

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

SECCIÓN DE ELECTRÓNICA DEL ESTADO SOLIDO

**“Síntesis y caracterización de grafeno sobre  
substratos metálicos de Cu/SiO<sub>2</sub>/Si por  
CVD”**

T E S I S

Que presenta

**Dacia Marina Citlalli Valera De León**

Para obtener el grado de

**Maestra en Ciencias en la Especialidad de Ingeniería  
Eléctrica**

Director de Tesis:

Dr. Víctor Manuel Sánchez Reséndiz

*El temor de Jehová es el principio de la sabiduría, y el conocimiento  
del santísimo es la inteligencia. (Proverbios 9:10)*

A Emma que con el pasar de los días pareciera que son cada vez más complicados, algunos errores cometidos en tu vida, son acompañados de una rápida culpa, tristeza y desánimo que para este momento es lo último que necesitas, gracias porque desde el cielo me acompañas y haces que día a día sea una mujer más fuerte y que en mi vocabulario no exista la palabra rendirse, siéntete orgullosa de la persona que hoy en día soy. Te amo.

A mi hermosa mamá, Te amo.

## **Agradecimientos**

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo y patrocinio durante la maestría para la realización de este proyecto de tesis que es parte del proyecto: "Síntesis y caracterización de grafeno sobre substratos metálicos de Cu/SiO<sub>2</sub>/Si por CVD".

## **Agradecimientos**

Agradezco a mi asesor el Dr. Víctor Manuel Sánchez Reséndiz por haberme dado la oportunidad de trabajar con él y brindarme su orientación y apoyo durante la realización de éste trabajo, así como el acceso al laboratorio MOCVD y materiales para la realización experimental, por sus comentarios hechos en función de mejorar la escritura, la redacción y la ubicación de algunas imágenes en la realización de este trabajo.

Al Dr. José Saúl Arias Cerón por apoyo en la realización de este proyecto.

Al Dr. Arturo Escobosa por su retroalimentación en la escritura de este trabajo.

Al Dr. Yasuhiro Matsumoto por sus comentarios hechos en función de mejorar la escritura y redacción de este trabajo.

A Daniel Ramírez por su apoyo en la enseñanza del manejo del equipo MOCVD, en las limpiezas y sobre todo por su gran amistad durante este tiempo, infinitas gracias.

Al Ing. Miguel Avendaño y al M. en C. Miguel Galván por su ayuda en la realización de las mediciones de Raman-AFM.

A mis compañeros de laboratorio Alfredo Santis y Marco Villagrán por su gran amistad brindada al igual por sus consejos en la elaboración de este trabajo.

A mi hermosa mamá por su apoyo durante la realización de este trabajo, por sus consejos, regaños, abrazos, por tu amor y compañía. Muchas gracias por todo.

Al Ing. Armando Reyes Gabi gracias por tu apoyo durante la realización de este proyecto de principio a fin, por tu apoyo, por tu confianza y por motivarme a seguir día a día, aunque ya no estés aquí, siempre te recordare. Gracias.

A mi hermana, eres parte importante de este proyecto y aunque tengamos diferencias siempre me has apoyado en todo momento, gracias por ser mi hermana. Te amo.

A Maricela, llegaste en el momento adecuado y en tan poco tiempo te convertiste en mi mejor amiga, gracias por motivarme a seguir adelante durante esta etapa, por ser un pilar en mi preparación para llegar a mi objetivo, mil gracias por escucharme y apoyarme en todo. Te quiero.

# Índice

<b>Resumen</b> .....	7
<b>Abstract</b> .....	8
<b>Capítulo 1. Fundamentos</b> .....	9
1.1. Antecedentes.....	9
1.2. Grafeno .....	10
1.2.1. Propiedades .....	11
1.2.1. Técnicas de obtención del grafeno .....	15
1.3.1. Aplicaciones .....	19
1.3. Fundamentos para el crecimiento de películas epitaxiales bajo la técnica CVD .....	20
<b>Capítulo 2. Parte experimental</b> .....	23
2.1. Síntesis de Grafeno por CVD .....	23
2.1.1. Depósito sobre sustrato Cu/SiO <sub>2</sub> /Si.....	25
2.1.2. Limpieza del sustrato .....	26
2.1.3. Crecimiento de Grafeno.....	26
<b>Capítulo 3. Análisis y discusión de resultados</b> .....	28
3.1. Espectroscopía Raman.....	28
3.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	36
3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	38
3.4. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS).....	40
<b>Capítulo 4. Conclusiones</b> .....	41
<b>Bibliografía</b> .....	41

## Resumen

---

En este trabajo de tesis se presenta la síntesis y caracterización del grafeno obtenido a partir de la técnica de depósito químico en fase vapor (CVD), la cual se realizó sobre substratos de Cu/SiO<sub>2</sub>/Si, variando la concentración de metano (CH<sub>4</sub>), rango de temperatura (880-900 °C) y presión (70-200 torr). Los resultados obtenidos mediante la técnica de Espectroscopía Raman, mostraron un pico de baja intensidad en la banda D en ~1353 cm<sup>-1</sup> atribuida a los defectos y al carbón desordenado, un segundo pico en la banda G en ~1582 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la dispersión de primer orden de los modos E<sub>2</sub> (debido a las vibraciones de los enlaces sp<sup>2</sup>), y un tercer pico en la banda G' localizado en ~2700 cm<sup>-1</sup> que muestra la presencia del grafeno. Las bandas G y G' en el grafeno cambian en intensidad relativa, en forma y en el ancho, en acuerdo con los trabajos reportados.

Por otro lado, se realizó la caracterización morfológica y composicional de las muestras mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDS). De acuerdo a los resultados obtenidos se muestran que estas películas tienen una rugosidad de ~48 nm, por lo cual se podría decir que se obtiene un depósito uniforme. Estos resultados concuerdan con el análisis composicional EDS debido a la relación entre el cobre y el carbono.

## Abstract

---

This thesis presents synthesis and characterization of chemical vapor deposition obtained graphene, this process took place over Cu/SiO<sub>2</sub>/Si substrates, varying methane concentration (CH<sub>4</sub>), temperature range (880- 900 °C), pressure (70-200 torr), results obtained by Raman spectroscopy showed a low intensity peak on D-band at ~1353 cm<sup>-1</sup> due to defects and to the disordered carbon, a second peak on G-band at ~1582 cm<sup>-1</sup>, which corresponds to the first order dispersion of the E<sub>2</sub> modes (due to vibration on sp<sup>2</sup> bonds), and a third peak on band G' localized at ~2700 cm<sup>-1</sup> which reveals the presence of graphene. Bands G and G' on graphene vary on intensity, shape and width, according to reported works.

On the other hand, morphological and compositional characterization of the samples were performed through scanning electron microscope, atomic force microscope and energy dispersed x-ray spectroscopy techniques. According to the results obtained it shows a ~48nm rugosity on the films, so it could be said that a uniform deposit is obtained. These results agree with the EDS compositional analysis, due to the relationship between copper and carbon.



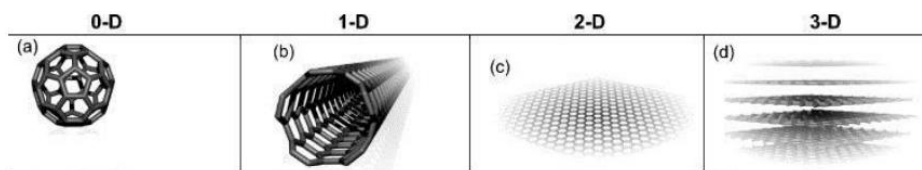
## Capítulo 1. Fundamentos

---

### 1.1. Antecedentes

El carbono es un elemento importante en el que está fundamentada la vida, no solo en la formación de los seres vivos sino también en muchas aplicaciones tecnológicas con los materiales que se derivan de este.

La versatilidad del carbono le permite formar largas cadenas de átomos y enlace múltiple, lo que le permite la formación de dobles y triples enlaces consigo mismo y con otros elementos [1]. En la figura 1 se presentan algunas formas alotrópicas del carbono.



*Figura 1 Formas alotrópicas del carbono a) fullereno, b) nanotubos de carbono, c) grafeno y d) grafito.*

Durante algún tiempo se consideró que el carbono formaba dos estructuras primarias: el diamante y el grafito y aunque ambos materiales están formados solamente por átomos de carbono, sus características son distintas; el diamante es cristalino, con gran dureza, en tanto el grafito es opaco, blando y por su abundancia es relativamente barato. Los fullerenos fueron descubiertos en 1985 al estudiar la naturaleza del carbono en el espacio interestelar por Smalley y Kroto [2]; esta estructura es donde los átomos de carbono se organizan en formas pentagonales y hexagonales que conforman una esfera (figura 1a), la cual presenta una alta reactividad química.

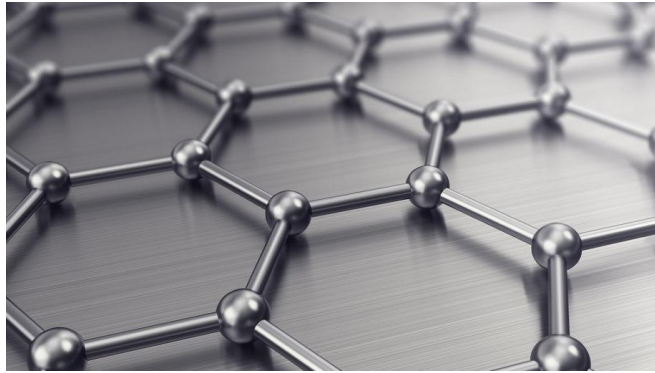
En 1991 S. Iijima descubrió los nanotubos de carbono cuando estudiaba el depósito obtenido por una descarga eléctrica del grafito, pueden considerarse como resultado del enrollamiento de un plano atómico de grafito [3], debido a la forma en la que se enrollan se comportan como conductores, semiconductores o aislantes. El carbono como elemento de la tabla periódica le permite poseer distintas geometrías alotrópicas, por ello existe gran variedad de aplicaciones, que consiguieron el interés de la comunidad de

investigación científica, encontrando distintas aplicaciones que a continuación se mencionan.

- Los diamantes se utilizan como abrasivos en la industria, debido a su extrema dureza.
- El grafito usualmente se utiliza como lubricante, además de que elimina vapores y olores. Debido a su alta conductividad eléctrica y térmica así como una buena resistencia al choque térmico y a las altas temperaturas, por lo tanto, tiene aplicaciones como electrodos, dispositivos optoelectrónicos, crisoles para fusión.
- Los nanotubos de carbono se utilizan en dispositivos optoelectrónicos y en la liberación de fármacos para el tratamiento del cáncer.
- El grafeno usualmente se utilizan en la fabricación de pantallas planas flexibles, sensores de gases y biosensores, pilas de combustibles.
- En la optoelectrónica el grafeno comúnmente se utiliza en la fabricación de transistores FET, contactos transparentes, baterías de litio con grafeno y dispositivos de emisión de campo del grafeno (FE).

## 1.2. Grafeno

El grafeno es una estructura nanométrica bidimensional, el cual está constituido por grafito a partir de varias capas unidas por fuerzas de Van Der Waals, su morfología consta de varios anillos hexagonales de carbono con apariencia de un panal de abejas (figura 1.1) [4]. La capa de grafeno es considerada la base de estudio para el entendimiento de las propiedades en las demás formas alotrópicas del carbono [5]; este plano bidimensional se puede visualizar como el componente constructor del cual se forman las demás formas alotrópicas.



*Figura 1.1 Estructura bidimensional del grafeno.*

El grafeno es un material que debe presentar una superposición máxima de diez capas de carbono y en el cual sus propiedades están en función de su dimensionalidad. Por lo tanto, en función del número de capas que estén presentes se pueden clasificar como grafeno monocapa, bicapa, etc. No obstante, las estructuras con más de 10 capas son consideradas como hojas de grafito [6].

La estructura cristalina del grafeno se define casi libre de defectos o impurezas y las interacciones de los electrones que se desplazan a través de este arreglo se ven reflejadas en sus propiedades electrónicas que lo hacen un material único.

