestas de grafeno. El nombre grafeno es una combinación de grafito y el sufijo –eno acuñado por Hans-Peter Boehm [5], quién describió la lámina de carbono de una sola capa. Por otra parte, lo que llamamos “grafeno de pocas capas” no es más que grafito formado por varias capas de grafeno. Es importante hacer notar es que las propiedades físicas de esta película delgada de grafito depende del número capas de grafeno que le dan forma. Suponemos que podemos denominar grafeno de pocas capas a aquellas películas de grafito cuyas propiedades no sean idénticas a las del grafito volumétrico. La estructura de bandas de energía o estructura electrónica de un sólido cristalino determina sus propiedades físicas. En este apartado se describen los aspectos relevantes de la estructura de bandas del grafeno. El átomo de carbono tiene seis electrones con una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$. Sus cuatro electrones de valencia están en los orbitales $2s^2$ y $2p^2$ cuya energía del mismo orden de magnitud. Para explicar la existencia de los diferentes alótopos se ha considerado que el carbono puede formar un número de orbitales atómicos con geometrías diferentes, llamados orbitales híbridos. En el grafeno el átomo carbono tiene hibridación sp^2 , que consiste en mezclar el orbital $2s$ y dos orbitales $2p$ (P_x y P_y) para producir tres orbitales con simetría trigonal planar con un ángulo de 120° entre ellos. El orbital no hibridado (p_z) es perpendicular al plano trigonal. Un anillo hexagonal del grafeno tiene ciertas similitudes con una molécula de benceno en cuanto su geometría y naturaleza del enlace, ver figura 1.1.A, a saber: los orbitales trigonales forman enlaces covalente entre los átomos de carbono (enlaces σ) y los orbitales p_z de átomos vecinos se solapan formando enlaces covalente (enlaces π). En una molécula de benceno los electrones π no pertenecen a un átomo de carbono en particular, sino que se mueven a lo largo del perímetro del anillo. En este sentido los electrones π están deslocalizados espacialmente, lo cual no sucede con los electrones de los enlaces σ . El grafeno puede ser visualizado como un conjunto de anillos bencénicos en los cuales cada átomo de carbono tiene 3 vecinos cercanos a una distancia de $a_0 = 0.142$ nm, y los electrones π generan regiones de alta densidad electrónica encima y por debajo del plano del grafeno, ver figura 1.1.B. Estos electrones son deslocalizados

(digamos casi-libres) y son los que determinan las propiedades físicas singulares del grafeno, que mencionaremos más adelante.

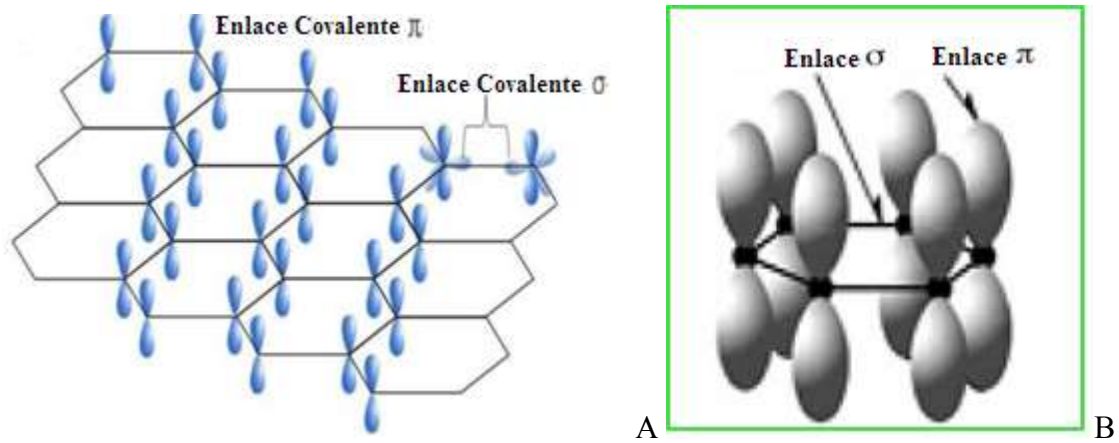


Fig. 1.1 Enlaces covalentes entre los átomos de carbono (enlaces σ) y los orbitales p_z de átomos vecinos se solapan y forman enlaces covalentes (enlaces π). Los electrones π están deslocalizados espacialmente, lo cual no sucede con los electrones de los enlaces σ . La figura B es el ejemplo de un anillo de benceno y la figura A es un conjunto de anillos bencénicos formando un grupo de enlaces resonantes, esto crea una nube electrónica arriba y debajo de la película bidimensional.

Visto como un cristal bidimensional, la estructura cristalina del grafeno consiste de una red hexagonal con átomos de carbono en sus vértices. Esta red puede verse como la composición de dos subredes unitarias triangulares no equivalentes A y B, con una base de dos átomos de carbono por cada subred, como se muestra en la Figura 1.2.A. La utilización de estas dos subredes triangulares proviene del hecho que la red triangular es una red de Bravais, mientras que la red hexagonal original del grafeno no lo es. La zona de Brillouin en el espacio recíproco tiene también una forma hexagonal, véase Figura 1.2.B. De los seis vértices de la zona los puntos K y K' son no equivalentes y usualmente llamados puntos de Dirac.

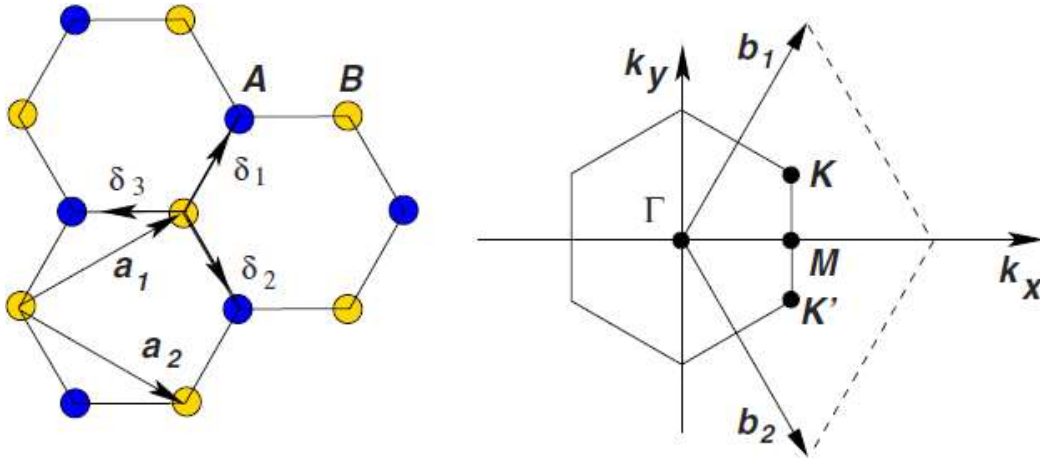


Fig. 1.2 Estructuras del grafeno monocapa, se puede apreciar la estructura tipo colmena y la zona de Brillouin

El primer modelo para la estructura de bandas de energía del grafeno fue desarrollado por Wallace en 1947 [6]. No obstante, el grafeno fue aislado y caracterizado experimentalmente hasta el 2004 por el grupo de A. K. Geim en Manchester [3], a quienes en el 2010 se les otorgó el Premio Nobel de Física por su trabajo. El modelo de Wallace para la estructura de bandas del grafeno contiene los aspectos relevantes de la misma. Wallace usó la teoría del electrón fuertemente ligado con una combinación lineal de orbitales pz del carbono y consideró la aproximación a primeros vecinos, para obtener la fórmula de dispersión

$$E = \pm \sqrt{\gamma_0^2 \left(1 + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cdot \cos \frac{k_x \sqrt{3} a}{2} \right)} \quad (1)$$

Donde k es el vector de onda, $\gamma_0 \approx 2.8$ eV y la constante de red $a \approx 2.46$ Å. Los signos “+” y “-” en la ec. (1) corresponden a las energías de la banda de conducción y de valencia del grafeno, respectivamente. Cerca de los puntos K y K' la ec. (1) tiene una dependencia lineal con el vector de onda, es decir:

$$E \approx \pm v_F k \quad (2)$$

Que es similar al de una partícula relativista cuya dinámica es descrita por la ecuación de Dirac relativista. La representación geométrica de la ecuación (2) en cada uno de los puntos

K es una superficie cónica, denominadas conos de Dirac. En estos puntos la masa efectiva de electrones y huecos es cero y son llamados fermiones de Dirac. Todo esto proviene de la solución de la ecuación de Dirac relativista, aplicada al grafeno con los cambios pertinentes. Por lo tanto, los electrones y los huecos se denominan fermiones de Dirac, también llamado grafinos y las seis esquinas de la zona de Brillouin se denominan los puntos de Dirac, como se muestra en la figura 1.3 [7] donde vemos de manera esquemática la estructura de bandas de energía del grafeno monocapa, según las ecuaciones (1) y (2).

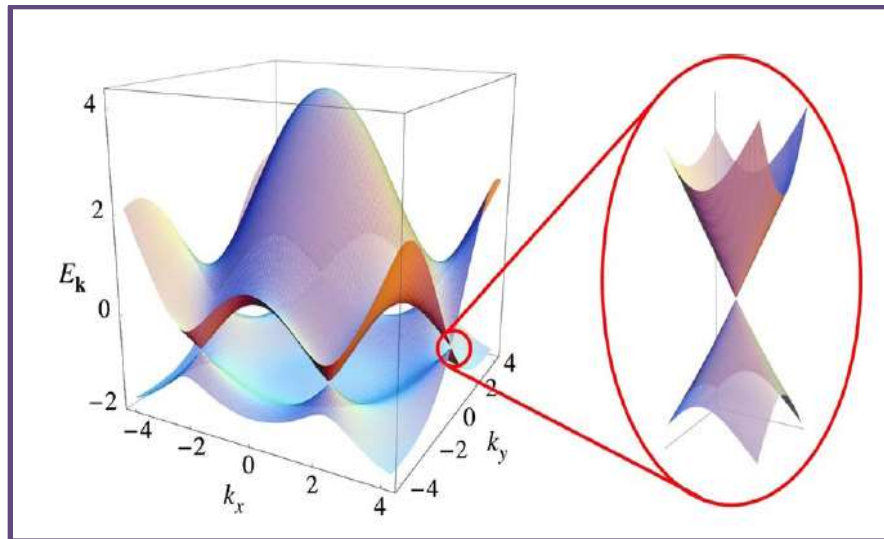


Fig. 1.3 Modelo del grafeno monocapa, los conos de Fermi y los puntos de Dirac. En estos seis puntos del espacio K, definidos en las esquinas del hexágono, las bandas de conducción y de valencia se tocan una con otra, pero los dos de estos puntos son independientes. Normalmente indicados como K y K' (vectores de onda) también conocidos como valles.

La teoría de las propiedades electrónicas del grafeno de una capa y de multicapas de grafeno han sido analizadas por S. Russo y colaboradores [8] usando la aproximación del electrón fuertemente ligado. Sus resultados sugieren que la estructura de banda de energía de las películas de grafito multicapas depende del número de capas de grafeno y de la forma en las que éstas se apilan. De hecho, las predicciones del modelo de Russo concuerdan con algunos resultados experimentales y modelos teóricos derivados mediante otras métodos de cálculo. La Figura 1.4 muestra mapeos de la estructura de bandas del

grafeno, de 1 hasta 5 capas, obtenidos la técnica espectroscópica ARPES (Angle-Resolved Photoemission Spectra, Espectro de fotoemisión por ángulo resuelto). [9]

Nótese que para una capa la banda de valencia tiene una sección transversal cónica, tal como lo sugiere el modelo de Wallace. Para muestras con más de una capa el máximo de la banda de valencia se suaviza como se muestra en la Figura 1.5

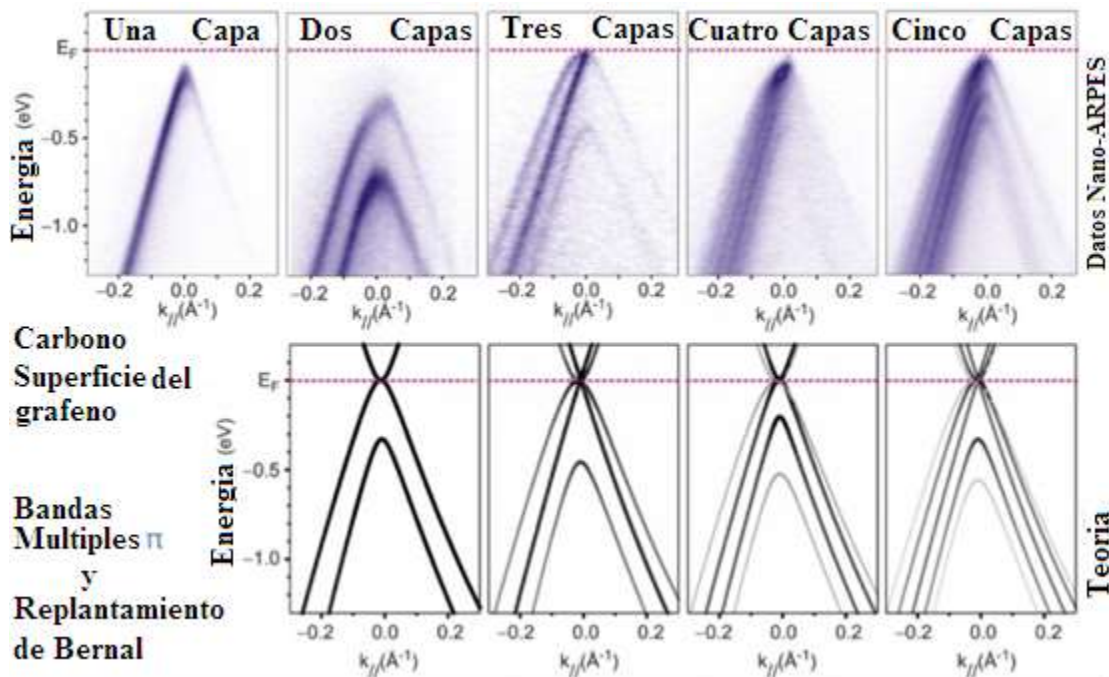


Fig. 1.4 superior: Mapeos de la estructura de bandas del grafeno de pocas capas obtenida por la técnica ARPES (Angle-Resolved Photoemission Spectra, Espectro de fotoemisión por ángulo resuelto). Inferior: diagramas de bandas correspondientes calculadas usando la teoría de la funcionalidad de la densidad (DFT).

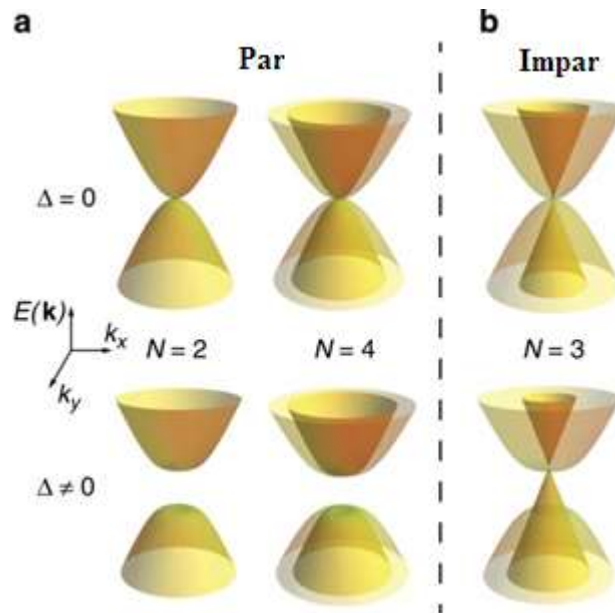


Fig. 1.5 Bandas de energía del grafeno de varias capas. Para un número par (bicapa y cuadricapa) los extremos de las bandas se suavizan mostrando un comportamiento cuadrático. Para tres capas la estructura de bandas consiste de superficies cónicas y cuadráticas. Superior: En ausencia de un potencial externo aplicado, el material tiene una banda prohibida de 0 eV. Inferior: Al aplicar un potencial se desarrolla una banda prohibida con una energía diferente de 0 eV.

En resumen, el modelo de Wallace sugiere que la banda de valencia y la banda de conducción del grafeno se tocan únicamente en los seis vértices de la primera zona de Brillouin (BZ), de modo que puede ser visto como un semiconductor de banda prohibida cero. Más aun, cerca de los puntos K y K' (energías pequeñas) la energía tiene una dependencia lineal en k , en tres dimensiones esta dependencia genera superficies cónicas. Esta dependencia lineal es análoga al de partículas relativistas de masa en reposo cero, con lo que la dinámica puede ser simulada con la ecuación de Dirac, donde la velocidad de grupo de los portadores es del orden de 10⁶ m/s. Actualmente, se ha demostrado que las películas de grafito multicapa tienen también propiedades físicas excepcionales que las hacen tan o más útiles que el grafeno.

1.2 Impurificación del grafeno

Las características peculiares del espectro de energía del grafeno han motivado un estudio intensivo desde su obtención. El interés ha ido en varios sentidos pero siempre enfocado en la manipulación de sus propiedades electrónicas a través de la modificación de su estructura de bandas de energía. Con el surgimiento de la técnica ARPES es posible estudiar la variación de la estructura de bandas de energía. Otra aproximación para modificar las propiedades electrónicas del grafeno de pocas capas consiste en impurificarlo. Como las propiedades electrónicas son determinadas principalmente por los electrones π , la impurificación puede realizarse por adsorción de átomos o moléculas en la superficie del grafeno o mediante la sustitución de un átomo de carbono de la red. [7, 10, 11, 12]

1.3 Propiedades relevantes y aplicaciones del grafeno

1.3.1 Propiedades

Entre las propiedades excepcionales del grafeno están su transparencia, flexibilidad, resistencia mecánica, impermeabilidad y conductividad eléctrica, las cuales son relativamente altas [3,13]. El grafeno es un material flexible, transparente ya que absorbe hasta 2.3 % de la luz por cada capa de material, ver figura 1.5 [14]. Con capacidad de autoenfriarse ya que es capaz de distribuir el calor hacia la periferia de la hoja de material, además de que conduce elevadas cantidades de calor y corrientes eléctricas sin verse alterado, es elástico y a nivel microscópico muestra propiedades de dureza 200 veces mayor que las del acero, mayor o casi igual que el diamante, el grafeno también ha presentado cualidades importantes en temas de radiación ionizante, ya que es capaz de absorber todo tipo de señales electromagnéticas, su flexibilidad y ligereza lo hacen candidato para materiales de blindaje y su menor efecto joule permitirá construir circuitos con poco uso de energía y ningún sistema de enfriamiento necesario, es capaz de convertir fuentes de luz en fuentes de energía eléctrica y su relación superficie/volumen es muy alta, supercondensadores, gracias a que se puede dopar con casi cualquier material, lo hace candidato para compuestos hidrofóbicos o conductores, otra característica es su capacidad de autorepararse ya que es capaz de mover átomos y reparar defectos en su superficie

Este material puede revolucionar el campo de la medicina, donde la nanotecnología puede modificar procedimientos médicos, los medicamentos pueden ser liberados sobre células específicas, mejorar los tratamientos contra el cáncer y hacer un cambio significativo en investigaciones sobre padecimientos como el Parkinson. El grafeno tiene un enorme potencial como membrana para la separación de líquidos, esto podría dar grandes avances en el tratamiento y purificación del agua en países en desarrollo, e incluso hacer plantas de desalinización de agua más eficientes [4]. Artículos de trabajo sobre grafeno han reportado que tiene un módulo de Young de 1 TPa y una fuerza intrínseca de 130 GP, similar a un nanotubo de carbono de pared simple. Comprender la estructura electrónica del grafeno es el punto de partida para encontrar la estructura de bandas de grafito [15, 16]. El grafeno tiene una alta movilidad de electrones notablemente a temperatura ambiente, con los valores reportados en exceso de $15,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [17]. Este cristal de un átomo de espesor puede ser visto a simple vista, absorbe $\pi\alpha \approx 2.3\%$ de la luz blanca, donde α es la constante de estructura fina, ver fig. 1.6 [18-20].

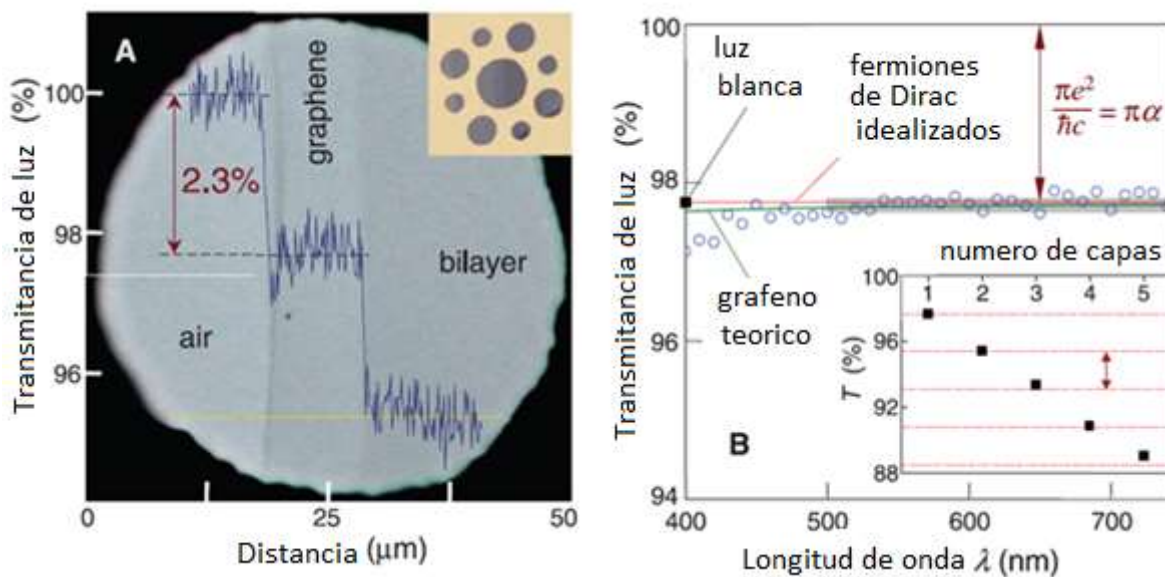


Fig. 1.6 Propiedad óptica del grafeno, se puede ver una monocapa gracias a su opacidad y se reduce la transmitancia según aumenta el número de capas. (http://cnx.org/content/m44257/latest/Picture_01.png)

La energía de dispersión sin gap del grafeno es una consecuencia de la suposición de que la energía del electrón in situ entre los átomos de carbono de la subred A y B son iguales. Y dependiendo de la escala de energía, los fermiones de Dirac del grafeno bicapa pueden perder o ganar en masa efectiva. La discontinuidad topológica de la superficie de Fermi que ocurre cuando se cruza de los conos de Dirac a la dispersión de energía parabólica se llama transición de Lifshitz. Es obvio que los cambios discontinuos en la topología de la superficie de Fermi se verán reflejados en las singularidades de la termodinámica y cinética observables del sistema. Este sistema es ideal para estudiar la ocurrencia de la transición de Lifshitz y su implicación en las propiedades de transporte. El nivel de Fermi es controlado dentro de la banda de conducción (valencia), la conductividad incrementa con el incremento en la concentración de electrones (huecos) inducido por el voltaje de la compuerta. En el punto de toque entre las bandas de valencia y conducción el nivel de Fermi cruza la densidad cero del punto de estado, el punto de Dirac, donde la conductancia tiene un valor mínimo. De hecho, la densidad de estados desaparece en el punto de Dirac y la conductividad se mantiene finita con un valor mínimo de $4e^2/\Pi h$ para el régimen de transporte balístico. Teóricamente una conductividad finita es esperada para el transporte eléctrico balístico en el grafeno en el punto de neutralidad asistido por una casi desaparecida propagación de onda. Esta continuidad mínima predicha ha sido observada experimentalmente solo en dispositivos con una canal de grafeno estrecho, con soporte de óxido de silicio como sustrato. Una de las más importantes propiedades físicas del grafeno es su habilidad para revertir sintonizando la estructura de banda de estos sistemas simplemente por la acción de un campo eléctrico externo.

1.3.2 Aplicaciones

Cuando tenemos enlaces covalentes por haber funcionalizado nuestro material (el hecho de exponer el material a la intemperie, este absorbe moléculas del ambiente) o por contaminación no intencional, **estos enlaces actúan como vacancias y se presenta una modificación del gap**. En materiales semiconductores estándar el valor preciso del bandgap está diseñado durante el proceso de crecimiento, el valor de su energía no puede ser revertido controlando in situ un dispositivo. **El grafeno de pocas capas es la única clase conocida de material que exhibe una estructura de banda de compuerta**

sintonizable y su propiedad sin precedentes pavimenta el camino para dispositivos con funcionalidades novedosas. [21]

En los transistores de grafeno de una sola capa, por ejemplo, la corriente es modulada por un voltaje de compuerta pero no puede ser apagado debido a que la estructura de bandas de energía de este material son cónicas en ciertas regiones de la zona de Brillouin y tiene una banda prohibida de 0 eV en esas regiones. Por otra parte, una película compuesta de dos capas de grafeno tiene también una banda prohibida de 0 eV, pero en los puntos de la zona de Brillouin en donde bandas de valencia y conductividad que se tocan, desarrollan un gap de energía cuando se le aplica un campo de energía perpendicular externo. **El material bicapa es conocido como un semiconductor con un bandgap modulable por compuerta**, opuesto a la monocapa y el bicapa, el material de tres capas es un semimetal con compuerta modulable y bandas superpuestas, de hecho, **la conductividad de los tricapas se incrementa cuando aplicamos un campo eléctrico perpendicular dentro del sistema**. [3, 11, 13, 22, 23]

1.4 Conceptos básicos del crecimiento de cristales por CVD

El depósito químico en fase de vapor (Chemical vapor Deposition, CVD) es un proceso de síntesis en el cual los constituyentes reaccionan en la fase de vapor cerca o sobre un sustrato calentado para formar un depósito sólido. Esta tecnología combina disciplinas científicas y de ingeniería incluyendo termodinámica, física de plasma, cinética, fluidos dinámicos, y por supuesto, química. **En la síntesis de nuevos materiales por CVD es recomendable hacer un análisis teórico previo a los experimentos para predecir la química de la reacción, la mecánica de la reacción y así alcanzar un conocimiento preliminar de la composición y estructura del depósito**. Este análisis podría entonces proveer una guía para un programa experimental y reducción considerable de los intentos, salvando un gran tiempo y esfuerzo.

En este apartado se presentan los conceptos básicos implícitos en la técnica de CVD. Entre estos se incluyen los conceptos de control termodinámico y control cinético del crecimiento así como los principios que rigen los cambios de fase, tales como la nucleación y el crecimiento.

1.4.1 Nucleación homogénea y heterogénea

La formación de una película por CVD involucra un cambio de fase de vapor a sólido, y como en todo cambio de fase, están implícitos los conceptos de nucleación y crecimiento en mezclas sobresaturadas. En la teoría del crecimiento de cristales se reconocen dos mecanismos de nucleación en presencia de mezclas sobresaturadas, a saber: la nucleación homogénea y la nucleación heterogénea. Como el CVD se usa para formar películas sobre alguna superficie se requiere que la nucleación dominante sea la heterogénea, pues esta se desarrolla con la intervención de un agente externo, en nuestro caso la superficie del sustrato, La nucleación homogénea, por otra parte, es la que se desarrolla en ausencia de agentes externos y solo depende del grado de sobresaturación.

La teoría clásica de la nucleación presupone que en una solución sobresaturada en las especies iónicas, estas se aglomeran formando cúmulos (llamados embriones) de la nueva fase y que la estabilidad ante su disolución depende de su tamaño. Cuando los embriones crecen lo suficiente para no disolverse más, se dice que han alcanzado un tamaño crítico y en este estado son llamados núcleos de la nueva fase. A partir de estos se inicia el crecimiento de la nueva fase.

En el crecimiento de nanoestructuras de carbono por CVD las especies iónicas son los átomos de carbono ionizados. Cuando en el reactor la concentración de estas especies alcanza su valor de sobresaturación comienzan los procesos de nucleación seguidos de los procesos de crecimiento. El predominio del tipo de nucleación (homogénea o heterogénea) depende de la concentración de carbono ionizado y uno puede ajustar esta concentración para minimizar la nucleación homogénea. Esto se debe a que la nucleación heterogénea depende mayormente de las propiedades fisicoquímicas de las superficies en donde ocurre la reacción y no del grado de sobresaturación. La nucleación homogénea ocurre en el volumen del tubo y depende del grado de sobresaturación. Cuando este mecanismo está presente, el tubo del reactor se llena de hollín suspendido y el material grafitico resultante consiste de una mezcla de nanoestructuras carbono de diferentes formas y tamaños.

