

UNIVERSIDAD DE LAS AMÉRICAS PUEBLA

Escuela de Ciencias

Departamento de Ciencias Químico-Biológico



**Síntesis de grafeno por la técnica de deposición química de vapores y su
caracterización**

Tesis que, para completar los requisitos del Programa de Honores presenta la estudiante

Adrián Gutiérrez Cruz

160481

Licenciatura en Nanotecnología e Ingeniería Molecular

Dra. Jessica Rosaura Campos Delgado

San Andrés Cholula, Puebla.

Primavera 2022

Hoja de firmas

Tesis que, para completar los requisitos del Programa de Honores presenta el
estudiante Adrián Gutiérrez Cruz y 160481

Director de Tesis

Dra. Jessica Rosaura Campos Delgado

Presidente de Jurado

Dr. Miguel Ángel Méndez Rojas

Secretario de Jurado

Dra. Mónica Cerro López

Suplente de Jurado

Dr. Felipe Córdova Lozano

Agradecimientos

A todas las personas que me apoyaron e hicieron posible que este trabajo se realice con éxito.

En especial a mi tutora Dra. Jessica Campos y a mis docentes, que a lo largo de mi licenciatura me han compartido su conocimiento y han sido una guía en mi camino para convertirme en un gran profesional y persona.

A toda mi familia por apoyarme en todo momento de este proceso, en especial a mi padre Miguel, mi madre Elia y a mi hermana Selene, quienes siempre se mantuvieron a mi lado dándome mucho cariño y amor, factores me han mantenido en el camino correcto para cumplir mis metas.

A mis amigos que me acompañaron en cada etapa de este desarrollo, proporcionándome su ayuda, escucha y su alegría. Amistades que se han convertido en personas muy importantes y que atesoraré por siempre en mi vida.

Índice

1. Introducción
2. Justificación
3. Objetivos
4. Marco Teórico
 - 4.1 Grafeno
 - 4.2 Síntesis de grafeno
 - 4.2.1 Técnicas Top-Down
 - 4.2.2 Técnicas Bottom-Up
 - 4.3 Deposición Química de Vapores en la síntesis de grafeno
 - 4.3.1 Configuraciones de CVD
 - 4.3.2 Precursores
 - 4.3.3 Sustratos
 - 4.4 Caracterización del grafeno
 - 4.4.1 Microscopía óptica
 - 4.4.2 Microscopía electrónica de transmisión
 - 4.4.3 Microscopía electrónica de barrido
 - 4.4.4 Microscopía de Fuerza Atómica
 - 4.4.5 Espectroscopia de rayos X dispersivo en energía
 - 4.4.6 Espectroscopia Raman
5. Metodología
 - 5.1 Preparación de sustrato
 - 5.2 Proceso de deposición química de vapores

5.3 Transferencia

5.4 Caracterización

6. Resultados y Discusión

7. Conclusiones

8. Referencias

1. Introducción

En el presente trabajo se expone el estudio de uno de los nanomateriales de carbono que más popularidad ha tenido en los últimos años, el grafeno. Dando inicio con una breve revisión bibliográfica del material, abarcando parte de su historia en las últimas décadas, sus características generales y mencionando algunas de sus más importantes propiedades, tanto mecánicas, eléctricas y ópticas. Posteriormente, se exponen las rutas sintéticas y de obtención del grafeno, a través de una categorización general: técnicas top-down y técnicas bottom-up, dentro de las cuales se mencionan de una manera global las características más importantes de cada una de estas, así como las ventajas y desventajas que presentan. A partir de esta comparación, se profundiza más en la técnica de descomposición química de vapores, técnica que se empleara en la parte experimental del presente trabajo para la síntesis de grafeno. En esta sección, se explicarán las diferentes configuraciones de dicho sistema, así como las posibilidades de síntesis que presenta, dando de esta manera un amplio panorama a una de las técnicas mayormente utilizadas en la obtención de este nanomaterial. A continuación, se presentan técnicas de caracterización que han sido de gran utilidad para el estudio del grafeno, mencionando y explicando a grandes rasgos las más importantes.

En cuanto a la parte experimental de este trabajo, se estudió la síntesis de grafeno por la técnica de deposición química de vapores a presiones bajas, enfocándose en el uso de sustratos de cobre y metano como precursor de carbono. Se llevaron a cabo una serie de experimentos, donde a través de la variación en las condiciones de crecimiento se pudieron obtener diferentes resultados, pudiendo así elucidar algunos de los factores importantes que pudiesen influir en gran medida en la calidad del nanomaterial.

2. Justificación

La nanotecnología y la nanociencia se encuentra desde hace ya unas décadas en su mayor auge a nivel mundial, presentándose cada año nuevos avances que han contribuido en el entendimiento y estudio de las mismas. La razón principal de dicho interés exponencial se debe a las grandes promesas que dichas áreas han puesto en el futuro, ya que las propiedades de los productos de estas, los nanomateriales, han demostrado ser verdaderamente impresionantes y nunca vistas. Dentro de este tipo de nanomateriales se encuentran unos muy específicos, los cuales estas compuestos de carbono: fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno. Este último, se ha considerado como un material único que podría convertirse en un futuro en una pieza clave dentro de muchas áreas, tal es el caso de la electrónica, donde se piensa que podría remplazar al silicio dentro de una gran cantidad de dispositivos electrónicos. Actualmente, existe mucha información que demuestra tal argumento, sin embargo, aún existen algunas limitantes que no nos permiten hacer realidad dicha perspectiva. Una de ellas es la posibilidad de escalabilidad hacia el sector industrial, ya que hoy por hoy no se ha desarrollado una técnica verdaderamente viable para dicho propósito. Dentro de todas las técnicas propuestas hasta el día de hoy, la deposición química de vapores pareciera ser la más prometedora, ya que con esta es posible tener un mayor control en el crecimiento del material, siendo de esta manera más fácilmente controlar la calidad del grafeno. Debido a esto, en el presente estudio se ha dedicado a indagar aún más en la síntesis de grafeno por esta técnica, buscando contribuir en el entendimiento del mecanismo de crecimiento por dicha metodología y así hacer posible su uso en un futuro en el sector industrial.

3. Objetivos

El presente estudio tiene como objetivo general la síntesis de grafeno por la técnica de deposición química de vapores a presiones bajas, buscando discernir las condiciones adecuadas de síntesis para la obtención de grafeno de gran área y con una alta cristalinidad, factores imprescindibles para su aplicación en muchos sectores. Se buscará de igual manera, caracterizar el grafeno haciendo uso de diferentes técnicas, como lo es microscopía óptica, microscopía de barrido electrónico, espectroscopia de rayos X dispersivo en energía y espectroscopia Raman, tratando de esta manera poder observar y analizar sus características morfológicas, pudiendo así deducir las variables que pudiesen estar afectando en la calidad del material, en cada uno de los experimentos realizados.

4. Marco Teórico

4.1 Grafeno

El grafeno es un material bidimensional de átomos de carbono con hibridación sp^2 , embebidos en una estructura hexagonal periódica, tal y como podemos observar en un panel de abejas. Este material se puede considerar como el plano atómico del grafito, ya que funge como los bloques unitarios de construcción de este y de otros materiales nanoestructurados (p.e. fullerenos y nanotubos de carbono) (Fig. 1) [1]. Dependiendo de la cantidad de capas atómicas que este posee se le puede catalogar de diferente manera, cuando se tiene una sola capa de grafeno se le conoce como grafeno monocapa y cuando tiene dos o tres capas se le denomina grafeno bicapa y tricapa, respectivamente. De cinco a diez capas se le conoce como grafeno de pocas capas (*Few Layer Graphene*) y de veinte a treinta capas atómicas se le denomina grafeno multicapa [2]. Cada una de estas variantes posee diferentes propiedades, pero es el grafeno monocapa el que tiene las más sobresalientes e interesantes para el ámbito científico, como lo es su alta movilidad de portadores de carga ($200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), su gran área superficial ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), su alta conductividad térmica ($\sim 5000 \text{ W/mK}$), su gran módulo de Young ($\sim 1.0 \text{ TPa}$), transmitancia óptica ($\sim 97.7 \%$) y su capacidad de soportar altas densidades de corriente ($\sim 10^8 \text{ A/cm}^2$) [3,4,5,6,7].

Hace ya más de medio siglo que se comenzaron a estudiar los materiales bidimensionales y su posibilidad de aislamiento de su forma tridimensional. Sin embargo, en un principio se creía que éstos solo podían ser estudiados como materiales teóricos, ya que todo apuntaba a que no era posible su existencia en condiciones normales. En el caso del grafeno, se pensaba que de ser posible ser aislado del grafito, este sería termodinámicamente

inestable, resultando en una pronta segregación y descomposición. De esta manera, se consideraba que solo podía existir dicho material bidimensional de manera intrínseca en su contraparte tridimensional [8,9,10,11,12]. No fue hasta el año 2004, cuando Geim y Novoselov desmintieron ese impedimento, logrando aislar por primera vez un material bidimensional exitosamente usando una técnica simple de exfoliación mecánica. Grafeno monocapa y de pocas capas fue obtenido a través de este procedimiento, pudiendo posteriormente estudiar sus propiedades eléctricas, lo cual los hizo acreedores al premio Nobel en física en el año 2010 [13].