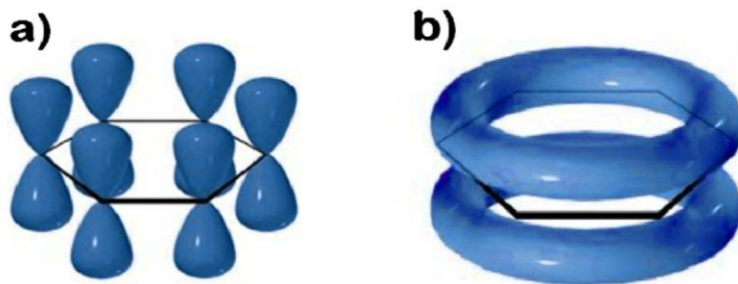
### 1.2.1. Propiedades

El grafeno, como se ha mencionado presenta cualidades metálicas, lo que hace que tenga buenas propiedades electrónicas, mecánicas, térmicas, químicas y ópticas.

#### 1.2.1.1. Propiedades electrónicas

El arreglo hexagonal de átomos de carbono del grafeno cuenta con una hibridación  $sp^2$ , en este tipo de hibridación se generan tres orbitales híbridos equivalentes provenientes de la combinación de un orbital  $s$  con dos orbitales  $p$ , estas hibridaciones conducen a una estructura trigonal con la formación de un enlace  $\sigma$  entre los átomos de carbono el cual tiene un ángulo de  $120^\circ$  y una energía de enlace de 5.9 eV. Estos enlaces actúan como el soporte que determina la estructura hexagonal en el grafeno (figura 1.2). Por otro lado, el electrón de valencia se encuentra en un orbital  $p$ , el cual se sitúa de forma perpendicular al plano, y puede ser traslapado con los orbitales de átomos vecinos, llevando a la

formación de un enlace  $\pi$  (figura 1.2a). El electrón que se encuentra en estos orbitales está débilmente ligado, lo que le permite saltar de orbital en orbital tomando la forma de una distribución continua por arriba y por debajo del plano de grafeno (figura 1.2b). La movilidad de los electrones en el enlace  $\pi$  que se encuentran deslocalizados determina las propiedades electrónicas del grafeno [7,8].



*Figura 1.2 Electrones no localizados en el grafeno a) sistema  $\pi$  donde cada átomo de carbono es perpendicular a los enlaces  $\sigma$  carbono-carbono. b) los orbitales del enlace  $\pi$  forman una distribución continua arriba y abajo del plano del anillo.*

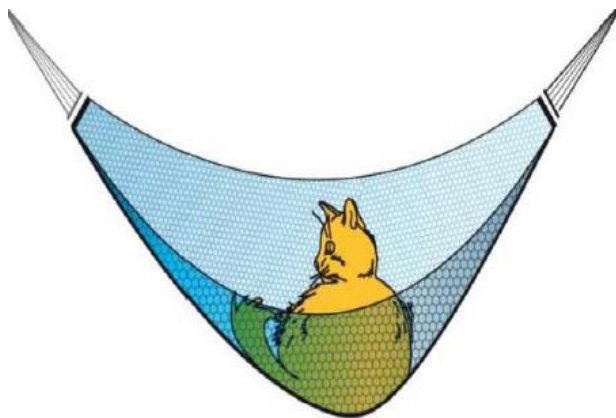
Las propiedades electrónicas del grafeno dependen del arreglo de las bandas electrónicas en la cual estas son ocupadas con electrones. Este material está definido como semiconductor de banda prohibida cero, esto se debe a la forma de cono de sus bandas, donde las proximidades del nivel de Fermi de la banda de conducción se unen en un solo punto con la banda de valencia. A partir de esto, se espera que el grafeno presente las siguientes propiedades:

- Efecto de campo eléctrico ambipolar, es decir, los portadores de carga pueden alternarse entre huecos y electrones con una concentración de  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  [9].
- Se reporta una movilidad de aproximadamente de  $15,000 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  aún bajo condiciones ambientales [10,11].
- Una resistividad de  $\sim 10^{-6} \Omega\text{-cm}$ , lo que es menor a la resistividad de la plata [12].
- Alta conductividad eléctrica.
- Frecuencia de corte de 300 GHz.

### 1.2.1.2. *Propiedades mecánicas*

Estas propiedades caracterizan de manera importante al material, ya que el comportamiento mecánico muestra la respuesta ante el efecto de una carga aplicada o fuerza (deformación), para lo cual existen tres esfuerzos a los cuales un material puede ser sometido: tensión, compresión y corte [13]. Algunos de los parámetros que suelen obtenerse a partir de estos esfuerzos se encuentran: módulo de elasticidad, límite elástico, resistencia, etc.

El grafeno tiene un módulo de Young de aproximadamente de 1 terapascal (TPa), lo que demuestra que este material es altamente rígido, lo que permite que el material admita tensiones muy elevadas antes de fracturarse, sin embargo, presenta una elevada flexibilidad que se puede observar en la formación de pliegues y dobleces en sus hojas [14]; se dice hipotéticamente que por dichas propiedades una capa de grafeno podría soportar el peso de un gato (figura 1.3) donde muestra su rigidez y flexibilidad [15]. Además, este material posee una fuerza de ruptura de 42 N/m, por lo que representa un material casi libre de defectos mecánicos [16].



*Figura 1.3 Representación hipotética de una película de grafeno, donde se muestra su rigidez y flexibilidad [15].*

Los enlaces covalentes  $\sigma$  entre átomos adyacentes de carbono en el plano del grafeno son de los más fuertes en la naturaleza [17], son incluso más fuertes que los enlaces formados entre átomos de carbono en el diamante, que es el material de mayor dureza conocido. A partir de esto, se predijo que una capa de grafeno casi libre de defectos

presentaría propiedades mecánicas superiores a cualquier material. De hecho, después de los nanotubos de carbono, se ha reportado que el grafeno posee el más alto módulo elástico y resistencia.

#### 1.2.1.3. *Propiedades químicas*

Los átomos de la red cristalina del grafeno representan un sistema aromático puro como consecuencia de su naturaleza química (átomos idénticos), la cual cuenta con área superficial de  $\sim 2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [13]. Por lo tanto, la funcionalización en este arreglo cristalino constituye toda una innovación para la síntesis de nuevas moléculas, ya que se considera como un sistema conjugado de 100 a 1000 veces más grandes que una molécula orgánica típica. Esta extensión de sus capas permite que las moléculas y átomos puedan ser unidos en ambos lados [14].

#### 1.1.1.4. *Propiedades térmicas*

Una propiedad térmica se considera como la respuesta del material a la aplicación de calor. Uno de los parámetros que definen estas propiedades es la conductividad térmica, la cual caracteriza al material para transferir calor. El grafeno tiene una conductividad térmica aproximada de 5000 W/mK a temperatura ambiente [15].

<b>Método de medición</b>	<b>Material</b>	<b>Conductividad térmica (W/mK)</b>
Raman	Grafeno	4840-5300 [16]
Térmica	Hojuela de grafeno suspendida	4100-4800 [18]
Eléctrica	Grafeno sobre SiO <sub>2</sub>	3000-5000 [19]
Cuatro puntas	Hojuela de óxido de grafeno reducido	0.14-0.87 [20]

*Tabla 1.1 Parámetros térmicos de materiales basados en grafeno y óxido de grafeno mediante diferentes métodos de medición.*

En general, el grafeno muestra alta conductividad térmica como se describe en la tabla 1.1 donde es obtenido por diferentes técnicas de caracterización, debido a los enlaces

covalentes fuertes C-C y a la dispersión de fonones acústicos. Estos fonones transportan calor que pueden dispersarse cuando se encuentran con otros fonones, defectos e impurezas. La determinación de la conductividad térmica para este material, es un desafío debido a la dificultad de saber la potencia disipada en las capas de grafeno [21].

#### *1.1.1.5. Propiedades ópticas*

El grafeno absorbe luz en el límite del infrarrojo de 2.3 % y en rango visible del espectro electromagnético es de 3 % [22]. La absorbancia presenta un máximo a ~270 nm (región ultravioleta) que se atribuyen a las transiciones electrónicas y es constante entre 300 y 2500 nm. Además, estas transiciones se modulan por el uso del voltaje de entrada. Dicha ajustabilidad puede servir para el desarrollo de dispositivos ópticos y optoelectrónicos basados en grafeno.

#### *1.2.1. Técnicas de obtención del grafeno*

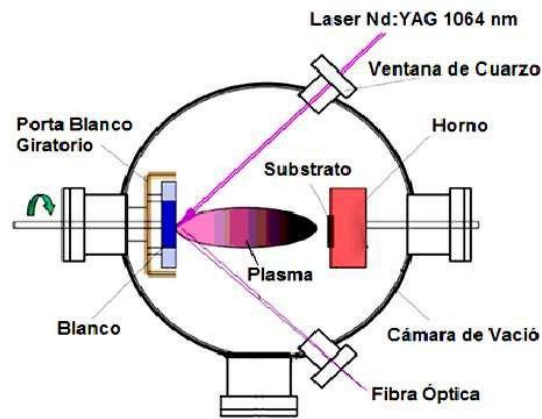
La síntesis del grafeno se intentó desde 1975, cuando B. Lang [23] mostró el grafeno en monocapa y multicapas por la descomposición térmica del carbono en sustratos de platino, pero debido a la variación de sus propiedades se dejó en pausa. Fue hasta el año 2004 [24] donde se acreditó el descubrimiento de la obtención del grafeno mediante la técnica de exfoliación micromecánica, a partir de ahí se desarrollaron diversas técnicas de obtención. A continuación, se describen algunas técnicas de síntesis.

#### **Reducción térmica de grafeno oxidado**

Proceso que requiere del calentamiento rápido de polvo de grafito oxidado a elevadas temperaturas y condiciones inertes, está asociada con la expansión térmica de los gases como el CO<sub>2</sub> que se forman por la descomposición de grupos funcionales que rompen las fuerzas de van der Waals que mantienen a las hojas de grafito que provocan su delaminación [25-28]. El material obtenido es etiquetado como TGR (thermally reduced graphene oxide).

## Ablación láser

La ablación láser se basa en hacer incidir un haz láser para “arrancar” material de una superficie (por ejemplo, grafito). La ablación del blanco normalmente produce un plasma que se expande perpendicularmente a él (figura 1.4), por lo que enfrente del blanco y paralelo a él, se coloca el sustrato donde se deposita la película. Tanto el blanco como el sustrato se encuentran en una atmósfera controlada, en consecuencia se manejan presiones en un rango de  $10^{-8}$  a  $10^{-6}$  mbar. La condensación del material se produce sobre una superficie metálica como níquel o cobalto produciendo así las formas alotrópicas del carbono [29].

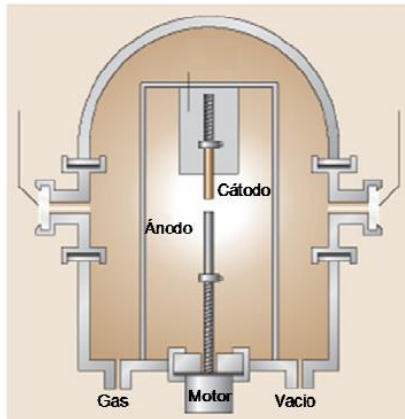


*Figura 1.4 Esquema de un equipo de ablación láser.*

## Arco eléctrico

El principal elemento utilizado es el carbono, al ser introducida una descarga de arco que se aplica entre dos barras de carbono (figura 1.5), colocadas aproximadamente a 1 mm en una atmósfera de gas inerte (helio, argón) a bajas presiones (50 y 700 mbar) empleando corriente directa o alterna. La descarga vaporiza una de las barras del carbono la cual se deposita sobre el cátodo [30].





*Figura 1.5 Diagrama del equipo de descarga de arco.*

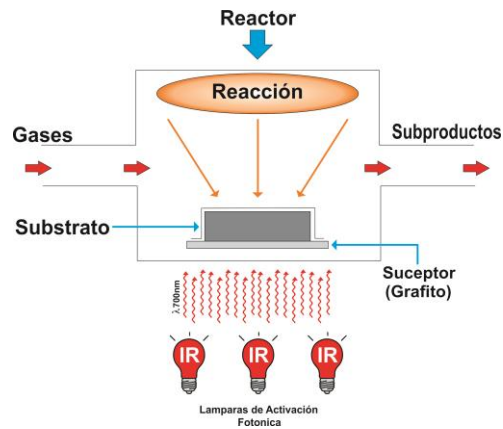
### **Exfoliación micromecánica**

Esta técnica consiste en someter una superficie limpia de un cristal de grafito a un raspado fino de arriba a abajo empleando cualquier objeto de superficie sólida, utilizando una cinta adhesiva hasta que las películas más delgadas son extraídas. Estas películas resultan tridimensionales (grafito) y bidimensionales (grafeno).