1.4.2 Mecanismos de crecimiento.

La reacción CVD es controlada por la termodinámica, que es el control forzado que indica la dirección de la reacción de lo que va a proceder, y por la cinética, la cual define el proceso de transporte, determinados por el mecanismo de control, en otras palabras, que tan rápido sucede esto. La termodinámica química es sobre la interrelación de varias formas de energía y la transferencia de energía desde un sistema químico a otro en concordancia con la primera y segunda ley de la termodinámica. Esto ocurre cuando los compuestos gaseosos se introducen en la cámara de depósito, reaccionando para formar el depósito sólido y gases producidos.

Para entender el funcionamiento termodinámico del sistema es necesario identificar todas las posibles especies químicas, tanto gaseosas como condensadas que pudieran encontrarse en la reacción, las propiedades de estas fases proveen la siguiente información:

- * Composición y porcentaje de material depositado que es teóricamente posible bajo cualquier condición de depósito
- * La existencia de especies gaseosas y sus presiones parciales de equilibrio
- * La posibilidad de múltiples reacciones y el número y composición de posibles fases sólidas, con la inclusión del sustrato como un posible reactante
- * La reacción entre el sustrato y las especies gaseosas y sólidas

Nucleación Bidimensional

Como el problema se reduce a encontrar el mínimo, solo se requiere las energías libres superficiales relativas. Este cálculo fue realizado por Kossel, 1927, utilizando un modelo del cristal formado por cubos yuxtapuestos, cada uno representando un átomo. La energía potencial liberada cuando dos cubos provenientes del infinito se ubican a una distancia d es K/d^6 , para los segundos vecinos, $K/8d^6$ para los terceros vecinos, $K/27d^6$, y así sucesivamente. La energía total de los enlaces del cristal es la mitad de la suma total de las energías de los enlaces de cada átomo individual, debido a que en esta suma se cuenta cada unión dos veces. El modelo cristalino de Kossel da una imagen natural de las superficies

cristalinas solo a bajas temperaturas. A temperaturas mayores, la energía térmica vibracional de los cubos deberá ser tomada en cuenta, y empezar a pensar en términos de probabilidades. Teóricamente cada cara cristalina tiene una temperatura crítica de la cual la superficie se torna borrosa y pierde su carácter cristalino, dependiendo si es mayor o menor al punto de fusión

Crecimiento ideal de cristales

Suponemos que tenemos un cristal en su estado de equilibrio, en un ambiente sobresaturado. El crecimiento de los cristales es isotérmico con un descenso de la energía libre motivando al cristal a crecer. Las zonas más favorables para el crecimiento del primer átomo es el centro de una de las caras, pero es inestable debido a que se encuentra menos ligado que en una posición semicristalina. Sin tomar en cuenta fluctuaciones térmicas, el crecimiento cristalino no es explicado del todo. Dos átomos juntos son más estables que uno solo o átomos separados, mientras el cristal crece, se agregan capas completas. La creación de una nueva etapa es un problema de nucleación y se le conoce con el nombre de nucleación bidimensional, siendo análogo al de nucleación tridimensional. De hecho es un caso de nucleación heterogénea con ángulo de contacto cero, siendo el núcleo del espesor de un átomo o molécula, la energía libre de formación de un núcleo bidimensional es:

$$\Delta F = (f_c - f_E)\pi(\Delta r^2)d + \sigma 2\pi(\Delta r)d$$

Donde $(f_c - f_E)$ es el cambio de la energía libre en la cristalización y σ es la energía libre superficial. Se piensa que el núcleo crece únicamente en la fase superficial y los átomos van y vienen sobre la superficie. Cuando el entorno está sobresaturado se puede pensar en una fase superficial en equilibrio con el entorno, pero no con el cristal, dicho de otra manera, es inestable con respecto a la formación de una nueva capa.

La nucleación tridimensional

Se produce en el exterior de los sustratos, sin embargo cuando se tiene una nucleación en sustratos-núcleo y el sustrato de los mismos núcleos de material de dos dimensiones se puede formar además de terrazas, bordes y dislocaciones. La desviación de la concentración de equilibrio de los adatomos es una medida de la fuerza impulsora del proceso de

crecimiento, estas superficies crecen con la incorporación de átomos de difusión de superficie en las etapas. En el tratamiento termodinámica de las superficies de sistemas multicomponentes hemos de incorporar también la composición como variable. En 1940 Guggenheim desarrolla un modelo en el que considera la capa interfacial como una fase tridimensional, anteriormente, Gibbs desarrollo un modelo en el que la interfase es una superficie con volumen nulo (1878). A partir de cierto tamaño de los núcleos, resulta favorable el desarrollo y crecimiento de los núcleos que su re-evaporación, al formarse estos núcleos llegan a ponerse en contacto y forman una capa continua de depósito, siendo amorfa o cristalina, determinada por la velocidad de aporte de masa y temperatura del proceso. Las estructuras policristalinas se deben a bajas temperaturas y altas concentraciones generando una baja adsorción.

El crecimiento de cristales por CVD involucra una serie de procesos interdependientes. Usualmente, las especies iónicas que intervienen en el crecimiento de un material por CVD forman parte de un compuesto que deberá de descomponerse térmicamente con o sin la intervención de un catalizador. Esto fija los principales parámetros experimentales tales como la temperatura, los flujos y naturaleza de gases de transporte. Los valores de estos parámetros dependerán de las características geométricas del reactor, de la presión y de la forma geométrica del sistema calefactor. En el caso ideal, el depósito de un material por CVD consiste de la secuencia de eventos siguiente:

- (1) Los gases reactantes entran en el reactor por flujo forzado
- (2) Los gases se difuminan a través de la capa-frontera
- (3) y (4) Los gases precursores entran en contacto con la superficie del sustrato, en donde se descomponen para producir las especies iónicas que se adsorben y difunden sobre la superficie.
- (5) Las especies iónicas se aglomeran y eventualmente forman núcleos de la nueva fase.
- (6) Las especies reaccionantes se de adsorben y alejan del sustrato

(7) Desalojo de los subproductos de la reacción y de la porción de gases precursores sin reaccionar. Los gases producidos de la reacción son dispersados lejos del sustrato a través de la capa-frontera

En mecánica de fluidos, la **capa límite** o **capa fronteriza** de un fluido es la zona donde el movimiento de éste es perturbado por la presencia de un sólido con el que está en contacto. La capa límite se entiende como aquella en la que la velocidad del fluido respecto al sólido en movimiento varía desde cero hasta el 99% de la velocidad de la corriente no perturbada. La capa límite puede ser laminar o turbulenta; aunque también pueden coexistir en ella zonas de flujo laminar y de flujo turbulento. El número de Reynolds, Re , es un parámetro adimensional que caracteriza el flujo de un fluido, generalmente laminar, en este caso la velocidad del gas en la superficie del depósito es cero.

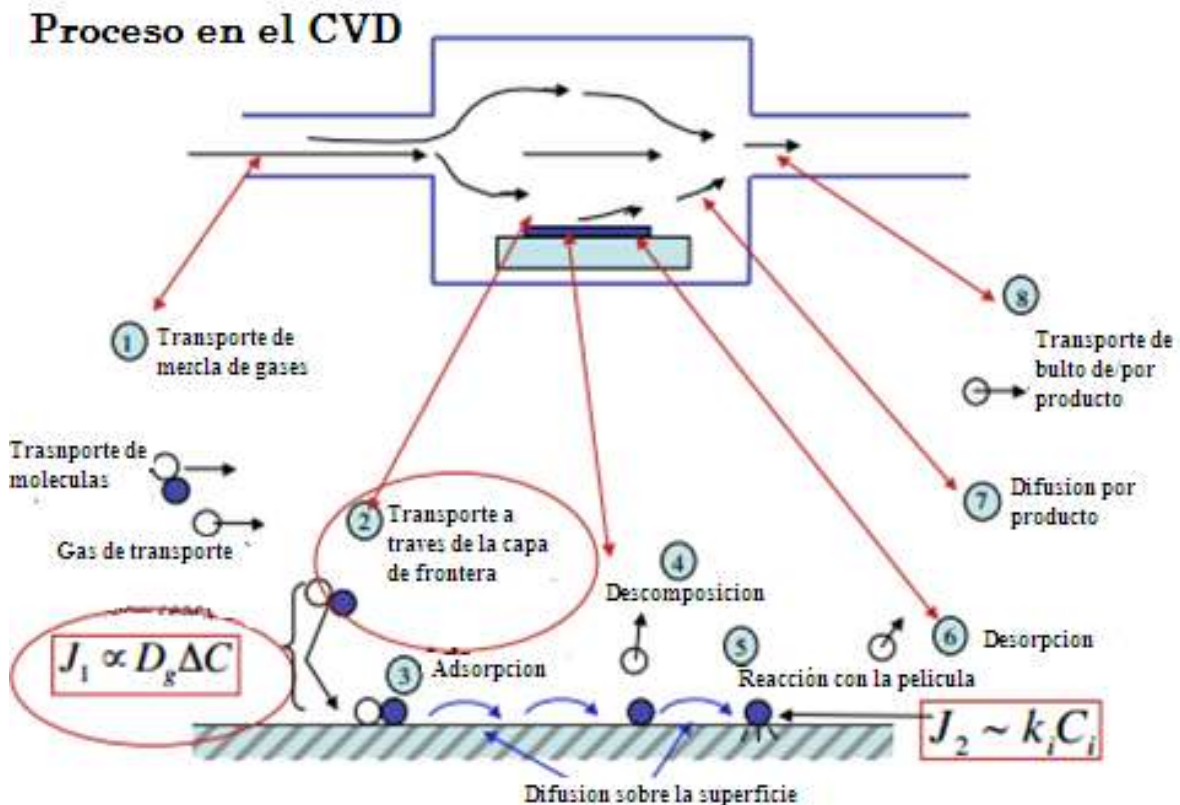


Fig. 1.7 Procesos del CVD de presión atmosférica, el cual se explica en el apartado 1.4.2 durante los mecanismos de crecimiento, podemos definir la nucleación como la formación de una nueva fase en un punto dado del sistema. Durante la solidificación se forman

pequeños cristales y al formarse algunos de ellos, estos empiezan a crecer, podemos distinguir dos tipos de nucleación: Homogénea y Heterogénea.

Ref:http://www.mtl.mit.edu/researchgroups/hackman/6152J/SP_2004/lectures/sp_2005_Lecture04.pdf

Esta región, la capa-frontera, el flujo cambia su velocidad desde cero justo donde inicia el tubo e incrementa hasta estabilizarse, los gases fluyen a través de esta capa-frontera difuminándose a lo largo de la superficie de depósito. El espesor de la capa-frontera, Δ , es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del número de Reynolds. La capa frontera depende la velocidad la del fluido, la temperatura, la presión y la concentración. Esta dependencia define si crecimiento es controlado cinéticamente por la reacción superficial o por el transporte de masa a través de la capa frontera. El control del crecimiento es cinético si llegan suficientes reactantes a la superficie de reacción. En caso contrario control es por transporte de masa. Este último ocurre cuando la presión y la temperatura son altas, como resultado, la velocidad del gas es lenta. La descomposición ocurre más rápidamente y cualquier molécula liberada reacciona rápidamente con la superficie. El rango de difusión a través de la capa-frontera es el paso del límite del rango como se muestra. Un núcleo es un conjunto de átomos que han sobrepasado un nivel de energía que les permite mantener un orden. El crecimiento de los núcleos a medida que desciende la temperatura permite que coexistan las fases sólidas y líquidas mientras se solidifica. Las relaciones entre las velocidades de nucleación y crecimiento determinaran la forma y el tamaño de los granos del solido resultante.

1.4.3 Aspectos del crecimiento de grafeno sobre sustratos de Ni

Usualmente, el CVD es considerado un método prometedor para la síntesis de grafeno sobre diferentes sustratos utilizando metales de transición. Entre estos metales, el níquel (Ni) y el cobre (Cu) han sido los más usados. En la síntesis de grafeno los metales de transición juegan el doble papel de sustrato y de catalizador. Como catalizadores permiten reducir la temperatura de descomposición de los precursores. Por ejemplo, el metano se descompone (Descomposición no catalítica alrededor de los 1300°C-1800°C) sin catalizador pero en presencia de Ni o Cu la descomposición ocurre a 700°C. [24]

En párrafos anteriores describimos los mecanismos o etapas que involucra el crecimiento de cristales por CVD. Estos también ocurren cuando la superficie de crecimiento es metálica, En algunos casos las etapas son exactamente las mismas porque el carbono es prácticamente insoluble en el metal, el Cu es un ejemplo de esto. En Ni, sin embargo, el carbono tiene una solubilidad apreciable en el intervalo de temperaturas 800-1000 °C y existe un mecanismo adicional a tomar en cuenta que es la difusión de carbono hacia el Ni. Ahora bien, como la solubilidad de carbono depende de la temperatura: a mayor temperatura más grande la solubilidad (véase Fig. 1.8), el carbono difundido tiende a segregarse en la superficie una vez que la temperatura se reduce. Esto conduce al llamado mecanismo de crecimiento por segregación en la superficie de átomos de los átomos de carbono (adsorción). Aquí se sugiere descomponer los átomos de carbón y difundirlos dentro del catalizador durante la etapa de calentamiento a alta temperatura, y dejar que se forme la película de grafeno durante la etapa de enfriamiento. Además del mecanismo “normal” de depósito de átomos de carbono en la superficie (Adsorción). Aquí se depositan átomos de carbono directamente sobre la superficie del catalizador sin segregación resultando en una capa de grafeno. Separar estos mecanismos durante el proceso CVD es laborioso y requiere de variar los parámetros experimentales para lograr este objetivo. De otra manera no se tendría el control sobre el número de capas grafeno presentes en la película obtenida. Otro aspecto relacionado a los sustratos metálicos es su policristalinidad. Diversos estudios han mostrado que las fronteras de grano son regiones energéticamente favorecidas para la nucleación [25-28]. El resultado de esto es una capa de grafeno policristalino.

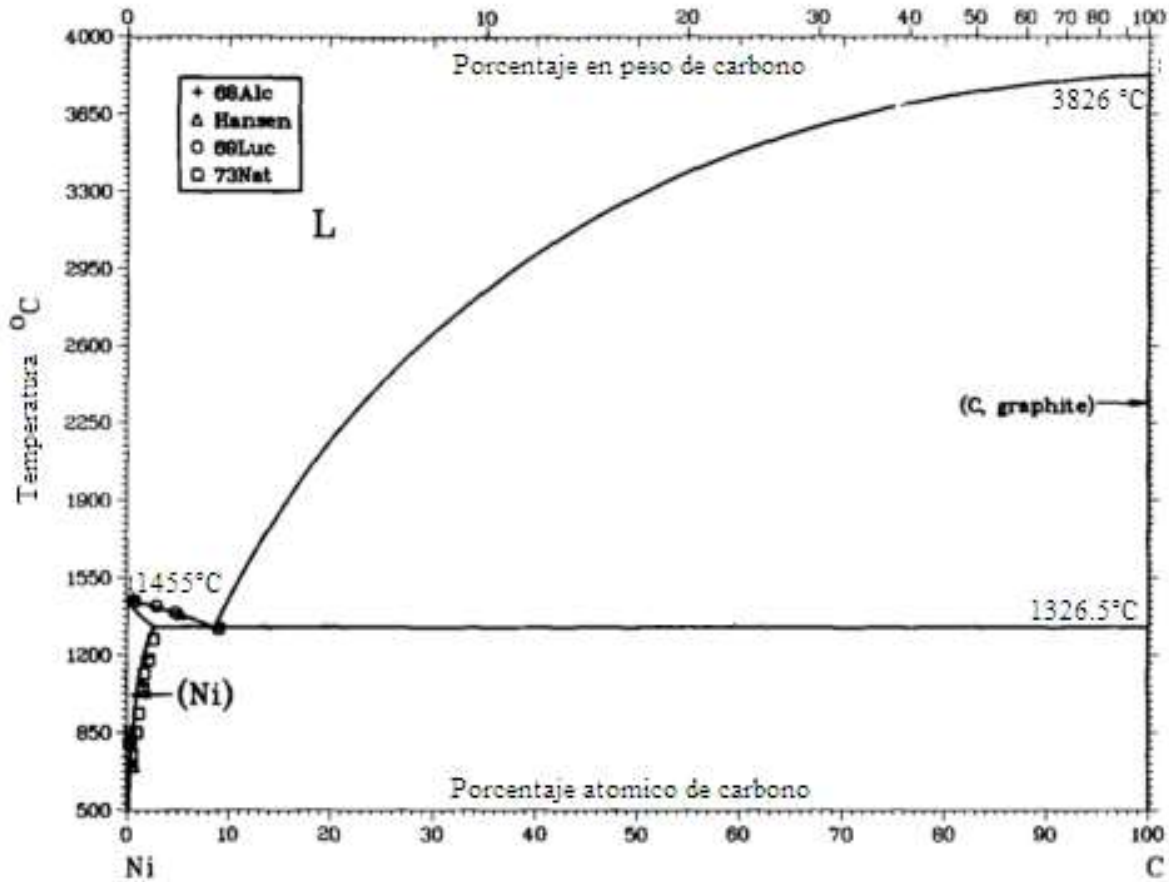


Fig. 1.8 Diagrama de fase C-Ni, Fuente: Singleton & Nash, 1989

1.4.4 Variantes del CVD

APCVD es la variante más simple ya que no requiere el uso de vacío. Los gases se introducen en el reactor una vez caliente, se produce una sobrepresión con objeto de evitar el reflujo del aire de la atmósfera por la apertura de salida de los gases. Es preciso hacer un purgado de la atmósfera de aire del reactor mediante un barrido con algún gas inerte (en nuestro caso Argón). Al no requerir equipo de evacuación, el equipamiento necesario para esta técnica se reduce al reactor con el horno correspondiente y al sistema de entrada y de control del flujo de gases. La velocidad de reacción puede ser bastante elevada a temperaturas altas. La alta presión de los gases favorece la reacción en fase homogénea, con una concentración elevada de partículas sobre el substrato y, a su vez, defectos en el recubrimiento. [10, 29]

Como en todo proceso CVD, la velocidad de formación de películas delgadas por APCVD, es determinada por la difusión a través de la capa límite o capa frontera y por la reacción en superficie. En la técnica de APCVD ambos procesos presentan velocidades similares.

Además de la variante **ACVD**, el **CVD** de baja presión (**LPCVD**), procesos CVD a presiones subatmosféricas, presiones reducidas tienden a reducir reacciones no deseadas en fase gaseosa y mejorar la uniformidad de la película sobre la oblea. Los procesos CVD más modernos son LPCVD o UHVCVD

Ultra vacío, CVD (UHVCVD), son los procesos CVD a una presión muy baja, por lo general por debajo de 10^{-6} Pa (10^{-8} torr).

CVD asistido por aerosol (AACVD), es un procedimiento CVD en la que los precursores son transportados al sustrato por medio de un aerosol líquido/gas, generado por ultrasonidos. Esta técnica es adecuada con precursores no volátiles.

CVD por inyección de líquido (DLICVD), esta técnica es adecuada para su uso en precursores líquidos o sólidos, altas tasas de crecimiento se pueden alcanzar con esta técnica.

CVD usando microondas asistido por plasma (MPCVD), mejora la tasa de reacción química de los precursores, durante el procesamiento PECVD permite la deposición a temperaturas más bajas, lo cual es a menudo crítico en la fabricación de semiconductores.

CVD Remoto mejorado por plasma (RPECVD), la separación de la oblea de la región del plasma permite procesar menores temperaturas hasta la temperatura ambiente.

ECV de capa atómica (ALCVD), Deposito de las capas sucesivas de diferentes sustancias para producir capas de películas cristalinas.

Depósito de combustión de vapor químico (CCVD), Combustión química en proceso de deposición de vapor en un ambiente abierto.

CVD de alambre caliente (HWCVD), conocido como catalizador o CVD de filamento caliente (HFCVD). Utiliza un filamento caliente para descomponer químicamente los gases primarios

Depósito de vapor mediante procesos químicos organometálicos (MOCVD), procesos CVD basados en precursores organometálicos.

1.5 Objetivos y estructura de la tesis

El objetivo de este trabajo de tesis comprende la síntesis de películas delgadas de grafeno utilizando la técnica de depósito en fase vapor a presión atmosférica. La síntesis se realiza sobre películas de níquel, el cual es usado como sustrato catalizador metálico, variando los parámetros y condiciones experimentales. Las películas resultantes se transferirán a sustratos diversos tales como vidrio, óxido de silicio, polímeros y otros materiales para la evaluación de sus propiedades físicas. En el presente trabajo utilizamos un equipo APCVD ensamblado en nuestro laboratorio. El trabajo también consiste en el armado, prueba y puesta en marcha de dicho equipo. Una vez establecidos los objetivos, el conjunto de parámetros experimentales más adecuado deben determinarse ya que estos varían de un sistema APCVD a otro. Se propuso sintetizar y caracterizar películas de grafeno de muy pocas capas (1-5 capas) en un área de depósito mayor o igual a 1 cm² con la finalidad de usarlo en un futuro para el desarrollo de dispositivos electrónicos.

Objetivo principal:

Sintetizar el material de grafeno controlando los parámetros usados en el APCVD, para obtener 5 o menos capas de grafeno

Objetivos secundarios:

* Transferir las películas sintetizadas sobre otros sustratos dependiendo de la aplicación que busquemos darle y el método de espectroscopia usado para caracterizar la película.

* Caracterizar el material mediante las técnicas Raman, Transmitancia, SEM, TEM, Resistencia de cuadro, Curvas IV, AFM. Con el fin de obtener la mayor información sobre la estructura y sus diferentes propiedades.

* Describir el soporte teórico del mecanismo de síntesis experimental

1.6 Contenido de la tesis

Capitulo UNO.- Introducción

Este capítulo cubre lo referente a las propiedades del grafeno, su descubrimiento y posibles aplicaciones, así como el método de síntesis usado para obtener el control del número de capas

Capitulo DOS.- Métodos de Caracterización

Se revisan los métodos de caracterización para reconocer las propiedades del material obtenido.

Capitulo TRES.- Síntesis y Resultados

Se muestra los parámetros usados en la síntesis y se destacan las ventajas de la técnica de depósito químico en fase vapor (del inglés Chemical Vapor Deposition) con base en lo reportado en la literatura, revisando los pasos del proceso CVD. Se describe el sistema APCVD y su funcionamiento (reactor, sistemas de flujos, control de temperatura) así como los pasos seguidos en el depósito de películas de grafeno. Se revisan los resultados de la caracterización estructural, óptica y eléctrica de grafeno de pocas capas, se discuten los resultados obtenidos en las diferentes etapas.

Capitulo CUATRO.- Conclusiones

Se recapitulan los resultados y los objetivos de este trabajo de tesis, así como las posibilidades en el desarrollo futuro de aplicaciones del material obtenido

Métodos de Caracterización

Capítulo *DOS*

“Investigar significa pagar la entrada por adelantado

Y entrar sin saber lo que se va a ver”

Julius Robert Oppenheimer

2.1 Métodos de caracterización

2.1.1 Espectrometría RAMAN

La espectrometría Raman es una técnica espectroscópica utilizada en física de la materia condensada y también en química para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. El equipo usado es un Jobin-Yvon T64000 con un láser de 514 cm^{-1} , un HORIBA-HR800 con un láser en una longitud de onda de 632.8 cm^{-1} (ver figura 2.1). El fotón incidente excita uno de los electrones a un estado virtual (ver fig.2.2). Para que la molécula exhiba el efecto Raman es necesario un desplazamiento en la polarización molecular, o cantidad de deformación de la nube de electrones con respecto a la coordenada vibracional. [30]



Fig. 2.1 Foto del equipo de espectroscopia Raman HORIBA modelo HR800 en las instalaciones de la SEES, CINVESTAV.

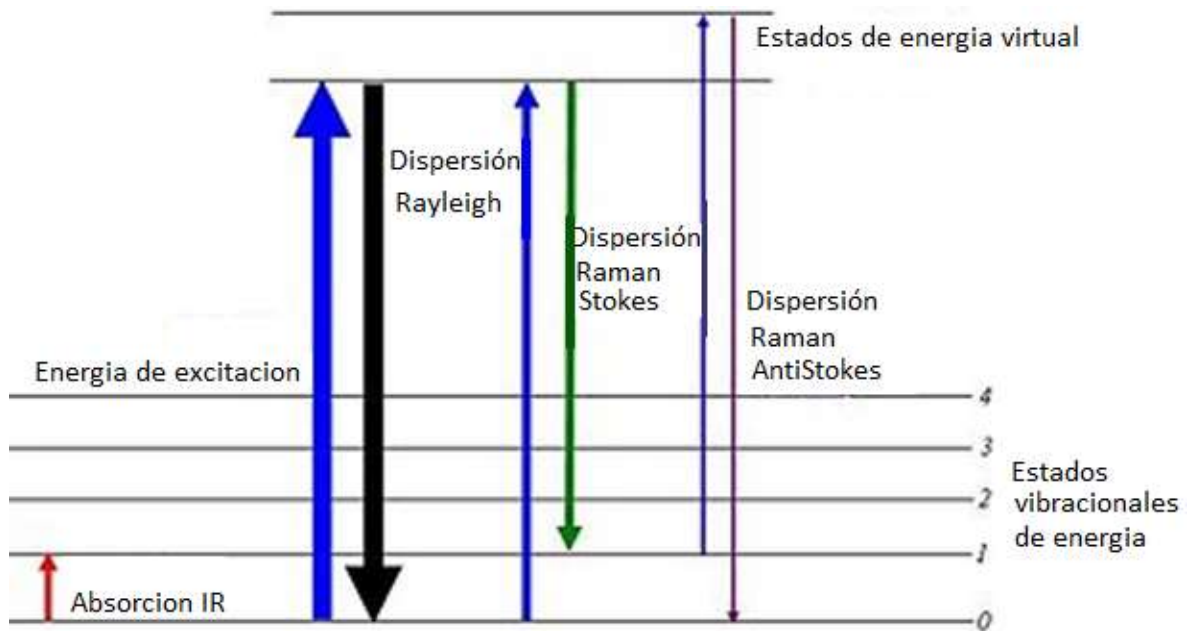
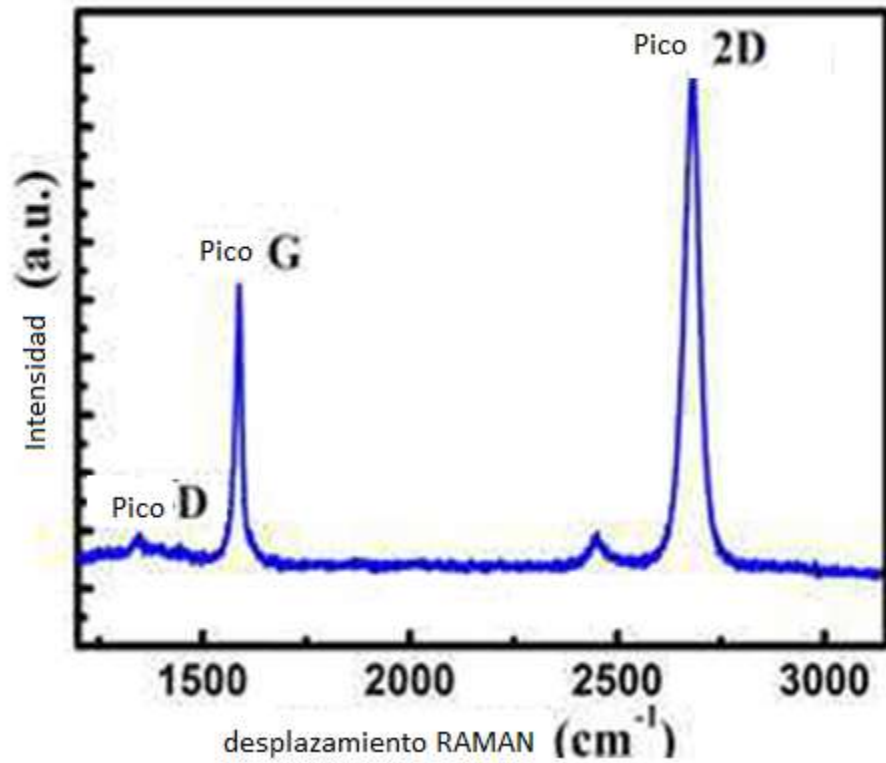


Fig. 2.2 Ejemplos de señales Raman y su relación con la energía Rayleigh

La espectrometría Raman se utiliza comúnmente en química, ya que la información vibracional es muy específica para los enlaces químicos de las moléculas. Proporciona una huella dactilar de la molécula que puede ser identificada. La región de las moléculas orgánicas está en el rango 500 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} , ver figura 2.3. Otro uso de la técnica es el estudio de cambios en las uniones químicas [31, 32]. En física del estado sólido, la espectrometría Raman espontánea se utiliza para, entre otras cosas, caracterizar los materiales, medir la temperatura, y encontrar la orientación cristalográfica de una muestra. [33] La espectrometría Raman es un método no destructivo que permite preservar este tipo de materiales. Se han desarrollado de modelos matemáticos simples para obtener una relación funcional entre las magnitudes D y 2D (ver fig. 2.4) y se demuestra que la dependencia no-monótona es intrínseca a la naturaleza de la banda D y que no está ligada necesariamente a procesos de amorfización. [34-36] La espectrometría Raman se puede utilizar para observar otras excitaciones de baja frecuencia en los sólidos, como plasmones, magnones, y excitaciones de brecha en superconductores. [1, 30, 37-39]

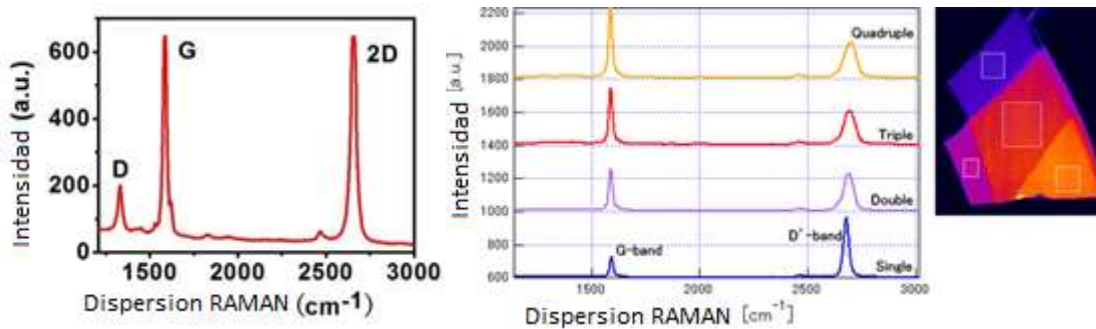


Fig. 2.3 Grafica según el número de capas, la señal se mueve con la relación entre picos y los colores dependen del número de capas depositadas sobre oxido de silicio. Ref.: <http://www.eng.nanophoton.jp/applications/22.html>. La imagen muestra películas delgadas de grafeno distribuidas sobre un sustrato de silicio oxidado. Se muestra la distribución de una sola capa de grafeno y grafeno multicapa, usando un microscopio óptico se puede apreciar el cambio de color dependiendo del número de capas, esto es comprobado al usar espectroscopia RAMAN para ver los espesores en cada sección de la película depositada sobre el óxido.