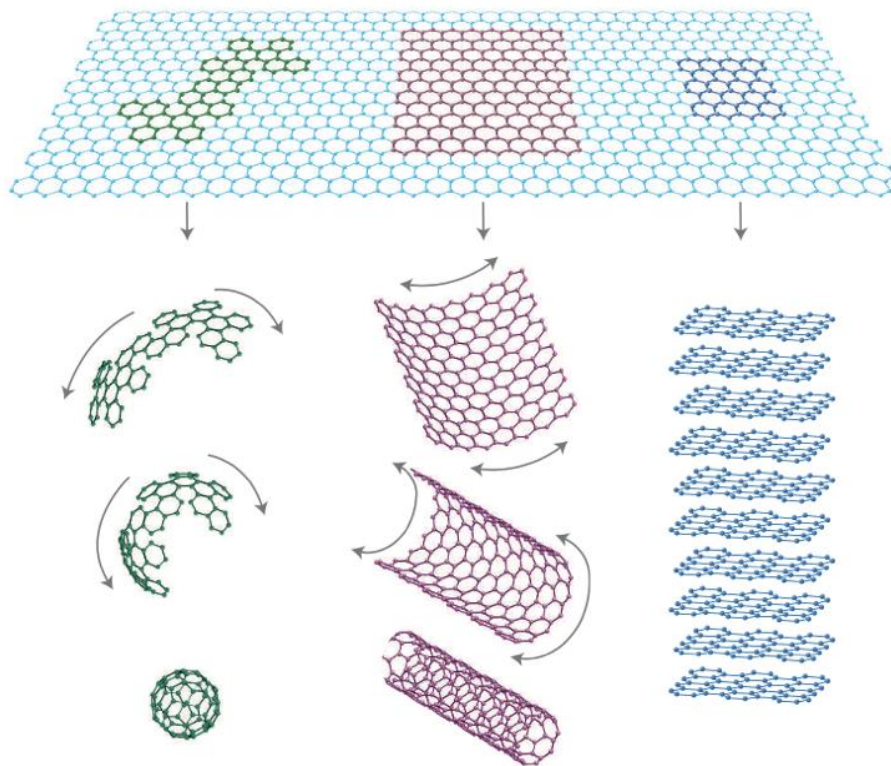


Figura 1. Grafeno como unidad de construcción de diferentes estructuras; fullerenos, nanotubos de carbono y grafito [1].

Desde su descubrimiento, el grafeno se ha convertido en un material exhaustivamente estudiado ya que, debido a sus propiedades únicas se espera que pueda remplazar a muchos

de los materiales actuales, como es el caso del silicio, elemento actualmente primordial dentro de muchos de los dispositivos electrónicos. De igual manera, se espera que este material presente aplicaciones importantes en el área de la fotónica, ciencia de materiales, remediación ambiental, energía, entre muchas otras más [14]. Sin embargo, para que se puedan desarrollar muchas de estas aplicaciones es fundamental el control en la morfología y estructura del grafeno, dado que, para poder obtener las inusuales propiedades antes mencionadas, es necesario garantizar la calidad del material, la cual está condicionada en gran parte por su cristalinidad. Esto sin mencionar que para poder implementar en gran escala estas aplicaciones, también es indispensable el desarrollo de técnicas eficientes para la síntesis de grafeno de gran área y de manera rentable para el mercado [15].

4.2 Síntesis de grafeno

Cuando se habla de la síntesis de grafeno, se refiere a todo aquel método o proceso por el cual se fabrica o extrae grafeno, el cual dependerá del tamaño, la pureza y la eflorescencia deseada en el producto [15]. La exfoliación mecánica, la cual marcó el inicio del estudio del grafeno experimentalmente, fue uno de los primeros métodos en desarrollarse y la que popularizó mundialmente este material. Sin embargo, con el paso de los años, nuevos métodos se han sumado a la lista de posibles rutas de síntesis, siendo algunas ahora más utilizadas que la inicial. Cada una de estas poseen ventajas y desventajas con respecto a las otras, lo cual hace la selección entre una u otra una decisión compleja que dependerá en parte, en las propiedades del producto final que uno desee.

Los diferentes métodos de síntesis se dividen general y convenientemente en dos grandes categorías, las *top-down* y las *bottom-up* (Fig. 2). Estos términos hacen alusión al

mecanismo por el cual el grafeno es obtenido, siendo las *top-down* las que se basan en la obtención del grafeno a partir de su contraparte tridimensional, como lo puede ser el grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG) [16]. Por otra parte, las técnicas *bottom-up* se caracterizan por la síntesis de grafeno a partir de sus constituyentes, ensamblando individualmente los átomos de carbono hasta obtener la estructura característica del grafeno [17]. A continuación, se presentan de manera general las técnicas más representativas de cada una de estas dos grandes categorías.

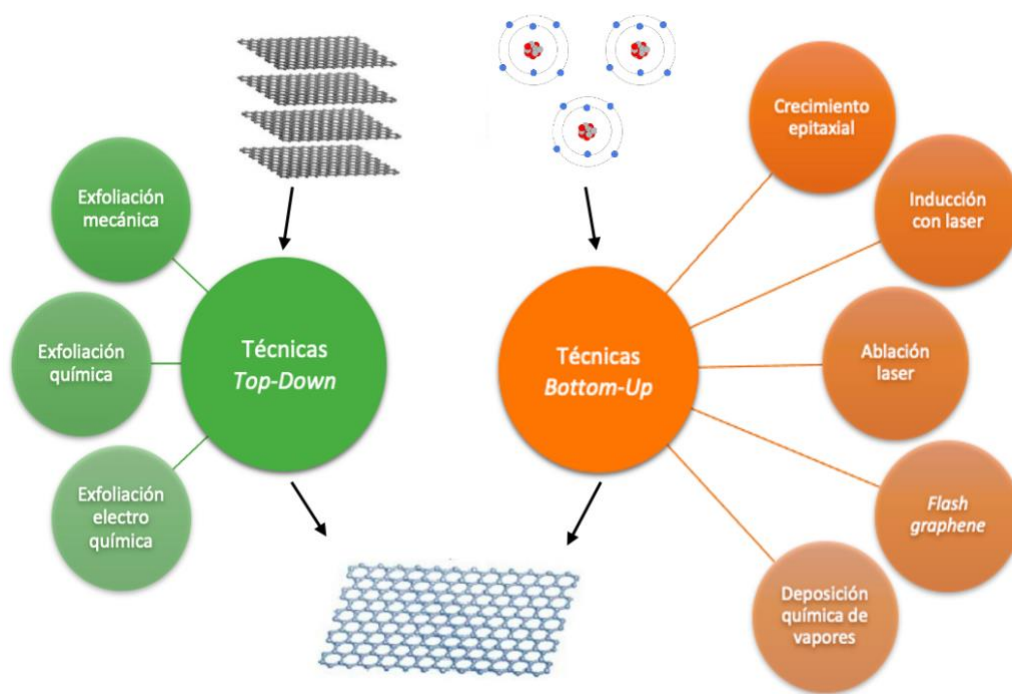


Figura 2. Técnicas utilizadas para la obtención de grafeno [18].

4.2.1 Técnicas *Top-Down*

4.2.1.1 Exfoliación mecánica

Este método fue el que dio a conocer al mundo el grafeno en el 2004 y por el cual Geim y Novoselov fueron galardonados en el 2010 por el premio Nobel en física. Se trata de una

técnica muy simple conocida como incisión o exfoliación mecánica, que consiste en la delaminación de un bloque de HOPG con el uso de cinta adhesiva, razón por la que también se le conoce a esta metodología como *Scotch Tape*. Para poder aislar grafeno de manera exitosa, se debe adherir la cinta sobre la superficie del HOPG y tras varias repeticiones de adhesión/separación del material se logra obtener grafeno monocapa o de pocas capas (Fig. 3a) [13]. Una gran ventaja que se obtiene por este aislamiento es la capacidad de poder conseguir grafeno monocristalino, propiedad que ha sido utilizada para la fabricación de dispositivos electrónicos, como lo son transistores de efecto de campo. Sin embargo, a pesar de significar una técnica muy sencilla y de bajo costo, el rendimiento que presenta es muy bajo, inhabilitando su escalabilidad para una producción en masa [19].

4.2.1.2 Exfoliación química

La exfoliación química está basada en el mismo principio que la exfoliación mecánica, con la diferencia de que el proceso de delaminación es llevado a cabo por agentes químicos. En este caso el proceso se divide en dos pasos: 1) creación de huecos o espacios entre las capas del grafito que reducirán las fuerzas de Van der Waals entre ellas y 2) la separación de las capas. El primer paso se lleva a cabo a través de la alteración química del grafito o por la intercalación de moléculas entre las capas, como podrían ser iones alcalinos. Por otra parte, el segundo paso se logra por medio de sonicación o por calentamiento (Fig. 3b) [19].

4.2.1.3 Exfoliación electroquímica

Esta última técnica de exfoliación se asemeja mucho al proceso químico, solo que esta utiliza electrodos de carbono (p.e. varillas de grafito, láminas de carbono o HOPG) en solución para la delaminación del material. Para lograr esto, se suministra corriente directa a través de los

electrodos en una solución conductora (p.e. poli(4-esterenosulfonato de sodio)), promoviendo una intercalación mediante la expansión estructural dentro del precursor grafítico. Este mecanismo de intercalación es producto de varios procesos simultáneos: 1) la oxidación anódica del agua, 2) la hidroxilación de los bordes del material grafítico, 3) la intercalación de aniones entre las capas del grafito y 4) la escisión oxidativa. Finalmente, tras la intercalación el material es exfoliado por desprendimiento del electrodo en sonicación, el cual queda dispersado en solución (Fig. 3c) [20].

La exfoliación electroquímica es una técnica atractiva para el sector industrial porque se trata de un sistema amigable con el medio ambiente y que es muy versátil, el cual permite el reciclaje de los materiales que no reaccionaron. Además, de que se puede obtener grafeno de forma rápida y con alta posibilidad de escalabilidad [21].

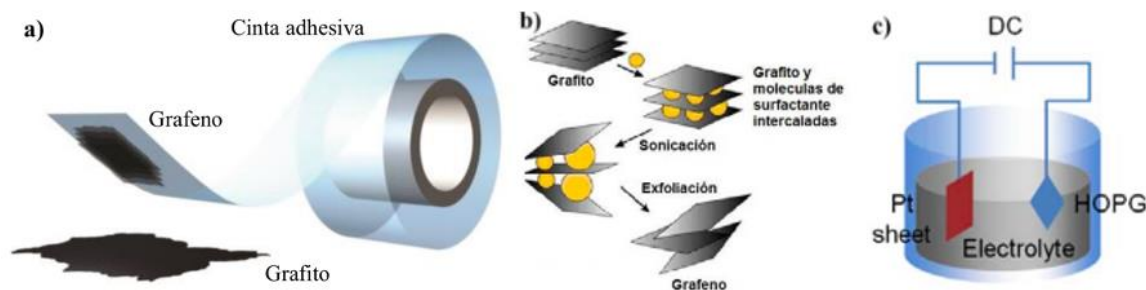


Figura 3. Representación gráfica de la obtención de grafeno por medio de a) exfoliación mecánica, b) exfoliación química y c) exfoliación electroquímica [22,23,24].