Con esta técnica se muestran de  $40 \pm 15$  capas de grafeno por cada lámina de grafito, estas laminas se identifican mediante microscopia óptica, en la cual la característica de las hojuelas bidimensionales de grafeno se vuelven visibles a comparación de las hojuelas tridimensionales de grafito y produce un contraste de interferencia de color respecto a otra muestra que no contiene grafeno [31].

### **Depósito químico en fase vapor (CVD)**

El proceso de esta técnica consiste en la reacción de uno o varios elementos en forma de gas o vapor para dar un producto sólido. Las fuentes precursoras se encuentran en forma de gas o líquido. Los reactivos (gas o vapor) han de ser arrastrados a la cámara de reacción en la proporción adecuada para producir el material deseado. Estos gases son introducidos por uno de los extremos del reactor y los subproductos de la reacción, así como los gases que no llegan a reaccionar son eliminados a través de la puerta de salida mediante un sistema de evacuación adecuado (Figura 1.6) [32].



*Figura 1.6 Esquema típico de un CVD.*

La activación de estos gases es por medio de 3 formas: térmica, plasma (radiofrecuencia), fotones (lámparas con espectro infrarrojo). La mayoría de las reacciones en el CVD ocurren en el rango de temperatura de 300-800 °C y a una presión que varía desde 35 a 500 Torr. Es necesario utilizar los controles más precisos y reactivos de alta pureza. Los controladores de flujo de masa, las válvulas ultrarrápidas de conmutación de gas selladas a presión, los controles de ventilación precisos y la eliminación completa del espacio muerto permiten una rápida conmutación de gases. Como resultado, se pueden producir depósitos de menos de 10 nm de espesor y con interfaces abruptas de menos de 1 nm [33].

### **Depósito en fase vapor por plasma (PECVD)**

Como ya se mencionó la técnica CVD consiste en la obtención de una capa delgada de material a partir de la activación térmica de reacciones químicas en la fase vapor en la superficie tratada. Sin embargo, la técnica de depósito químico en fase vapor asistido por plasma consiste en el modo no térmico de acoplar la energía al gas a partir del cual se sintetiza el material. Las reacciones químicas que tienen lugar en la fase gaseosa están determinadas por las características del plasma utilizado.

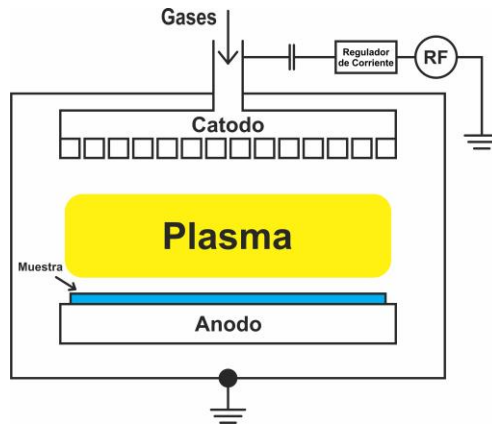


Figura 1.7 Esquema típico de un sistema PECVD.

En el proceso PECVD la deposición se logra al introducir un gas precursor en el interior del reactor (figura 1.7) conformado entre dos electrodos paralelos: uno conectado a tierra y el otro energizado por radiofrecuencia, esto excita a los gases reactivos en un plasma, lo que induce una reacción química y el resultado de dicha reacción se deposita en el sustrato. El campo eléctrico de la descarga se transfiere a los electrones del plasma que generalmente se encuentra entre 300-400 °C [34], por lo que existe un pequeño número de electrones muy energéticos (1-4 eV) capaces de excitar, ionizar o disociar las moléculas y/o átomos del plasma.

### 1.3.1. Aplicaciones

Entre las principales aplicaciones del grafeno se encuentran:

- ✓ **Emisión de campo del grafeno (FE):** FE es un proceso de emisión de electrones los cuales se emiten bajo la aplicación de un campo eléctrico, sintetizando una estructura de grafeno sobre un polímero, utilizados como cátodo para dispositivos optoelectrónicos.
- ✓ **Biosensores:** estos dispositivos se basan en el cambio de la conductividad eléctrica del grafeno, producto de la adsorción de moléculas en la superficie. Se atribuye al cambio de la concentración de portadores en el grafeno que actúan como donadores o aceptores. Debido a estas características se pueden realizar mediciones con contactos óhmicos con baja resistencia. Por ejemplo, estas características permiten que actúe como un alambre electrónico que facilita la

unión entre el centro activo de una enzima o proteína y la superficie de un electrodo, mejorando la rapidez de transferencia electrónica y, por tanto, aumentando la detección selectiva de biomoléculas [35].

- ✓ **Transistores de efecto de campo (FET):** directamente no se puede utilizar el grafeno, pero debido a la alta conductividad eléctrica los FETs basados en este material muestran características ambipolares (electrones/huecos).
- ✓ **Electrodos transparentes:** se utilizan para fabricar recubrimientos transparentes conductivos para pantallas LCD.
- ✓ **Baterías:** la utilización de baterías de iones de litio ha sido un componente importante debido a su naturaleza limpia y renovable, usualmente el grafeno se utiliza como material de ánodo.

Las diversas aplicaciones en el campo de los dispositivos optoelectrónicos dependen de la temperatura, por lo tanto, es necesario tener materiales con conductividades eléctricas y térmicas muy elevadas [36,37].

El estudio del grafeno y sus aplicaciones realmente son de gran interés. La funcionalización de la estructura atómica del carbono ha llevado a la síntesis de estructuras de grafeno con polímeros, los cuales presentan una combinación de rigidez mecánica, conductividad eléctrica y térmica con una mínima concentración de impurezas lo que permite aplicaciones en materiales biodegradables y dispositivos optoelectrónicos [38].

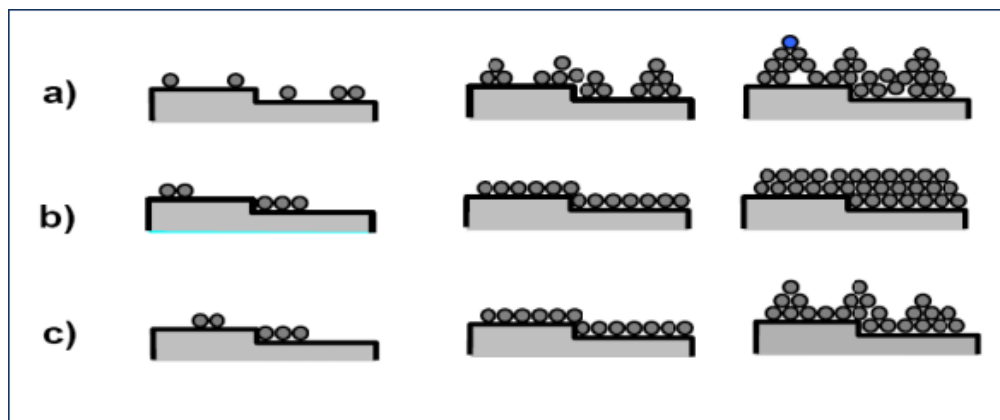
### 1.3. Fundamentos para el crecimiento de películas epitaxiales bajo la técnica

#### CVD

El crecimiento de películas delgadas se prepara por la condensación de átomos a partir de la fase de vapor de un material dado. Inicialmente se lleva a cabo una condensación, lo cual da lugar a la formación de núcleos, los cuales crecen para formar una película continua a través del proceso controlado de difusión. Para la formación de estas películas se debe llevar un proceso el cual consiste en dos mecanismos: nucleación y crecimiento [39].

Estos mecanismos tienen un papel muy importante que determinan la cristalinidad y estructura de la película. La nucleación de una película es un proceso de condensación de vapores sobre la superficie sólida, siendo:

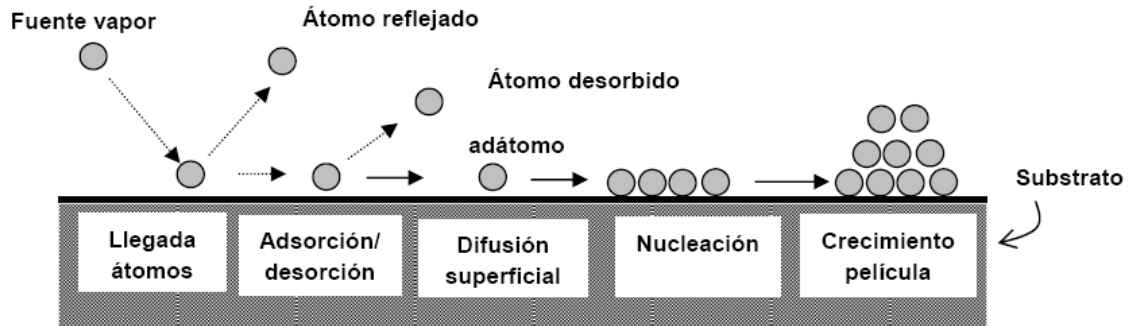
- ♣ Crecimiento Volmer-Weber.
- ♣ Crecimiento Frank-van der Merwe.
- ♣ Crecimiento Stranski-Kranstanov.



*Figura 1.8 Representación esquemática de los tres tipos de nucleación en el crecimiento de películas delgadas, a) Volmer-Weber, b) Frank-van der Merwe, c) Stranski-Kranstanov [40].*

Las capas tipo Volmer-Weber (figura 1.8 a) ocurren cuando el enlace entre las moléculas del material fuente están fuertemente ligados entre ellos que con el sustrato, por lo que su crecimiento es por coalescencia de islas. Los recubrimientos que crecen capa por capa son Frank-van der Merwe (figura 1.8 b), donde los átomos quedan adsorbidos, donde las moléculas del material fuente tienen la misma fuerza de enlace entre ellas y el sustrato. Si la densidad es uniforme, los núcleos se extienden sobre toda la superficie homogéneamente formando una monocapa. El último, es una mezcla de los dos modelos anteriores y se llama Stranski-Kranstanov (figura 1.8 c), donde las moléculas del material fuente tienen la misma fuerza de enlace entre ellas y el sustrato, por lo que la formación de una monocapa debe ser completada para continuar con la siguiente capa y así sucesivamente.

El crecimiento de las películas se considera como una reacción homogénea donde ocurre un proceso termodinámico que comprende distintas etapas (figura 1.9); siendo estos:



*Figura 1.9 Etapas iniciales del crecimiento epitaxial que ocurre en la superficie del sustrato [41].*

- I. Llegada de los átomos del material fuente hacia el sustrato.
- II. Adsorción/Desorción de los átomos sobre el sustrato, limita la velocidad del crecimiento cuando se tiene una concentración de átomos baja.
- III. Difusión superficial de los átomos adsorbidos, el átomo adsorbido se incorpora a la red y este contribuye al crecimiento.
- IV. Nucleación en donde se incorporan los átomos adsorbidos.
- V. Crecimiento de la película por monocapa.

En el crecimiento de grafeno se espera obtener el crecimiento tipo Frank-van der Merwe, es decir la formación de monocapas homogéneas, por lo que con las condiciones adecuadas se puede lograr.

## Capítulo 2. Parte experimental

---

En este capítulo se describe el proceso experimental realizado para la obtención de películas de grafeno las cuales fueron crecidas epitaxialmente sobre un sustrato de (Cu/SiO<sub>2</sub>/Si) en un sistema CVD.