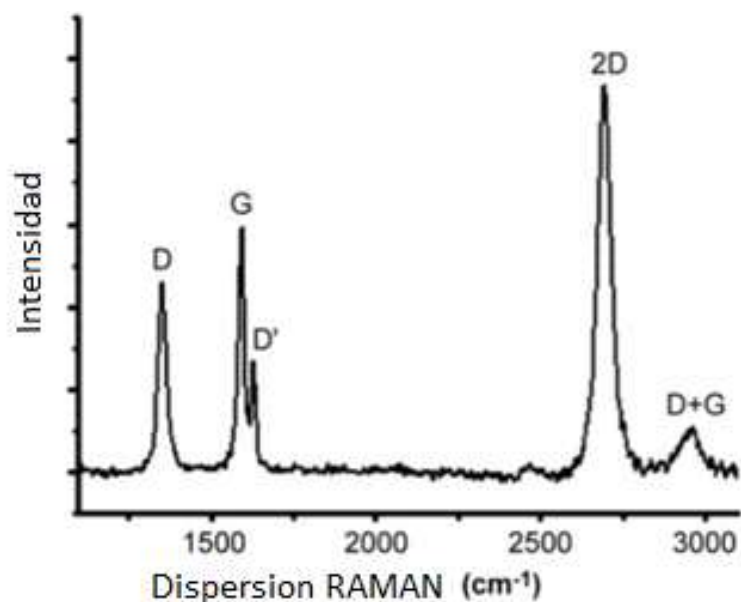


Fig. 2.4 Señales Raman del grafeno, bandas de segundo orden relacionadas a la banda D la cual está alrededor de 1348cm^{-1} : 2450 cm^{-1} / (2D) 2700 cm^{-1} / (D+G) 2938 cm^{-1}

Tabla 1 Características de las bandas Raman de grafito/grafeno (cm^{-1}) [31, 33, 40, 41, 42]

Numero de onda (cm^{-1})	Banda Raman	Observaciones
1591	Banda G	Banda del grafito, Fonón de centro doblemente degenerado con simetría E_{2g} , con una dispersión de primer orden.
1348	Banda D	Banda de defectos, aparece indicando vacancias, límites de grano, daños estructurales
1620	Banda D'	Sobretono de la banda D, componente que aparece cuando se trata de bulto de grafito, con un cuarto de intensidad de la señal G
2689	Banda 2D	Sobretono de la banda D, componente que aparece cuando se trata de bulto de grafito, con un medio de intensidad de la señal G
2938	Banda D+G	Sumatoria de las bandas D y G
3219	Banda 2D'	Sobretono de la banda D, aparece cuando se trata de grafito en bulto.

Al usar señales Raman, se puede definir el número de capas, cristalinidad, y si hay defectos o no en el material. (Figura 2.4) Las señales que se obtuvieron nos ha dado la información principalmente sobre el espesor que nos interesa. [30, 31, 40, 43]

2.1.2 Espectrometría UV-VIS

La espectrofotometría UV-Vis implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano). En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas. Esta técnica es complementaria de la espectrometría de fluorescencia, que trata con transiciones desde el estado excitado al estado basal, mientras que la espectrometría de absorción mide transiciones desde el estado basal al estado excitado.



Fig. 2.5 Foto del equipo UV-Vis, JASCO modelo V-670 que se encuentra en las instalaciones de la SEES, CINVESTAV.

2.1.3 Espectrometría TEM

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) opera sobre principios básicos como el microscopio metalográfico, pero utiliza electrones en lugar de la luz. Lo que se puede ver con un microscopio metalográfico se ve limitada por la longitud de onda de la luz. El TEM

utilizan electrones como "fuente de luz", y su longitud de onda mucho menor hace que sea posible obtener una resolución mil veces mejor que con un microscopio de luz. Se puede ver los objetos a la orden de unos pocos angstroms (10^{-10} m). Por ejemplo, se puede estudiar pequeños detalles en la celda o en diferentes materiales a niveles atómicos. Y la imagen puede ser estudiada directamente por el operador o fotografiada con una cámara. [44, 45]



Fig. 2.6 Ejemplo de un equipo TEM, *JEOL-JEM-2010*, instalado en el departamento de Física, CINVESTAV

2.1.4 Espectrometría SEM

El **microscopio electrónico de barrido** o **SEM** (*Scanning Electron Microscope*), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil ya que la mayoría de los SEM sólo requieren que

estas sean conductoras. Su resolución está entre 4 y 20 nm, y depende del microscopio usado. [46-48]



Fig. 2. 7 Foto del microscopio Zeiss-AURIGA en las instalaciones de LANE, CINVESTAV.

2.1.5 Resistencia de hoja y el cálculo de resistividad

La resistencia eléctrica de un componente se define como la proporción entre el voltaje aplicado y la intensidad de la corriente eléctrica, su resistencia se puede describir en términos de la resistividad y es dependiente de la temperatura, esta dependencia se puede predecir a partir del coeficiente de resistividad y la temperatura. El factor en la resistencia que tiene en cuenta la naturaleza del material es la resistividad, y aunque es dependiente de la temperatura, se puede usar una determinada temperatura para calcular la resistencia de un material con una determinada geometría. La ventaja clave de esta técnica es la eliminación de la contribución de la resistencia del material completo y los potenciales de los contactos, este método también conocido como método de Kelvin es muy útil para medir resistencias de muy bajo valor. Esta técnica es usualmente usada en los laboratorios y prospecciones geofísicas, esa técnica es adecuada para medir resistividad de muestras de diversas formas o geometrías.

La técnica de las cuatro puntas o método Kelvin, es usualmente utilizada para medir la resistencia/cuadro. Posteriormente fue perfeccionada por Wenner a comienzos del siglo XX, quien la uso para medir muestras de tierra. [49-51] Este método de medición resuelve algunos problemas como el estar midiendo resistencias muy bajas (<10 ohms) y la

polaridad de la fuente (las resistencias no son exactamente las mismas si la corriente circula en un sentido u otro) Si la separación entre los puntos de la sonda es constante, y el espesor de la película conductor es menos de 40% de la separación, la resistencia de la lámina está dada por:

$$R_s = 4.53 \times V / I \quad (16)$$

Donde R_s es la resistencia sobre la superficie, V el voltaje e I la corriente, el espesor de la película (en cm) y su resistividad (en ohmios*cm) [52, 53] están relacionados con R_s por:

$$R_s = \text{resistividad} / \text{espesor} \quad (17)$$

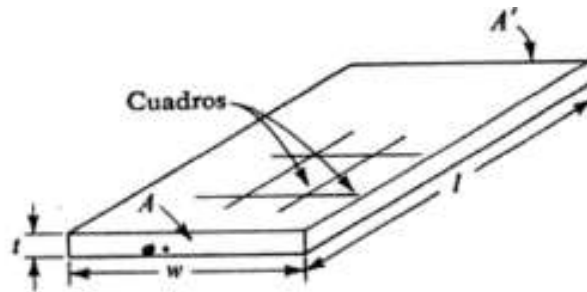


Fig. 2.8 Ejemplo de la medición de resistencia/cuadro

La resistividad es la resistencia eléctrica específica de un determinado material. Se designa por la letra rho minúscula (ρ) y se mide en (ohm.metro)

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (18)$$

Donde R es la resistencia en ohm, S la sección transversal en m^2 y l la longitud en m. Su valor describe el comportamiento de un material frente al paso de corriente eléctrica.

La resistencia laminar es la resistencia de una hoja delgada de material que se multiplica por el espesor (en cm) y da el valor de la resistividad. El término "Ohm por cuadro" se utiliza en la medición de la resistencia laminar, ver figura 2.8, es decir, el valor de resistencia de una capa delgada de un material semiconductor. [54, 55] Por simetría podemos imaginar que la corriente se distribuye uniformemente en todas las direcciones de la muestra, la diferencia de potencial entre dos puntos separados por una distancia dr y una distancia r del punto de inyección será:

$$dV' = l \cdot \delta R = l \cdot \frac{\rho}{t \cdot 2\pi} \cdot \frac{dr}{r} \quad (19)$$

Aquí δR representa la diferencia de una cinta de espesor t por dr y longitud $2\pi r$. La corriente atraviesa la sección de área $2\pi r t$ por una distancia dr .

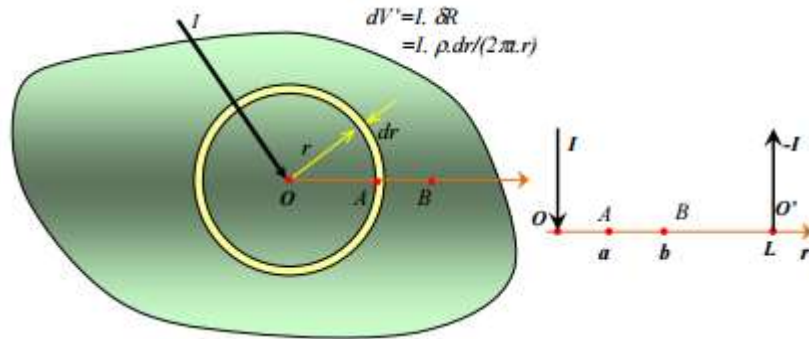


Fig. 2.9 Muestra plana de extensión infinita y espesor t , dV' representa la diferencia de potencial entre dos puntos separados por una distancia dr , debido solo a la corriente inyectada I . $V(r)$ es el potencial generado solamente por esta corriente inyectada.

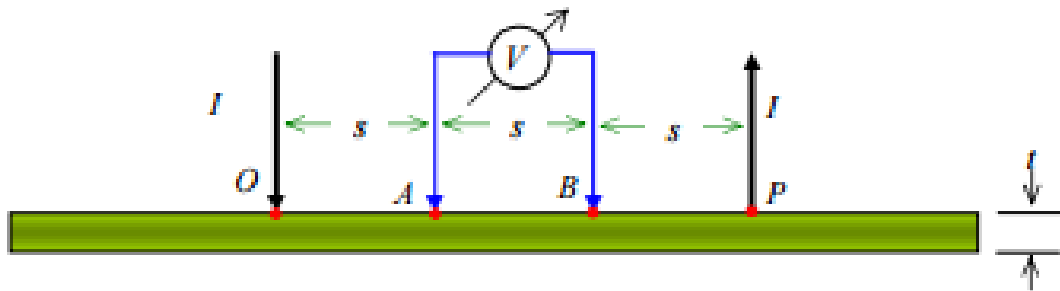


Fig. 2.10 Cuatro electrodos separados por la misma s sobre una muestra plana de espesor t , con $s \gg t$.

En una geometría plana y con electrodos equidistantes y separados por una distancia $s \gg t$, la resistividad de la muestra puede extraerse de la medición de la corriente de inyección I y la medición de la diferencia de potencial ΔV y la resistividad se calcula por:

$$\rho = f_{1, \frac{\pi}{\ln(2)}} \cdot t \cdot \frac{\Delta V}{I} \quad (20)$$



Fig. 2.11 Equipo de medición marca Veeco para la resistencia de cuadro, se encuentra en las instalaciones de la planta piloto SEES

2.1.6 Espectroscopía AFM

Inventado por Binnig y otros en 1986, la microscopía de fuerza atómica (AFM) ha jugado un papel crucial papel en la ciencia y la tecnología nano-escala. AFM es una técnica microscópica de imágenes de una superficie topografía mediante el uso de fuerzas atractivas y repulsivas de interacción entre unos pocos átomos unidos a una punta sobre un voladizo y una muestra, ver figura 2.20. La fuerza atómica puede ser detectada por flexión en voladizo causada por una fuerza de punta-muestra de interactuar, que se llama AFM estática.

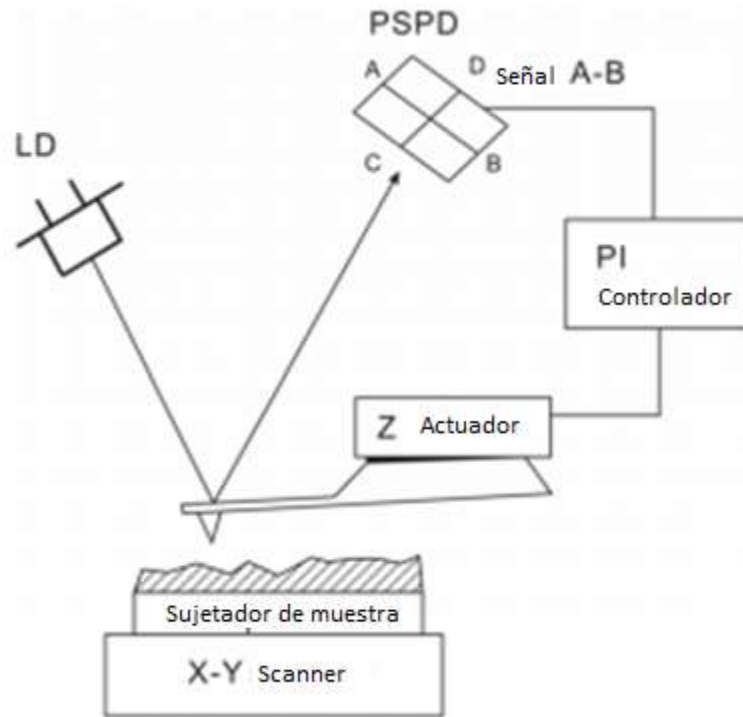


Fig. 2.12 Ejemplo de la técnica de deflexión óptica **Fuente:** Reports on Progress in Physics Volume 71 Number 1, Yongho Seo and Wonho Jhe 2008 *Rep. Prog. Phys.* 71 016101 doi:10.1088/0034-4885/71/1/016101.

Hay dos tipos diferentes de AFM, la AFM estática y la dinámica. A medida que el voladizo de AFM estática permanece estático y escanea la muestra que está en contacto, también se llama el modo de contacto AFM (C-AFM). [56] Por otro lado, en AFM dinámico se hace vibrar el voladizo por un actuador en su frecuencia de resonancia. A medida que la punta no está físicamente en contacto con la muestra, a la cual también se le llama sin contacto. [57]

2.1.7 Difracción de Rayos X

La cristalografía de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino. Los cristales, debido a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, lo que resulta en un patrón de difracción. Dada la relación existente entre la estructura

tridimensional de las moléculas y sus propiedades químicas y físicas, la cristalografía ha contribuido al avance en varias disciplinas científicas como la química, la biología molecular, la geología, la física aplicada y la ciencia de materiales. No es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos *in vivo*, a sistemas amorfos o a gases. [58, 59] Todos los materiales cristalinos adoptan una distribución regular de átomos o iones en el espacio. La porción más simple de la estructura que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal se define como celda unitaria. Un nivel creciente de simetría origina relaciones entre los diferentes parámetros de celda y da lugar a los 7 sistemas cristalinos, en el caso del grafeno son sistemas hexagonales, la posición de un átomo se describe usando coordenadas fraccionarias, y además existen elementos de simetría como centros, planos y ejes de rotación. Al existir una conexión entre las características de un cristal macroscópico y la disposición de los átomos y moléculas, estos proporcionan información de la red existente. Los rayos X al incidir y ser difractados sobre el cristal permiten reconocer el sistema cristalino de cada compuesto o elemento, puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos.

Síntesis y Resultados

Capítulo *TRES*

“Enseñar no es transferir conocimiento.

Es crear la posibilidad de producirlo”

Paulo Freire

3.1 Sistema de depósito CVD

El presente trabajo de tesis incluyo el armado del sistema de CVD completo y su puesta en marcha. La figura 3.1 muestra una fotografía de dicho sistema en condiciones de operación, en la cual se indican cada una de sus partes. La figura 3.2 es un diagrama del sistema indicando los componentes del sistema de gases y sus controles, así como los correspondientes al sistema de calentamiento.

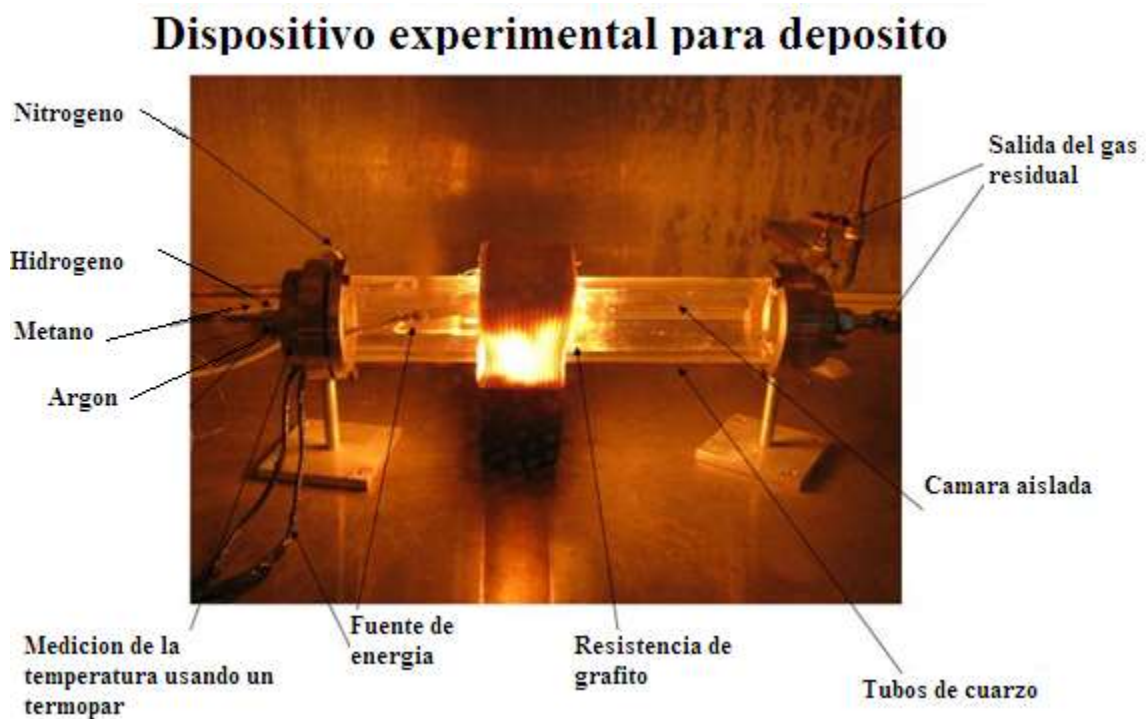


Fig. 3.1 Esquema del equipo, componentes del APCVD

Nitrogeno de alta pureza: gas para mantener una atmosfera controlada en la resistencia de grafito

Argon: Gas de transporte

Hidrogeno de alta pureza: Precursor

Metano: Precursor

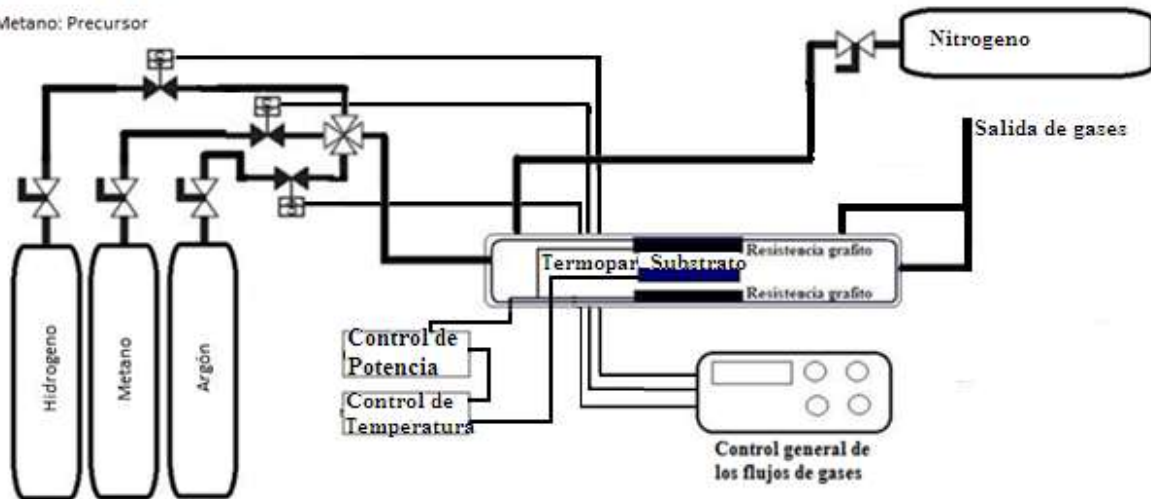


Fig. 3.2 Esquemático del sistema CVD usado para la síntesis.

3.2 Establecimiento de las condiciones experimentales

3.2.1 Flujos de gases

Una vez armado el sistema APCVD se realizaron una serie de experimentos exploratorios para determinar los flujos de gases apropiados y ajustar las condiciones de preparación del sustrato Ni/SiO₂/Si (espesor de la película de Ni y posterior tratamiento térmico). En párrafos precedentes mencionamos que la preparación de materiales mediante la técnica CVD implica un cambio de fase, de gas a sólido, y que este cambio involucra los procesos de nucleación y crecimiento del sólido deseado. La fase gas contiene a los precursores usualmente mezclados (o disueltos) en gases de transporte. En nuestro caso, carbono en forma metano y argón e hidrógeno tienen, respectivamente, dichas funciones.

Mencionamos también que la nucleación puede ocurrir en las superficies expuestas a la mezcla gaseosa (nucleación heterogénea) o en el interior del tubo de reacción (nucleación homogénea). En nuestro caso la nucleación heterogénea es la importante y había que ajustar las relaciones entre los flujos de metano, argón e hidrogeno con el propósito de impedir la

ocurrencia de la nucleación homogénea. El flujo total de la mezcla CH₄-Ar-H₂ debe ser tal que, para una temperatura dada, la concentración de metano no alcance la concentración crítica para producir sobresaturación en las especies C-H y que dentro del tubo el flujo sea laminar. La sobresaturación impulsa la nucleación homogénea y el crecimiento de partículas de grafito que eventualmente caerán sobre la superficie del sustrato formando una capa porosa de hollín (Figura 3.3).

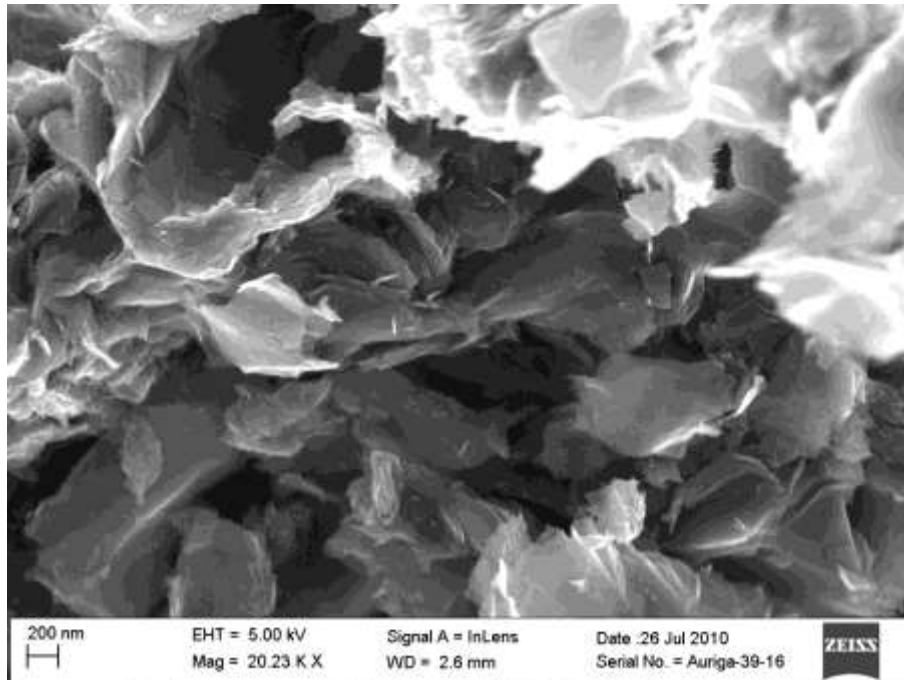


Fig. 3.3 Imagen SEM de un sustrato cubierto de nanoestructuras de carbono (hollín) producido por la nucleación homogénea. Este efecto fue notable para flujos turbulentos

Los gases usados en la síntesis de grafeno fueron Argón como gas de transporte y depuración del sistema CVD, Hidrogeno como parte de la reacción y Metano como fuente de carbono. Estas gases se mezclaron en diversas proporciones hasta obtener relación entre Metano e hidrogeno que produjo los mejores resultados en cuanto a la síntesis de grafeno y, también, la de mantener un flujo laminar. Con este propósito, la mezcla completa tuvo un número de Reynolds (Re) debajo de los 2100, siendo:

$$Re = \frac{\rho v_s D}{\mu} = \frac{v_s D}{\nu} \quad (21)$$

ρ = densidad del fluido

v_s = velocidad característica del fluido

D= diámetro de la tubería a través de la cual circula el fluido o longitud característica del sistema

μ = viscosidad dinámica del fluido

ν = viscosidad cinemática del fluido

Una vez establecidas las relaciones entre los flujos de gases y el flujo total, el siguiente paso fue el preparar el sustrato con una capa de Ni de espesor y estabilidad adecuados para sintetizar las capas de grafeno. Para esto hubo que considerar que el carbono tiene una solubilidad en el níquel

3.2.2 Sustrato

Una vez establecidas las relaciones entre los flujos de gases y el flujo total, el siguiente paso fue el prepara el sustrato con una capa de Ni de espesor y estabilidad adecuados para sintetizar las capas de grafeno. Para esto hubo que considerar que el carbono tiene una solubilidad en el níquel de menos del 2% a temperaturas de 900°C - 1000°C. Esto implica que el carbono se difunde primero en la película de Ni hasta alcanzar el límite de solubilidad. Después de esto, las especies hidrogenadas de carbono siguen incidiendo sobre la superficie del Ni en donde se disocian para producir la sobresaturación de átomos de carbono que impulsa la formación de núcleos de grafeno y su posterior crecimiento. La Figura 3.4 muestra un esquema del sustrato utilizado en la síntesis, que consiste de una oblea de silicio pulida a espejo de aproximadamente 300 μm de espesor, una capa de SiO_2 300 nm crecida por oxidación térmica a 1000 °C y una película de níquel de aproximadamente 100 nm depositada por evaporación a vacío.