4.2.2 Técnicas *Bottom-Up*

4.2.2.1 Crecimiento epitaxial

El crecimiento epitaxial es el proceso en el cual se deposita una capa monocristalina sobre un sustrato monocristalino, lo que da como resultado un filme epitaxial con el mismo orden o disposición que el sustrato. La síntesis térmica de películas de grafeno sobre una superficie

monocristalina de carburo de silicio se le conoce como grafeno epitaxial (EG), el cual es comúnmente altamente cristalino, siendo esta su más grande ventaja (Fig. 4a). Por otro lado, las altas temperaturas necesarias en el proceso y la incapacidad de transferir a diferentes sustratos son los principales inconvenientes del método [15].

El crecimiento epitaxial de grafeno se ha identificado como una tecnología viable para la síntesis y comercialización del material a gran escala para aplicaciones electrónicas [19].

4.2.2.2 Inducción con laser

El grafeno inducido por láser (LIG) es sintetizado a través del rearrreglo hexagonal de átomos de carbono por medio de la irradiación laser (comúnmente infrarrojo) sobre un sustrato precursor (p.e. poliimida) (Fig. 4b). El LIG se caracteriza por ser una espuma porosa multifuncional de grafeno, la cual posee una gran área superficial, gran estabilidad térmica y conductividad alta [25].

4.2.2.3 Ablación laser

Nanoestructuras de carbono de varias dimensiones, como fullerenos, nanotubos de carbono, grafito, carbono similar al diamante y más recientemente grafeno 2D se ha logrado sintetizar utilizando ablación laser por pulsos. Esto se ha logrado tras la exfoliación de HOPG con un láser de pulsos de Nd:YAG, que además de la formación de películas de grafeno, también se han observado películas de carbono amorfo y de grafito, puntos cuánticos de grafeno y grafeno poroso (Fig. 4c). Es considerada una técnica verde de síntesis de grafeno, ya que representa una metodología muy simple, de bajo costo y que no necesita condiciones de vacío [26].

4.2.2.4 Flash graphene

Esta técnica es una de las propuestas más recientes, siendo presentada por el grupo de Tour de la universidad del Rice en el 2020, convirtiéndose en una metodología muy prometedora para la obtención de grandes cantidades de grafeno de alta calidad de una manera muy sencilla y amigable para el medio ambiente. Esta se basa en el principio de *Joule heating*, que al aplicarse a cualquier material rico en carbono es posible obtener *flash graphene* (FG). El proceso se lleva a cabo por medio de una descarga eléctrica (almacenada en capacitores) en el material precursor, el cual será situado dentro de un tubo cerámico en medio de dos electrodos (p.e. de grafito o Cu). En consecuencia por la descarga eléctrica, se generan en menos de 100 ms altas temperaturas que pueden llegar a los 2700° C, condiciones que propiciarán la formación de FG (Fig. 4d). Se ha demostrado la gran versatilidad de esta técnica a través de uso de diferentes tipos de precursores, como lo son el carbón, coque de petróleo, biocarbón, *carbon black*, desechos de comida, llantas de caucho y desechos plásticos mixtos, obteniendo resultados impresionantes donde FG de alta calidad ha sido sintetizado [27].

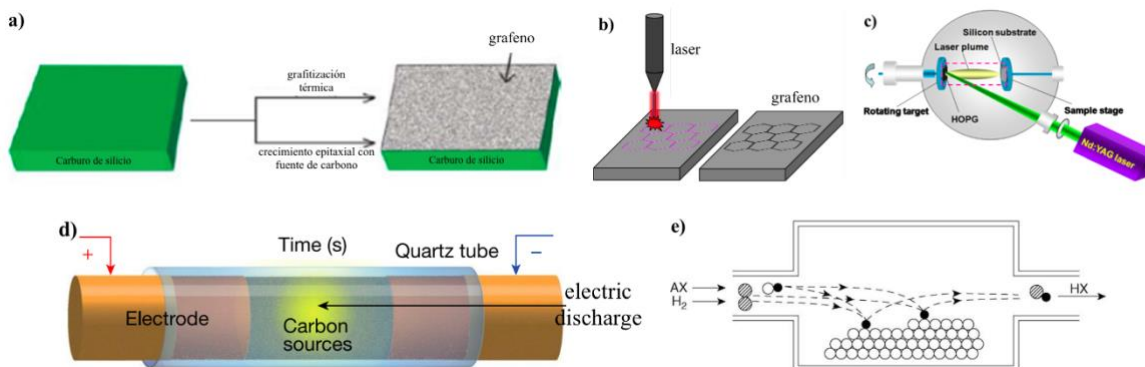


Figura 4. Representación gráfica de síntesis de grafeno por a) crecimiento epitaxial, b) inducción por láser, c) ablación laser, d) *flash graphene* y e) deposición química de vapores [14,25,26,27,28].

4.3 Deposición Química de Vapores en la síntesis de grafeno

La deposición química de vapores es una técnica que se basa en la disposición de un filme sólido sobre un sustrato, a partir de la descomposición química de un precursor específico (Fig. 4e). Un CVD (por sus siglas en inglés, *Chemical Vapor Deposition*), término por el cual se le conoce al equipo que realiza este proceso, está constituido por tres componentes principales: 1) el sistema de inyección de gases, el cual introducirá el precursor del material, el gas acarreador y un gas activador, 2) el mecanismo de descomposición a lo largo de un tubo de reacción (comúnmente de cuarzo), sitio donde se llevará a cabo la deposición del material en el sustrato, 3) un sistema de purga de gases, mecanismo que desechará los gases excedentes y los subproductos del proceso. En el caso particular de la síntesis de grafeno, se utiliza comúnmente gas metano (CH_4) como fuente de carbono, junto con argón (Ar) o nitrógeno (N_2) como acarreador, e hidrógeno (H_2) en algunos casos como el gas activador. El sustrato que más se ha utilizado y estudiado para el depósito del material son los filmes o láminas de cobre (Cu), sin embargo, hay una gran versatilidad en esta elección [28,29].

El proceso de síntesis se puede dividir en cinco pasos: la purga del sistema, calentamiento del sitio de reacción, tratamiento térmico del sustrato, la síntesis y el enfriamiento. Cada uno de ellos son muy importantes ya que, de esto dependerá la calidad final del producto. Durante la purga, el sistema es evacuado a través de una bomba con el propósito de retirar cualquier contaminante o residuos que pudiese haber dentro del tubo de reacción, así mismo, si el proceso se llevará a cabo en condiciones de vacío (se utiliza en algunas variantes de CVD), este paso también serviría para llegar a la presión deseada con la ayuda del mismo mecanismo. Posterior a esto, se lleva a cabo el calentamiento, paso donde

a través de parrillas externas al tubo o un horno envolvente, se eleva la temperatura del sitio de reacción, lo cual provocará en su momento la descomposición del precursor y su posterior deposición en el sustrato. Al llegar a la temperatura deseada, se realiza un tratamiento térmico en el sustrato de deposición, lo que provocará una mayor homogeneidad en la cristalinidad de este y en resultado, también en la del grafeno. Después, se comienza con la síntesis al permitir la entrada del precursor en el sistema, propiciando así su descomposición y depósito en el sustrato. Finalmente, se detiene el paso del precursor y se comienza con el enfriamiento del sistema, proceso se puede realizar de manera lenta o rápida, según se requiera.

En los últimos años, la técnica de CVD se ha popularizado en gran medida para la síntesis de grafeno ya que, permite poder tener un mayor control en el crecimiento del material, pudiendo de esta manera obtener grandes áreas de grafeno con una alta cristalinidad [30]. De igual manera, desde la implementación de esta técnica, se han desarrollado una gran cantidad de tipos de variantes del CVD, que, si bien tienen el mismo objetivo, cada uno lo desempeña de diferente manera. El surgimiento de estas variantes se debe principalmente a las diferentes posibilidades de síntesis que se han explorado, como lo es el uso de diferentes tipos de precursores (gases, sólidos y líquidos), tipos o tamaños del sustrato (Cu, Ni, Ge, Pt, etc.), mecanismos de descomposición (térmica, por radiofrecuencias, por plasma, por filamento) y otras condiciones como la presión y el arreglo del sistema [28].

4.3.1 Configuraciones de CVD

Entre las diferentes variantes de CVD que existen, se encuentra la deposición química de vapor a presión ambiente (APCVD, *atmospheric pressure CVD*), la deposición química de vapor a baja presión (LPCVD, *low pressure CVD*), la deposición química de vapor asistida

por aerosol (AACVD, *aerosol assisted CVD*), la deposición química de vapor activada por plasma (PECVD, *plasma enhanced CVD*), la deposición química de vapor asistida por microondas y activación por plasma (MW-PECVD, *microwave, plasma enhanced CVD*), la deposición química de vapor a ultra-alto vacío (UHV/CVD, *ultra-high vacuum CVD*), la deposición química de vapor de pared fría (CW-CVD, *cold wall CVD*), la deposición química de vapor por inyección directa de líquido (DI-CVD, *direct liquid injection CVD*) y la deposición química de vapor de rollo a rollo (R2R CVD, *roll-to-roll CVD*). Algunas de estas configuraciones se representan gráficamente en la Fig. 5.