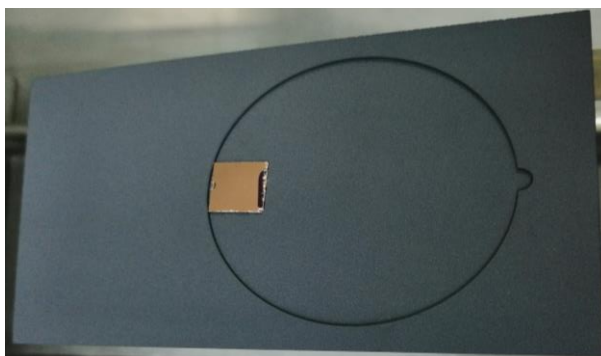
### 2.1. Síntesis de Grafeno por CVD

La síntesis del grafeno se realizó mediante la técnica CVD. La configuración del reactor se muestra en la sección 1.2.1 en la figura 1.4. La obtención de las películas se logra mediante la introducción de una fuente de carbono en este caso metano (CH<sub>4</sub>) dentro de la cámara de reacción. Esta cámara está formada por dos tubos de cuarzo (figura 2a) dentro de los tubos se encuentra un susceptor de grafito sobre el cual se coloca el sustrato (figura 2b).



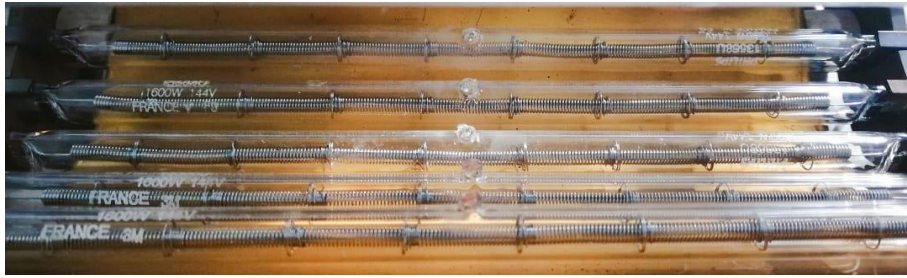
a)

b)



*Figura 2 Equipo CVD utilizado en SEES-CINVESTAV, a) tubos de cuarzo, b) susceptor de grafito, mostrando el sustrato de Cu/SiO<sub>2</sub>/Si (1x1 cm).*

Como fuente de calor se utilizan 7 lámparas de radiación infrarroja (Figura 2.1).



*Figura 2.1 Lámparas de radiación infrarroja utilizadas en el sistema CVD.*

Entre las ventajas de esta técnica CVD, cabe destacar:

- ♣ La síntesis de los materiales se puede hacer a temperaturas relativamente bajas, por lo que es compatible con materiales de bajo punto de fusión.
- ♣ Permite la síntesis de nuevos materiales con propiedades específicas de dureza, estabilidad, etc.
- ♣ El espesor de las películas es bastante homogéneo.

El reactor utilizado para el crecimiento de las películas de grafeno es descrito en 4 etapas:

- I. Sistema para controlar y transportar los gases de los materiales fuentes: compuesto por válvulas y controladores de flujo de masa, encargados de manipular el flujo y mezclar de forma homogénea los gases.
- II. Cámara de reacción: formada por un tubo de cuarzo rectangular dentro de un tubo circular. El tubo rectangular, en el cual se introduce el susceptor (grafito) y donde ocurren las reacciones químicas que dan origen a la síntesis del material.
- III. El sistema de calentamiento: se localiza justo debajo de la zona en donde se encuentra el susceptor, compuesto por 7 lámparas infrarrojas colocadas sobre un soporte metálico recubierto con una capa de oro, esto para brindar un carácter reflectivo. Así mismo cuenta con un sistema de enfriamiento de agua que fluye constante para evitar un sobrecalentamiento del soporte.
- IV. Sistema de evacuación de gases: los gases residuales se evacúan con la ayuda de una bomba mecánica de vacío marca LEYBOLD modelo TRIVIAC D8B, así mismo tiene como función garantizar que exista un flujo laminar de los gases hacia



el sustrato. Por el diseño de este sistema se puede controlar la presión a la que se realiza la síntesis.

#### 2.1.1. Depósito sobre sustrato Cu/SiO<sub>2</sub>/Si

El cobre se utiliza como catalizador para el crecimiento del grafeno, esto es al emplearse una mezcla de metano e hidrógeno, que al entrar en contacto con la superficie de cobre a una temperatura elevada, sufre una descomposición dando lugar al depósito de los átomos de carbono sobre los átomos metálicos [42]. El depósito de cobre se realizó sobre sustrato de óxido de silicio sobre silicio (SiO<sub>2</sub>/Si), cabe mencionar que la oxidación del silicio fue por oxidación térmica en seco para obtener una mejor uniformidad con un espesor de ~500 nm y el cobre se realizó mediante las técnicas de pulverización catódica y evaporación con haz de electrones con un espesor de ~300 nm.

#### **Pulverización catódica (Sputtering)**

Se basa en el bombardeo de un material con iones producidos por una descarga eléctrica en forma de plasma, cuando la energía de los iones incidentes es suficientemente alta con la interacción de la superficie hace que los átomos de la superficie sean arrancados, para pasar a la fase vapor. El sistema de depósito de Sputtering que se empleó tiene una tasa de depósito de ~1 Å, con una potencia de 50 W, adicionando un flujo de 10 sccm de argón como un gas de arrastre con un tiempo ~100 min con una fuente DC.

#### **Evaporación con haz de electrones**

Se basa en el calentamiento producido por el bombardeo de un haz de electrones sobre el material a depositar. Este haz de electrones es generado mediante un cañón de electrones, dichos electrones son emitidos en forma de corriente eléctrica y pueden ser focalizados por lo que es posible tener un calentamiento puntual sobre el material a evaporar. Este sistema empleó una corriente de 180 mA con un tiempo ~150 min y una tasa de depósito de ~1.7 Å/seg.

Debido a la calidad de depósito que ofrece cada una de estas técnicas, se decidió utilizar las películas obtenidas por evaporación con haz de electrones ya que muestran una menor rugosidad y por lo tanto el grafeno se depositó con una mayor uniformidad.

### 2.1.2. Limpieza del sustrato

La limpieza del sustrato es uno de los parámetros más importantes para lograr un crecimiento uniforme y de alta calidad, es por ello que es necesario remover cualquier contaminante de la superficie del sustrato antes de colocarlo dentro del reactor.

Para eliminar la capa de  $\text{CuO}_x$  que seguramente existe sobre la superficie del sustrato, se realizó un ataque químico en una solución a 3:1 de agua y ácido nítrico por 3 segundos, siguiendo de un enjuague con agua desionizada.

### 2.1.3. Crecimiento de Grafeno

El proceso para el crecimiento del grafeno se inicia con un decapado térmico de la superficie del sustrato ( $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) a  $520\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos, este decapado se realiza debido al flujo de  $\text{H}_2$  esto para eliminar cualquier contaminante que pudiera permanecer en el sustrato aun después de la limpieza química del mismo. La velocidad de los flujos de hidrógeno para la cámara interna y cámara externa son 1.0 slm y 3.5 slm (litros por minuto) respectivamente, variaciones a estos se especifican en el texto. Se eleva la temperatura a  $880\text{ }^\circ\text{C}$  para el crecimiento de la capa de grafeno, para lo cual el precursor usado fue metano ( $\text{CH}_4$ ) y una velocidad de flujo entre 150 a 300 sccm. La presión del reactor se fijó en el rango de 100 torr con un tiempo de crecimiento para esta capa de 30 a 35 minutos. Sin embargo se experimentaron con otras condiciones para lograr obtener mejores películas, entre estas condiciones se encuentran: presión, tiempo en la limpieza del sustrato, espesor del cobre, tiempo y temperatura.

En la tabla 2.1 se muestra las condiciones en el crecimiento de las muestras Gra23, Gra34, Gra37, Gra44, Gra51, Gra65 y Gra66.

<i>Muestra</i>	Gra23	Gra34	Gra37	Gra44	Gra51	Gra65	Gra66
<b><i>CH<sub>4</sub>(sccm)</i></b>	150	150	150	300	300	150	150
<b><i>Gas portador H<sub>2</sub> (slm)</i></b>	1.0	1.0	1.0	3.5	3.5	1.0	1.0
<b><i>Tiempo (min)</i></b>	30	30	30	30	35	35	35
<b><i>Presión (torr)</i></b>	100	100	100	100	100	100	100
<b><i>Temperatura (°C)</i></b>	880	880	880	880	880	880	880

*Tabla 2.1 Condiciones de crecimiento de las películas de grafeno.*

## Capítulo 3. Análisis y discusión de resultados

---

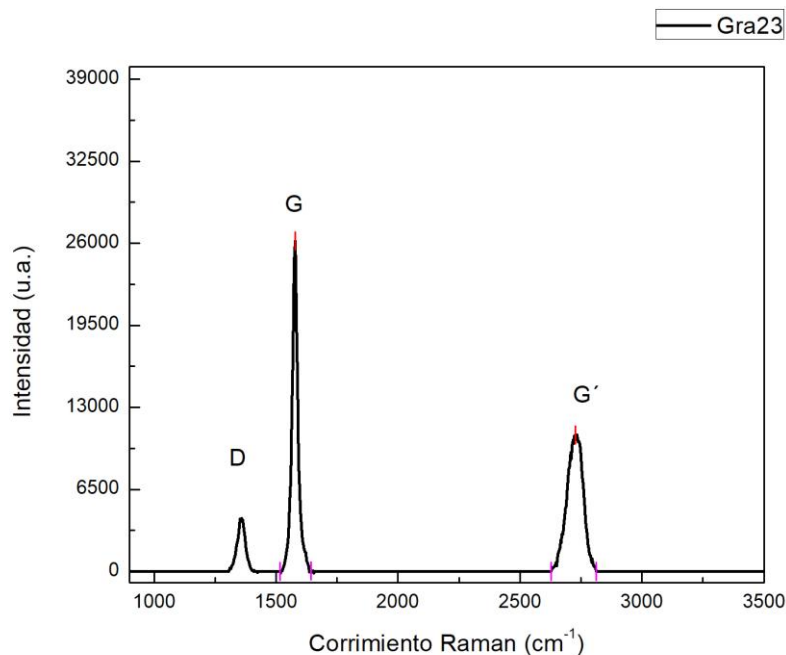
Se dará aquí el resultado de la caracterización de las películas de grafeno obtenidas por la técnica CVD. Para este estudio se seleccionaron las películas que mostraron las mejores características.

### 3.1. Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica muy utilizada para la identificación y caracterización de las formas alotrópicas del carbono, se caracteriza por ser rápida, no destructiva, contar con una alta resolución y dar información estructural del material. La forma, posición e intensidad de las bandas en el espectro permite su identificación, así como monitorear los cambios estructurales.

Las capas de grafeno fueron preparadas por la técnica CVD ya mencionada en el capítulo anterior sobre un sustrato de  $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . El equipo utilizado fue un micro Raman con objetivo de 100x y un espectrómetro marca nt-mdt Integra Spectra con un detector CCD. Como fuente de excitación se utilizó el láser azul de 473 nm con una potencia de 50 mW.

En la figura 3 se muestra un espectro Raman del grafeno. Como se observa en dicho espectro se muestran tres picos principales. Un pico localizado aproximadamente en  $1353\text{ cm}^{-1}$ , denominado banda D, la cual es atribuida a los defectos y a los electrones libres del carbono en las terminaciones de los planos [43]. Un segundo pico denominada banda G, localizada a  $\sim 1575\text{ cm}^{-1}$ , se origina de la vibración en el plano de los átomos de carbono que cuentan con la hibridación  $sp^2$  con una estructura bien ordenada y, finalmente un tercer pico denominado banda G' localizado en  $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ , que muestra la presencia del grafeno [44].



*Figura 3 Espectro Raman del grafeno de la muestra Gra23.*

En el espectro Raman de la muestra Gra23, la banda G es desplazada a un número de frecuencia mayor de  $2731 \text{ cm}^{-1}$  respecto a  $2700 \text{ cm}^{-1}$  reportado en literatura, esto se atribuye a la presencia de dobles enlaces que se encuentran aislados sobre la hoja de grafeno los cuales podrían resonar a frecuencias más elevadas [45-47]. La banda G' es susceptible al orden de apilamiento de las capas de grafeno a lo largo del eje c, recordemos que tiene una estructura hexagonal, por lo que el ancho y la posición que presentan dichas capas determinara el número de las mismas.

En la figura 3.1 se muestra el espectro Raman de la muestra Gra34 donde se puede apreciar un corrimiento de la banda G' respecto a la posición original ( $2700 \text{ cm}^{-1}$ ) lo que sugiere la presencia de defectos en el material y una morfología aglomerada, al igual que la presencia de una cantidad mayor de capas de grafeno  $\sim 3$  [48-50].