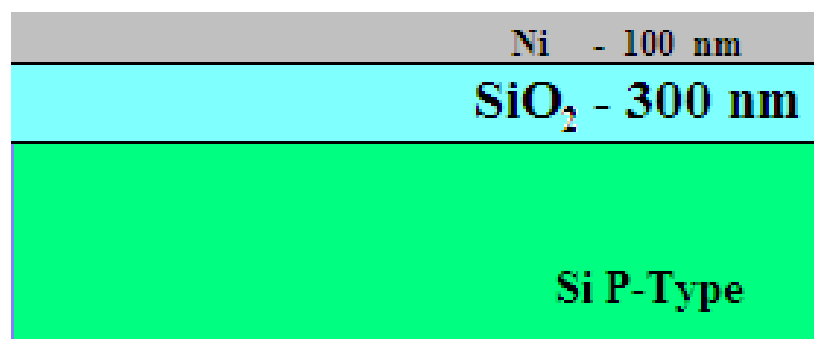


Fig.3.4 Sección transversal de los sustratos usados en la síntesis

El espesor se midió usando un perfilometro, con lo cual tuvimos mediciones promedio a lo largo de las muestras. Las Figuras 3.5 (a, b, c) ilustran los efectos combinados de flujos de gases y espesor de Ni no optimizados. Nótese que la capa de Ni a la temperatura del experimento (900°C - 1000°C) se funde formando gotas sobre las cuales se desarrolla la nucleación de grafito quedando encapsuladas en este material. Después del proceso encapsulación las partículas adquieren sus formas de equilibrio mostrando ciertas facetas asociadas a los planos cristalinos de la estructura cubica del Ni.

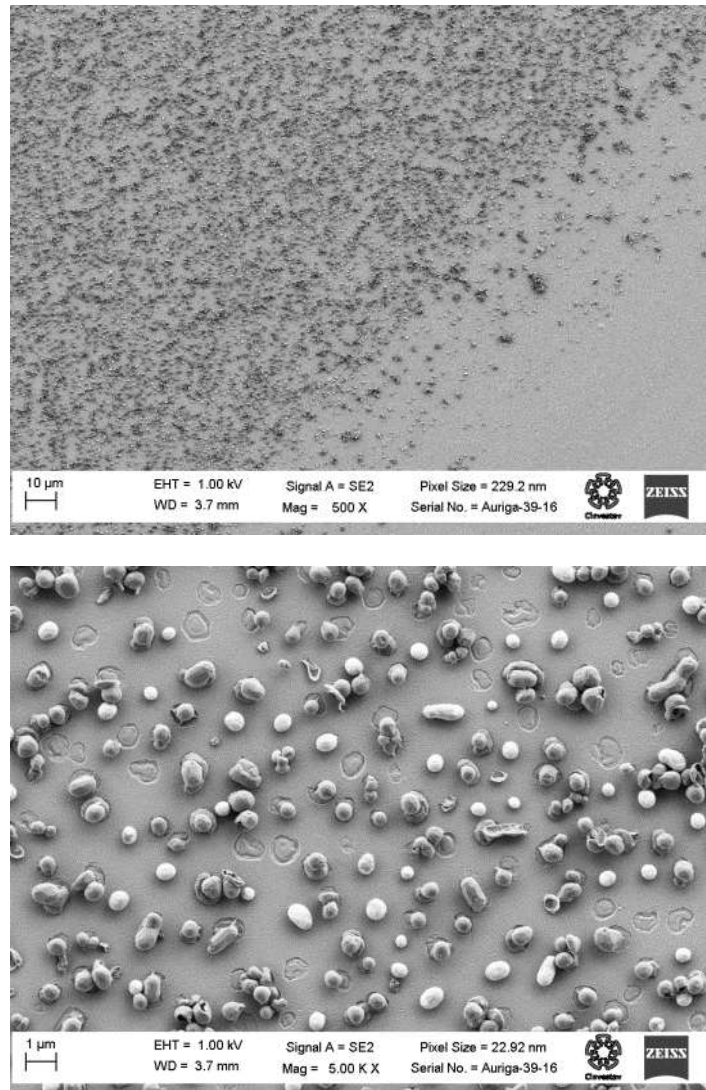


Fig. 3.5a y 3.5b Formación de gotas de níquel si la capa es muy delgada

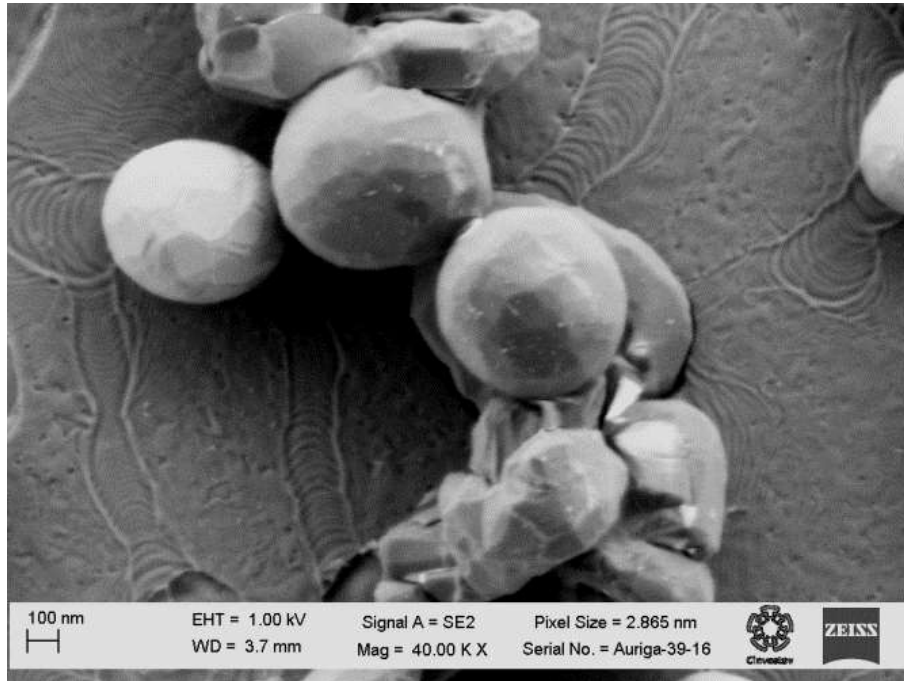


Fig. 3.5c Se puede apreciar como a las temperaturas de depósito, si el espesor del Níquel no es el adecuado (más delgado del que se debería usar) se separa en forma de gotas, evitando que se logre depositar la película de grafeno.

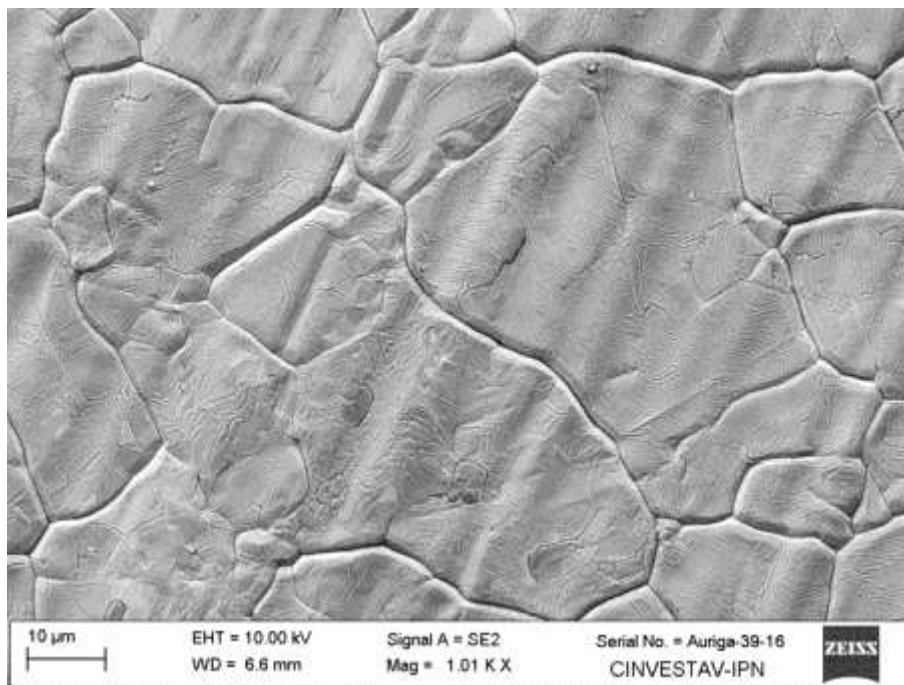


Fig. 3.6 Imagen SEM donde se aprecia la estructura de grano donde se depositó la película de grafeno, la cual aparece como pequeñas rugosidades en la superficie

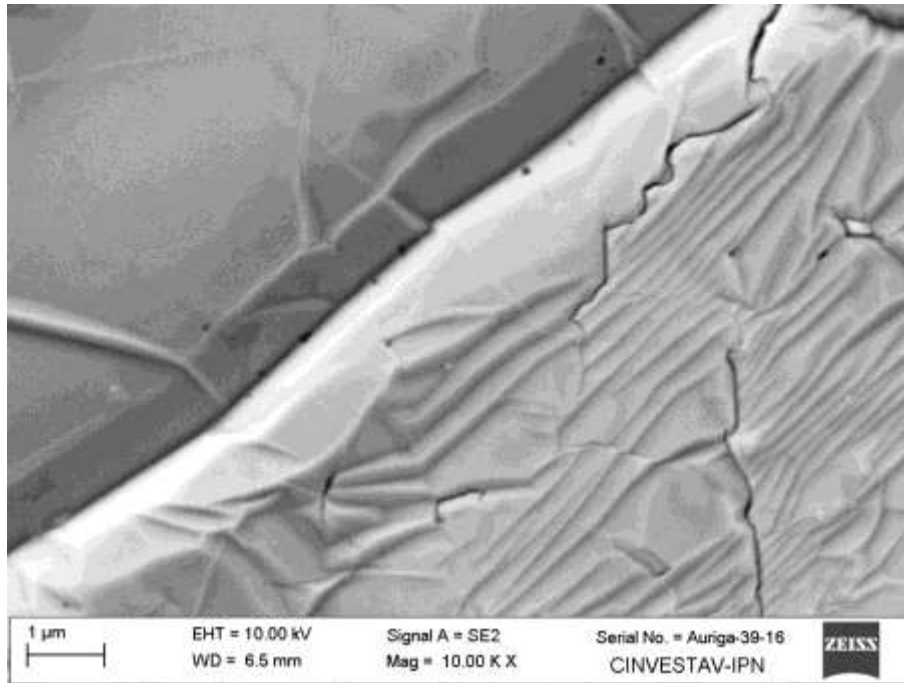


Fig. 3.7 Imagen SEM, con acercamiento a las fronteras de grano donde la deposición de la película se dificulta

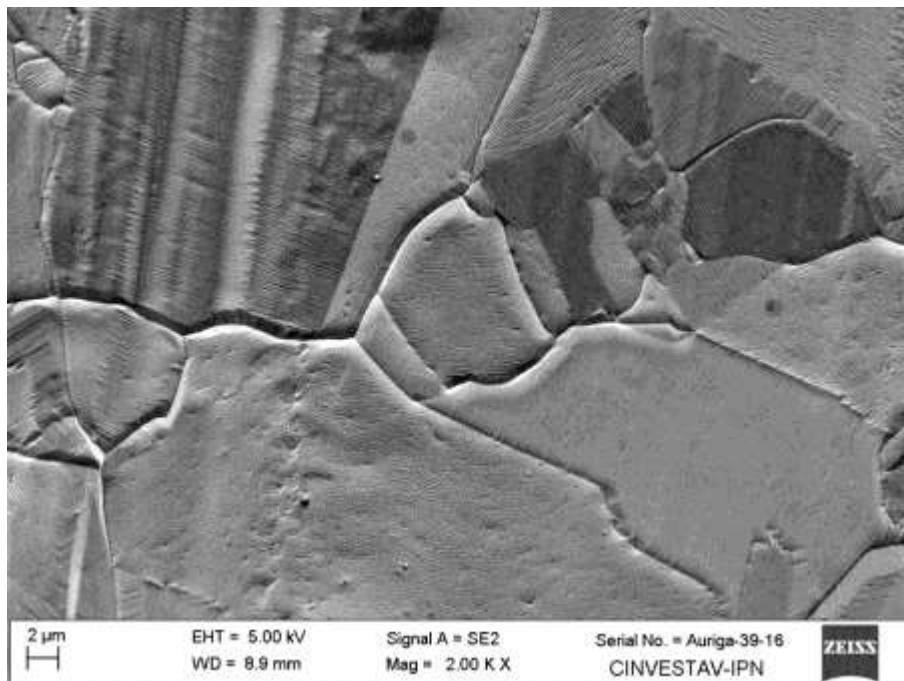


Fig. 3.8 Imagen SEM, puede verse que el crecimiento de la película sigue la forma del grano partiendo del cuerpo del grano y hacia su periferia, también se puede apreciar que tiene diferentes orientaciones el crecimiento de la película así como diferentes espesores

3.2.3 Recocido de las muestras

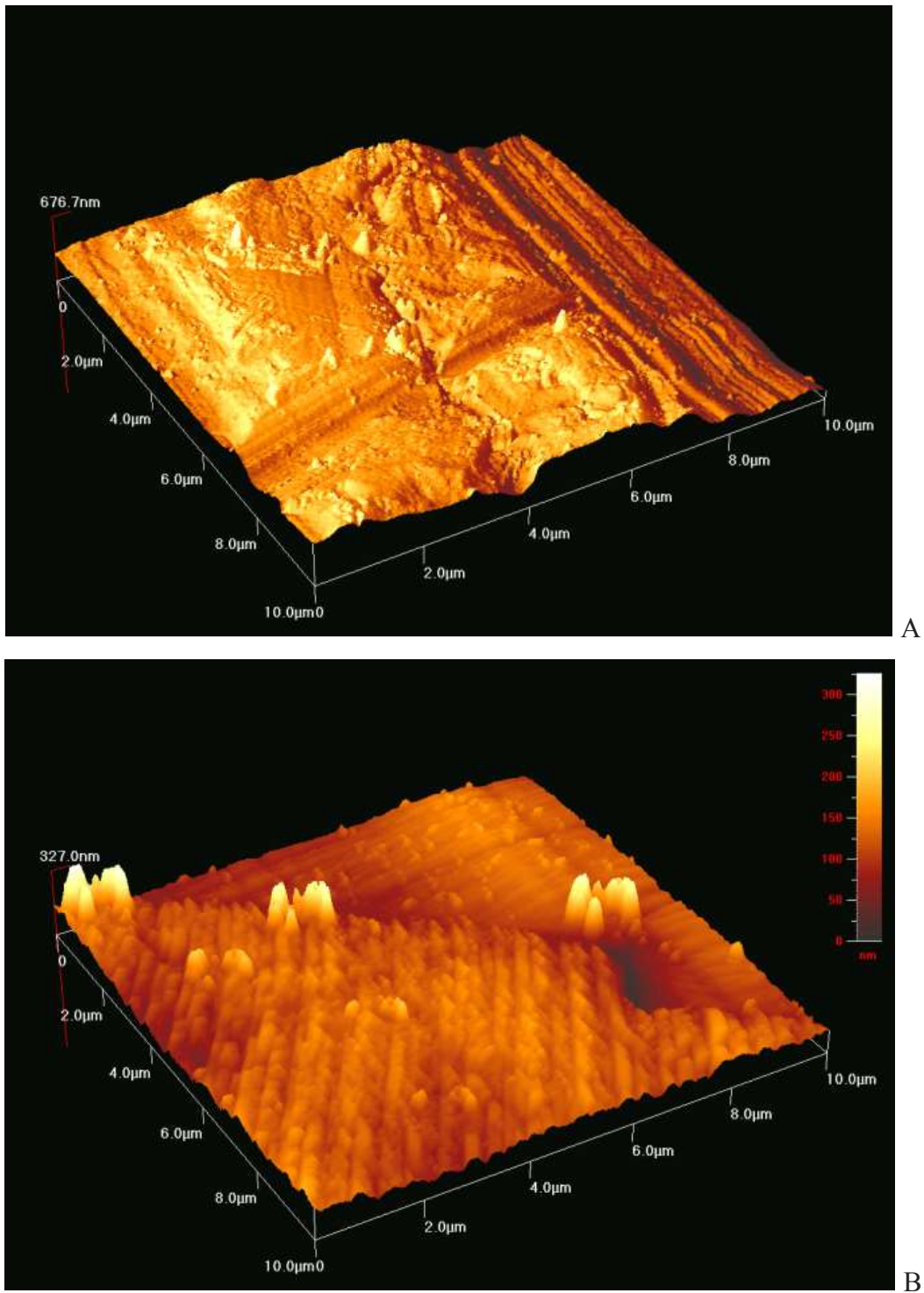


Fig. 3.9 Muestras antes (A) y después (B) del recocido dentro del CVD a partir de un flujo de Argón

Antes de depositar el grafeno mediante el CVD, se hace el recocido de la oblea con recubrimiento de óxido y níquel, con lo cual se suavizan las rugosidades y se amplían las zonas de grano, y se pueden revisar los substratos de níquel o cobre antes y después del recocido mediante caracterización AFM. Las figuras 3.9 A y B son las muestras de donde se obtuvieron los datos de porcentajes de rugosidad mucho menor después del recocido, se ve que podemos tener una superficie con mínima rugosidad para el depósito del grafeno

Muestra de 10 μm de espesor sin recocido Rugosidad (RMS) = 146.3 nm

Muestra de 10 μm de espesor con recocido, Rugosidad (RMS)= 26.6 nm

Porcentaje de la muestra recocida con respecto a la sin recocer = 18.2%

Muestra de 60 μm de espesor sin recocido Rugosidad (RMS) = 206.9 nm

Muestra de 60 μm de espesor con recocido, Rugosidad (RMS)= 86.5 nm

Porcentaje de la muestra recocida con respecto a la sin recocer = 41.8%

Se puede ver que las muestras sin recocido tienen una alta rugosidad, la cual se ve reducida bastante después de tenerlas en recocido con atmosfera controlada de Argón. Con lo cual “alisamos” la superficie y favorecemos el depósito de la película de grafeno.

3.2.4 Matriz de muestras y variables. Condiciones optimas

Una vez que se estableció los intervalos a explorar para las variables experimentales y se identificaron las limitaciones del sistema CVD, se varió el tiempo del proceso con el propósito de obtener capas de grafito con el menor número de capas de grafeno. El calentamiento del reactor se realiza mediante una resistencia de grafito. Para evitar su degradación el calentamiento y el enfriamiento se realizan bajo una atmosfera controlada de nitrógeno de alta pureza. Ya con el sustrato dentro del reactor, el proceso de depósito consiste de las etapas siguientes, realizadas consecutivamente:

- Se mantiene una atmosfera de Argón (500 sccm), por 5 min. Para limpiar el interior del tubo y eliminar cualquier impureza o rastro de otros gases diferentes a los usados.

- Se eleva la temperatura del reactor hasta 900°C y se establece un flujo de hidrogeno para establecer una atmosfera Argón/Hidrogeno (1200 sccm)/(500 sccm) por 20 min. Esta etapa tiene por objetivo suavizar y limpiar la superficie de la película de Ni, con el efecto adicional del incremento del tamaño de grano.
- Pasados los 20 min se inicia la etapa de depósito del grafeno, esto se logra con un cambio en la mezcla de gases por Argón/Hidrogeno/Metano, donde se mantiene una cantidad de Argón pequeña en comparación con el Hidrogeno/Metano donde también la relación entre estos es alta, se probó con temperaturas alrededor de los 900 °C y hasta un máximo de 1000 °C.
- Después del depósito, se usó enfriado rápido

Las cantidades de los gases se calculan a partir del número de Reynolds, con un flujo laminar en todo momento de la síntesis, la clave para el éxito de este proceso es mantener las temperaturas en un rango bajo y los tiempos de depósito muy cortos, ya que una de las características de estos sistemas abiertos es que tienen una baja tasa de depósito, lo que se aprovechó para lograr una superficie delgada de muy pocas capas. La Tabla 3.1 presenta una especie de matriz generada como resultado de caracterización de las muestras preparadas bajo diferentes condiciones. La información de la tabla nos sirvió de guía al evaluar el desempeño del sistema del CVD, los resultados toman en cuenta que el sistema es totalmente manual y que existe cierto margen de error.

Tabla 2 Matriz de muestras al usar dos temperaturas y variación de volumen de gas de depósito

Grupo	(CH ₄ /H/Ar) sccm	Temp. (°C)	CH ₄ usado en la etapa de depósito (sccm/t)	Transmitancia %	Capas
M1	400/150/1	900	600 ml	60	17
M2	400/150/1	900	400 ml	70	13
M3	400/150/1	900	300 ml	70	13
M4	400/150/1	900	200 ml	80	9
M5	400/150/1	900	100 ml	85-90	4-6
M6	400/150/1	900	50 ml	88	4
M7	400/150/1	900	30 ml	92	3
M8	400/150/1	890	50 ml	88	4
M9	400/150/1	880	50 ml	88	4
M10	400/150/1	870	50 ml	88	4
M11	400/150/1	860	50 ml	88	4
M12	400/150/1	850	50 ml	88	4
M13	400/150/1	910	50 ml	88	4
M14	400/150/1	920	50 ml	88	4
M15	400/150/1	930	50 ml	88	4
M16	400/150/1	940	50 ml	88	4
M17	400/150/1	950	50 ml	88	4
M18	400/150/2	900	100 ml	85-90	4-6
M19	400/150/3	900	150 ml	80-85	7-9
M20	400/150/5	900	250 ml	75	11
M21	400/150/10	900	500 ml	65	15
M22	400/150/20	900	1000 ml	60	17
M23	400/150/30	900	1500 ml	51	21
M24	400/150/40	900	2000 ml	42	25

Se realizaron una serie de pruebas de síntesis basadas en los parámetros que pueden ser modificados: temperatura, tiempo de síntesis y la relación de la mezcla de gases. Por experiencia en el laboratorio se vio que al bajar la temperatura de síntesis, se pueden adelgazar aún más las películas depositadas.

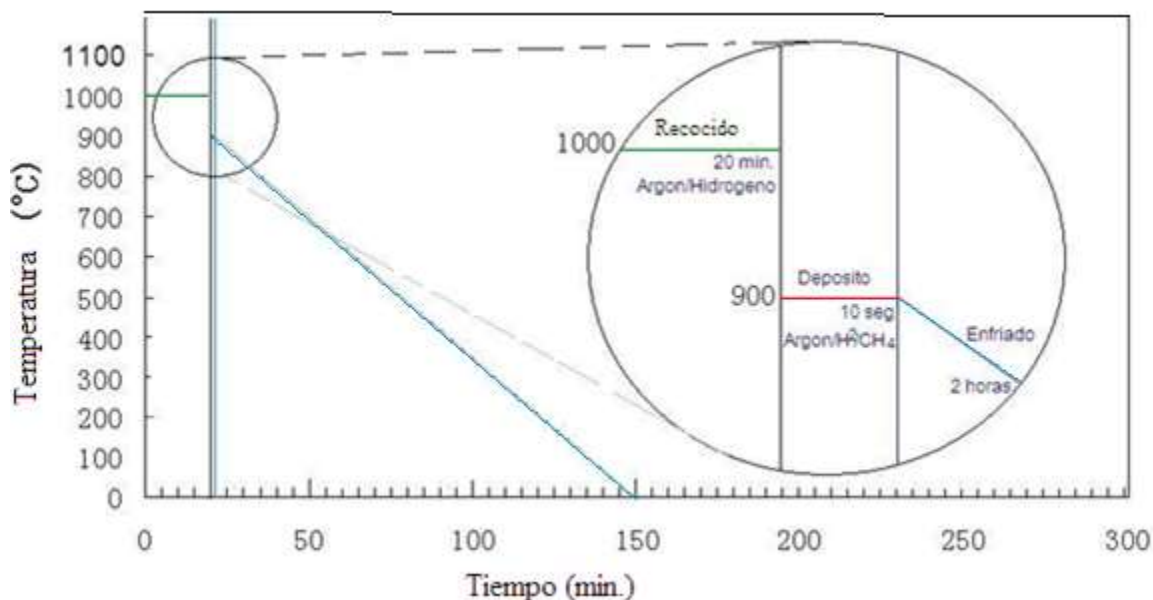


Fig. 3.10 Diagrama de tiempos usado en la síntesis del grafeno de menos de 5 capas

Cuando se estudió el tiempo de depósito para controlar el espesor (ver fig. 3.12), después de analizar con detenimiento los resultados obtenidos de la tabla 1 con más de 200 muestras hechas, se mantuvo fija la mezcla y la temperatura y solo se varió el tiempo de depósito para controlar el espesor, obtenida la muestra, se medía la transmitancia, mediante equipo UV-Vis sobre substratos de vidrio del tipo usado en los portaobjetos, también se utilizó Raman en las muestras depositadas sobre óxido de silicio, estas mismas muestras se usaban para hacer micrografías de 50-100 aumentos y gracias a una propiedad óptica del grafeno (ver fig. 1.5), poder ver la diferencia de colores según el espesor cuando era colocada la película sobre un substrato de óxido de silicio.

3.2.5 Transferencia de la película

Después de crecida sobre Ni, la película debe transferirse a otro sustrato para su caracterización y posible aplicación. La transferencia se realizó como sigue:

La muestra ya enfriada es colocada en un recipiente con una solución acuosa de cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) para eliminar la capa de níquel, lo cual tarda entre 10 s a varios minutos según el tamaño de la muestra. Una vez que se disuelve la capa de Ni, la película se desprende y flota sobre la superficie de la solución acuosa de cloruro férrico. En esta situación, la película se recupera colocando el sustrato elegido (vidrio, óxidos, polímeros) o el mismo sustrato donde inicialmente, pero libre de la capa de Ni. Como se explicó anteriormente, el Ni se depositó en una oblea de silicio oxidada.

La secuencia de figuras siguiente ilustra el procedimiento con imágenes.