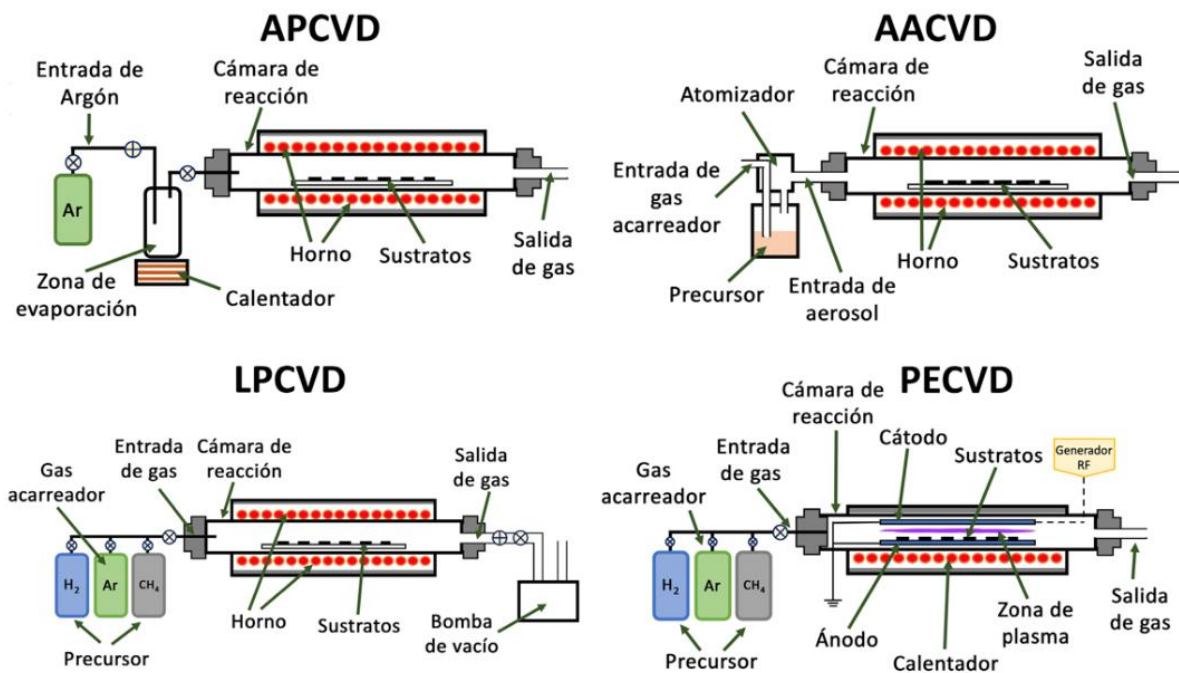


Figura 5. Diagramas de sistemas CVD. APCVD: *Atmospheric Pressure CVD*, AACVD: *Aerosol Assisted CVD*, LPCVD: *Low Pressure CVD* y PECVD: *Plasma Enhanced CVD* [31].

4.3.1.1 Deposición química de vapor a presión ambiente (APCVD)

Se trata de la variante más utilizada, en la cual se emplea a una presión de 1 atm (presión ambiente) y no es necesaria una bomba de vacío para regular la presión. Un líquido o un

sólido disuelto en solución es utilizado como precursor, este se calienta a altas temperaturas (aproximadamente de 800° a 1000° C) para propiciar su evaporación. La nube de vapor producida es acarreada dentro del sitio de reacción por un gas inerte y llevada finalmente hasta la salida para su expulsión del sistema [32].

4.3.1.2 Deposición química de vapor a baja presión (LPCVD)

Se basa en el uso de bajas presiones, cercanas al vacío (aproximadamente 10^{-1} a 10^{-2} torr), para una mayor efectividad de dispersión y deposición de los átomos descompuestos en el sustrato. La baja presión es propiciada y mantenida a lo largo del proceso por una bomba de vacío, que es conectada a la salida del CVD. Un precursor completamente gaseoso es requerido para esta variante [32].

4.3.1.3 Deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD)

Este método es muy similar a un APCVD en configuración, con la única diferencia que en este se hace uso de un baño ultrasónico que, por medio de las vibraciones de ultrasonido, las partículas de un precursor líquido se agitan produciendo pequeñas gotas de aerosol. Estas gotitas posteriormente son trasladadas al sitio de reacción por la acción del gas acarreador, propiciando de esta manera su descomposición y reacción en el sustrato [33].

4.3.1.4 Deposición química de vapor activada por plasma (PECVD)

Se puede considerar como una variante de un LPCVD ya que, de igual manera se hace uso de presiones muy bajas para la descomposición del precursor, pero a comparación de un LPCVD las temperaturas necesarias para el proceso son mucho menores (300° - 600° C). Para

lograr esto se utiliza plasma (estado de la materia donde coexisten radicales reactivos en forma de electrones, iones, átomos neutros y otras partículas altamente energéticas), el cual “activa” al precursor, siendo así más eficiente su descomposición. El plasma es generado dentro del sitio de reacción por medio de dos electrodos conectados a una fuente de voltaje, lo cual produce la aceleración de electrones en el campo eléctrico inducido. Al igual que en un LPCVD, se utilizan precursores gaseosos y un gas acarreador para introducir los vapores dentro del sitio de descomposición y reacción [34,35].

4.3.1.5 Deposición química de vapor asistida por microondas y activación por plasma (MW-PECVD)

Esta metodología se basa en la producción de un plasma para la descomposición del precursor, lo que la hace muy parecida a un PECVD, sin embargo, en esta subvariante el plasma es producido por la acción de microondas (radiación electromagnética de baja energía). A través de una ventana dieléctrica producida por una fuente de aproximadamente 2.45 GHz, se excita el precursor gaseoso produciendo el plasma, el cual llevará a cabo la reacción de descomposición dentro del sitio de reacción. Esta técnica se caracteriza por la ventaja de poder operar a presiones más altas que las de PECVD [36,37].

4.3.1.6 Deposición química de vapor a ultra-alto vacío (UH/CVD)

Esta técnica es una variante de un LPCVD, solo que esta utiliza un vacío aún más alto, llegando a alcanzar presiones de entre 10^{-5} a 10^{-10} atm. Estas condiciones propician una mejor y más rápida descomposición del precursor, así como prevenir la oxidación del grafeno por la acción de oxígeno dentro del tubo de reacción [38,39].

4.3.1.7 Deposición química de vapor de pared fría (CW-CVD)

Esta variante se caracteriza por tener un soporte para el sustrato, el cual sirve como una resistencia de calentamiento (*Joule heating*). El propósito de esto es suprimir la reacción de la fase gaseosa al reducir su temperatura alrededor del sistema, pudiendo hacer más selectiva la reacción en el sitio específico del sustrato. Con esto se ha logrado poder crecer grafeno de gran área y con menor cantidad de contaminantes (p.e. carbón amorfo) ya que, estas condiciones evitan la formación de dichas especies. Debido al calentamiento localizado, un CW-CVD suele consumir menos energía, haciendo de esta una técnica menos costosa. Se pueden usar también lámparas de halógeno o inducción magnética, en vez de la resistencia como método de calentamiento [40,41,42].

4.3.1.8 Deposición química de vapor por inyección directa de líquido (DI-CVD)

Un sistema DI-CVD se caracteriza por tener un cabezal de inyección líquida, el cual permite la inyección del precursor en una cámara de vaporización térmica, para que posteriormente sea introducido junto con el gas acarreador y el gas activador a la cámara de reacción. Este sistema se asemeja mucho a un AACVD, pero con la diferencia de que con este sistema se puede introducir el precursor líquido a concentraciones mayores de vapor, pudiendo así conseguir un mayor control en la velocidad de flujo, promoviendo una mayor calidad en el depósito [43,44].

4.3.1.9 Deposición química de vapor de rollo a rollo (R2R CVD)

El *roll-to-roll* CVD es una técnica que se caracteriza no solo por llevar a cabo la síntesis del grafeno, sino que incluso es capaz de realizar la transferencia del filme en otros sustratos a

través de un proceso continuo sin interrupción. Se trata de una técnica basada en el uso de rollos móviles, los cuales llevarán el sustrato en forma de bandas transportadoras dentro del tubo de reacción para el depósito del nanomaterial, haciéndolo de una manera controlada y continua. Después del crecimiento, el sistema grafeno-sustrato es llevado a otro sitio del R2R CVD donde se lleva a cabo una transferencia asistida por polímero, en este lugar el sustrato es removido a través de diferentes procesos (p.e. grabado químico, delaminación electroquímica, laminación en frío o por delaminación con agua caliente) para posteriormente adherir el grafeno a un polímero (p.e. EVA/PET, PMMA, TRT). Este último paso tiene como propósito situar al grafeno sobre un material más adecuado para su estudio o para su uso en diferentes aplicaciones [45,46].

En cuanto a las condiciones de síntesis, se han desarrollado R2R CVD que operan a presión ambiente, que hacen uso de la activación por plasma o a presiones bajas, lo cual lo convertiría en variantes de APCVD, PECVD y LPCVD, respectivamente [46].

4.3.2 Precursores

Entre las diferentes posibilidades de síntesis de grafeno se pueden encontrar una gran variedad de precursores, esto debido a que el nanomaterial está únicamente conformado por átomos de carbono, haciendo posible el uso de cualquier fuente que los contenga. Los precursores que más comúnmente se han utilizado son los precursores gaseosos, sin embargo, tras el desarrollo de las diferentes configuraciones del CVD, se han logrado introducir otros tipos de precursores, como lo son los líquidos y los sólidos.

4.3.2.1 Gaseosos

Dentro de los precursores gaseosos más utilizados, se encuentran el metano (CH_4), el etileno (C_2H_4) y el acetileno (C_2H_2), los cuales se han estudiado a diferentes condiciones de síntesis con el objetivo de obtener grafeno con una mayor calidad. En el caso del CH_4 , es el LPCVD la técnica que más se ha empleado para el crecimiento, utilizando descomposición térmica a temperaturas cercanas a los 1000°C y obteniendo grafeno de alta calidad sobre sustratos metálicos [47]. Sin embargo, al hacer uso de un LPCVD se tiene como limitante una temperatura mínima de $\sim 600^\circ\text{C}$ ya que, de ser menor, la energía de descomposición del metano no es alcanzada y es imposible el crecimiento del grafeno [48]. Es por esto que otros tipos de CVD, que utilizan otras técnicas de descomposición, se han utilizado para llevar a cabo la síntesis a menores temperaturas, tal es el caso de Kumar et al. quienes lograron sintetizar grafeno de una capa y de pocas capas a una temperatura de 600°C , haciendo uso de un PECVD sobre un sustrato de Cu y CH_4 como el precursor [49]. De igual manera, se ha podido reducir aún más la temperatura, llegando incluso a los $300\text{-}400^\circ\text{C}$, como bien lo demostraron Kim et al. tras sintetizar grafeno de pocas capas con CH_4 en un CVD de plasma de onda superficial (SWP-CVD) sobre sustratos de Cu y Al [50].

Por otra parte, haciendo uso de C_2H_4 se ha demostrado de igual manera que es posible llevar a cabo un crecimiento cristalino de monocapas de grafeno sobre sustratos no catalíticos (p.e. zafiro, grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) y Si/SiO_2), haciendo uso de un PECVD a temperaturas de $\sim 400^\circ\text{C}$, siendo una opción viable para la reducción del consumo de energía [51]. Finalmente, en cuanto al C_2H_2 , también se han desarrollado procedimientos exitosos para la síntesis de grafeno, como es el caso de Yang et al., quienes en 2016 usaron un LPCVD para obtener grafeno de gran área sobre Cu, a temperaturas de $\sim 1035^\circ\text{C}$ en un

tiempo de 240 s, lo cual lo convirtió en un procedimiento sobresaliente ya que de igual manera esto significaría una reducción en la energía total requerida para el proceso [52].