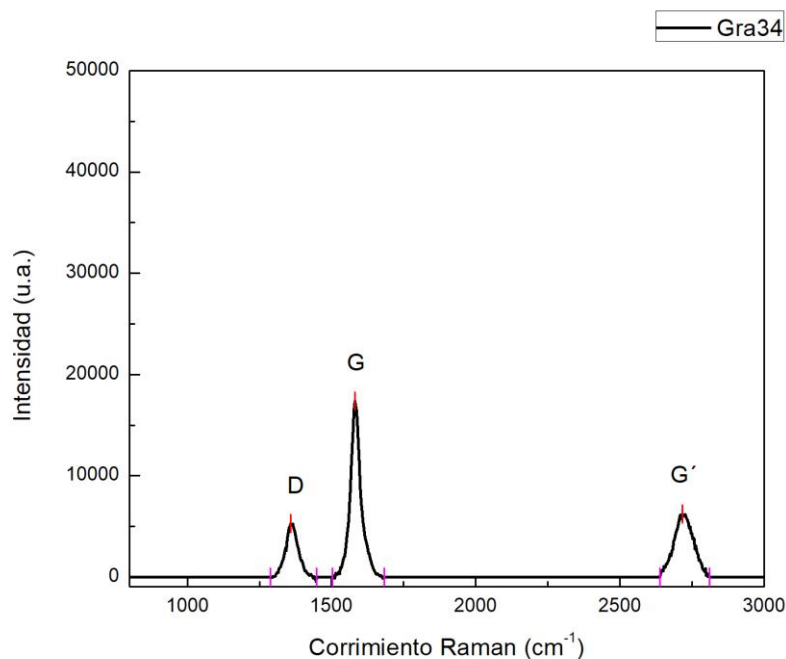


Figura 3.1 Espectro Raman del grafeno de la muestra 34.

La proporcionalidad que existe entre las intensidades de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) se debe al carbono amorfo ( $sp^3$ ) respecto al carbono grafitico ( $sp^2$ ). Así pues, de acuerdo con la literatura se debe obtener un valor en el intervalo de  $0.05 < I_D/I_G < 0.5$ , valores en este intervalo nos indicara la presencia de grafeno [51]. Comparando este valor con el obtenido en nuestras muestras, se ve que tenemos buen material (tabla 3.1). Si el valor sobrepasa este rango se sugiere que existe una reducción en el tamaño de la región con los enlaces  $sp^2$ . Se puede sugerir que en los extremos de la película de grafeno pueden tener un carácter amorfo, esto debido a que el crecimiento no es bastante uniforme en esta área del substrato, por lo que podrían actuar como defectos, lo que produce una alta intensidad en la banda D. Estos resultados son consistentes con la literatura [51].

Muestra	$I_D/I_G$
Gra23	0.16
Gra34	0.31
Gra37	0.23
Gra44	0.59
Gra51	0.21
Gra52	0.27
Gra65	0.11
Gra66	0.30

Tabla 3.1 Relación de intensidades ( $I_D/I_G$ ) de las muestras de grafeno obtenidas mediante CVD.

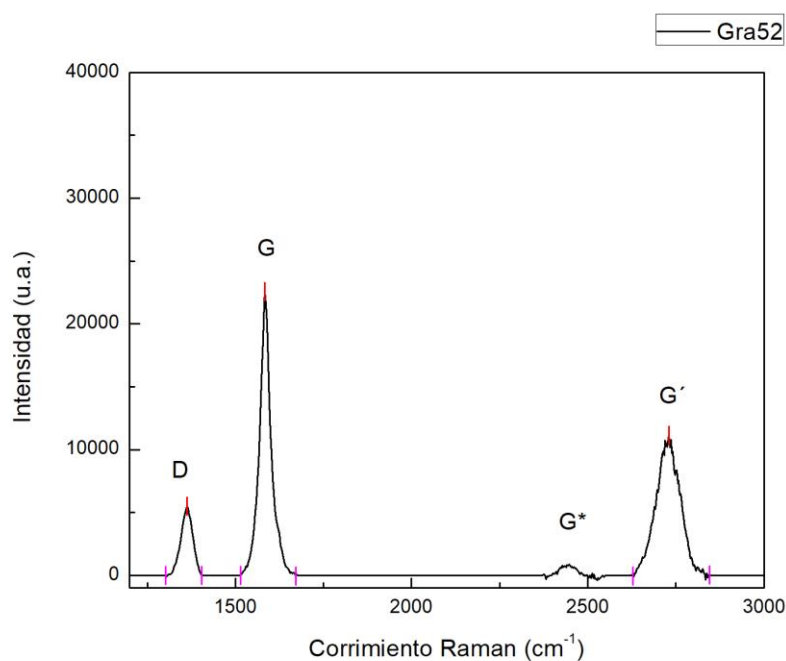
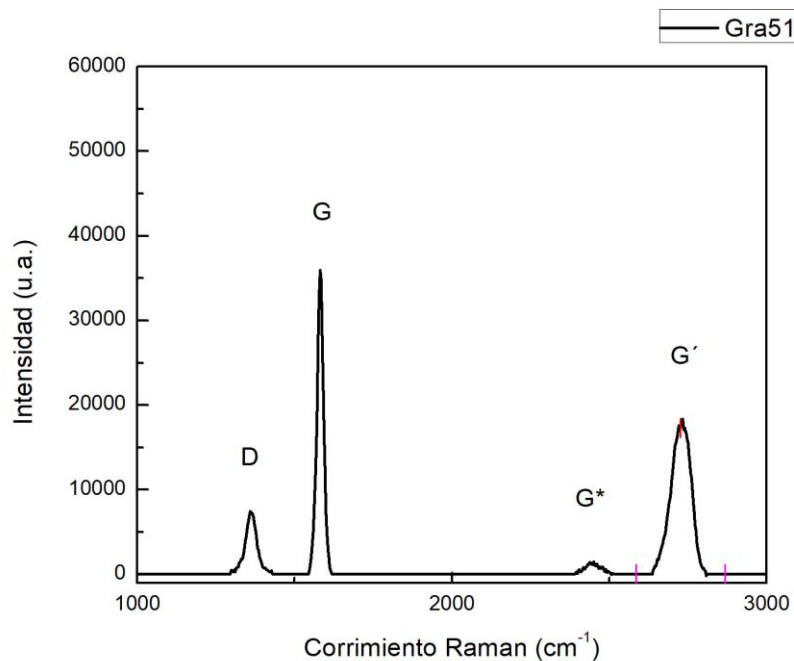


Figura 3.2 Espectro Raman donde se observan las relaciones de intensidades de la muestra Gra52.

Particularmente la banda D está asociada al desorden esto es, se ensancha y crece en intensidad comparada con la banda G, en tanto esta se amplía y se desplaza ligeramente a altas frecuencias. Un incremento en la intensidad de la banda D indica que hay una introducción de defectos en la estructura del grafeno, en la figura 3.2 se observa dicha variación.

En las figuras 3.2 y 3.3 son las muestra obtenidas (Gra51 y Gra52) y se observa la aparición de la banda G\* ubicada en  $\sim 2450 \text{ cm}^{-1}$  y cuyo origen se debe a un doblete de resonancia donde cada banda tiene un origen diferente y se descarta la posibilidad de que sea una banda simple, se encontró que esta banda corresponde a un sobretono del fonón LO (2LO), proveniente de un proceso de doble resonancia que involucra 2 fonones en el punto K de la dispersión del grafito [52].

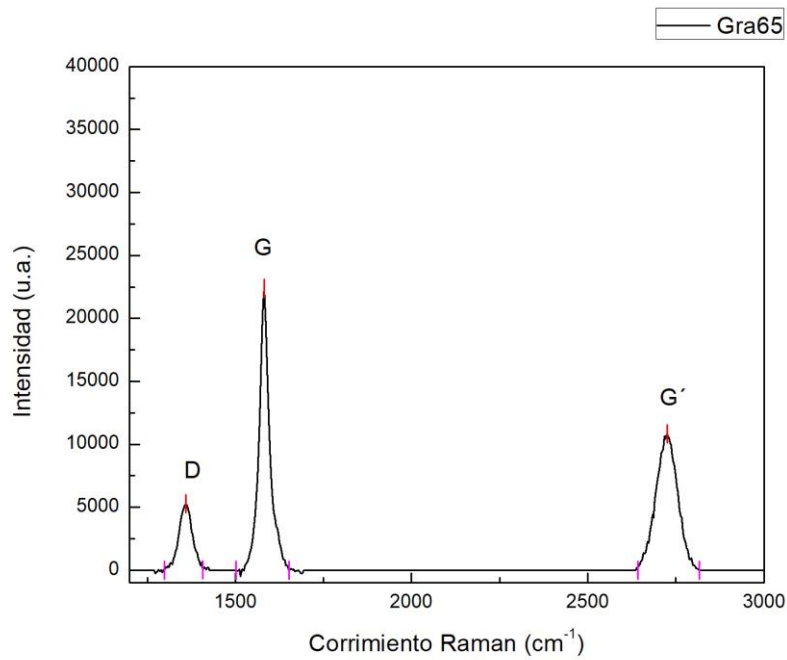
El proceso de dispersión por doblete de resonancia consta de la adsorción del fotón incidente provocada por el láser, la cual produce una transición del electrón a un estado real de la banda de conducción, lo que genera un par electrón-hueco que da lugar a la primera resonancia. Este electrón es dispersado de forma inelástica por un fonón a otro estado real dando lugar a la segunda resonancia. Este fonón posee un vector de onda grande en el punto K y por lo tanto genera la banda G\* [53].



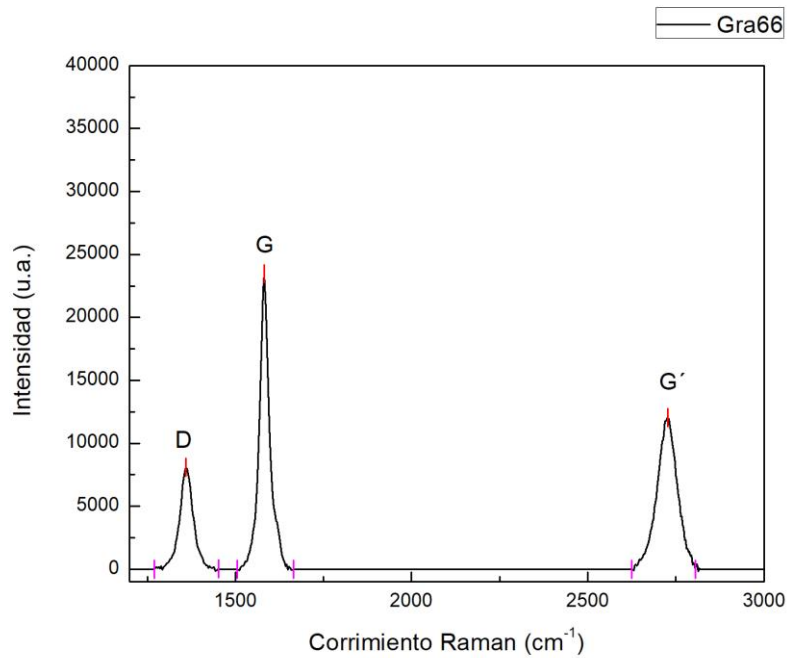
*Figura 3.3 Espectros Raman donde se observan la banda G\* de la muestra Gra51.*

En la figura 3.4 y 3.5 se aprecian los espectros Raman de las muestras Gra65 y Gra66.