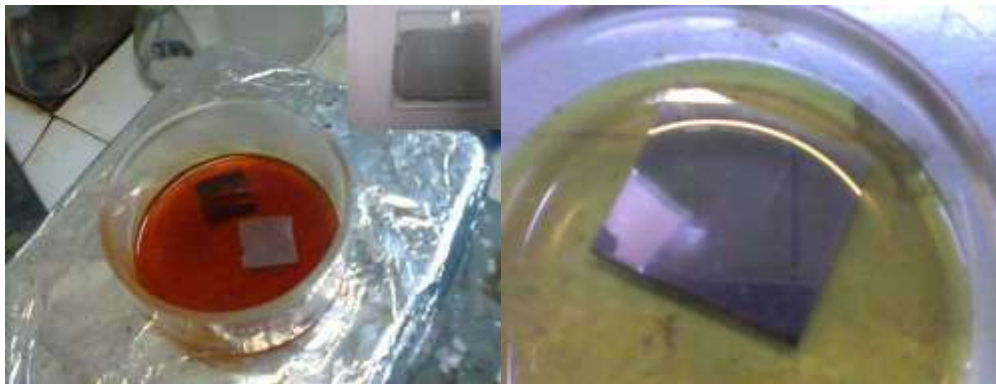
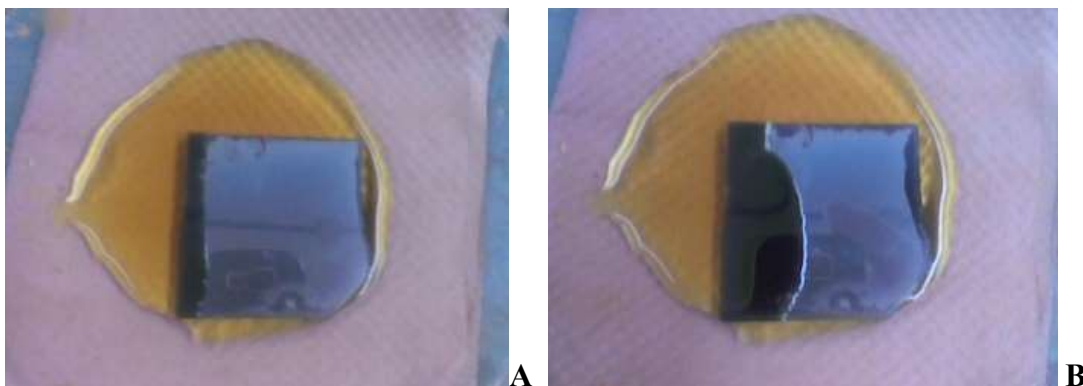


Fig. 3.11 Muestras de grafeno separándose del níquel dentro de una solución de cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) hexahidrato



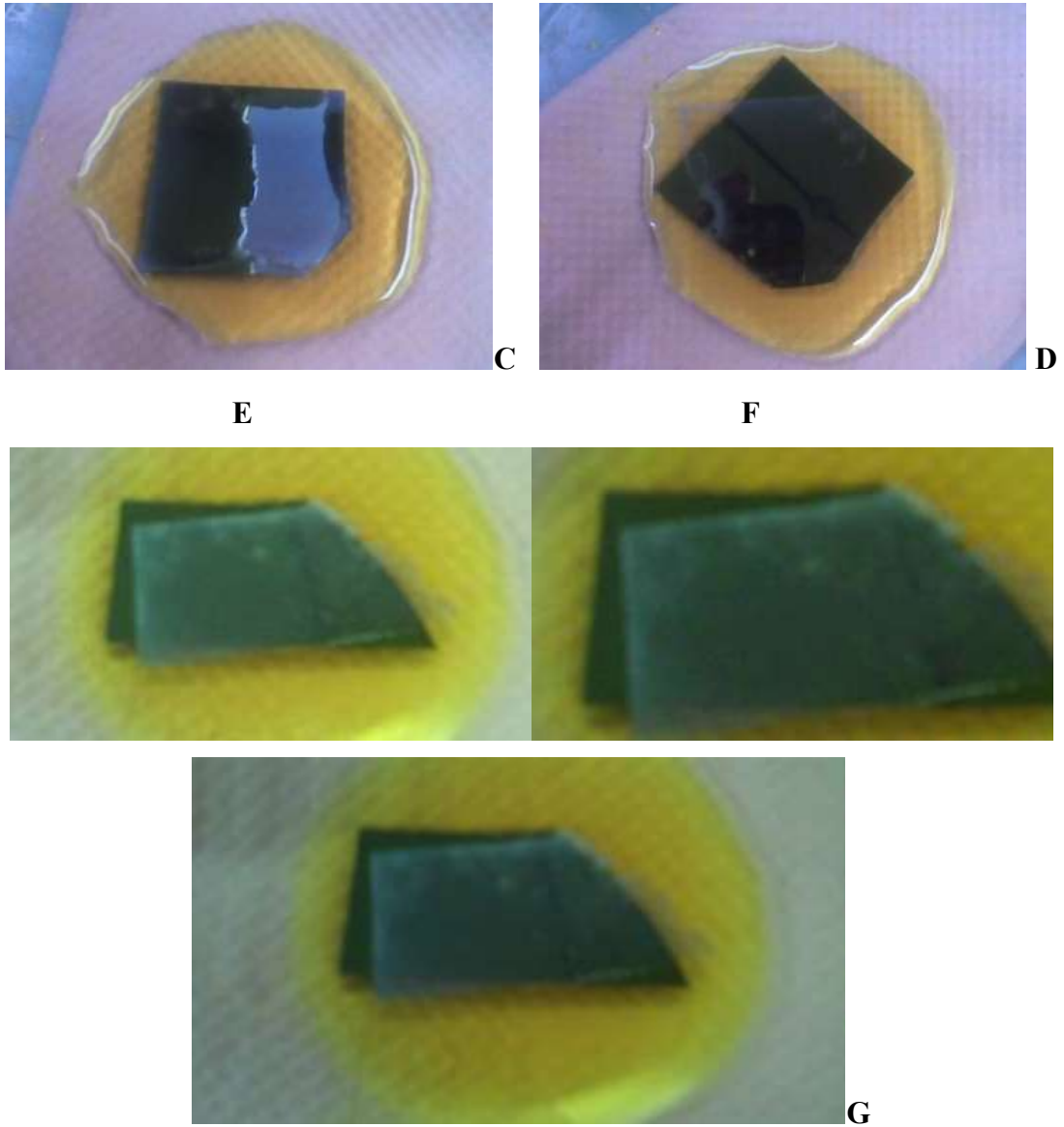


Fig. 3.12 Secuencia (A, B, C, D) de cómo se recupera la muestra de grafeno del soporte metálico (Níquel (Ni), como substrato catalizador), en las últimas imágenes (E, F, G) se puede apreciar la hoja de grafeno de pocas capas flotando sobre la oblea de silicio donde fue sintetizada

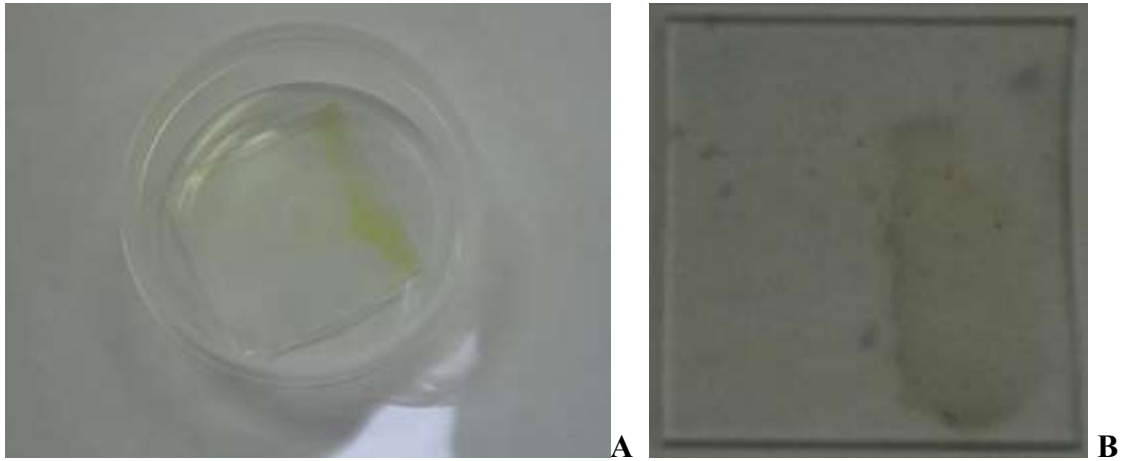


Fig. 3.13 Muestras de películas de diferentes espesores, la muestra separada A y colocada sobre vidrio, está del lado izquierdo del soporte, prácticamente invisible por ser menor a 5 capas, en la muestra B se puede ver una hoja un poco más gruesa, según el análisis de transmitancia, se tiene alrededor de 10 capas.

Un efecto que se encontró en el proceso de transferencia es el doblamiento de la película una vez transferida. Esto es ilustrado mediante la imagen SEM de la Figura 3.15. En esta se aprecia una textura similar al de “sábanas” muy delgadas que de acuerdo con la bibliografía son las hojas de grafeno apiladas unas sobre otras

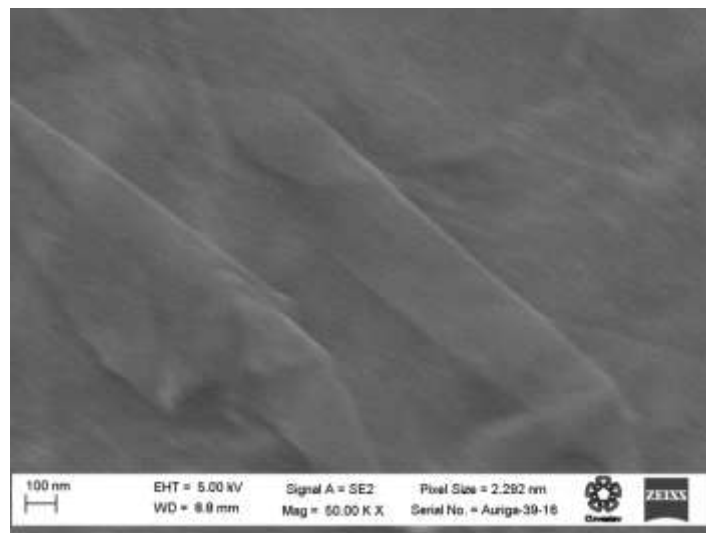


Fig. 3.14 Hojas de grafeno sobre vidrio, se puede ver como se doblan sobre si mismas

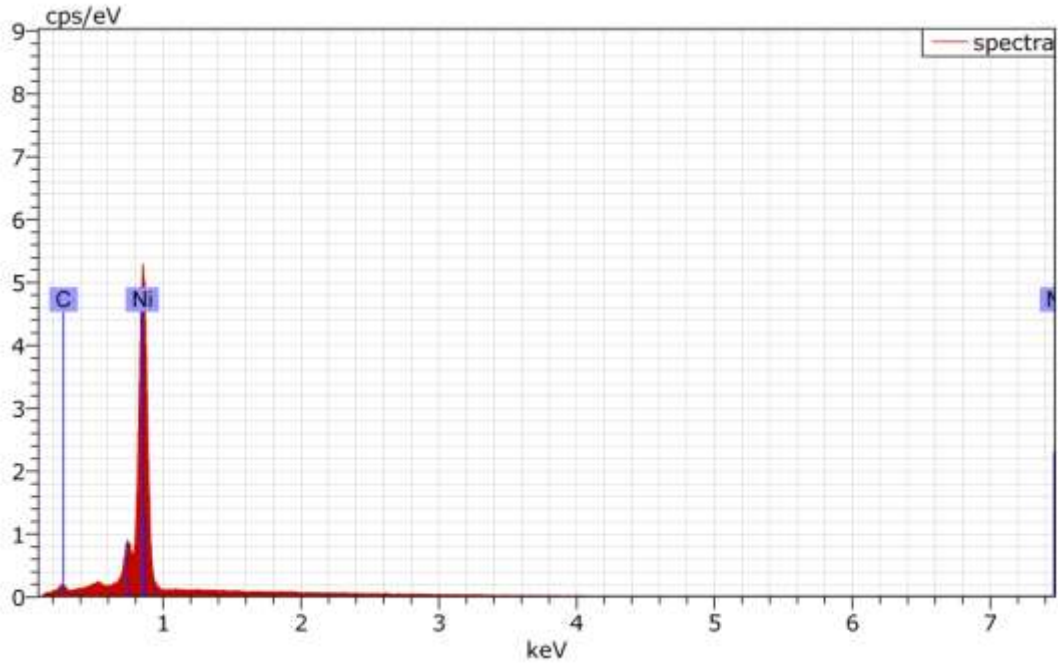


Fig. 3.15 Análisis EDAX. Antes de separarla del soporte, mostro que la calidad y pureza del material es adecuada, sin impurezas, el análisis mostro los componentes del sustrato donde se sintetizo y sobre vidrio.

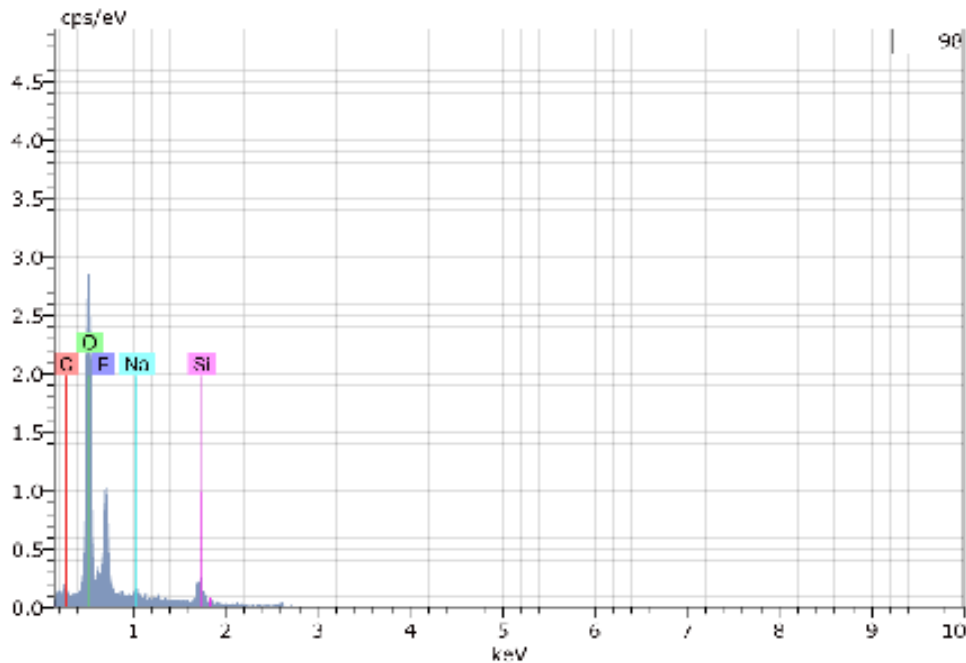


Fig. 3.16 Análisis EDAX, muestra sobre vidrio asegurando la falta de contaminantes durante la transferencia de la película. El análisis EDAX es un método de análisis de

componentes básicos en la muestra, y nos da la cantidad en cada elemento, así como su distribución a lo largo de la misma.

La pureza del material después de la transferencia fue verificada por EDAX. Esto se ilustra en las figuras 3.15, 3.16, en donde se observa las señales de carbono y las del SiO₂, sustrato al se transfirió.

En resumen, el depósito de grafeno de pocas capas requiere de la determinación del conjunto de parámetros experimentales (temperatura, flujos de gases fuente y transportador y tratamiento del sustrato) más conveniente. Flujos con un número de Reynolds superior a los 2100 conducen a la formación de hollín debido al predominio de la nucleación homogénea. Dado que el suministro de los gases al tubo de reacción es de corta duración, es muy probable que el grafeno crezca a través de un proceso de segregación como se describió previamente. Es decir, a la temperatura de operación el CH₄ llega a la superficie del sustrato en donde se descompone en especies de carbono hidrogenadas (CH_x) y carbono (C). Parte de estas especies es absorbida por el níquel hasta alcanzar su concentración de solubilidad a esa temperatura. Luego al interrumpir el suministro de gases y bajar la temperatura de manera rápida, la solubilidad del carbono disminuye y el exceso migra hacia la superficie del níquel. Aquí ocurre la nucleación y el crecimiento del grafeno, el número de capas de la película resultante dependerá de concentración del carbono expulsado (desabsorbido). Como las fronteras de grano son zonas energéticamente favorables para nucleación es probable que a partir de esas zonas se inicie el crecimiento, llegando a cubrir la superficie del grano. Estas observaciones son sugeridas por la caracterización TEM y SEM en donde se ve claramente que el crecimiento sigue la forma del grano. El resultado es una película policristalina con un número de capas de grafeno que varía a lo largo de su superficie.

3.3 Caracterización

Aquí se presentan los resultados de la caracterización Raman, Transmitancia (UV-Vis), SEM y TEM. SEM, TEM, Curva IV, AFM y resistencia de cuadro. Raman es la técnica que permite determinar el número de capas de grafeno en una película, así como su calidad cristalina. En esta etapa, se analizaron las muestras principalmente de la M17 en adelante

del primer ciclo de muestras y las M7 de la segunda ronda de síntesis con la cuales se aseguró que se tenía control sobre el espesor de la muestra. [60-63]

3.3.1 Raman

Las señales que se obtienen del material resultado del trabajo nos indican que estamos en la zona de las 2-4 capas de espesor, con algunas zonas monocapa. Las siguientes graficas muestran las últimas muestras analizadas con zonas bicapa y menos de 5 capas, se puede ver un poco ruidosa la señal debido al equipo Raman usado que no estaba aislado adecuadamente (el equipo en su momento no se hallaba en un cuarto aislado térmica, ni acústica o mecánicamente, por lo que podría haber este tipo de lecturas y el técnico encargado así lo menciono), y la relación 2D/G da una lectura de 4 capas.

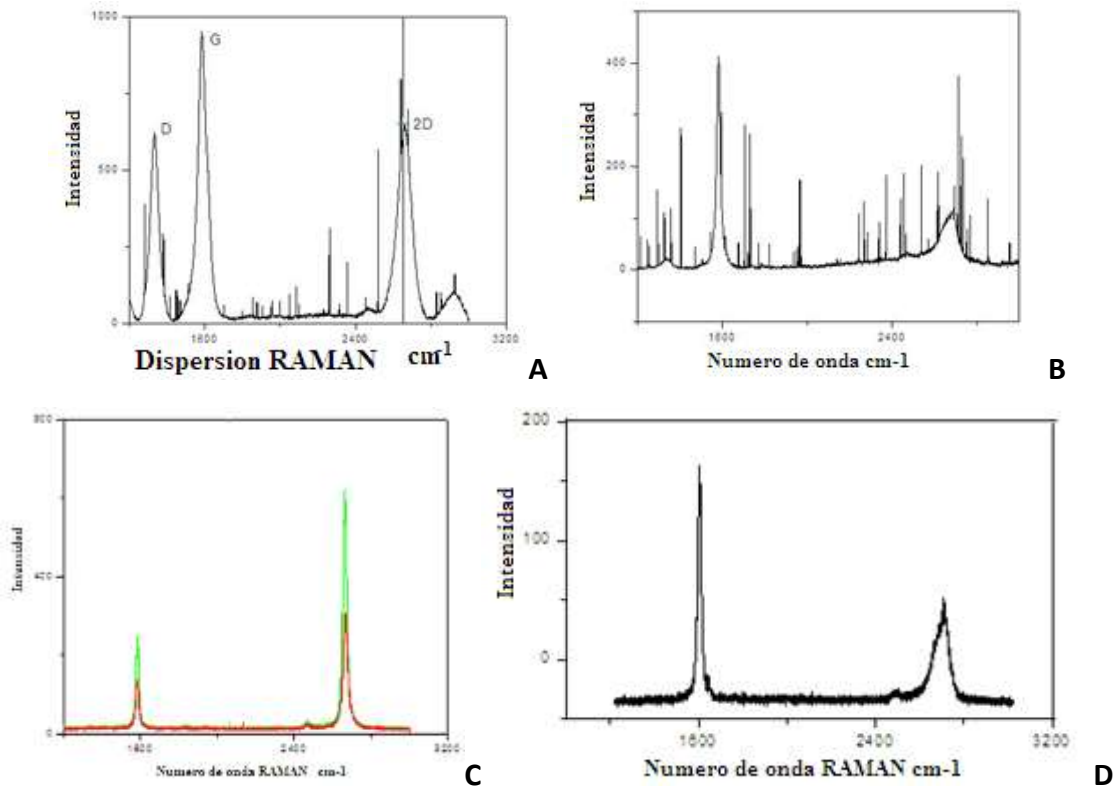


Fig. 3.17 Señales Raman obtenidas de las muestras M6 y M7 de la segunda tanda de síntesis se aprecian 1(C),2(A), y 4(D) capas, esto se mide, a partir de la relacion entre los picos 2D y G

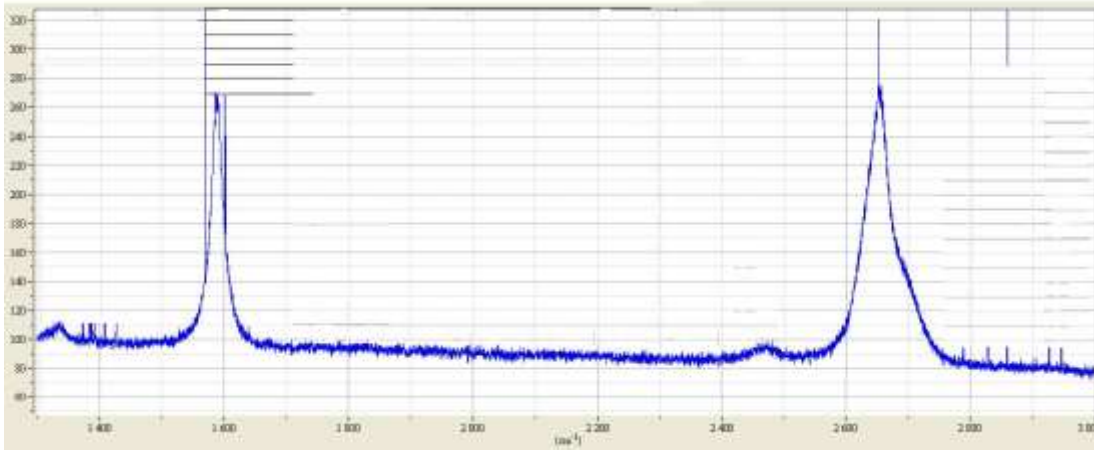


Fig. 3.18 Zona de la muestra donde se midió bicapa, se nota que los niveles de intensidad de los picos referencia 2D y G son casi iguales. Para saber que numero de capas tenemos, tomamos las intensidades de los picos G y 2D, y sacamos su relación, como lo muestra la tabla 3.

Tabla 3 Relación entre las intensidades de las señales ID_2 y G para calcular número de capas y espesor por muestra

ID₂/IG	Capas	Espesor (nm)
0.258	7-8	1.5
0.68	4	0.9
0.85	3	0.67

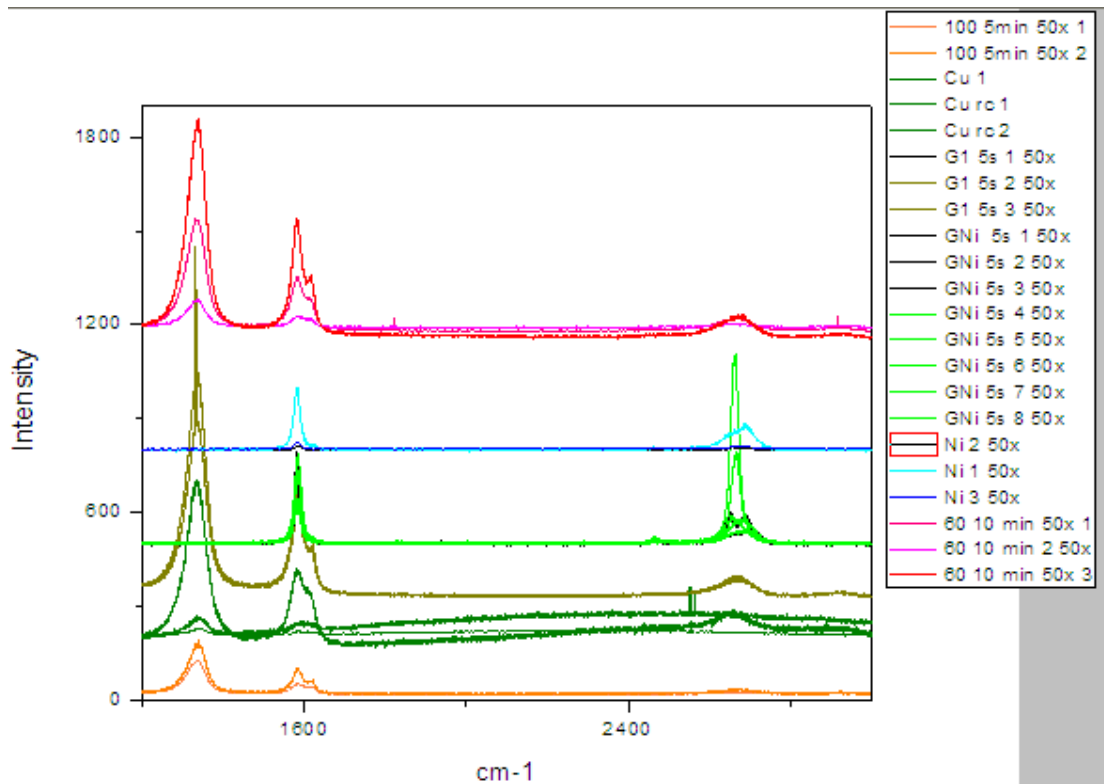


Fig. 3.19 Varias de las señales obtenidas de las muestras sobre vidrio, la señal verde claro es la señal de una monocapa

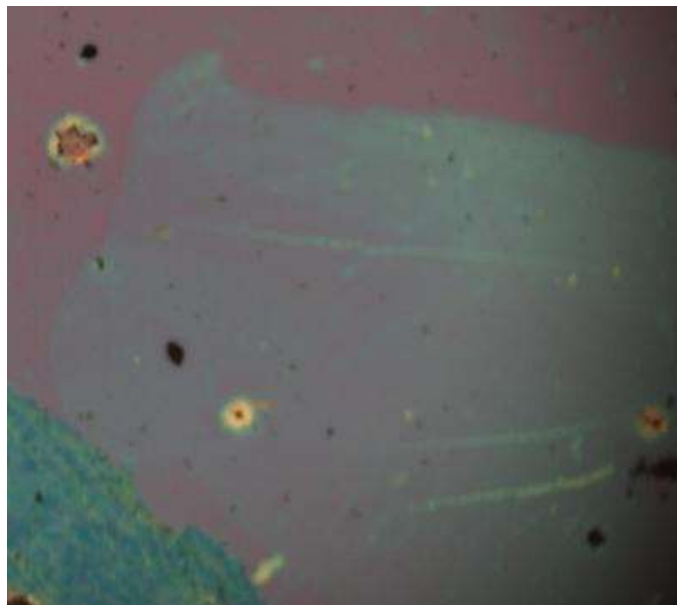


Fig.3.20 Película de grafeno con un número bajo de capas, en la muestra se puede ver la capa depositada sobre oxido de silicio, el tono azulado nos muestra que es una capa de grafeno y se puede contrastar con el fondo violeta del oxido

De acuerdo a las señales que se obtuvieron en Raman se comprueba que se sintetizan entre una y cinco capas con cierto control por parte del equipo, probablemente como proyecto futuro se pueda automatizar el sistema CVD dándonos más certeza al momento de realizar muestras de grafeno de cierto número de capas, pero el material obtenido actualmente es de cierta calidad y tiene bastantes posibilidades de ser usado en electrónica de dispositivos y como contacto transparente. [31, 32, 33, 40, 64]

3.3.2 Transmitancia

Ya que se transfirieron las muestras sobre vidrio, se aprovechó para realizar transmitancia, donde mostró una mejoría conforme y reduce el espesor, hasta lograr transmitancia de más del 90%, en la gráfica se ve cómo evoluciona la transmitancia conforme controla los espesores.

Tabla 4 Otro grupo de muestras donde se midió la transmitancia conforme al tiempo de depósito aproximado, junto con la variación del tiempo se reafirma que diferentes temperaturas podrían afectar el porcentaje de la transmitancia.

M5-9	M6-1	M6-3	M7-7	M8-0	M13-5	M14-4	M14-8
61%	61.55%	69.64%	59.9%	65.44%	90.68%	88.37%	85.39%
15 seg	10 seg	10 seg	15 seg	5 seg	5 seg	5 seg	5 seg

El tamaño de las muestras depende de las características físicas del tubo del CVD, en este caso se logran muestras de un tamaño aceptable a partir de muestras de un cm^2 hasta 3 pulgadas². Este término se refiere a las diferencias de energía entre las bandas de valencia y conducción. Es importante para determinar la porción del espectro solar absorbido por una celda fotovoltaica.