La razón por la que se han utilizado diferentes precursores gaseosos diferentes al CH_4 , como los mencionados, se debe principalmente a la búsqueda de nuevas fuentes de carbono con energías de disociación menores o con una reactividad más alta, ya que de esta manera la temperatura o energía requerida para sobrellevar la descomposición será menor, significando menores costos de producción [53,54].

4.3.2.2 Líquidos

Con el objetivo de buscar nuevos y mejores métodos de síntesis se han introducido de igual manera una gran variedad de precursores líquidos, los cuales, debido a su estructura química y sus menores energías de activación, se han considerado como otras fuentes de carbono eficientes para el crecimiento del grafeno [55]. Entre estos se encuentran ciertos hidrocarburos, alcoholes, compuestos aromáticos e incluso compuestos naturales.

En cuanto al uso de alcoholes, se han presentado metodologías haciendo uso de metanol, etanol, propanol y 2-feniletanol, obteniendo en general grafeno monocapa y de pocas capas de muy alta calidad [56,57]. Tal fue el caso de Guermoune y colaboradores quienes probaron los tres primeros alcoholes con un LPCVD, utilizando sustratos de Cu a temperaturas de 650° a 850° C, demostrando de esta manera que era posible el uso de precursores más accesibles y menos peligrosos que el CH_4 . [56].

Por otra parte, el uso de compuestos aromáticos también ha sido una alternativa muy importante, debido a que estos comúnmente presentan energías de activación menores al CH_4

[55]. Un claro ejemplo es el de Zhang et al., quienes lograron sintetizar grafeno continuo de gran área con un LPCVD a 600° C, sobre un sustrato de Cu electrónicamente pulido, empleando tolueno como precursor [58]. Adicionalmente, el benceno también ha sido utilizado como precursor, llegando incluso a reducir la temperatura hasta los 300° C con un APCVD, obteniendo monocapas de gran escala y con muy pocos defectos [59].

Por último, también se ha explorado la posibilidad de utilizar fuentes de carbono naturales o de uso común, como es el caso del aceite de palma refinado, precursor que fue empleado por Maarof *et al.* para sintetizar grafeno monocapa de gran área sobre sustratos de Cu, a través de un CVD asistido por inyector de pulverización (SIA CVD) a unos ~950° C, demostrando una vez más la gran versatilidad que el CVD tiene en la síntesis de este nanomaterial [60].

4.3.2.3 Sólidos

La última categoría de precursores está constituida por materiales sólidos, dentro de los cuales se han empleado principalmente polímeros (p.e. PMMA, poliestireno, parafilm y PEG) y materiales de desecho (p.e. plásticos, alcanfor y materia orgánica). Sun et al. expuso una metodología para la síntesis de grafeno haciendo uso de metilmetacrilato (PMMA) a través de un LPCVD sobre sustratos de Cu y Ni a una temperatura de ~800° C, obteniendo monocapas y una alta calidad en el material [61]. Así mismo, se han empleado residuos plásticos de paquetería (poliestireno y polietileno) para la síntesis de grafeno por medio de un APCVD a ~1020 °C, haciendo uso de tan solo 3.0 mg de residuos para crecer grafeno monocapa de alta calidad, demostrando cómo el uso de materiales de desecho común pueden ser reutilizados para convertirlos en materiales avanzados, como lo es el grafeno [62]. En

cuanto al uso de materia orgánica, ha sido Ruan et al. quien ha evidenciado la posibilidad de utilizar cualquier material rico en carbono para la síntesis de grafeno, esto tras introducir el uso de comida y animales muertos como fuente de carbono en procesos de LPCVD. Ruan et al. utilizaron galletas, chocolate, pasto, plásticos, patas de una cucaracha y heces de perro, obteniendo sobre sustratos de Cu y a temperaturas aproximadas de ~ 1050 °C, grafeno de alta calidad exitosamente [63].

4.3.3 Sustratos catalíticos

Después de la selección entre los diferentes precursores posibles para la síntesis de grafeno, otra variable a considerar es la elección del sustrato de crecimiento adecuado, dentro de los cuales de igual manera se encuentran una gran variedad de opciones. En muchos de los casos, el sustrato además de servir como lugar de depósito también fungirá como un catalizador, por lo que su elección será crucial para el proceso, debido a que este tendrá un papel muy importante en la determinación de la continuidad, del número de capas y la calidad del grafeno [55].

El sustrato más comúnmente utilizado es el Cu, ya que este posee una solubilidad de carbono muy baja, lo cual lo hace ideal para el crecimiento del grafeno a través de un proceso de auto limitación (cuando los átomos de carbono han cubierto por completo la superficie del sustrato, estos dejarán de depositarse en él), obteniendo de esta manera un filme uniforme [64]. Los sustratos que se han probado para la síntesis se dividen en dos grupos principalmente: metales de transición y aleaciones. Dentro del primer grupo se han utilizado sustratos de Cu [47, 49, 50, 56], Ni [61, 65, 66, 67, 68], Pt [69], Pd [70], Ru [71],

Ir [72], Co [73], Mo [74] y Fe [75], mientras que para el segundo se han desarrollado metodologías haciendo uso de aleaciones de Cu-Ni [76, 77] y Ni-Au [78].

4.4 Caracterización del grafeno

El estudio de la composición, la estructura y otros atributos físicos, químicos, eléctricos y magnéticos se conoce como caracterización. Hay muchas técnicas disponibles para la caracterización del grafeno, las cuales por si solas no podrían otorgar una visión completa del nanomaterial, razón por la cual se utilizan varias técnicas en conjunto [79, 80]. Algunas de las características que se buscan determinar en el grafeno son su estructura superficial, su grosor, composición, defectos, área superficial, apilamiento, movilidad electrónica, resistividad, entre otras [80]. A continuación, se presenta algunas de las técnicas más importantes en el estudio de este material bidimensional.

4.4.1 Microscopía óptica

La microscopia óptica es una técnica particularmente famosa dentro del área de la biología, ya que con esta se han podido observar y estudiar una gran variedad de entidades biológicas, como lo son los microorganismos y tejidos de diversos organismos. Un microscopio óptico se basa en el uso de lentes y aumentos, que a través de luz visible es posible magnificar un objeto hasta los 1,500x [81]. Si bien esta magnificación no es suficiente para poder observar adecuadamente la superficie del grafeno, sí que lo es para poder determinar la cantidad de capas que este posee. Esto por medio del aprovechamiento de un contraste óptico que se presenta cuando el grafeno se sitúa sobre un sustrato de Si con una capa de SiO₂ (Fig. 6a). Este contraste es dependiente a dos factores, la longitud de onda (λ) de la luz que incide sobre la muestra y el grosor de la capa de SiO₂. Se han encontrado dos configuraciones ideales para

un contraste máximo del grafeno; 1) irradiar la muestra con luz verde (~ 550 nm) junto con un sustrato de Si que tenga una capa de SiO_2 con espesor de 300 nm, o 2) irradiar la muestra con luz blanca junto con un sustrato de Si que tenga una capa de SiO_2 con espesor de 90 nm (Fig. 6b). En ambos casos es muy importante tener gran precisión en el grosor de la capa de SiO_2 , ya que pequeñas variaciones en este podrían significar la pérdida del contraste deseado [82].

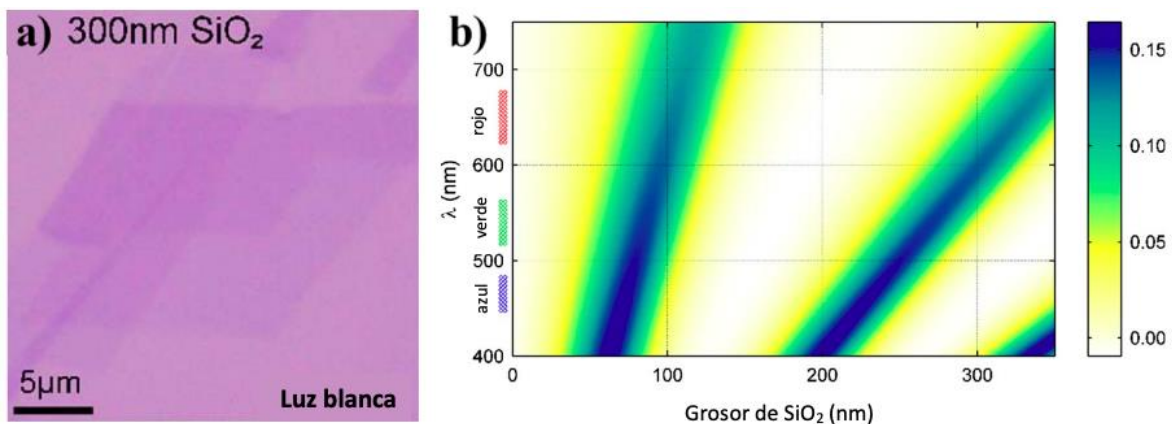


Figura 6. Microscopía óptica en la caracterización de grafeno. a) Grafeno sobre SiO_2 de 300 nm de grosor haciendo uso de luz blanca, b) Gráfico de contraste en función de la longitud de onda y grosor de SiO_2 [82].

4.4.2 Microscopía electrónica de transmisión

El TEM (por sus siglas en inglés, *Transmission Electron Microscopy*) es un microscopio que utiliza el mismo fundamento que un microscopio óptico, con la diferencia de usar electrones en lugar de fotones como fuente de interacción con la muestra y lentes electromagnéticos en lugar de lentes de vidrio. Esto permite que el instrumento tenga un mayor poder de magnificación y resolución, pudiendo observar estructuras a nivel molecular [83]. Una imagen de TEM es obtenida a través de la interpretación computacional de las señales recibidas tras la transmisión de los electrones sobre la muestra, los cuales son acelerados por

medio de un alto voltaje. En el caso particular del grafeno, el uso del TEM es muy importante, ya que permite poder observar su superficie y estructura a nivel atómico (Fig. 7), pudiendo de esta manera identificar rápidamente la cobertura del material sobre el sustrato, así como la determinación de defectos en el [84].