*Figura 3.4 Espectro Raman de la muestra Gra65.*

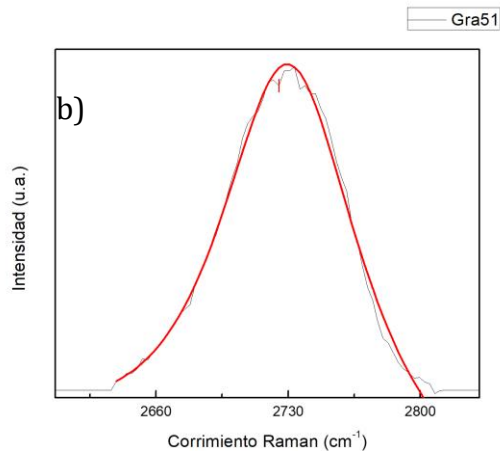
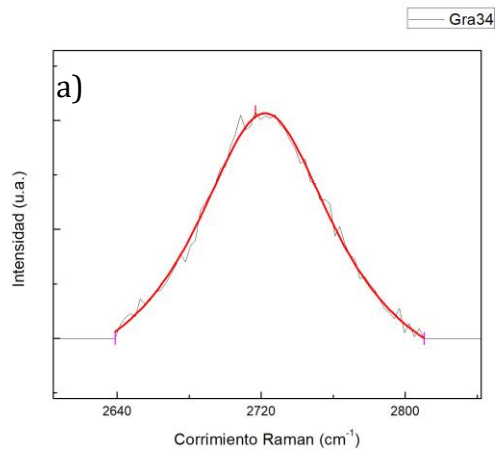


*Figura 3.5 Espectro Raman de la muestra Gra66.*

Como se ha mencionado la banda G' es característica para la identificación del grafeno. Cuando a esta se le realiza un ajuste de curva y se acopla dos lorentzianas entonces

tenemos una película de grafeno de una sola capa (monocapa), mientras que si se tienen dos capas (bicapa) el ajuste de curva da como resultado cuatro lorentzianas y así sucesivamente. De esta manera, se puede identificar el número de capas de grafeno a las que corresponde cada espectro.

En la figura 3.6 se presentan las posiciones de la banda G' de 2 muestras (Gra34 y Gra51), para el grafeno esta banda en promedio aparece en  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ , se trataron de hacer los ajuste de curva para saber cuántas capas de grafeno se obtuvieron pero debido a que el equipo con el cual se realizó las mediciones Raman cuenta con un detector CCD y no con fotomultiplicador, por lo que no se lograron realizar con gran precisión los ajustes de curva y es así que en las figuras 3.6a y 3.6b se encuentran en las posiciones 2716.79.22 y 2725.0908 se puede decir que existe grafeno monocapa. Sin embargo, con estas diferencias de corrimiento podríamos decir que existirían más capas de acuerdo a la literatura [51].



*Figura 3.6 Espectros de Raman de monocapas de Grafeno, mostrando un corrimiento en la banda G' de las muestras Gra34 y Gra51.*

Analizando la literatura [51] respecto a los picos obtenidos en los espectros y tomando especial atención en la banda G', se puede obtener el número estimado de capas que constituyen la película, es decir esto se atribuye a que existe más material.

- Para una monocapa la banda G' se encuentra  $\sim 2685 \text{ cm}^{-1}$ .
- Para dos capas la banda G' se encuentra  $\sim 2708 \text{ cm}^{-1}$ .
- Para tres capas la banda G' se encuentra  $\sim 2722 \text{ cm}^{-1}$ .
- Para cuatro capas la banda G' se encuentra  $\sim 2730 \text{ cm}^{-1}$ .

Debido a estas aproximaciones analizadas en el artículo y a los problemas que ocurrieron en la precisión de las mediciones, podríamos estimar cuantas capas de grafeno se obtuvieron en nuestras muestras y que a continuación se describen en la tabla 3.2.

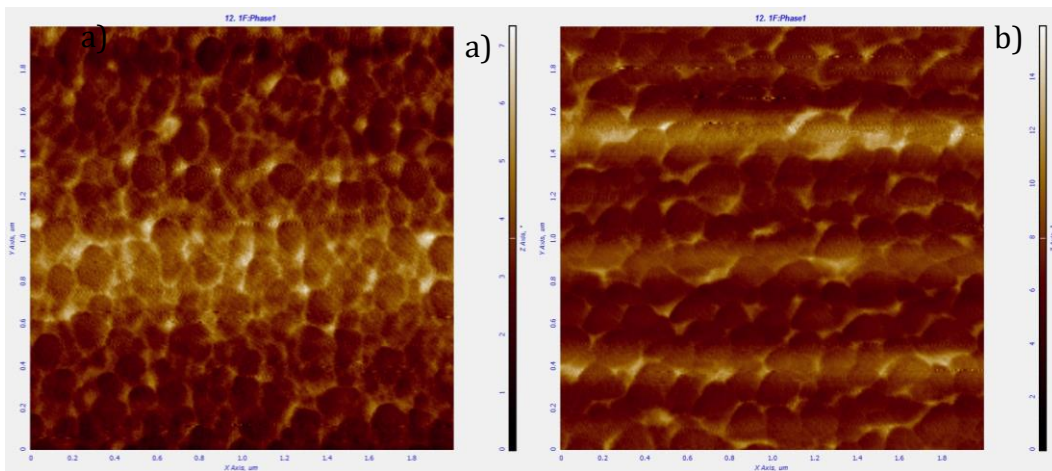
<b>Muestra</b>	<b>Posición banda G'</b>	<b>No. De capas</b>
Gra23	2727.854 $\text{cm}^{-1}$	4
Gra34	2716.7922 $\text{cm}^{-1}$	2
Gra37	2725.0908 $\text{cm}^{-1}$	3
Gra44	2722.3247 $\text{cm}^{-1}$	3
Gra51	2725.0908 $\text{cm}^{-1}$	3
Gra65	2725.0908 $\text{cm}^{-1}$	3
Gra66	2727.854 $\text{cm}^{-1}$	4

*Tabla 3.2 Numero de capas en cada muestra relacionadas con las estimaciones de la referencia [51].*

### 3.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Empleando la técnica de microscopía de fuerza atómica se logró observar la morfología superficial del grafeno obtenido por la técnica CVD. Las imágenes fueron obtenidas en el equipo AFM/RAMAN nt-mdt Integra Spectra operado en el modo semicontacto (tapping mode) con una velocidad de barrido de 0.5 Hz.

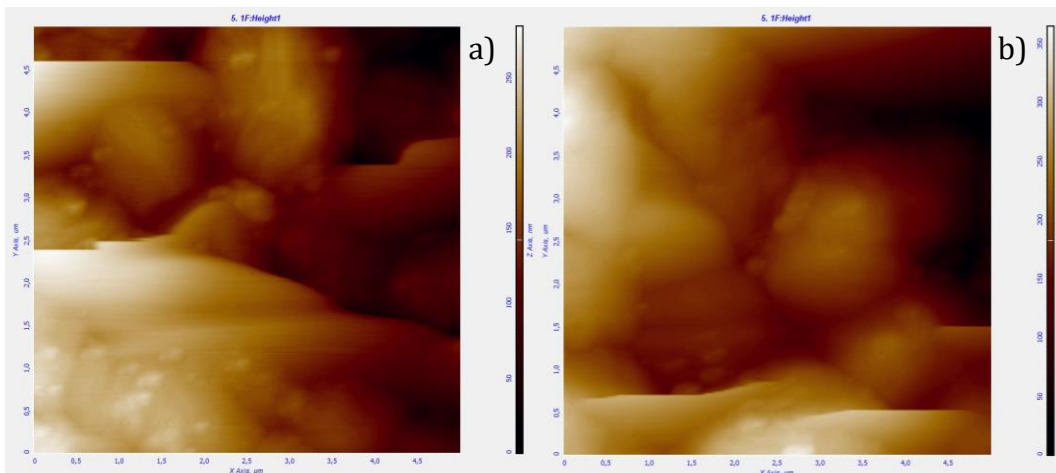
La figura 3.7 muestra una comparación de la morfología del sustrato (Cu/SiO<sub>2</sub>/Si) sin ataque químico (figura 3.7a) y con ataque químico (figura 3.7b), recordando que a dichos sustratos el cobre fue depositado por la técnica de haz de electrones, estos sustratos presentan una morfología que no presenta tanta rugosidad y en ambas se pueden apreciar texturas similares en forma de círculos, sin embargo, la muestra con ataque químico presenta una mayor rugosidad con un valor de 5.1 nm en contraste con el sustrato sin ataque químico con una rugosidad de 2.3 nm, esto en un área delimitada de 2x2 μm.



*Figura 3.7 Morfología del sustrato a) sin ataque químico, b) con ataque químico en un área de 2x2 μm.*

Cabe mencionar que el ataque químico que se le realiza al sustrato tiene como propósito eliminar la mayor cantidad de impurezas y óxidos que se forman en la capa de cobre y así poder realizar el crecimiento del grafeno. Sin embargo, como ya se mencionó con anterioridad, el sustrato con ataque químico mostró un mayor valor de rugosidad, por esta razón se buscó optimizar las condiciones de limpieza (ataque químico). Pero a pesar

de los cambios en la limpieza no se ha logrado obtener una mejoría en la superficie, por lo que se siguió mostrando una textura sumamente rugosa como se observa a continuación.



*Figura 3.8 Morfología en un área de 5x5  $\mu\text{m}$  de las muestras a) Gra65, b) Gra66.*

La figura 3.8 se puede apreciar la morfología de las muestras de grafeno ya crecido Gra65 y Gra66 mostrando una rugosidad de 32.121 nm y 48.464 nm, respectivamente. Ambos crecimientos fueron realizados en las mismas condiciones, sin embargo, al analizar la relación de intensidades que se encuentran en la tabla 3.1, la muestra Gra65 presenta un valor menor que la Gra66. Se puede notar que hay un incremento en la intensidad de la banda D, que está asociada con los defectos en la red cristalina del material.

Por otro lado, en dichas imágenes se pueden observar unas líneas con un cambio de contraste, esto debido a que existen secciones en la muestra con desniveles muy pronunciados como se observa en las figuras 3.9 y 3.10, por lo que al momento de realizar la medición el cantiléver realiza saltos en las partes donde la muestra presenta una mayor diferencia de alturas. Estos desniveles se pueden atribuir al sustrato, esto es que no pudo haber obtenido un depósito uniforme del cobre debido a los defectos superficiales que pudiera tener el  $\text{SiO}_2$  e incluso en la misma limpieza de sustrato al momento de realizar algún crecimiento.

Para lograr obtener mejores películas es necesario optimizar las condiciones tanto de crecimiento, deposito del cobre, limpieza del sustrato e incluso la oxidación del silicio.

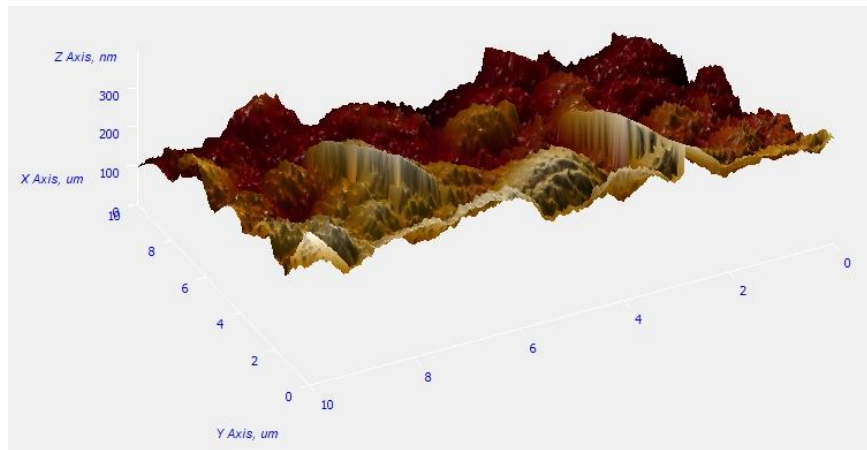


Figura 3.9 Imagen de la muestra Gra23 en 3D.