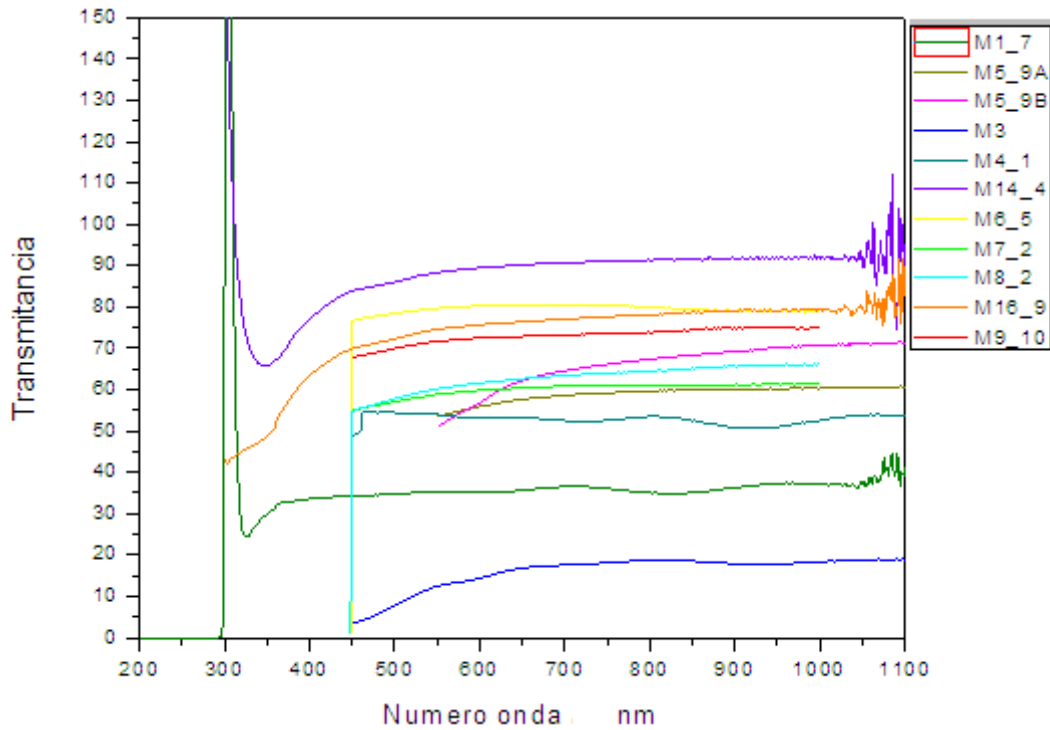


Fig. 3.21 Resultados obtenidos en transmitancia con el tiempo de depósito como referencia, desde T=25 seg. (M3) hasta T=3 seg. (M14). En la Tabla 3 se van algunos ejemplos de la variación de los tiempos a lo largo de las muestras (Muestras que pertenecen al primer grupo, de la M1 a la M17). Las mediciones se hicieron mayormente entre los 200 y los 1100 nm. Por lo que la gráfica quedó entre estos valores acorde a los datos obtenidos cuando se hicieron las mediciones

3.3.3 HRTEM

La información más relevante que se ha obtenido con el método del TEM fue la difracción de electrones e imágenes de zonas donde se caracterizó la morfología apareciéndose zonas de varios espesores y las estructuras hexagonales del panel.

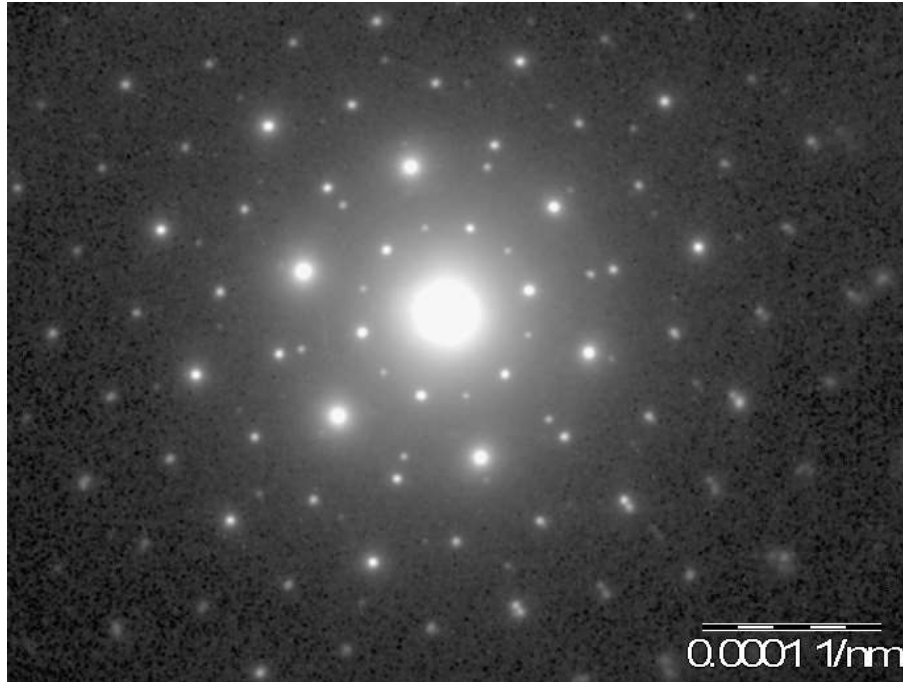


Fig. 3.22 Difracción de electrones mediante equipo TEM

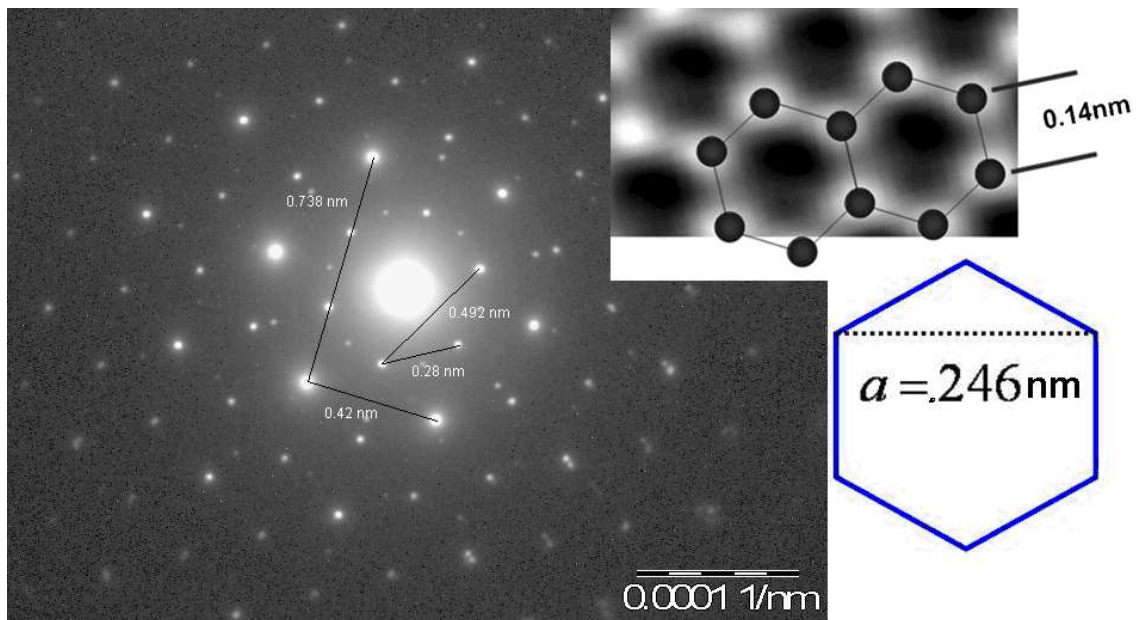


Fig. 3.23 Mediciones interatómicas mediante el software Micrograph, acordes a la literatura

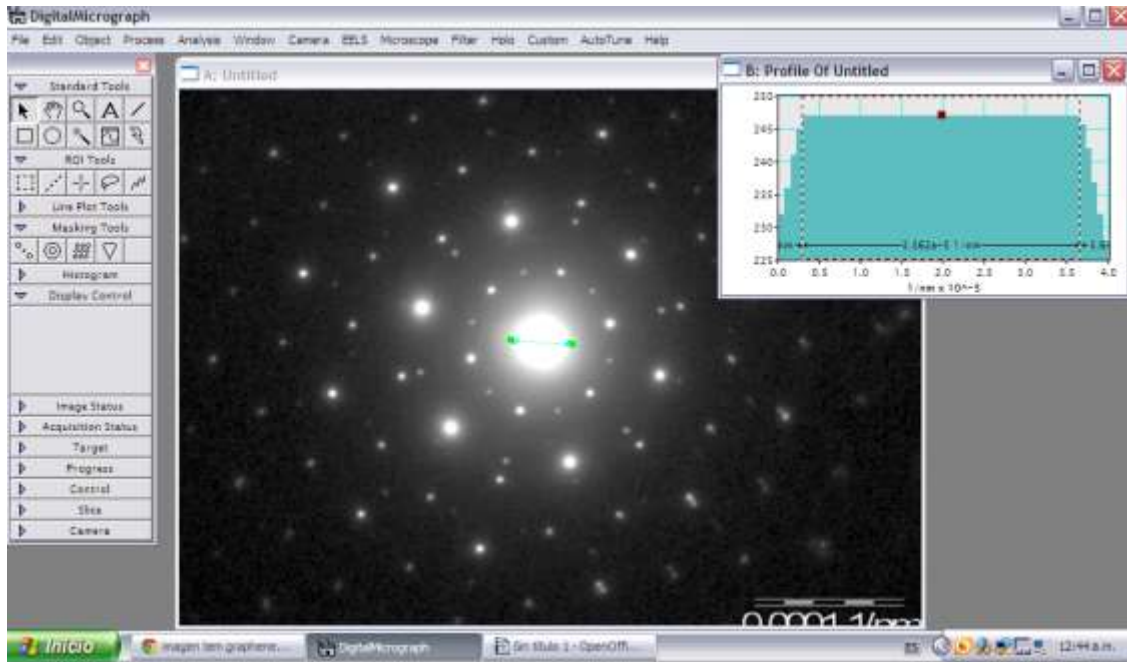


Fig. 3.24 Mediciones interatómicas para revisar los datos mostrados en la literatura

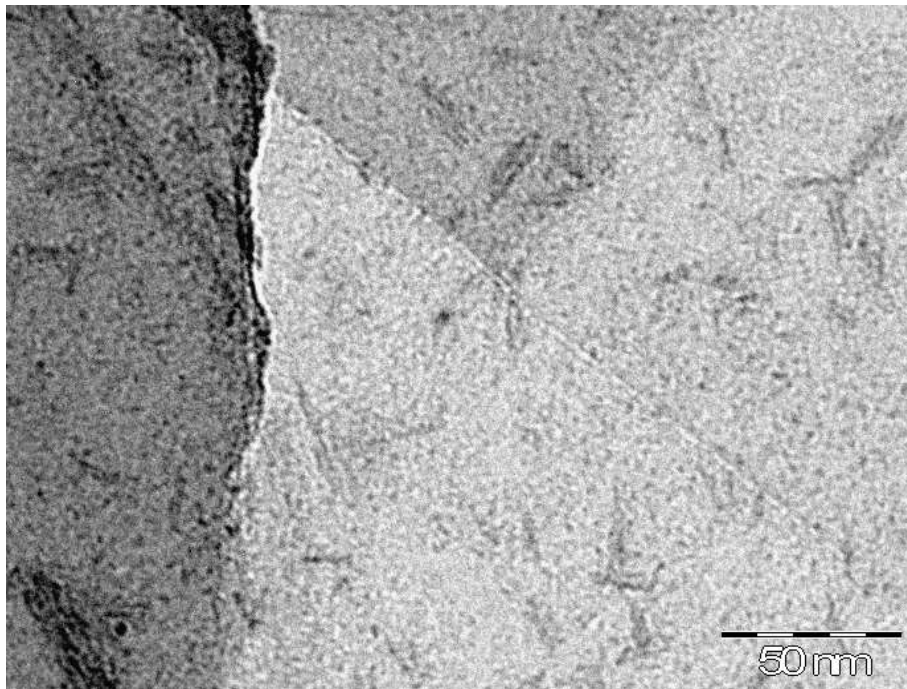


Fig. 3.25 Zona de diferentes espesores vistas en el TEM, la imagen de difracción anterior fue medida en la zona más delgada de esta zona

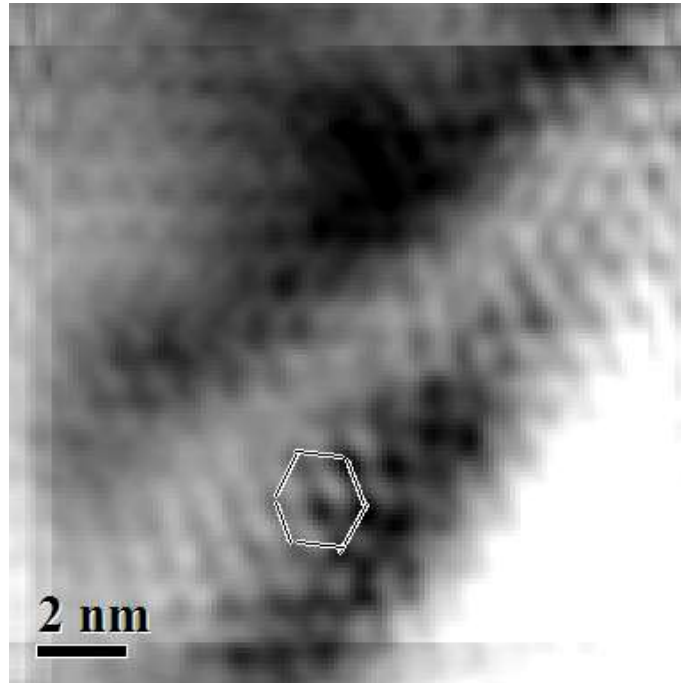


Fig. 3.26 Estructura hexagonal sobre los átomos ordenados de la muestra obtenida con un equipo TEM

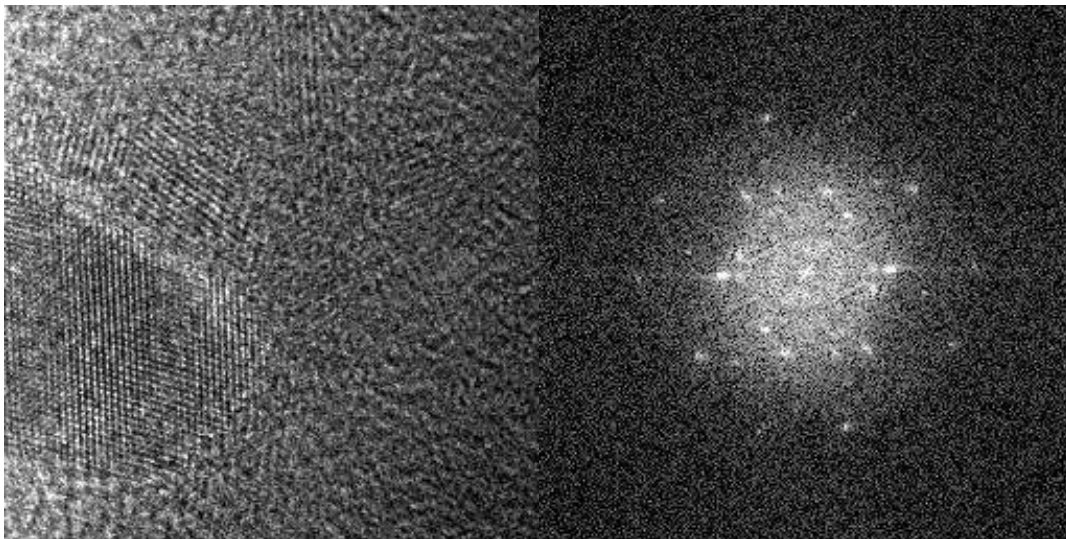


Fig. 3.27 Zona de la muestra M17 donde se aprecia estructuras hexagonales en su imagen a partir de la FFT

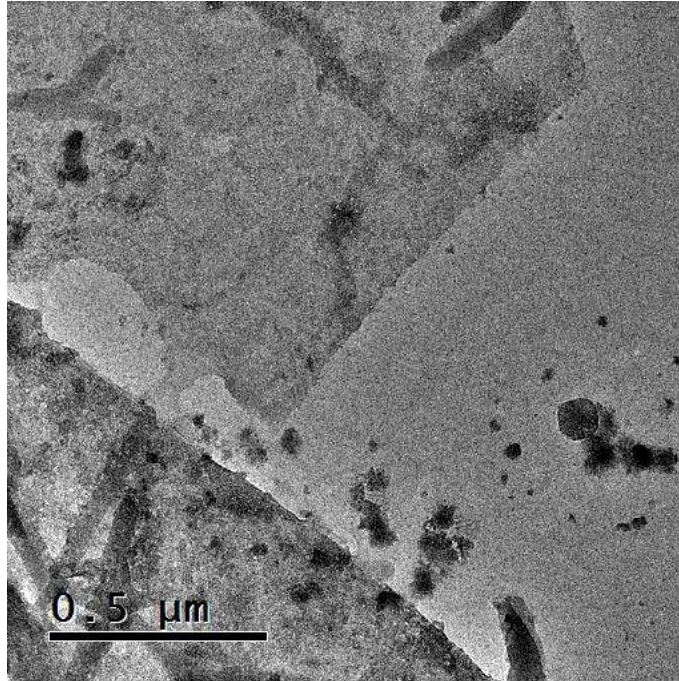


Fig. 3.28 Con otro equipo TEM, se aprecia en la imagen zonas con grafeno, esta muestra fue una en las que se repitieron los parámetros, asegurando la repetitividad. Mediante estas mediciones, se asegura tener grafeno y que la estructura es similar a la publicada en la literatura, en las imágenes de difracción se puede detallar las zonas bicapa y de 3-4 capas, por lo que se ha obtenido un material con las propiedades del grafeno.

3.3.4 Resistencia de hoja

Esta medición se hizo a temperatura ambiente (300 °K), (según los artículos este material es superconductor entre 10 y 100 °K), con una resistencia entre 300 y 2k ohm por cuadro, tal y como se describe en la tabla 5, se comparó con las resistencias medidas en películas de pocas capas de grafeno, según la literatura, se hicieron mediciones sobre sustratos como el PET y el vidrio obteniendo resistencias/cuadro de $254 \Omega/\square$ [65], también existe según nos marca la literatura que la construcción de dispositivos se ve afectada por un incremento de la resistencia ($1655 \text{ K } \Omega/\square$), lo que se resuelve incrementando el espesor de la película de grafeno [66]. La revisión de la literatura demuestra que se mantiene un rango de resistencia entre los $254 \Omega/\square$ y los $2\text{k } \Omega/\square$ en películas de 5 o menos capas de grafeno [65-70, 74], mientras que en materiales compuestos o funcionalizados (ej. GO) tenemos rangos que van

desde los 8k Ω/\square hasta los 150 k Ω/\square [71-73, 75, 76]. Se sabe de películas que recibieron tratamiento térmico, su resistencia se modificó sin alterar su espesor, mostrando valores de 1.8k Ω/\square [73].

Tabla 5 Registro de resistencia por cuadro Muestras 7 y 13

Muestra	Ohm /Cuadro
7-7	2.22 k
7-7	3k
7-7	5.53 k
13-2	440
13-2	1.16 k
13-2	1.4 k
13-2	2.1 k

Los datos de cada una de estas síntesis pueden revisarse en la tabla 2.

3.3.5 AFM

Se usó el equipo de fuerza atómica para revisar las muestras y ver la estructura de la superficie, pudiendo revisar los espesores de las diferentes muestras sobre el sustrato. Siendo la medición de tipo cualitativa y cuantitativa, gracias a que cuenta con resolución en el eje Z de un Angstrom, se puede medir y contar las diferentes capas de la muestra. Básicamente se usa AFM, ver fig. 3.29, para respaldar los resultados obtenidos con SEM, TEM además de las micrografías. Comparándolas con lo visto en la literatura [77, 78]

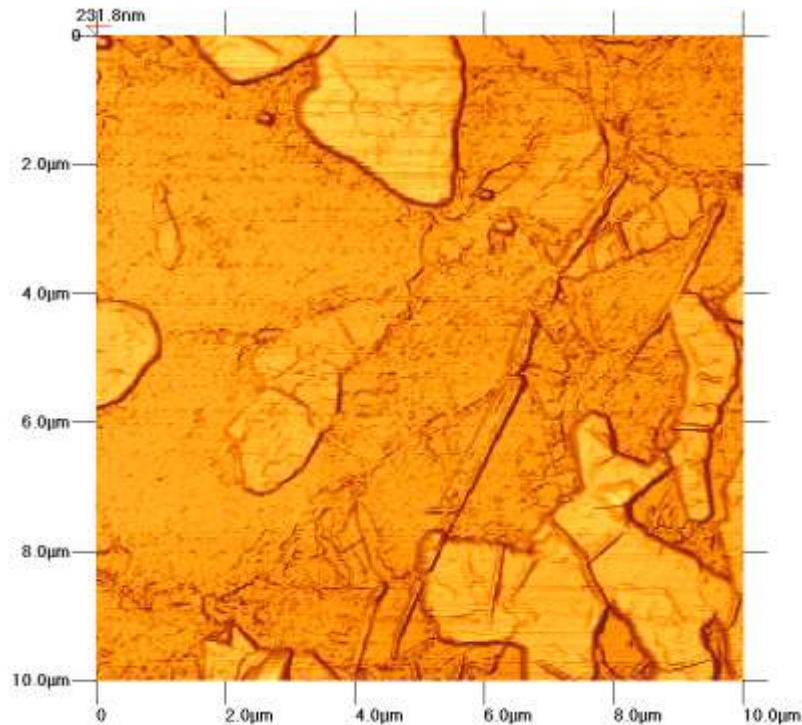


Fig.3.29 En esta imagen puede apreciar zonas cubiertas por grafeno de varias capas

En resumen, los resultados de la caracterización de las muestras indican que se obtuvieron películas de grafito compuestas de 1-5 capas de grafeno. La caracterización Raman es una herramienta valiosa para determinar el número de capas y su calidad estructural a través del análisis de las intensidades y las características (anchura y perfil) de las bandas G y D. La relación entre las intensidades de estas bandas D y G permite estimar el número de capas y la calidad cristalina del grafeno. En las figuras Raman que contiene este trabajo podemos revisar cómo fue evolucionando y controlándose el número de capas, también nos servimos de métodos como SEM y TEM para revisar la morfología y rugosidades así como forma y tamaño de grano. El método experimental nos sirvió para aprender cómo reducir la rugosidad del substrato antes del depósito y así mejorar la película depositada, también aprendimos por las imágenes obtenidas en SEM que se dificulta la síntesis y crecimiento en las zonas de borde de grano, pero el crecimiento siempre sigue la forma y tamaño del grano, con diferentes espesores y también diferente orientación. Las mediciones en AFM nos permitieron calcular que podemos reducir la rugosidad hasta en un 80 %, mejorando la superficie de depósito.

Conclusiones

Capitulo CUATRO

Si no conozco una cosa, la investigaré.

Louis Pasteur (1822-1895)

4.1 Conclusiones finales

En base a los desarrollos y logros experimentales, es posible confirmar que la síntesis del grafeno de pocas capas es controlable y reproducible. El sistema de depósito APCVD es capaz de controlar aproximadamente el número de capas. Los parámetros con que se controlaron el espesor son la temperatura, tiempo de depósito y una alta relación entre los gases usados en la síntesis mientras sea un flujo laminar. Esta técnica comúnmente se utiliza para obtener películas gruesas de un material, sin embargo, se ha logrado para obtener película delgada. Al usar presiones atmosféricas se genera una alta presión que favorece la reacción en fase homogénea, y produce una concentración elevada de partículas sobre el sustrato y defectos en el recubrimiento. Se midió la continuidad a través del material y muestra que se puede usar como contacto transparente flexible, como contacto óhmico, es reproducible, se ocupan cantidades mínima de Metano y tiempo de depósitos cortos. Se analizó la posibilidad de utilizarse como diodo Schottky y como contacto eléctrico en las celdas solares, ya que su transmitancia es mayor al 90 %. De acuerdo a los espectros Raman que se obtuvieron en la espectroscopia Raman, indica que el material obtenido presenta 5 o menos capas de grafeno y que se puede controlar hasta cierto punto el espesor aún de forma manual. Como trabajo futuro se puede automatizar el sistema CVD para alcanzar la certeza al momento de realizar muestras de grafeno de cierto número de capas. En cuanto al rango de temperaturas utilizadas para la síntesis del grafeno fue de 890°C a 1000°C, y luego de varias síntesis de muestras a diferentes temperaturas, se observó que la temperatura óptima para el experimento es de 900°C. Al fijar y sostener la temperatura permite controlar la reacción de la mezcla de gases y con esto incrementar la cantidad de carbono depositado durante el tiempo de síntesis. Los materiales de entre 2 y 5 capas, han mostrado ser mejores para aplicaciones en electrónica, se logró caracterizar y presenciar algunos de los fenómenos descritos en la literatura sobre las particularidades del material. El proyecto completó las metas sugeridas, a pesar de que fue un tema novedoso sin experiencia local previa en la síntesis mediante un equipo casero. En este sistema CVD de presión atmosférica, se puede proponer continuar con la investigación en un modelo matemático del sistema. Así mismo, en varios dispositivos sencillos para corroborar su funcionalidad en diodos, transistores y Memristores.