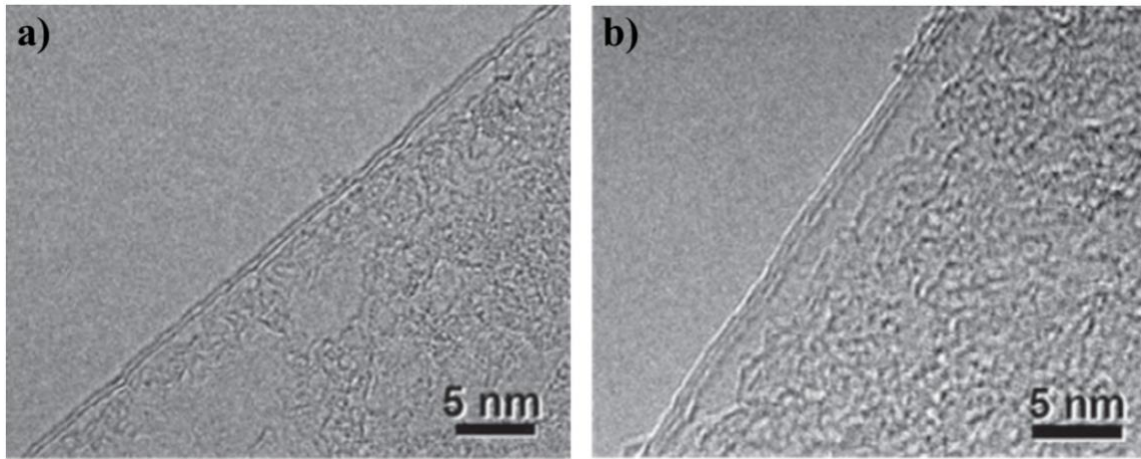


Figura 7. Imágenes TEM de grafeno a) bicapa y b) tricapa [85].

4.4.3 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido o SEM (por sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscopy*), al igual que el TEM, se asemeja en principio a un microscopio óptico, con la diferencia de usar electrones y lentes electromagnéticas de igual manera. Es considerada una herramienta muy versátil en el estudio de las micro y nanoestructuras, teniendo un amplio rango aplicaciones. Con esta es posible obtener información relacionada a la composición, la topografía, la cristalografía y la morfología del material [84]. En la caracterización del grafeno tiene como particularidad la posibilidad de observar sus arrugas, plegamientos y la forma de los granos cristalinos, información importante que determinará la calidad del material (Fig. 8) [86].

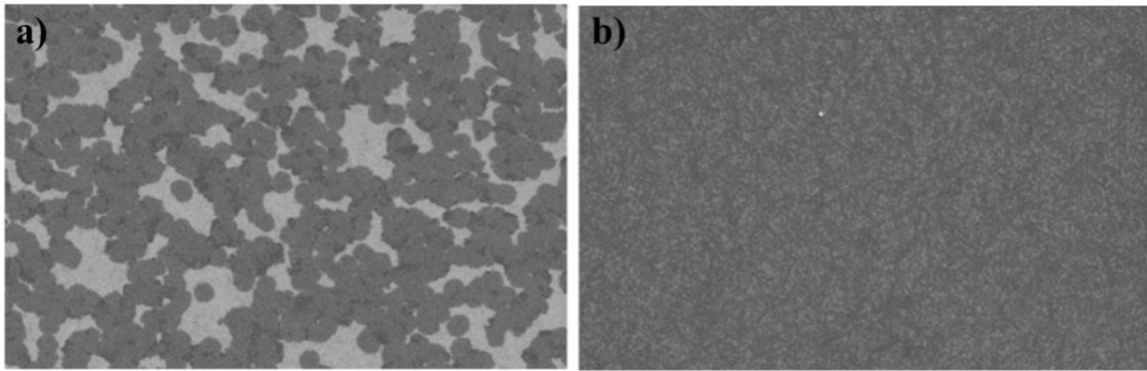


Figura 8. Imágenes SEM de grafeno sobre sustrato de Ir(111)/YSZ/Si(111) a) parcialmente cubierto y b) totalmente cubierto [87].

4.4.4 Microscopia de Fuerza Atómica

La técnica de *Atomic Force Microscopy* (AFM), se caracteriza por escanear a través de una sonda la superficie de los materiales, construyendo una imagen topográfica 3D por medio de la interpretación de señales de interacción de la fuerza interatómica sonda-superficie [88]. Con esta herramienta es posible estudiar la altura, fricción, magnetismo, elasticidad, fuerza de adhesión, entre otras propiedades. En el estudio del grafeno se ha utilizado principalmente para la determinación del grosor de las capas de grafeno, pudiendo identificar su apilamiento (Fig. 9) (p.e. monocapa, bicapa, tricapa, etc.) [84, 89].

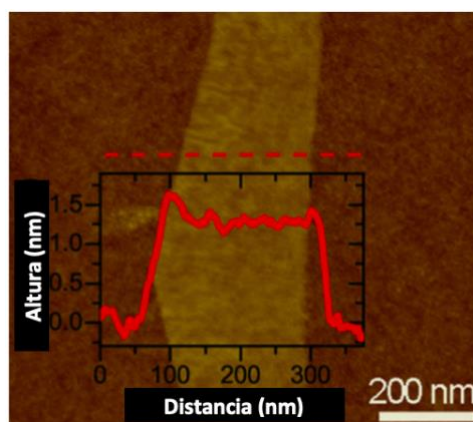


Figura 9. Imagen AFM de grafeno monocapa junto con gráfica seccional de altura [89].

4.4.5 Espectroscopia de rayos X dispersivo en energía

Un EDX (por sus siglas en inglés, *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) es una herramienta la cual en la mayoría de los casos esta acoplada en conjunto con un SEM o un TEM, esto debido a que de igual manera hace uso de un rayo de electrones para el análisis de la muestra. La diferencia radica en el tipo de interacción que estudian, ya que un EDX se basa en la recolección y análisis de rayos X producidos por la excitación electrónica de las capas internas de los átomos de la muestra, fenómeno que ocurre cuando un electrón de esta capa transita a un nivel de mayor energía, dejando un hueco en la capa interna, la cual posteriormente se llena con un electrón de nivel de energía más alto, resultando en la emisión de un rayo X característico con energía intermedia entre esos dos niveles. De esta manera, al correlacionar la energía medida con la correspondiente de cada elemento, es posible realizar un mapeo elemental de las imágenes de la muestra analizada. Es así como para la caracterización del grafeno se ha empleado para determinar la composición elemental del grafeno, la cual en un principio debería consistir solo de átomos de carbono. Sin embargo, en algunos de los casos es posible encontrar presencia de contaminantes indeseados, tal es el caso de moléculas de SiO_2 provenientes del tubo de reacción de cuarzo, los cuales a través del uso de EDX son fácilmente identificados (Fig. 10) [90,91,92].

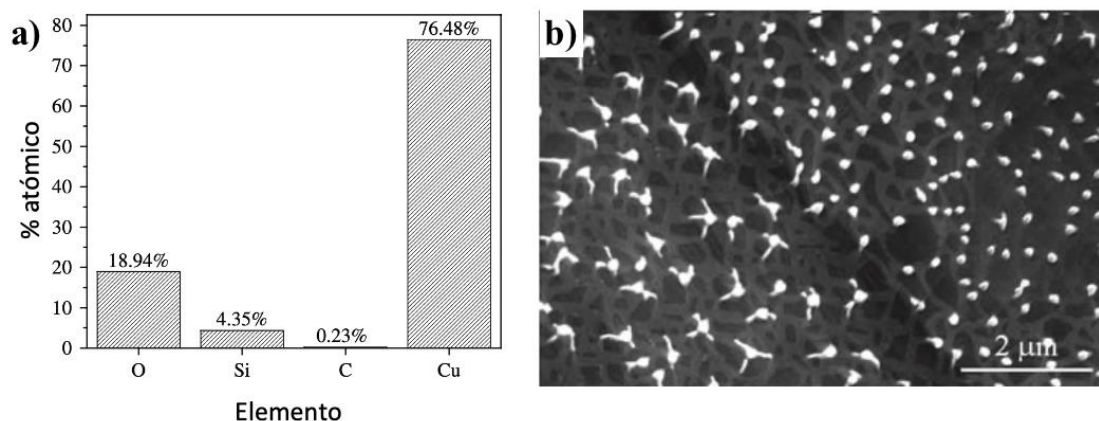


Figura 10. Análisis de contaminación de óxido de silicio en grafeno por a) porcentaje atómico elemental de EDS y mapeo elemental sobre imagen de SEM. Regiones iluminadas representan los contaminantes de óxido de silicio [92].

4.4.6 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es un tipo de espectroscopia vibracional que permite la identificación estructural directa de cantidades traza de compuestos en función de sus distintas vibraciones características. La premisa detrás de esta técnica es la medición de la dispersión inelástica de fotones de diferentes frecuencias de la luz incidente, después de que entran en contacto con los dipolos eléctricos de las moléculas de la muestra [93,94]. Es considerada una de las técnicas de caracterización más importante en el estudio del grafeno, ya que cada uno de los diferentes alótropos de carbono poseen picos de señal específicos que hacen su identificación una tarea más sencilla. En el caso del grafeno, estos picos se sitúan en 1350 (D), 1580 (G) y 2700 cm^{-1} (2D), los cuales a través de su intensidad y ancho de pico es posible determinar el número de capas y la calidad del material. El número de capas de grafeno se puede evaluar a través del pico de señal G, modo vibracional que está directamente relacionado al carbono pirolítico altamente ordenado (HOPG), razón por la cual al presentarse con una gran intensidad en un análisis Raman de grafeno, significará una mayor

cantidad de capas (Fig. 11). Por otra parte, para evaluar la calidad del material se considera la relación entre las señales 2D/G (I_{2D}/I_G), representando una mayor calidad cuando esta relación sea más grande. Esto se debe a que a una mayor intensidad de señal 2D significaría una naturaleza monocapa predominante, mientras que a una menor intensidad de la señal G, la cual se relaciona con la presencia de defectos en el material, significaría que el grafeno es más homogéneo [84].