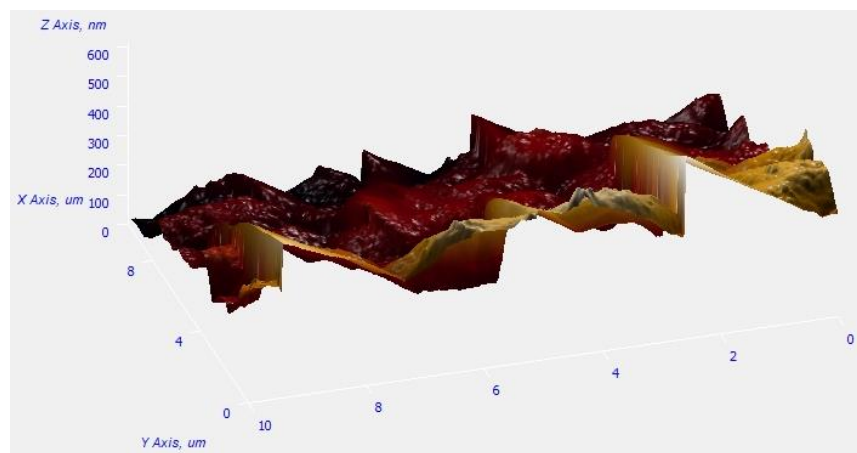


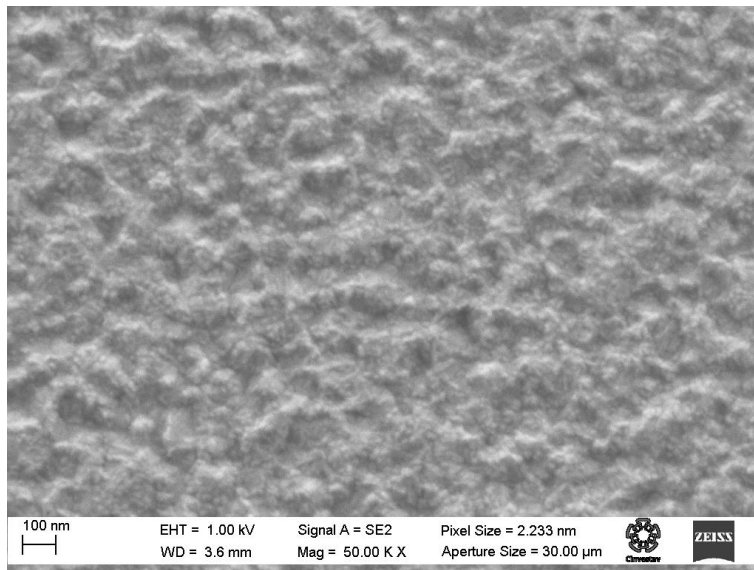
Figura 3.10 Imagen de la muestra Gra65 en 3D.

### 3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

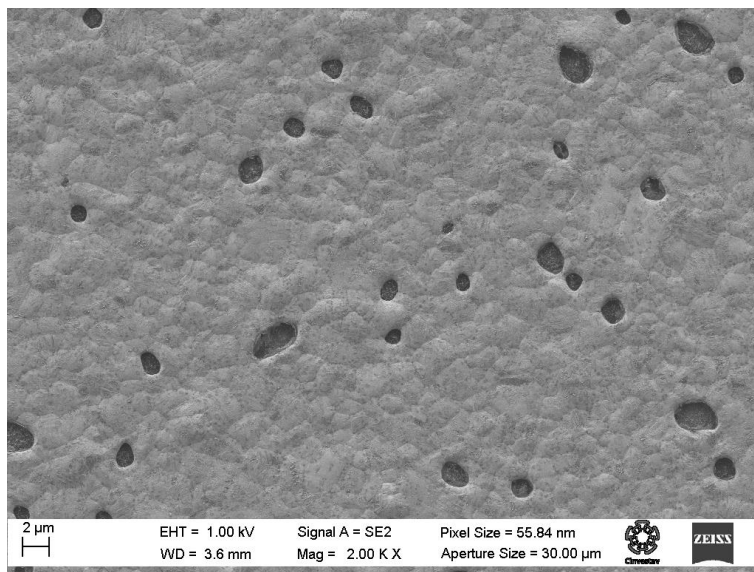
Complementando la caracterización morfológica de las películas de grafeno obtenidas se utilizó la microscopía electrónica de barrido. Las mediciones fueron realizadas en dos equipos diferentes, el primero un JEOL JSM-7401F Field Emission Scanning Electron Microscope y el segundo un AURIGA 3916-FESEM.

Como puede apreciarse en la figura 3.11, la morfología del sustrato con ataque químico se observa con una textura rugosa, estos resultados concuerdan con los obtenidos en las

imágenes con la técnica AFM, mismos que se comparan con el segundo equipo con el que se realizó las mediciones el cual es de alta resolución (1.0 kV) y X50k.



*Figura 3.11 Imagen del sustrato.*



*Figura 3.12 Imagen de la muestra Gra65.*

Como se puede apreciar en la imagen 3.12 a comparación de la imagen 3.11 se muestran huecos en la superficie de la muestra de ~25 nm, observamos un crecimiento no homogéneo lo que podría suponerse que se debe a la difusión del cobre durante el



crecimiento, por lo que provoca que el grafeno no tenga un crecimiento uniforme en los huecos que el cobre deja. Sin embargo debemos tomar en cuenta las condiciones de crecimiento, de limpieza del sustrato y la técnica por la cual se depositó el cobre.

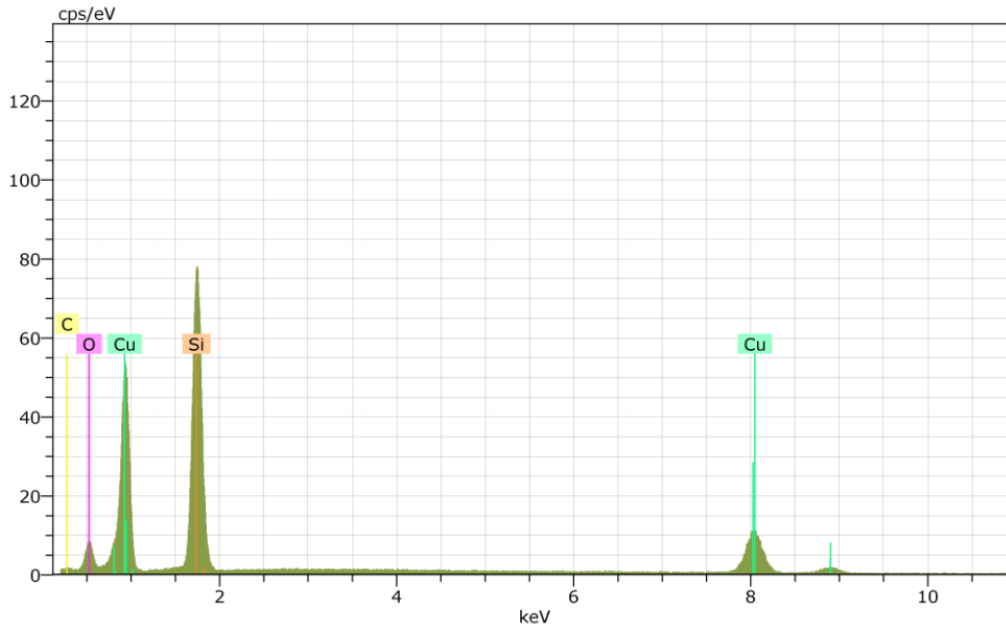
De acuerdo a las imágenes obtenidas mediante esta técnica y AFM podemos concluir que ambos concuerdan en la morfología de las muestras, por lo que las condiciones de crecimiento aún no han sido las adecuadas.

### 3.4. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

El análisis fue obtenido en un equipo de espectroscopía de emisión de energía (EDS) integrado en un equipo de microscopía electrónica de barrido JEOL JSM-7401F Field Emission Scanning Electron Microscope. Así mismo se realizó de estos resultados con una segunda medición realizados con el equipo AURIGA 3916-FESEM, dichas medicaciones se realizaron en un mapeo de 1 y 20  $\mu\text{m}$ , cabe mencionar que se tomaron mediciones de 5 muestras que son similares por lo que se presentan 2.

En la figura 3.13 se presenta el espectro de dispersión de energía correspondiente al grafeno, así como su composición. Los elementos que lo conforman se reportan en porcentaje en peso y porcentaje atómico. Como era de esperar, el carbono se hace presente, el cual es el elemento base de esta estructura. El oxígeno, aunque en una proporción alta respecto al carbono, se presenta, probablemente, como taza de alguna contaminación ya sea del sustrato o las condiciones ambientales e incluso por la oxidación del cobre, el  $\text{SiO}_2$  y el silicio.

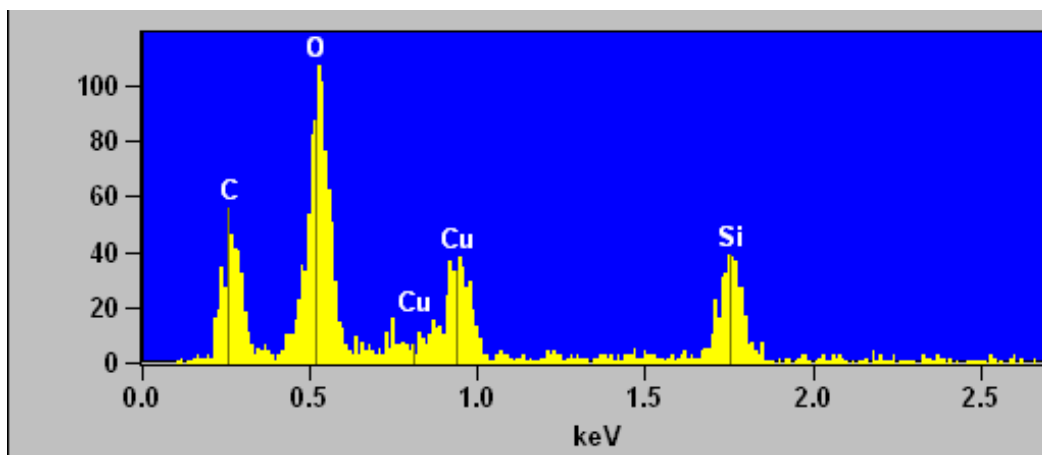




Elemento	% en peso	% atómico
C	10.96	24.32
O	14.38	23.96
Cu	36.16	15.17
Si	38.50	36.55
Total	100	100

*Figura 3.13 Espectro de dispersión de energía y su análisis elemental mostrando la composición en porcentaje en peso y atómico de la muestra Gra34.*

Tratando de optimizar las condiciones de crecimiento, el análisis de una segunda película mostro importantes cambios respecto a la muestra anterior (Figura 3.14). El análisis elemental del grafeno indica que el carbono se presenta con un porcentaje atómico de 34.03 y el oxígeno de 39.56.



Elemento	% en peso	% atómico
C	20.25	34.03
O	31.36	39.56
Cu	27.52	19.78
Si	20.87	6.63
Total	100	100

*Figura 3.14 Espectro de dispersión de energía y su análisis elemental mostrando la composición en porcentaje en peso y atómico de la muestra Gra65.*

Con base en estos datos nuestro material pareciera estar oxidado, no obstante, se muestra la presencia de algunos contaminantes al igual que en ciertas zonas de la película no se logró hacer el depósito del grafeno, por lo que estos resultados concuerdan con las técnicas SEM y AFM. Así mismo se realizó una comparación de estos resultados con una segunda medición realizados con el equipo AURIGA 3916-FESEM. Puede ser que haya lugares donde no exista grafeno, pero el espesor de este es tan delgado que si el ataque llega a ser profundo llegaremos a ver solo el sustrato.

En este capítulo se presenta el análisis y discusión de los resultados experimentales de este trabajo de tesis obtenidos mediante su caracterización morfológica, estructural y composicional.

En general las mediciones obtenidas mediante las técnicas de espectroscopía Raman, SEM, AFM y EDS se relacionan en la calidad cristalina que se puede observar, como lo es la rugosidad, tamaño de grano y por las bandas de emisión que se mostraron se comprobó la obtención de grafeno. Para lograr este objetivo se optimizaron diversos parámetros que influyeron significativamente en los resultados, entre estos parámetros se encuentra la temperatura y el tiempo de crecimiento, si estos aumentan los picos en los espectros Raman empeoraban es decir, el pico característico de la banda G' desaparecía por lo tanto no se obtenía grafeno, se encontró mejores resultados con 30 minutos de crecimiento y a una temperatura de 880 °C, sin embargo al momento de salir la muestra del reactor se realizaba la medición Raman ya que se empezaba a oxidar y se comprobó en las mediciones de EDS, cabe mencionar que el depósito de cobre e incluso la limpieza del mismo sustrato fue lo principal que influyó morfológicamente dado que de esto dependía un depósito uniforme.