Bibliografía

- 1.- Castro Neto, A. H. (2007). Graphene. Phonons behaving badly. *Nature Materials*, 6(March), 176–177. <http://doi.org/10.1038/nmat1851>
- 2.- Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V, Morozov, S. V, & Geim, a K. (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30), 10451–10453. <http://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>
- 3.- Geim, a K., Novoselov, K. S., Geim A. K., & Novoselov K. S. (2007). The rise of graphene. *Nat. Mater.*, 183–191. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>
- 4.- Geim, A., & Novoselov, K. (2008). The graphene challenge. *Chemistry World*, (January), 56–59.
- 5.- Katsnelson, M. I. (2007). Graphene : carbon in two dimensions to Read, 10, 20–27.
- 6.- Wallace, Phys. Rev. 71-622 (1947)
- 7.- Quhe, R., Ma, J., Zeng, Z., Tang, K., Zheng, J., & Wang, Y. (2013). by surface adsorption, 1–8. <http://doi.org/10.1038/srep01794>
- 8.- Intech open, graphene – synthesis, characterization, properties and applications, Ch 9
- 9.- Leif I. Johansson, Rickard Armiento, Jose Avila, Chao Xia1, Stephan Lorcy, Igor A. Abrikosov, Maria C. Asensio & Chariya, Virojanadara, Multiple π -bands and Bernal stacking of multilayer graphene on C-face SiC, revealed by nano-Angle Resolved Photoemission, *Scientific Reports* 4, Article number: 4157 (2014), doi:10.1038/srep04157).
- 10.- Dong, X., Wang, P., Fang, W., Su, C. Y., Chen, Y. H., Li, L. J., ... Chen, P. (2011). Growth of large-sized graphene thin-films by liquid precursor-based chemical vapor deposition under atmospheric pressure. *Carbon*, 49(11), 3672–3678. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.04.069>
- 11.- Schedin, F., Geim, a K., Morozov, S. V, Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., & Novoselov, K. S. (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6(9), 652–655. <http://doi.org/10.1038/nmat1967>
- 12.- Tongay, S., Schumann, T., Miao, X., Appleton, B. R., & Hebard, a F. (2011). Tuning Schottky diodes at the many-layer-graphene/semiconductor interface by doping. *Carbon*, 49(6), 2033–2038. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.01.029>
- 13.- Geim, A. K., & MacDonald, A. H. (2007). Graphene: Exploring carbon flatland. *Physics Today*, 60(August), 35–41. <http://doi.org/10.1063/1.2774096>
- 14.- Universal infrared conductance of graphite". *Phys Rev Lett* **100** (11): 117401. 2008
- 15.- Dragoman, M., & Dragoman, D. (2009). Graphene-based quantum electronics. *Progress in Quantum Electronics*, 33(6), 165–214. <http://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2009.08.001>
- 16.- Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K., & Rotenberg, E. (2006). Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science (New York, N.Y.)*, 313(2006), 951–954. <http://doi.org/10.1126/science.1130681>

- 17.- Tombros, N., Jozsa, C., Popinciuc, M., Jonkman, H. T., & van Wees, B. J. (2007). Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature. *Nature*, 448(August), 571–574. <http://doi.org/10.1038/nature06037>
- 18.- Wang, X., You, H., Liu, F., Li, M., Wan, L., Li, S., ... Cheng, J. (2009). Large-scale synthesis of few-layered graphene using CVD. *Chemical Vapor Deposition*, 15(1-3), 53–56. <http://doi.org/10.1002/cvde.200806737>
- 19.- Wang, Y., Li, Z., Wang, J., Li, J., & Lin, Y. (2011). Graphene and graphene oxide: Biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends in Biotechnology*, 29(5), 205–212. <http://doi.org/10.1016/j.tibtech.2011.01.008>
- 20.- Wang, Y. Y., Ni, Z. H., Shen, Z. X., Wang, H. M., & Wu, Y. H. (2008). Interference enhancement of Raman signal of graphene. *Applied Physics Letters*, 92(4), 1–13. <http://doi.org/10.1063/1.2838745>
- 21.- Liu, J., Wang, Y., Xu, S., & Sun, D. D. (2010). Synthesis of graphene soluble in organic solvents by simultaneous ether-functionalization with octadecane groups and reduction. *Materials Letters*, 64(20), 2236–2239. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.06.058>
- 22.- Novoselov, K. S., Geim, a K., Morozov, S. V, Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V, ... Firsov, a a. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science (New York, N.Y.)*, 306(5696), 666–669. <http://doi.org/10.1126/science.1102896>
- 23.- Novoselov, K. S. K. S., Geim, A. K. a. K., Morozov, S. V. S. V, Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V. V, ... Firsov, a. a. a. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666–669. <http://doi.org/10.1126/science.1102896>
- 24.- Sierra Gallego, G., Batiot-Dupeyrat, C., Barrault, J., & Mondragón, F. (2008). Producción de hidrógeno y nanotubos de carbono por descomposición de metano sobre Ni^o/La₂O₃ obtenido a partir de la perovskita LaNiO₃-δ. *Revista Facultad de Ingenieria*, 7–19.
- 25.- An, X., Liu, F., Jung, Y. J., & Kar, S. (2012). Large-area synthesis of graphene on palladium and their Raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(31), 16412–16420. <http://doi.org/10.1021/jp301196u>
- 26.- Engr, M. (2010). Graphene Nucleation on Transition Metal Surface: Structure Transition and Role of the Metal Step Edge, 5009–5015.
- 27.- Graphene, C. (2011). Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-, (7), 6069–6076.
- 28.- Liu, F., & Zhang, Y. (2010). Substrate-free synthesis of large area, continuous multi-layer graphene film. *Carbon*, 48(9), 2394–2400. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.02.033>
- 29.- Li, Z., Zhu, H., Wang, K., Wei, J., Gui, X., Li, X., ... Wu, D. (2011). Ethanol flame synthesis of highly transparent carbon thin films. *Carbon*, 49(1), 237–241. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.09.009>
- 30.- Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State*

- Communications*, 143, 47–57. <http://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>
- 31.- Ferrari, a. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., ... Geim, a. K. (2006b). The Raman Fingerprint of Graphene. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
 - 32.- Simón, J. P. (2010). Modelo teórico-experimental del efecto Raman aplicado a la identificación de pigmentos.
 - 33.- Ni, Z., Wang, Y., Yu, T., & Shen, Z. (2008). Raman spectroscopy and imaging of graphene. <http://doi.org/10.1007/s12274-008-8036-1>
 - 34.- Chen, S., Wu, Q., Mishra, C., Kang, J., Zhang, H., Cho, K., ... Ruoff, R. S. (2011). Thermal Properties of Isotopically Engineered Graphene. *Cond-Mat*, 1112.5752 . Retrieved from “D:\Users\Andras\Articles\Cond-mat\2011\Cond-mat 1112.5752 (2011) Chen - Thermal Properties of Isotopically Engineered Graphene.pdf”
 - 35.- Nomani, M. W. K., Shishir, R., Qazi, M., Diwan, D., Shields, V. B., Spencer, M. G., ... Koley, G. (2010). Highly sensitive and selective detection of NO₂ using epitaxial graphene on 6H-SiC. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 150(1), 301–307. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2010.06.069>
 - 36.- Todd, K., Chou, H. T., Amasha, S., & David, G. G. (2009). Quantum dot behavior in graphene nanoconstrictions. *Nano Letters*, 9(1), 416–421. <http://doi.org/10.1021/nl803291b>
 - 37.- Amer, M. S. (2010). *Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology*. <http://doi.org/10.1039/9781849731133>
 - 38.- Borysiak, M., Reu, N., & Investigator, P. (2009). Graphene Synthesis by CVD on Copper Substrates. *Mechanical Engineering*, (Iii), 3–4. Retrieved from <http://www.nnin.org/doc/2009reura/2009NNINreuBorysiak.pdf>
 - 39.- Terrones, M., Botello-Méndez, A. R., Campos-Delgado, J., López-Urías, F., Vega-Cantú, Y. I., Rodríguez-Macías, F. J., ... Terrones, H. (2010). Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today*, 5, 351–372. <http://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.06.010>
 - 40.- Ferrari, a. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., ... Geim, a. K. (2006a). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(NOVEMBER), 1–4. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
 - 41.- Malard, L. M., Pimenta, M. a., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6), 51–87. <http://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>
 - 42.- Marquina, J., Power, C., & González, J. (2010). Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafito : acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos Raman spectroscopy in monolayer graphene and graphite : *Revista Tumbaga*, (5), 183–194.
 - 43.- Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T., & Ferrari, a. C. (2010). Graphene Photonics and Optoelectronics, 4(August), 611–622. <http://doi.org/10.1038/nphoton.2010.186>
 - 44.- Kaiser, U., Biskupek, J., Meyer, J. C., Leschner, J., Lechner, L., Rose, H., ... Benner, G. (2011). Transmission electron microscopy at 20kV for imaging and spectroscopy.

- Ultramicroscopy*, 111(8), 1239–1246. <http://doi.org/10.1016/j.ultramic.2011.03.012>
- 45.- Zheng, G. Bin, Kouda, K., Sano, H., Uchiyama, Y., Shi, Y. F., & Quan, H. J. (2004). A model for the structure and growth of carbon nanofibers synthesized by the CVD method using nickel as a catalyst. *Carbon*, 42(3), 635–640. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.077>
- 46.- Alonso, L., Martinez-Pacheco, R., & Gomez-Amoza, J. L. (2010). SEM image analysis as a tool for the surface characterization of pharmaceutical pellets obtained by extrusion-spheronization. *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*, 293–298.
- 47.- Ou, Q., Tanaka, T., Mesko, M., Ogino, a., & Nagatsu, M. (2008). Characteristics of graphene-layer encapsulated nanoparticles fabricated using laser ablation method. *Diamond and Related Materials*, 17(4-5), 664–668. <http://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.10.023>
- 48.- Zheng, G. Bin, Kouda, K., Sano, H., Uchiyama, Y., Shi, Y. F., & Quan, H. J. (2004). A model for the structure and growth of carbon nanofibers synthesized by the CVD method using nickel as a catalyst. *Carbon*, 42(3), 635–640. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.077>
- 49.- Four-terminal sensing, From Wikipedia, the free encyclopedia. http://en.wikipedia.org/wiki/Fourterminal_sensing
- 50.- F. Wenner, “A method of measuring earth resistivity,” Bur. Stand. U.S. Bull. 12, 469–478 (1915).
- 51.- 3 A. P. Schuetze, W. Lewis, C. Brown, and W. J. Geerts “A laboratory on the four-point probe technique,” Am. J. Phys. 72, 149 (2004).
- 52.- Kalita, G., Masahiro, M., Uchida, H., Wakita, K., & Umeno, M. (2010). Few layers of graphene as transparent electrode from botanical derivative camphor. *Materials Letters*, 64(20), 2180–2183. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.005>
- 53.- Kalita, G., Matsushima, M., Uchida, H., Wakita, K., & Umeno, M. (2010). Graphene constructed carbon thin films as transparent electrodes for solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry*, 20(43), 9713. <http://doi.org/10.1039/c0jm01352h>
- 54.- Huard, B., Sulpizio, J. a., Stander, N., Todd, K., Yang, B., & Goldhaber-Gordon, D. (2007). Transport measurements across a tunable potential barrier in graphene. *Physical Review Letters*, 98(23), 8–11. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.236803>
- 55.- Kaempgen, M., Chan, C. K., Ma, J., Cui, Y., & Gruner, G. (2009). Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 9(5), 1872–1876. <http://doi.org/10.1021/nl8038579>
- 56.- Nakamura, M., Yanagisawa, H., Kuratani, S., Iizuka, M., & Kudo, K. (2003). Characterization of organic nano-transistors using a conductive AFM probe. *Thin Solid Films*, 438-439(03), 360–364. [http://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00766-1](http://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00766-1)
- 57.- Pandey, D., Reifengerger, R., & Piner, R. (2008). Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets. *Surface Science*, 602(9), 1607–1613. <http://doi.org/10.1016/j.susc.2008.02.025>

- 58.- Guermoune, A., Chari, T., Popescu, F., Sabri, S. S., Guillemette, J., Skulason, H. S., ... Siaj, M. (2011). Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors. *Carbon*, 49(13), 4204–4210. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.05.054>
- 59.- Milev, A., Wilson, M., Kannangara, G. S. K., & Tran, N. (2008). X-ray diffraction line profile analysis of nanocrystalline graphite. *Materials Chemistry and Physics*, 111(2-3), 346–350. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.04.024>
- 60.- Brien, M. O., & Nichols, B. (2010). CVD Synthesis and Characterization of Graphene Thin Films. *Sensors Peterborough NH, TR*(January), 5047. Retrieved from <http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA513793>
- 61.- Li, X., Cai, W., Jung, I., An, J., Yang, D., Velamakanni, A., ... Duoff, R. S. (2009). Synthesis, Characterization, and Properties of Large-Area Graphene Films. *ECS Transactions*, 19(5), 41–52. <http://doi.org/10.1149/1.3119526>
- 62.- Li, X., Wang, H., Robinson, J. T., Sanchez, H., Diankov, G., & Dai, H. (2009). Simultaneous Nitrogen-Doping and Reduction of Graphene Oxide, 1–23. Retrieved from <http://arxiv.org/abs/0910.0862>
- 63.- Yu, Q., Jauregui, L. a, Wu, W., Colby, R., Tian, J., Su, Z., ... Chen, Y. P. (2011). Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition. *Nature Materials*, 10(6), 443–449. <http://doi.org/10.1038/nmat3010>
- 64.- Calizo, I., Ghosh, S., Bao, W., Miao, F., Ning Lau, C., & Balandin, A. a. (2009). Raman nanometrology of graphene: Temperature and substrate effects. *Solid State Communications*, 149(27-28), 1132–1135. <http://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.01.036>
- 65.- Burgess, J. S., Matis, B. R., Robinson, J. T., Bulat, F. a., Keith Perkins, F., Houston, B. H., & Baldwin, J. W. (2011). Tuning the electronic properties of graphene by hydrogenation in a plasma enhanced chemical vapor deposition reactor. *Carbon*, 49(13), 4420–4426. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.06.034>
- 66.- Chen, Z., Ren, W., Liu, B., Gao, L., Pei, S., Wu, Z. S., ... Cheng, H. M. (2010). Bulk growth of mono- to few-layer graphene on nickel particles by chemical vapor deposition from methane. *Carbon*, 48(12), 3543–3550. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.052>
- 67.- Huard, B., Sulpizio, J. a., Stander, N., Todd, K., Yang, B., & Goldhaber-Gordon, D. (2007). Transport measurements across a tunable potential barrier in graphene. *Physical Review Letters*, 98(23), 8–11. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.236803>
- 68.- Kalita, G., Masahiro, M., Uchida, H., Wakita, K., & Umeno, M. (2010). Few layers of graphene as transparent electrode from botanical derivative camphor. *Materials Letters*, 64(20), 2180–2183. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.005>
- 69.- Kalita, G., Matsushima, M., Uchida, H., Wakita, K., & Umeno, M. (2010). Graphene constructed carbon thin films as transparent electrodes for solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry*, 20(43), 9713. <http://doi.org/10.1039/c0jm01352h>

- 70.- Kalita, G., Wakita, K., & Umeno, M. (2011). Monolayer graphene from a green solid precursor. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 43(8), 1490–1493. <http://doi.org/10.1016/j.physe.2011.04.014>
- 71.- Li, X., Zhang, G., Bai, X., Sun, X., Wang, X., Wang, E., & Dai, H. (2008). Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films. *Nature Nanotechnology*, 3(9), 538–542. <http://doi.org/10.1038/nnano.2008.210>
- 72.- Shin, H. J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S. M., Park, H. K., Jung, I. S., ... Lee, Y. H. (2009). Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*, 19, 1987–1992. <http://doi.org/10.1002/adfm.200900167>
- 73.- Soldano, C., Mahmood, A., & Dujardin, E. (2010). Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48(8), 2127–2150. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.058>
- 74.- Wang, X., Zhi, L., & Mullen, K. (2007). Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Solar Cells. *Nano Letters*, 8(1), 323–327. <http://doi.org/10.1021/nl072838r>
- 75.- Yamaguchi, H., Eda, G., Mattevi, C., Kim, H., & Chhowalla, M. (2010). Highly uniform 300 mm wafer-scale deposition of single and multilayered chemically derived graphene thin films. *ACS Nano*, 4(1), 524–528. <http://doi.org/10.1021/nn901496p>
- 76.- Yan, Z., Peng, Z., Sun, Z., Yao, J., Zhu, Y., Liu, Z., ... Tour, J. M. (2011). Growth of Bilayer graphene on insulating substrates. *ACS Nano*, 5(10), 8187–8192. <http://doi.org/10.1021/nn202829y>
- 77.- Gómez-Navarro, C., Weitz, R. T., Bittner, A. M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M., & Kern, K. (2007). Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Letters*, 7, 3499–3503. <http://doi.org/10.1021/nl072090c>
- 78.- Negishi, R., Hirano, H., Ohno, Y., Maehashi, K., Matsumoto, K., & Kobayashi, Y. (2011). Layer-by-layer growth of graphene layers on graphene substrates by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 519(19), 6447–6452. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.229>
- 79.- Anya L. Grushina, Dong-Keun Ki, Mikito Koshino, Aurelien A.L. Nicolet, Clement Faugeras, Edward McCann, Marek Potemski & Alberto F. Morpurgo, Insulating state in tetralayers reveals an even–odd interaction effect in multilayer graphene, *Nature Communications* 6, Article number: 6419 (2015), [doi:10.1038/ncomms7419](https://doi.org/10.1038/ncomms7419)
- 80.- Castro Neto, a. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., & Geim, a. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(March), 109–162. <http://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
- 81.- Dikin, D. a, Stankovich, S., Zimney, E. J., Piner, R. D., Dommett, G. H. B.,

- Evmenenko, G., ... Ruoff, R. S. (2007). Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 448(7152), 457–460. <http://doi.org/10.1038/nature06016>
- 82.- Guo, B., Fang, L., Zhang, B., & Gong, J. R. (2011). Graphene Doping : A Review, *1*(2), 80–89. <http://doi.org/10.5640/insc.010280>
- 83.- Hirata, M., Gotou, T., Horiuchi, S., Fujiwara, M., & Ohba, M. (2004). Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles. *Carbon*, 42(14), 2929–2937. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.07.003>
- 84.- Novoselov, K. S., Geim, a K., Morozov, S. V, Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V, ... Firsov, a a. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(November), 197–200. <http://doi.org/10.1038/nature04233>
- 85.- Novoselov, K. S., Morozov, S. V., Mohinddin, T. M. G., Ponomarenko, L. a., Elias, D. C., Yang, R., ... Geim, a. K. (2007). Electronic properties of graphene. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 244(11), 4106–4111. <http://doi.org/10.1002/pssb.200776208>
- 86.- Rao, C. N. R., Biswas, K., Subrahmanyam, K. S., & Govindaraj, a. (2009). Graphene, the new nanocarbon. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 2457. <http://doi.org/10.1039/b815239j>
- 87.- Somani, P. R., Somani, S. P., & Umeno, M. (2006). Planer nano-graphenes from camphor by CVD. *Chemical Physics Letters*, 430(1-3), 56–59. <http://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.06.081>
- 88.- Sun, W., & Romagnoli, J. (2009). Line edge detection and characterization in SEM images using wavelets. *Semiconductor* Retrieved from http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=4773474
- 89.- Xu, Y., Bai, H., Lu, G., Li, C., & Shi, G. (2008). Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets. *Journal of the American Chemical Society*, 130(18), 5856–5857. <http://doi.org/10.1021/ja800745y>

Apéndices

A.1 Trabajos Futuros

Contacto Óhmico

A partir de los datos usados durante la medición de la resistencia de cuadro y al hecho de que no usamos contacto metálico extra en mediciones I-V, se concluye que podría ser usado como contacto transparente al ser altamente conductor, incluso a temperatura ambiente.



Fig. A.1.1 Lamina de grafeno que se puede flexionar y mantiene sus propiedades.

Ref: <http://www.richardbanks.com/trends/2008/04/14/graphene-production/>

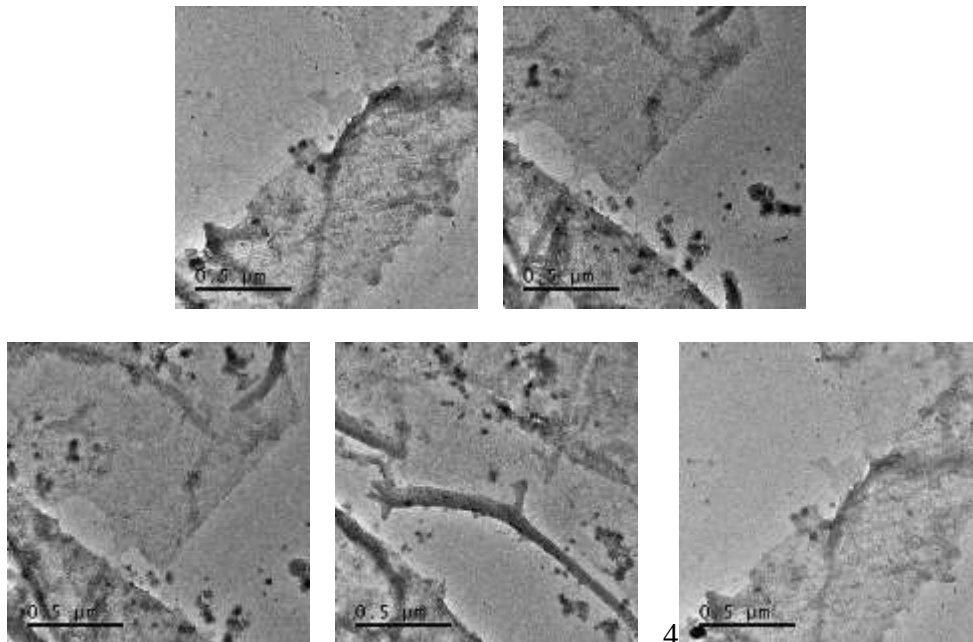


Fig. A.1.2 Muestras de Grafeno tomadas con el TEM de Lane/CINVESTAV que muestran su transparencia y como se doblan sobre si mismas en la periferia de las muestras, estas hojas mantienen sus propiedades incluso cuando las colocamos en soportes flexibles.

Usos de los contactos óhmicos:

Láser, diodos efecto Gunn, Mosfets, diodos electroluminiscentes, celda solar (la clave es mantener una resistividad baja). En las pruebas que se hicieron a nuestras muestras se pudo notar que sirve como contacto para dispositivos, y tiene la ventaja de que se ha podido cubrir completamente el compuesto o el dispositivo sin necesidad de usar soldaduras o algún tipo de unión extra.

Propiedades:

- Función de trabajo metal-semiconductor
- Densidad de estados de superficie
- Limpieza
- Morfología de la superficie
- Evitar calentamiento por efecto Joule
- Buena adherencia metal-semiconductor
- Reproducibilidad
- Uniformidad

Diodos Schottky

Se usaron obleas de silicio tipo P y tipo N con crecimientos de diferentes espesores de óxido de silicio (2, 3, 4, 6, 8 nm de espesor) al cual se le pego una película de grafeno de pocas capas a manera de contacto óhmico y se hicieron mediciones de curva I-V, según se muestran las respuestas que ven en las gráficas, aunque no fue general la respuesta, pensamos que podría deberse a una contaminación con compuesto de hierro durante la transferencia en las muestras, y así se obtuvo una respuesta tipo diodo. El diodo Schottky está constituido por una unión metal-semiconductor (barrera Schottky), en lugar de la unión convencional semiconductor P -semiconductor N utilizada por los diodos normales.

Se dice que el diodo Schottky es un dispositivo semiconductor "*portador mayoritario*". Esto significa que, si el cuerpo semiconductor está dopado con impurezas tipo N, solamente los portadores tipo N (electrones móviles) desempeñarán en la operación del diodo es decir, sin la inyección de ambos portadores o la recombinación que tiene lugar en los diodos rectificadores P/N, con lo que la operación del dispositivo será mucho más rápida.

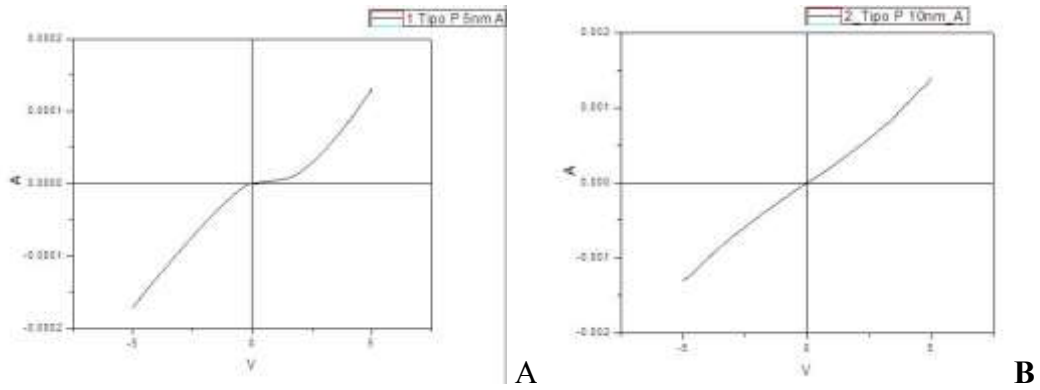


Fig. A.1.3 Resultados de Curva I-V medidos de los diodos de grafeno donde se ve que una muestra limpia o sin impurezas, nos da una señal lineal mientras C,H,M,R,T, si se “dopan” los dispositivos basados en grafeno, se puede definir cierta respuesta hasta lograr un respuesta tipo diodo

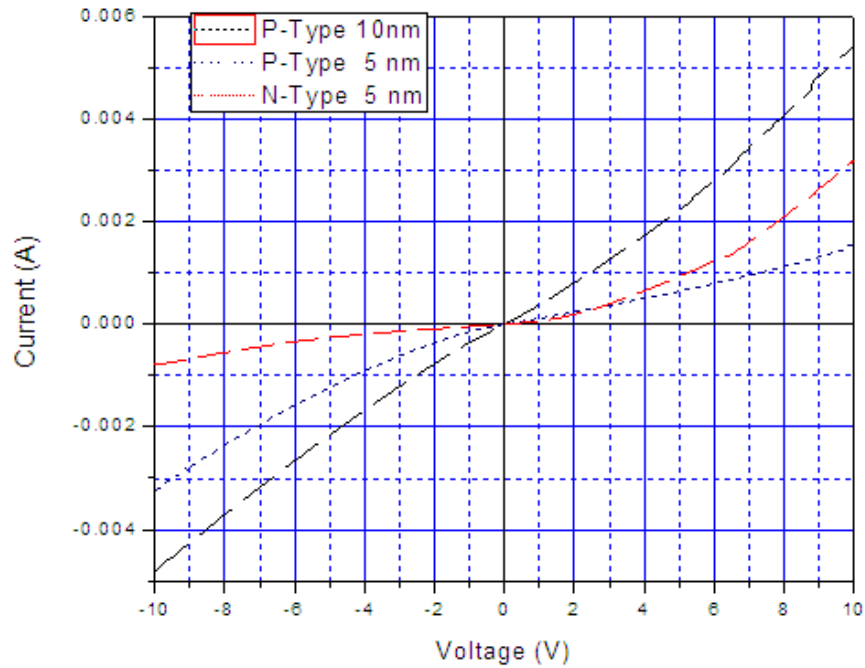


Fig. A.1.4 Algunas respuestas de diferentes muestras con diferente dopaje y espesor de óxido, Dependiendo de si es un material tipo P o N, se ve una mejor respuesta con dopajes N y espesores de óxido de silicio pequeños.

A.2 Plan de trabajo inicial

Fue diseñado para una duración de 9-10 semestres, aunque se tiene considerado una extensión por cualquier eventualidad.

Tema de investigación		Síntesis y caracterización del grafeno en un APCVD								
Años		1		2		3		4		5
Semestres		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Actividad										
Teoría/Cursos	Asistencia a cursos / materias	X	X	X	X	X	X			
Recopilación bibliográfica	Síntesis y caracterización	X	X							
Instalación	AP CVD		X	X						
Síntesis	Acondicionamiento de muestras			X	X	X	X	X	X	X
Características	Raman, Uv-Vis, SEM, TEM			X	X	X	X	X	X	X
Aplicaciones	Desarrollo de aplicaciones					X	X	X	X	X
Informes	Resultados			X	X	X	X	X	X	X
Tesis	Escritura							X	X	X
Artículo	Escritura							X	X	X

A.3 Método Hummer's

March 20, 19588

PREPARATION OF GRAPHITIC OXIDE

1339

[CONTRIBUTION FROM THE BARO ID DIVISION, NATIONAL AND COMPANY]

Preparation of Graphitic Oxide

BY WILLIAMS. HUMMERS JR, AND RICHA DE. OFFEMAN

RECEIVED SEPTEMBER 25, 1957

A rapid, relatively safe method has been developed for preparing graphitic oxide from graphite in what is essentially an anhydrous mixture of sulfuric acid, sodium nitrate and potassium permanganate. The preparation of graphitic oxide by methods described in the literature is time consuming and hazardous.

Introduction

Graphitic oxide, sometimes called graphitic acid, has been known for almost a century. It was first prepared by Brodie² in 1859 by repeated treatment of Ceylon graphite with an oxidation mixture consisting of potassium chlorate and fuming nitric acid. Since then, many other procedures have been devised for forming graphitic oxide, nearly all dependent upon strong oxidizing mixtures containing one or more concentrated acids and oxidizing material.

The methods most commonly used at the present time are the original Brodie synthesis and one described by Staudenmaier,⁶ in which the graphite is oxidized in concentrated sulfuric and nitric acids with potassium chlorate. Recent workers in the field such as Hofmann and Frenzels and Hamdi using the Staudenmaier method found the process time consuming and hazardous. The Staudenmaier-Hofmann-Hamdi method involved the addition of potassium chlorate to a mixture of concentrated sulfuric acid, concentrated (63%) nitric acid and graphite. The potassium chlorate was stirred slowly and carefully into the mixture over a period of one week with cooling. The chlorine dioxide evolved was removed with an inert gas such as carbon dioxide or nitrogen. The process required more than 10 g. of potassium chlorate for each gram of treated graphite and explosion was a constant hazard. In the present method,⁸ the oxidation of graphite to graphitic oxide is accomplished by treating graphite with essentially a water-free mixture of concentrated sulfuric acid, sodium nitrate and potassium permanganate. The entire process requires less than two hours for completion at temperatures below 45° and can be carried out safely providing reasonable care is maintained in observing the temperature limitations.

Experimental

The graphitic oxide was prepared by stirring 100 g. of powdered flake graphite (Dixon's 8635, 325 mesh) and 50 g.

of sodium nitrate into 2.3 liters of 66° Be technical sulfuric acid. The ingredients were mixed in a 15-liter battery jar that had been cooled to 0° in an ice-bath as a safety measure. While maintaining vigorous agitation, 300 g. of potassium permanganate was added to the suspension. The rate of addition was controlled carefully to prevent the temperature of the suspension from exceeding 20°. The ice-bath was then removed and the temperature of the suspension brought to 35 f 30°, where it was maintained for 30 minutes. As the reaction progressed, the mixture gradually thickened with a diminishing in effervescence.