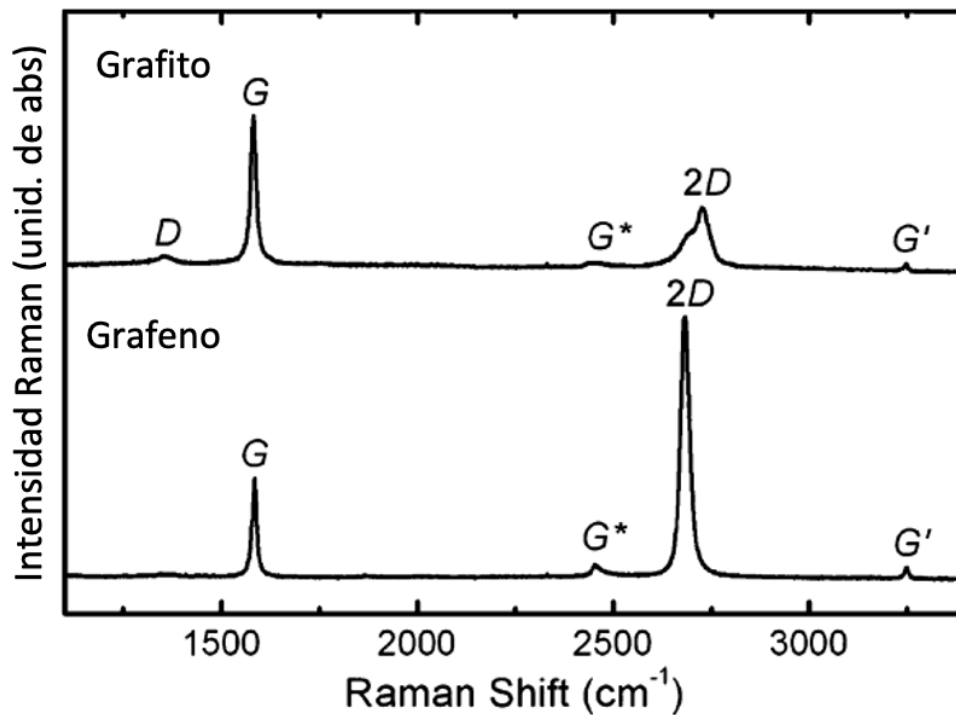


Figura 11. Espectro Raman característico de grafito y grafeno [95].

5. Metodología

Como se ha mencionado en la sección anterior, la síntesis de grafeno por deposición química de vapores es una de las rutas que ofrece una mayor versatilidad de operaciones y con la cual se puede tener un mayor control en la morfología resultante, cosa que significaría en la posibilidad de obtener grafeno de más alta calidad. Debido a esto, en el presente estudio se ha optado por hacer uso de esta técnica, empleando un sistema de deposición química de vapores a presiones bajas (LPCVD) de la marca *MTI Corporation* y serie OFT-1200X-HVC3, de horno tubular con alto vacío y estación de flujo de gas de 3 canales (Fig. 12). Este equipo nos permite poder utilizar precursores gaseosos e introducirlos al tubo de reacción a través de un mezclador a una presión y flujo específico (Fig. 12c-d). Los gases utilizados para el estudio fueron Ar como gas acarreador, H₂ como el gas activador y CH₄ como precursor de carbono. Durante las diferentes etapas del proceso de síntesis, el flujo de estos gases es variable, de modo que es necesario su ajuste manual en cada una de estas etapas por medio de un panel digital. Las unidades de flujo utilizadas son los centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm), las cuales estaban condicionadas en el sistema con base al flujo real del H₂ (1:1.01 sccm), de manera que los flujos de Ar y CH₄ mostradas por el panel no eran los verdaderos ya que estos cambiarían de acuerdo con su densidad. La relación de los flujos reales para Ar y CH₄ fueron de 1:1.415 sccm y 1:0.719 sccm, respectivamente.

En cuanto al sitio de reacción, se está equipado con un tubo de cuarzo y un sistema de descomposición térmica, el cual consiste en un horno envolvente que rodea al tubo por la parte central de él, tal y como se muestran en la Fig. 12a-b. Dentro del tubo de cuarzo, se sitúa un pequeño depósito o “bote” móvil de cuarzo, lugar donde se coloca el sustrato de

depósito. Los sustratos utilizados para este estudio fueron láminas de cobre policristalinos de $\sim 1 \times 2$ cm, con un grosor de $25 \mu\text{m}$. Para poder introducir dicho sustrato dentro del tubo se era necesario desmontar la brida de acero inoxidable de la sección de inyección de gases y con la ayuda de un gancho metálico, enganchar el “bote” en el para acercarlo al borde del tubo y así poder colocar el sustrato más fácilmente. Posterior a esto, se volvía colocar el “bote” en la parte central del tubo (sitio de reacción) con la ayuda del gancho y se colocaba de vuelta la brida, ajustando de manera uniforme los tornillos de esta para asegurar un buen sellamiento del sistema. Por otra parte, para el control de la temperatura se hacía uso de un panel de control manual, al cual previamente se le habían instalado programas específicos de calentamiento con la ayuda de un software en una computadora externa. Estos programas estaban programados de tal manera que se definían rampas de calentamiento muy específicos en razón del tiempo, las cuales servirían para asegurar el incremento y disminución de la temperatura de una manera controlada en cada una de las etapas del proceso de deposición, desde la purga hasta el enfriamiento del sistema.

Por último, para el sistema de purga de gases que este acoplado al final del tubo de reacción, se hacía uso de una bomba de vacío mecánica y una bomba de vacío molecular, las cuales en conjunto podían alcanzar vacíos en el rango de los 1000 mbar y hasta los 1×10^{-8} mbar (Fig. 12e-f).

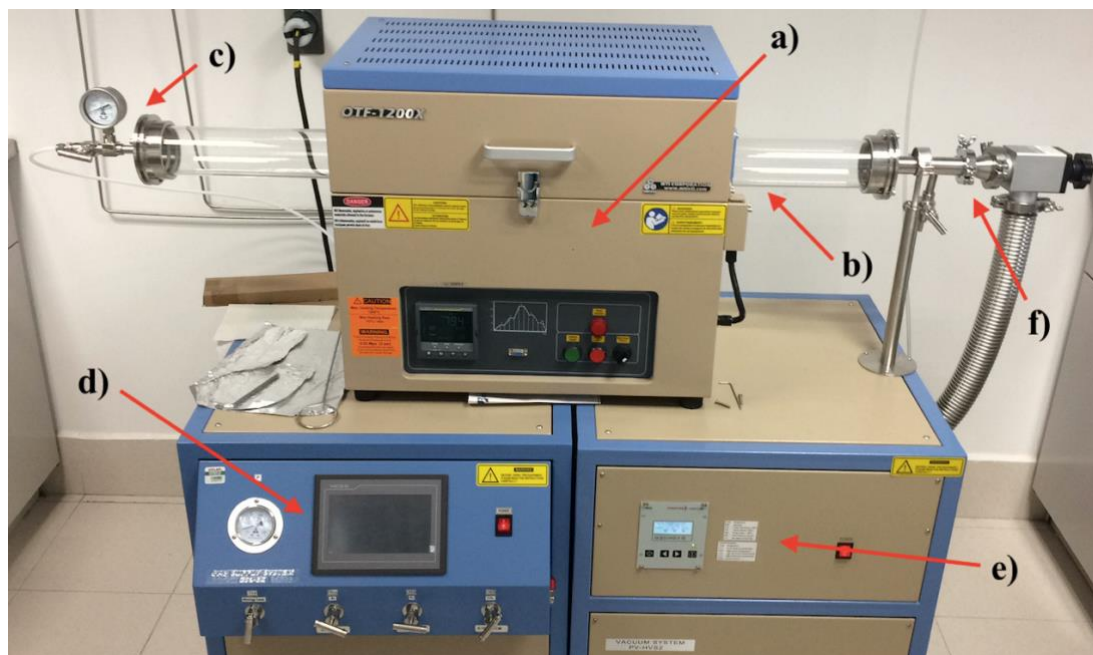


Figura 12. Sistema de deposición química de vapores a presiones bajas utilizado en el estudio. a) horno envolvente, b) tubo de cuarzo, c) sistema de inyección de gases, d) mezclador de gases, e) bomba de vacío, f) sistema de purga de gases.

5.1 Preparación de sustrato

Antes de dar inicio con el proceso de deposición se es necesario la limpieza de los sustratos de Cu con una solución 2.0 M de ácido clorhídrico (HCl), esto con el objetivo de retirar cualquier contaminante orgánico que pudiese estar adherido en la superficie. El sustrato es sumergido por unos minutos en esta solución, para posteriormente ser lavado con acetona y agua destilada. Después, se deja secar por evaporación en la campana de extracción por unos minutos para finalmente colocarlo dentro del tubo de reacción sobre el “bote” de cuarzo, listo para el proceso de deposición.

Es importante recalcar, que debido a que el grafeno crecerá solo en la parte inferior del sustrato, es necesario utilizar un distintivo que nos ayude a identificar fácilmente dicha cara posterior a la síntesis. En este caso, se realizó un pequeño corte diagonal en una de las

esquinas del sustrato, estableciendo de esta manera que la cara del depósito sería siempre en la cual el corte se pudiese situar en la parte inferior derecha, como se muestra en la Fig. 13.