La técnica CVD utilizada en la literatura [54] se llevó a cabo en un rango de temperatura de 700 a 1000°C usando como gas de arrastre el argón depositados en sustratos de níquel. Dicho proceso utiliza una mezcla de gases precursores ( $H_2$  y  $CH_4$ ) con una velocidad de flujo de 315 sccm durante 20 minutos a una presión de 80 torr. Sin embargo en otro reporte [55] la síntesis de grafeno es más recomendable en sustratos de cobre evaporado en  $SiO_2/Si$  en un rango de temperatura de 900°C a 1000°C durante 10 a 20 minutos a velocidad de flujo del  $CH_4$  de 5 a 20 sccm y 1500 sccm de  $H_2$ . Tanto estos dos artículos como nuestro proceso tecnológico existe una similitud en la utilización de sustratos y en las velocidades de flujos. Esta técnica ofrece ventajas en el uso de sus precursores baratos e incluso tener un mejor control en los parámetros de depósito.

La síntesis de grafeno se ha realizado desde 1975 por diversas técnicas, sin embargo en 2004 la técnica que se ha seguido y se sigue desde entonces es CVD debido al bajo costo de sus precursores ( $H_2$  y  $CH_4$ ) y la utilización de sustratos metálicos (Cu, Ni, Pt, etc.),

## Capítulo 4. Conclusiones

---

La presente tesis tuvo como principal objetivo el crecimiento de grafeno mediante la técnica CVD, obteniendo sus propiedades mediante su caracterización estructural, morfológica y composicional, crecidas sobre un sustrato de Si/SiO<sub>2</sub>/Cu usando la técnica de depósito químico CVD, cabe mencionar que el cobre fue depositado mediante pulverización catódica y evaporación por haz de electrones, así mismo se decidió por la técnica de evaporación por haz de electrones debido ya que mostro menos rugosidad.

Los espectros Raman muestran una menor intensidad en la banda D en comparación al de la banda G', por lo que podría decirse que las películas son de buena calidad ya que esta banda está asociada al desorden cristalino y las imperfecciones en el cristal, y corroboran la información aportada por las imágenes de AFM y SEM.

En las mediciones Raman se observó un corrimiento de la banda G' lo cual permitió estimar las capas de grafeno que constituyen la película. Para obtener el resultado anterior, se consideraron las aproximaciones del número de capas de grafeno citadas en la literatura [51].

La modificación en las condiciones de crecimiento produjo cambios en la morfología; con la ayuda de la microscopía de fuerza atómica (AFM) se logró observar la superficie de las películas.

Mediante los análisis de composición EDS se comprobó la presencia del cobre en un 19.7% atómico, 34% correspondiente al carbono, por lo que el 34% de carbono confirma la presencia de la capa de grafeno obtenido. Sin embargo existe la presencia del 39.56% y 6.63% atómico del oxígeno y silicio, esto pudiera deberse a que el material pareciera estar oxidado e incluso es material del mismo sustrato.

En general, el grafeno sintetizado muestra una buena calidad cristalina mediante la optimización de las condiciones de crecimiento, cabe mencionar que aún falta en mejorar dichas condiciones, sustratos, limpieza, deposito del cobre, temperatura e incluso flujos de los gases. Finalmente, solo resta señalar que se logró alcanzar el objetivo principal de

la tesis, que es el desarrollo de un proceso adecuado de la síntesis y caracterización del grafeno. De este modo, se han crecido capas de grafeno con una calidad favorable.

## Bibliografía

---

- [1]. Canham, G. R. (2000) Química Inorgánica descriptiva, 2 ed., Pearson Prentice Hall, México, pp. 257-258.
- [2]. Poole, C. P., & Owens, F. J. (2003) Introducción a la nanotecnología, Reverté, España, pp. 118-120.
- [3]. O'Connell, M. J. (2006) Carbon nanotubes properties and applications, Taylor & Francis, U.S.A., pp. 1-7.
- [4]. Rodriguez-Gonzalez, C.; Kharissova, O. V. Propiedades y aplicaciones del grafeno. Ingenierias2008, 11, 17-23.
- [5]. Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S., Geim, A. K. The electronic properties of graphene. Reviews of modern physics 2009, 81, 109-111.
- [6]. Geim, A. K. Graphene: Status and Prospects. Science 2009, 324, 1530-1534.
- [7]. Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S., Geim, A. K. The electronic properties of graphene. Reviews of modern physics 2009, 81, 215.
- [8]. Cooper, D. R.; D'Anjou, B.; Ghattamaneni, N.; Harack, B.; Hilke, M.; Horth, A.; Majlis, N.; Massicotte, M.; Vandsburger, L.; Whiteway, E.; and Yu, V. Experimental review of graphene. ArXIV: 1110.6557.
- [9]. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, Science, 306, 666, 2004.
- [10]. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, Two-dimensional atomic crystals. Proc. Natl. Acad. Sci, USA, 102, 10451, 2005.
- [11]. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. Nature 438, 197, 2005.
- [12]. A. K. Geim, K. S. Novoselov. The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6, 183, 2007.
- [13]. Ballesteros, M. N. S. (2009) Tecnología de proceso y transformación de materiales, 2,a ed., Ediciones UPC, pp. 37-38.
- [14]. Geim, A. K. Graphene: Status and Prospects. Science 2009, 324, 1530-1534.
- [15]. Compiled by the Class for Physics of the Royal Swedich Academy of Sciences. Graphene. Scientific background on the Nobel Prize in Physics 2010, 8.

- [16]. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C. N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.* 8, 902, 2008.
- [17]. M.C. Schabel and J.L. Martins, Energetics of interplanar binding in graphite, *Phys. Rev. B* 46, 7185, 1992.
- [18]. S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, Balandin AA, et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits, *Appl. Phys. Lett.* 92, 151911, 2008.
- [19]. J. H. Seol, I. Jo, A. L. Moore, L. Lindsay, Z. H. Aitken, M. T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R. S. Ruoff and L. Shi, Two-dimensional phonon transport in supported graphene, *Science* 328, 213, 2010.
- [20]. S. Timo, B. R. Burg, N. C. Schirmer, D. Poulidakos, An electrical method for the measurement of the thermal and electrical conductivity of reduced graphene oxide nanostructures. *Nanotechnology*, 20, 405704, 2009.
- [21]. HongweiZhu, ZhipingXu, Ying Fang, Graphene “Fabrication, Characterizations, Properties and Applications”, 2018.
- [22]. A. B. Kuzmenko, E. van Heumen, F. Carbone, and D. van der Marel, Universal optical conductance of graphite, *Phys. Rev. Lett.* 100, 117401, 2008.
- [23]. Lang, B., A Leed Study of the Deposition of Carbon on Platinum crystal surfaces. *Surface Science*, 1975. 53(1): p.317-329.
- [24]. Novoselov, K.S., et al., Two-dimensional Atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005. 102 (30): p. 10451-10453.
- [25]. Schniepp, H.; Luen, J.; McAllister, M. J.; Sai, H.; Alonso, M. H.; Adamson, D.H.; Prud’homme, R. K.; Car, R.; Saville, D. A.; Aksay, I. A. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphene oxide. *Journal of physical chemistry B letters* **2006**, 110, 8535-8539.
- [26]. McAllister, M. J.; Li, J. L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala, A. A.; Liu, J.; Alonso, M. H.; Milius, D. L.; Car, R.; Prud’homme, R. K.; Aksay, I. A. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem.Mater.* **2007**, 19, 4393-4404.
- [27]. Osvath, Z.; Darabont, Al.; Incze, P. N.; Horvath, E.; Horvat, Z. E.; Biro, L. P. Graphene layers from thermal oxidation of exfoliated graphite plates. *Carbon* **2007**, 45, 3022-3026.

- [28]. Subrahmanyam, K. S.; Vivekchand, S. R. C.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R. A study of graphenes prepared by different methods characterization, properties and solubilization. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1517-1523.
- [29]. J. L. Albella. Mecanismos de nucleación y crecimiento de capas delgadas, capítulo 3, paginas 101–124. Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, 2003
- [30]. J. L. Albella. Mecanismos de nucleación y crecimiento de capas delgadas, capítulo 3, paginas 130-150. Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, 2003.
- [31]. A. B. Kuzmenko, E. van Heumen, F. Carbone, and D. van der Marel, Universal optical conductance of graphite, *Phys. Rev. Lett.* 100, 117401, 2008.
- [32]. Hugh O. Pierson, Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) Principles, Technology, and Applications, Second Edition, New York (1999).
- [33]. Fujimo, K., Nishimoto, Y., Tokumasu, N., and Maeda, K., Doped Silicon Oxide Deposition by Atmospheric Pressure and Low Temperature CVD using Tetraethoxysilane and Ozone, *J. Electrochem. Soc.*, 138(10) (Oct.1991).
- [34]. J. L. Albella. Mecanismos de nucleación y crecimiento de capas delgadas, capítulo 10, paginas 265-288. Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, 2003.
- [35]. Recent advances in graphene-based biosensors Kuilaa, T.; Bosea, S.; Khanraa, P.; Mishrab, A. K.; Kimc, N. H.; Leea, J. H. *Biosensors and Bioelectronics* 2011, 26, 4637–4648.
- [36]. Materials. The graphene challenge. *ChemistryWorld*2008.
- [37]. Prasher, R. Graphene Spreads the Heat. *Science* 2010, 328, 185-186.
- [38]. Jang, B. Z.; Zhamu, A. Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review. *J. Mater. Sci*2008, 43, 5092-5101.
- [39]. D. W. Pashley. The nucleation, growth, structure and epitaxy of thin Surface films. *Advances in Physics*, vol. 14, no. 55, july, 1965.
- [40]. J. L. Albella. Mecanismos de nucleación y crecimiento de capas delgadas, capítulo 3, paginas 101–124. Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, 2003. 2.2.1.1, 2.3, 2.7, 2.3.1, 2.3.2, 2.8, 2.3.3, 2.3.4, 2.9, 2.10, 2.3.4
- [41]. Cao, G. (2004). *Nanostructures and nanomaterials*. London: Imperial College Press, pp.173-194.
- [42]. S. Bhaviripudi; X. Jia; M. S. Dresselhaus; J. Kong, *Nano Lett.*, 2010, 10, 4128-4133
- [43]. Rodriguez-Gonzalez, C.; Kharissova, O. V. Propiedades y aplicaciones del grafeno. *Ingenierias*2008, 11, 17-23.



- [44]. Carmona, J.G.; Vozmediano, M. A. H.; Guinea, F. Electrónica del grafeno. *Investigation y ciencia* 2010, 42-49.
- [45]. Wangqi, D.; Wang, X. Preparation of graphite oxide (GO) and the thermal stability of siliconerubber/GO nanocomposites. *Thermochimica acta* 2012, 529, pp. 25-28.
- [46]. Wojtoniszaka, M.; Chena, X.; Kalenczuka, J. R.;Wajdab, A.; Łapczukb, J.; Kurzewskib, M.; Drozdzikb, M.; Chuc, K. P.;Borowiak-Palena, E. Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*2012, 89, pp. 79-85.
- [47]. Shen, J.; Yan, Bo.; Shi, M.; Ma, H.; Li, N.; Ye, M. One step hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide sheets. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, pp.3415-3421.
- [48]. Zhao, X.; Zhang, Q.; Chen, D. Enhanced Mechanical Properties of Graphene-BasedPoly(vinyl alcohol)Composites. *Macromolecules*2010, 43, pp. 2357-2363.
- [49]. Wang, F.; Zhang, K. Reduced graphene oxide–TiO<sub>2</sub> nanocomposite with high photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 345, pp.101–107.
- [50]. YanwuZ hu ,Shanthi Murali , Weiwei Cai , Xuesong Li , Ji Won Suk , Jeffrey R. Potts, Rodney S. Ruoff. *Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications.* *Adv. Mater.* 2010, 22, 3906-3924.
- [51]. L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Raman spectroscopy in graphene*, 2009; p. 60.
- [52]. Marquina, J., Power, Ch., *Raman spectroscopy in monolayer graphene and graphite: electron-phonon coupling and nonadiabatic effects.*
- [53]. M.J. Mathews, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus and M. Endo. “Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials”. *Physical Review B.* Vol. 59 No. 10 pp. 6585- 6588. (1999).
- [54]. Wonbong Choi, Indranil Lahiri, Raghunandan Seelaboyina, *Synthesis of Graphene and its Applications: A Review*, 5 feb 2010.
- [55]. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Neizich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, Large area few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical deposition, *Nano Lett.*, 9, 30 (2009).