At the end of 20 minutes, the mixture became pasty with evolution of only a small amount of gas. The paste was brownish grey in color. At the end of 30 minutes, 4.6 liters of water was slowly stirred into the paste, causing violent effervescence and an increase in temperature to 98°. The diluted suspension, now brown in color, was maintained at this temperature for 15 minutes. The suspension was then further diluted to approximately 14 liters with warm water and treated with 37% hydrogen peroxide to reduce the residual permanganate and manganese dioxide to colorless soluble manganese sulfate. Upon treatment with the peroxide, the suspension turned bright yellow. The suspension was filtered resulting in a yellow-brown filter cake. The filtering was conducted while the suspension was still warm to avoid precipitation of the slightly soluble salt of mellitic acid⁸ formed as a side reaction. After washing the yellowish-brown filter cake three times with a total of 14 liters of warm

water, the graphitic oxide residue was dispersed in 32 liters of water to approximately 0.570 solids. The remaining salt impurities were removed by treating with resinous anion and cation exchangers. The dry form of graphitic oxide was obtained by centrifugation followed by dehydration at 40" over phosphorus pentoxide *in vacuo*.

Results

The effectiveness of the oxidation method can be judged by the proportion of graphitic oxide in the product or by its carbon to oxygen ratio. Well reacted samples of graphitic oxide will have a carbon to oxygen atomic ratio lying between 2.1 and 2.9. Also the color of the product when suspended in water may be used as criterion for the degree of oxidation of the graphite. The product richest in graphitic oxide will have a bright yellow color whereas poorer samples with higher carbon to oxygen ratios will have a green to black hue. An analysis of the dried graphitic oxide prepared by the present method is compared in Table I with a sample made by the Staudenmaier procedure. The present synthesis resulted in approximately 188 g. of graphitic

oxide containing 23% water and 2% ash. The carbon and hydrogen were determined by the combustion of graphitic oxide with cupric oxide. Q 11

TABLE I

Method	% by weight			Ash	Carbon to oxygen atomic ratio
	Carbon	Oxygen	Water		
Acid-permanganate-nitrate	47.06	27.97	22.99	1.98	2.25
Staudenmaier	52.11	23.99	22.22	1.90	2.89

HOUSTON, TEXAS

Reference:

- (1) This research conducted under National Lead Company Fellowship at the Mellon Institute of Industrial Research.
- (2) B. Brodie, *Phil. Trans.*, 149, 249 (1869).
- (3) B. R. Brown and O. W. Storey, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*,
- (4) G. Charpy, *Comp. rend.*, 148, 920 (1909).
- (5) U. Hofmann and A. Frenzel, *Ber.*, 898, 1248 (1930).
- (6) L. Staudenmaier, *ibid.*, 31, 1481 (1898); 81, 1394 (1899); 88,
- (7) H. Hamdi, *Kolloid Beihftc.*, 64, 654 (1943).
- (8) W. S. Hummers, U. S Patent No. 2,798,878 (1967). 69,129 (1928). a824 (1900).
- (9) B. Juettner, *THIS JOURNAL*, 59, 208 (1937).
- (10) W. A. Selvis and W. C. Ratliff, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*,
- (11) H. Thiele, *2. onorg. allgem. Chem.*, 190, 145 (1930).

Existen diferentes métodos para la obtención del grafeno, se tiene Crecimiento epitaxial, Exfoliación micromecánica de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) pero el gran problema del grafeno, es que si bien es posible obtenerlo en pequeñas cantidades mediante el proceso de exfoliación descrito anteriormente, no existe hasta ahora una manera, de sintetizarlo a escala industrial. El método Hummer's es un método relativamente rápido para producir óxido de grafito a partir de grafito con una mezcla de ácido sulfúrico, nitrato de sodio y permanganato de potasio. El óxido de grafito, a veces llamado ácido de grafito, se conoce desde hace casi un siglo. Era primero elaborado por Brodie en 1859 por tratamiento repetido de grafito de Ceilán con una mezcla oxidante consistente de clorato de potasio y ácido nítrico. Desde entonces, muchos otros procedimientos se han ideado para formar óxido de grafito, casi todos dependen de fuertes mezclas oxidantes que contiene uno o más concentrados ácidos y material oxidante. La oxidación de grafito a óxido de grafito se lleva a cabo por tratamiento de grafito con una mezcla esencialmente libre de agua.

Resultados de la síntesis por método Hummer's para obtener GO



Fig. A.3.1 Síntesis de GO mediante método Hummer's, películas en suspensión obtenidas en el laboratorio de la planta piloto de la SEES



Fig. A.3.2 Proceso de calentado para aumentar la cantidad de láminas de grafeno separadas y mantenerlas funcionalizadas

También es capaz de crear una versión de la sustancia conocida como óxido de grafeno. [21, 28, 71] La eficacia del método de oxidación puede ser juzgada por la proporción de óxido de grafito en el producto. Aunque ocurre la reacción, las muestras de óxido de grafito tendrán una relación atómica carbono-oxígeno que se encuentra entre 2.1 y 2.9. [20] También el color del producto suspendido en agua se puede utilizar como criterio para el grado de la oxidación del grafito. El producto más rico en óxido de grafito tendrá un color amarillo brillante, ver fig. A.3.1 y A.3.2 mientras que las muestras más pobres tendrán un color verde a color negro.

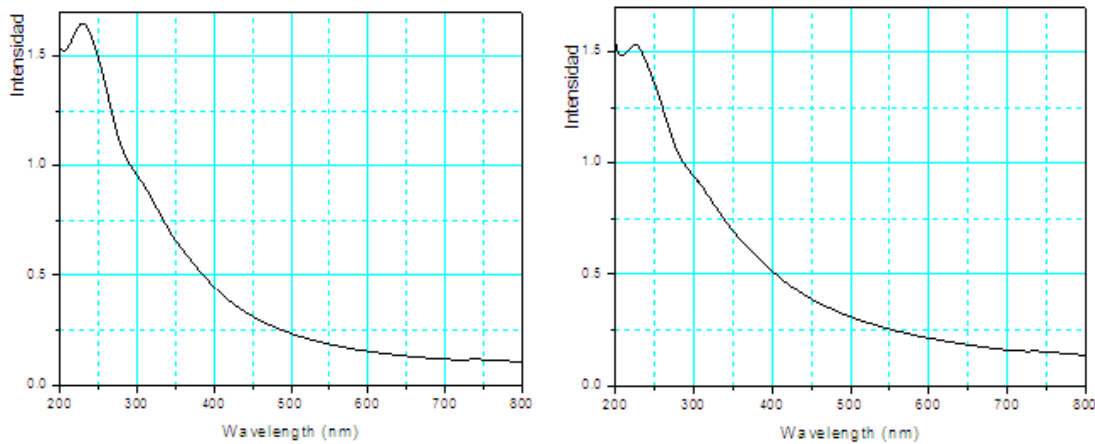


Fig. A.3.3 Patrones de Absorción del GO ya sintetizado y durante el proceso de lavado, se puede apreciar la modificación de la curva conforme se va reduciendo la acides

Por el momento, se estudia un método menos agresivo para desarrollar cantidades grandes del material. Se siguió el método de síntesis según la literatura y se puso al GO resultante en una solución de Dymethylformaldehido (DMF). [69, 75]

A.4 Artículo Publicado

Synthesis and Characterization of Few Layers Graphene Films for Potential Applications in Electronics

Arturo Mora Lazarini

Programa de Nanociencias y Nanotecnologías
CINVESTAV, IPN
Ciudad de México, México
ing.arturo.mora.lazarini@gmail.com

Yasuhiro Matsumoto Kuwabara
Departamento de Ingeniería Eléctrica
CINVESTAV, IPN
Ciudad de México, México
ymatsumo@cinvestav.mx

Víctor Sánchez Reséndiz
Departamento de Ingeniería Eléctrica
CINVESTAV, IPN
Ciudad de México, México

Mauricio Ortega López

Departamento de Ingeniería Eléctrica
CINVESTAV, IPN
Ciudad de México, México
mortega01@gmail.com

Jaime Santoyo Salazar
Departamento de Física
CINVESTAV, IPN
Ciudad de México, México

Ramón Gutiérrez Arias
Departamento de Ingeniería Eléctrica
CINVESTAV, IPN
Ciudad de México, México

Abstract— This work reports the synthesis and characterization of few layers graphene (FLG) film, which was grown by using a home-made-made APCVD set-up. The FLG films were grown on evaporated polycrystalline nickel films under a mixture of argon and methane with a relatively large-flow and for very short deposition times. The experimental parameters such as the argon/methane ratio and temperature were varied from % to & and from 800 to 1000 °C, to obtain the optimal FLG deposition parameters. We were able to obtain relatively large area (1 x 1 inch) FLG films comprising 3-5 graphene sheets. Additionally, early attempts to make suitable graphene/SiO₂-Si electronic devices are also reported.

Keywords— Graphene, Chemical Vapor Deposition, Raman Spectroscopy, Transparent Conductive Film

I. INTRODUCTION

Graphene is considered the basic building block of other graphitic materials [1, 2, 7 and 8], *Atmospheric pressure chemical vapor deposition* (APCVD) method (see fig. 1) is considered an appropriate procedure for large area synthesis and applications in microelectronics [7,23]. Due to their unique physical properties such as high electrical conductivity

[2], flexibility [6], lower Joule heat dissipation [7], and high electron mobility at room temperature [1-3], graphene holds promise to be applied in ultrafast electronics, as well as in more conventional electronic devices (diodes, transistors, memristor, solar cells, transparent conductor, ohmic contact, etc). For electronic applications, graphene layers are usually synthesized by means of chemical vapor deposition [7-9, 12, 16, 18, 20, 21, 23]. FLG has been synthesized by various methods including: hummer's method, exfoliation, scotch tape method, dispersion of graphite, graphite oxide exfoliation, epitaxial growth, and chemical vapor deposition. Among the above mentioned methods, atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD) method is considered as suitable one for large area graphene synthesis for applications in microelectronics [7,23]. In the present work, we synthesized 1x1 inch FLG films composed of 3-5 graphene sheets by APCVD. After being synthesized, the FLG film was transferred to glass slides for characterization and SiO₂/Si wafers to make diodes. The FLG samples were characterized by Raman spectroscopy, high resolution transmission microscopy (HRTEM), and UV-vis spectroscopy. The

electrical characteristics of graphene/SiO₂/Si diodes were assessed by I-V measurements.

Interestingly, FLG films displaying 90.68 % in UV-Vis transmittance and around 500 ohm/square as resistance sheet could be prepared. Therefore, our FLG films could play the role as the solar cells transparent contact. It will allow us to apply this material in diodes, transistors, memristor, solar cells and ohmic contacts. For example, after the sample was successfully transferred to other substrates such as glass, silicon oxide or polymers for its characterization. In terms of industrial application, and taking in consideration the electrical conductivity in the plane and high resilience, graphene might be a good candidate to replace indium tin oxide (ITO) as transparent contact (TC) for flexible display. Graphene has unique transport properties and importance in the development of electronic devices [8, 9, 23]. The results of synthesis showed thin films with the thicknesses below five graphite layers.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The objective of this research was to determine suitable experimental parameters for synthesizing 3-5 layers high-quality FLG films by using a homemade atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD) equipment (see fig. 1). The graphene synthesis was done on polished SiO₂/Si supported nickel thin film (less than 100 nm thick). A 300 nm thick SiO₂ film was grown by thermal oxidation of crystalline silicon and the nickel film was deposited on SiO₂ by evaporation under vacuum.

In the CVD process a mixture of gases which have a carrier gas and precursor gases, the key is to maintain a high ratio between hydrogen and methane. As a deposition process step, after loading the substrate into the APCVD quartz tubular furnace, a constant Ar flow was established to purge the atmosphere gases from quartz tube, by few minutes. Subsequently the sample was heated at the processing temperature of 1000 °C, the mixture concentration changed (500 cm³ per minute Argon and hydrogen 500 cm³ per minute) for 20 minutes, to annealing substrate, this reduces the roughness and clean the surface of the material trying to get a single crystalline nickel phase [7, 8, 14-20], next step is to improve a mixture with a high ratio (500 cm³ per minute Argon / Hydrogen 500 cm³ per minute / Methane 0.2 cm³ per minute), leaving a few seconds for the reaction and deposition of carbon on nickel, then cool it decreasing temperature to 400°C, keeping only the flow hydrogen and when the temperature descended to room temperature, Hydrogen flow was closed. Controlling deposition time and quantity of methane, we can control layer number on the substrate.

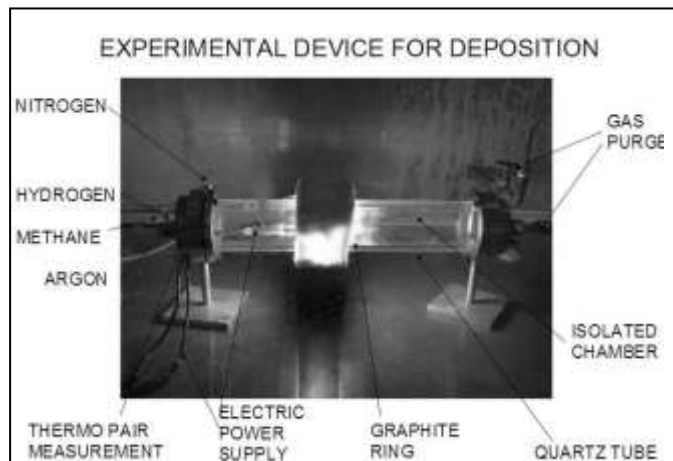


Fig.1 Image of the home-made APCVD, showing the main components

For optical and structural characterization the FLG sample was detached from nickel layer and then transferred on to a glass and silicon oxide slide, respectively. The resultant sample (see figure 3, i.e.) were characterized in regarding to their optical, electrical and structural properties using Raman (Olympus)/ UV-Vis (Perkin-Elmer)/ X-ray/ Sheet resistance (Veeco Instruments)/ FTIR / SEM (Auriga 3916) / TEM (Jeol ARM200F) / AFM / IV-Curve / Structural profile.

III. RESULTS AND DISCUSSION

1. Structural characterization

The structural properties of FLG were analyzed by Raman spectroscopy and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Raman spectroscopy is a valuable tool to determine the graphene structural perfection as well as estimating the film thickness in terms of the graphene layers number. In the present case, the Raman spectrum was obtained using a He-Ne laser with a wavelength of 632.8 nm and a spot size of ~ 1 μm, in the 1200 cm⁻¹ to 3200 cm⁻¹ range. The wavenumber range was chosen to analyze the main vibrational modes of graphene [10-13, 22], namely: G band at 1650 cm⁻¹ (vibration of C-C bonds), D band at 2700 cm⁻¹ (structural defects in the graphene lattice), and D overtone band at 1348 cm⁻¹. The intensities ratio between the defect-induced D band and the graphitic G band (I_{2D}/I_G) gives insight into the material quality and graphene layers number. Figure 2. Show representative Raman spectra of FLG films: 3 layers (top) 1 layer (bottom).

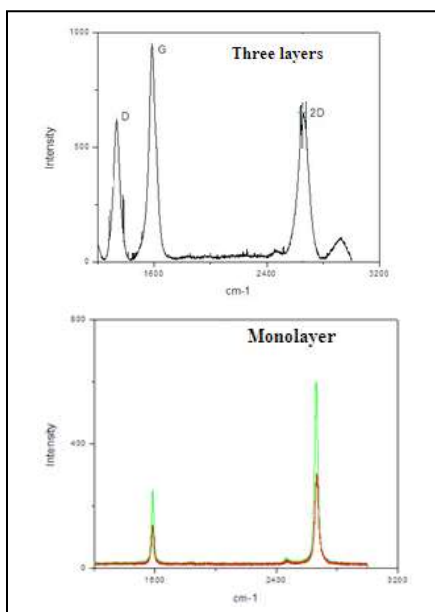


Fig. 2 Raman spectra from 3 and 1 layers of graphene

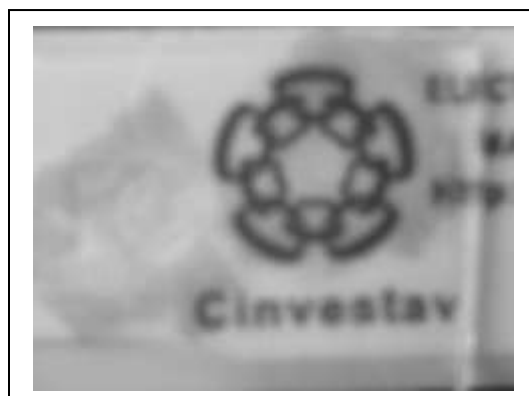


Fig. 3 Sample with a graphene film on glass CINVESTAV's logo under the substrate.

A number of samples were prepared by varying the H₂/CH₄ ratio and the temperature processing as shown in the table 1. The temperature range to obtain improved samples was between 900°C to 1000°C, because relative large area films (1 inch x 1 inch) composed of 3 to 5 graphene-layers could be obtained. These estimations are optically related with Raman results of thickness measurement and the peak intensities ratio (I_{2D}/I_G) increases from 0.5 units (four layers) through 0.66 units (three layers) up to 3.7 units (monolayer). Research on materials shows that crystallinity is observed when peak D (1355 cm⁻¹) appears on the characteristic graphic and G peak is near by 1600 cm⁻¹ with second-order peaks (not including the 2700 cm⁻¹) close to zero.

Table I. Samples varying temperature and H₂/CH₄ ratio

Temp. (°C)	Group	(CH ₄ /H ₂ /Ar)	CH ₄ Vol.	T.%	Detected No° of Layer
1000	M5	200/100/2	90 µl	61	17
	M6	200/100/2	90 µl	69-79	13
	M7	200/100/2	90 µl	65-70	15
	M8	200/100/2	90 µl	65	15
	M9	200/100/2	90 µl	60	17
	M10	200/100/2	90 µl	70	15
	M11	200/100/2	90 µl	70	15
900	M12	200/200/0.2	9 µl	90	5
	M13	200/200/0.2	9 µl	85-90	4
	M14	200/200/0.2	9 µl	88	4
	M15	100/600/1	45 µl	92	3

Therefore searched material is useful as transparent contact with results of optical transmittance above 90% observed at 550 nm wavelengths, using an incident light beam in a range among 400-700 nm, the results of transparent film contact. It is important to determine the portion of the solar spectrum absorbed by a photovoltaic cell. [7, 8, 9, 15, 16, 23]

Table II. Ratio of intensities (I_{2D}/I_G), useful to calculate material thickness using Raman

I _{2D} /I _G	Layers	Thickness (nm)
0.258	7-8	1.5
0.68	4	0.9
0.85	3	0.67

The most important information that we obtained with the TEM method was electron diffraction (see fig. 4) and images from areas where the morphology was checked, into electron diffraction we observed form and measurement from Hexagon, also note the multilayer structure. We obtain a chemical analysis from EDAX-SEM, than show clear transference from substrate to another surface (see fig. 6).

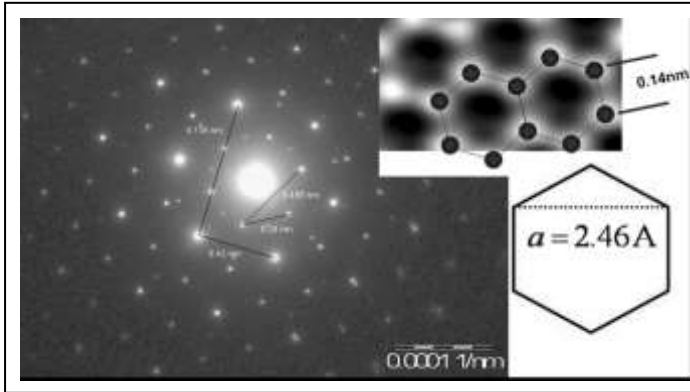


Fig. 4 Interatomic hexagonal structure measurements

2. Optical and electrical characterization

The optical transmittance and sheet resistance were evaluated by UV-Vis spectroscopy and the four-point probe method, respectively. The sheet resistance was measured in some samples, only at the room temperature (300°K), And so it was not possible to see the superconductivity in this material (according some articles, this superconducting feature is only between 10°K and 100°K), but according to information from several articles, should have a resistance between 300 and 2k ohms per square. (Table II) The sheet resistance was measured using the four-point probe method. And the measured sheet resistance was 486 ohms/square.

3. Preparation and electrical characterization of graphene/Silicon oxide heterojunctions

The material is reproducible and shows facilities for use in specific applications, and it is transferable to different substrates. From the measurement data table resistance and the fact that no further metallic contact used in IV curve measurements, we conclude that it could be used as a transparent contact to be highly conductive, even at room temperature. P- and N-type crystalline-silicon wafer with different silicon oxide thicknesses of (2 to 8 nm) were used to deposit few layers graphene and I-V measurements were

made. From the obtained responses the deposited FLG, could have different graphene layers? Due to the several ohmic levels of response in the I-V curve, as seen in figure 5.

Table III. Registration of resistance-sheet from samples group 7 and 13

Sample	Sheet resistance (Ohm /Square)
7-7	2.22×10^3
7-7	3×10^3
7-7	5.53×10^3
13-2	440
13-2	1.16×10^3
13-2	1.4×10^3
13-2	3.1×10^3

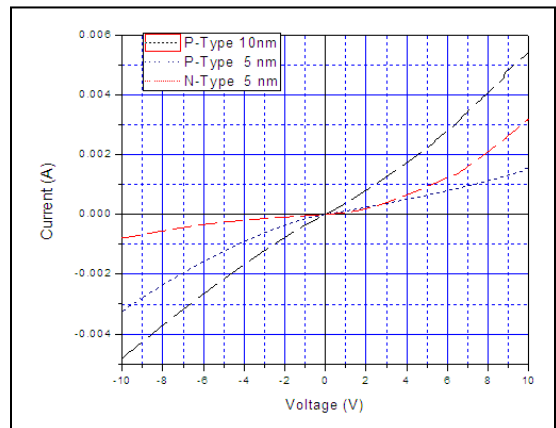


Fig. 5 Substrates with graphene film doped iron particles

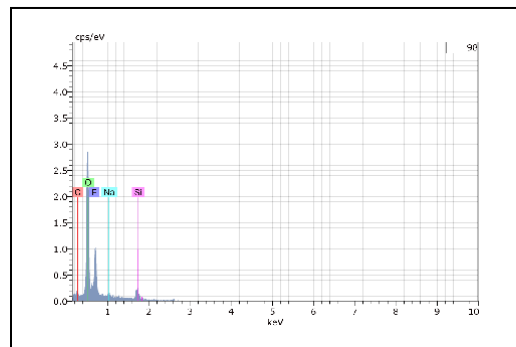


Fig. 6 EDAX showing a clear transference on glass

IV. CONCLUSIONS

It has been shown that FLG, can be synthesized by means of "own manufactured" APCVD system with the optimized synthesis parameters. We have obtained excellent results of few layers around the synthesis temperature of 900°C. Regarding the obtained few layers with the characteristics of transmittance and conductivity properties, it was decided to look for some specific applications such as TC, and some of the electronic devices.

Acknowledgment

We would thank CONACYT and CINVESTAV for the scholarship and an economic support along the ph D. program, respectively

Gratitude for M.Sc. Miguel Galvan, for Raman measurements.

We appreciate the technical assistant in LANE laboratory for SEM / TEM measurements.

Thanks to M.Sc. Alejandra Garcia, assistant in Physics Department, for Raman measurements.

Gratitude to Eng. Miguel Luna, by supporting profilometry.

Thanks to Dr. Alejandro Ávila for AFM measurements.

And to Eng. Álvaro Guzmán Campuzano, for all of the support in SEES laboratory.

References

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature Materials* 6 (2007) 183-191
- [2] 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* 22 Vol. 306 (October 2004) No. 5696 pp. 666-669
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", *Nature* 438, 197 (2005)
- [4] Wallace. P.R. "The band theory of graphite", *Phys. Rev.* Vol. 71 num. 9, 622-634 (1947)
- [5] McClure, J.W., "Diamagnetism of graphite", *Phys. Rev.*, 104, 666-671 (1956)
- [6] Slonczewski, J.C., Weiss, P.R. "Band structure of graphite", *Phys. Rev.* 109, 272-279 (1958)
- [7] Byeong-Joo Lee, Han-Young Yu, Goo-Hwan Jeong, "Controlled synthesis of monolayer graphene toward transparent flexible conductive film application", *Nanoscale Res. Lett* 5, 1768-1773 (2010)
- [8] Zongping Chen, Wencai Ren, Bilu Liu, Libo Gao, Songfeng Pei, Zhong-Shuai Wu, Jinping Zhao, Hui-Ming Cheng, "Bulk growth of mono- to few-layer graphene on nickel particles by chemical vapor deposition from methane", *Carbon* 48, (2010) 3543-3550
- [9] Vicente Lopez, Ravi S. Sundaram, Cristina Gomez-Navarro, David Olea, Marko Burghard, Julio Gomez-Herrero, Felix Zamora, Klaus Kern, "Chemical vapor deposition repair of graphene oxide: a route to highly-conductive graphene monolayers", *Adv. Mater.* (2009), 21, 1-4
- [10] Andrea C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects", *Solid State Communications* 143 (2007) 47-57
- [11] Davy Craff, Francoise Molitor, Klaus Ensslin, Christoph Stampfer, Alain Jungen, Christopher Hierold, Ludger Wirtz, "Spatially resolved raman spectroscopy of single and few layer graphene", *Cond-mat/0607562v1* [cond-mat.mes-hall] 21 jule 2006
- [12] Junfeng Gao, Joanne Yip, Jijun Zhao, Boris I. Yakobson, Feng Ding, "Graphene nucleation on transition metal surface: structure transformation and role of the metal step edge", *J. Am. Chem. Soc.* (2011) 133, 5009-5015
- [13] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cancado, A. Jorio, R. Saito, "Studying disorder in graphite-based systems by raman spectroscopy", *Phys. Chem.* (2007), 9, 1276-1291
- [14] M. Singleton, P. Nash, "The C-Ni system", *Bulletin of Alloy phase Diagram* vol. 10 No. 2, 1989
- [15] Keun Soo Kim, Yue Zhao, Houk Jang, Sang Yoon Lee, Jong Min Kim, Kwan S. Kim, Jong-Hyun Ahn, Phillip Kim, Jae-Young Choi, Byung Hee Hong, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *nature* 07719
- [16] Wei Wu, Zhihong Liu, Luis A. Jauregui, Qingkai Yu, Rajeev Pillai, Helin Cao, Jiming Bao, Yong P. Chen, Shin-Shem Pei, "Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its application in hydrogen sensing, *Sensors and Actuators*", B 150 (2010) 296-300
- [17] Jeong Hyuk Kim, Edward Joseph D. Castro, Yong Gyo Hwang, Choong Hun Lee, "Synthesis of few layer graphene on a Ni Substrate by using DC plasma enhanced chemical vapor deposition, *Journal of the Korea Physical Society*", vol 58, No. 1 January 2011, pp. 53-57
- [18] H. Cao, Q. Yu, I Childres, J. Tian, S.S. Pei, Y.P. Chen, "Electronic properties of large-scale graphene films chemical vapor synthesized on nickel and on copper", *Center of Advanced Materials and Department of Electrical and Computer Engineering University of Houston, 77204, Houston, TX, USA, Appl. Phys. Lett* 93.
- [19] Seung Jin Chae, Fethullah gunes, Ki kang kim, Eun Sung kim, Gang Hee Han, Soo Min Kim, Hyeon-Jin Shin, Seon-Mi Yoon, Jae-Young Choi, Min Ho Park, Cheol Woong Yang, Didier Pribat, Young Hee Lee, "Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition: Wrinkle Formation", *Adv. Mater.* 2009, 21, 2328-2333
- [20] Alfonso Reina, Xiaoting Jia, John Ho, Daniel Nezich, Hyungbin Son, Vladimir Bulovic, Mildred S. Dresselhaus, Jing Kong, "Large Area, Few-Layer
- [21] Graphene Films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition", *NanoLetters.* 2009, vol 9, No. 1, 30-35
- [22] Xuesong Li, Weiwei Cai, Luigi Colombo, Rodney Ruoff, "Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling", *American Chemical Society, Nano Letters* 2009, vol. 9, No. 12, 4268-4272
- [23] Zhen- Yu Juang, Chih-Yu Wu, Ang-Yu Lu, Ching-Yuan Su, Keh-Chyang Leou, Fu-Rong Chen, Chuen-Horng

- Tsai, “Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by roll-to-roll process”, carbon 48, 3169 – 3174, 2010
- [24] Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff, “The chemistry of graphene oxide”, DOI: 10.1039/b917103g
- [25] Qingkai Yu, Jie Lian, Sujitra Siriponglert, Hao Li, Yong P. Chen, Shin-Shem Peil, “Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators”, applied physics letters 93, 113103 2008

Publicado en:

2015 12th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE), Mexico, City, Mexico