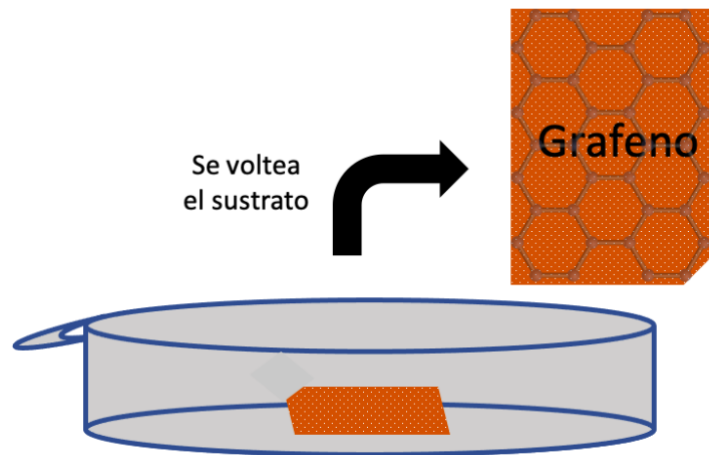
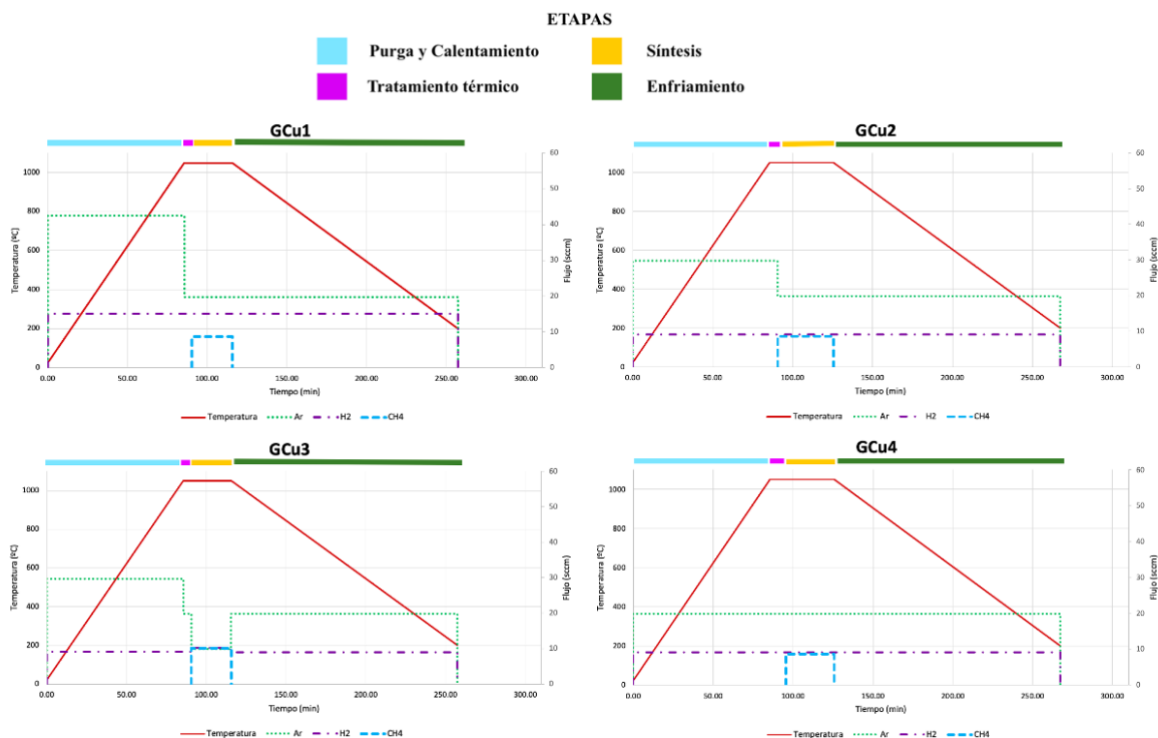


Figura 13. Representación del "bote" de cuarzo donde se coloca el sustrato de Cu para el depósito, ejemplificando en qué cara crece el grafeno.

5.2 Proceso de deposición química de vapores

La deposición química de vapores es una técnica que se puede dividir en diferentes etapas, en el caso particular de este estudio se consideraron 5: la purga del sistema, el calentamiento del sitio de reacción, el tratamiento térmico del sustrato, la síntesis y el enfriamiento. Como ya se mencionó anteriormente, en cada una de estas etapas las condiciones del sistema varían, siendo el tiempo de las etapas y el flujo de los gases los más importantes. Con el propósito de tener un mayor control de estos factores y poder estudiar la influencia que tienen en la calidad final del grafeno, se establecieron 11 diferentes programas de depósito, que corresponderían a los 11 depósitos realizados en el presente estudio (GCu1 - GCu11) Fig. 14. Dichos programas fueron modificados continuamente con base en los resultados obtenidos, esto con la intención de buscar obtener grafeno de más alta calidad y con una mayor homogeneidad. Un claro ejemplo de estas modificaciones es el tiempo utilizado para

los tratamientos térmicos, que conforme se continuaron con los experimentos este se fue incrementado (GCu1: 5 min > GCu11: 30 min), provocando así que los sustratos de Cu tuvieran un mayor tamaño de grano, lo cual significaría un aumento en el tamaño de los cristales de grafeno. De igual manera, el tiempo de síntesis se fue incrementando en cada experimento (GCu1: 25 min > GCu11: 45 min), buscando propiciar un mayor depósito en los sustratos. El flujo de los gases, fue otro de los factores clave de estudio, ya que la relación Ar:H₂:CH₄ se ha demostrado que puede influir en gran medida en la calidad del grafeno. Debido a esto, en este estudio se han estudiado diferentes relaciones de flujo (Fig. 14), donde incluso hubo experimentos donde se eliminó por completo el uso de Ar o H₂ en alguna etapa (GCu7 - GCu11).



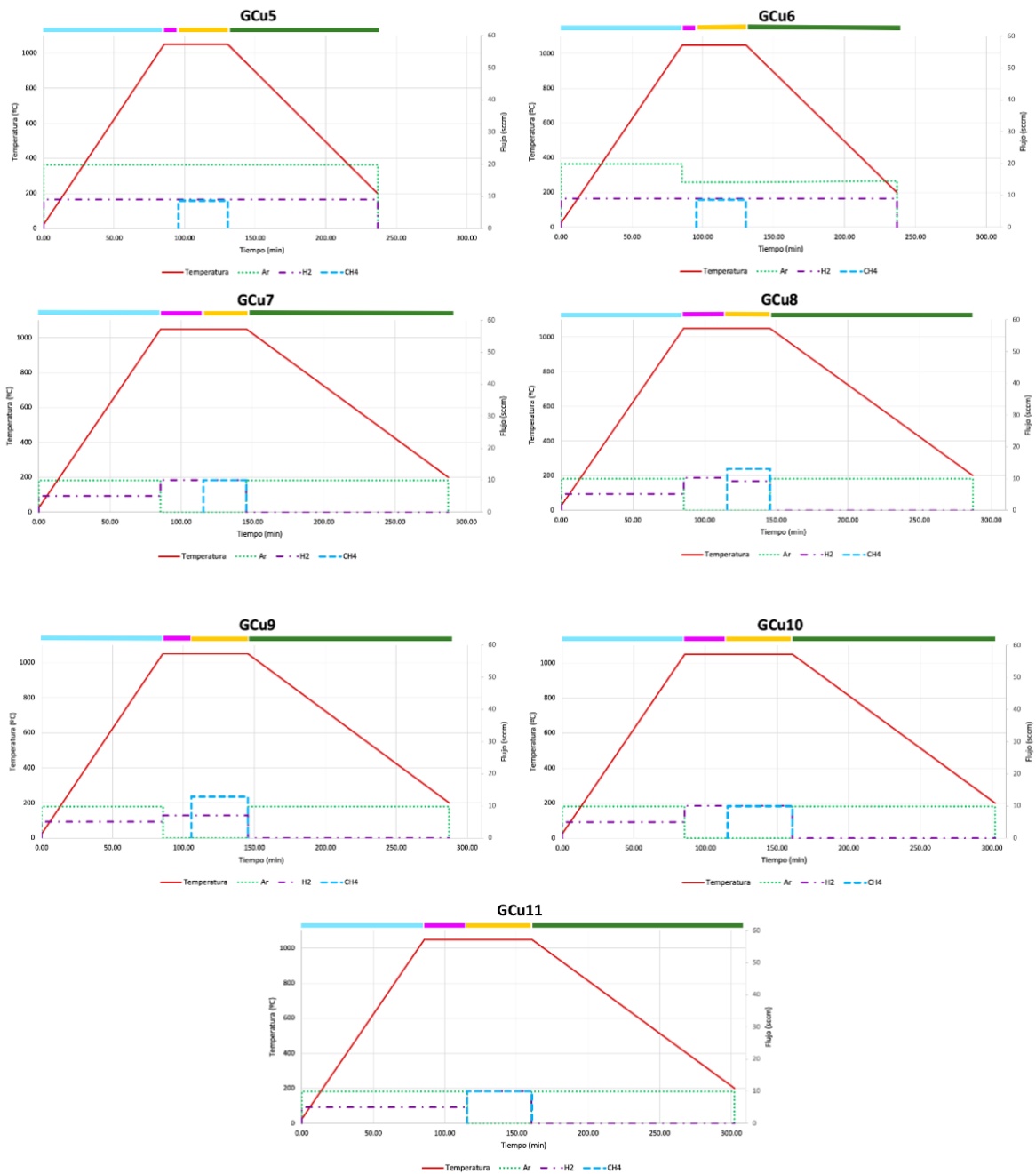


Figura 14. Programas de depósito utilizados en cada uno de los experimentos, siendo GCu1 el primero y GCu11 el último. Los flujos que se muestran son los flujos reales, no los mostrados por el panel en el CVD.

Una vez concluido la etapa del enfriamiento, el cual terminaba cuando la temperatura del sistema llegaba a los 200°C aproximadamente, se cerraba el flujo de los gases, se apagaba el sistema de vacío y se apagaba el horno. Posterior a esto, se debía esperar a que la

temperatura dentro del tubo llegase a temperatura ambiente para poder finalmente extraer la muestra.

5.3 Transferencia

Posterior al proceso de deposición, algunas de las muestras fueron sometidas a un proceso de transferencia, esto con la intención de colocar el material sobre una superficie más adecuada para su caracterización y estudio.

El proceso de transferencia comienza con colocar el sustrato de Cu (ya volteado sobre la cara del depósito) sobre un portaobjetos de cristal. Después, con la ayuda de cinta adhesiva el sustrato es pegado a la superficie de cristal, cuidando de no abarcar en lo mayor de lo posible el área del depósito del grafeno. Posteriormente, el portaobjetos es llevado a un *spin coater*, donde a través del goteo de una solución de PMMA en anisol (4% w/w y 96% w/w, respectivamente) y el giro constante de la muestra, un recubrimiento homogéneo de la resina es colocado sobre el grafeno. Se deja secar por 1 hora y se retira el sustrato del portaobjetos, retirando la cinta adhesiva con cuidado. A continuación, se cortan con tijeras los extremos del sustrato donde no se recubrió con la resina y se lava con acetona la parte trasera del sustrato si hay presencia de la resina (se vuelve a hacer un corte para identificación de la cara del grafeno). Más adelante, el sistema Cu/grafeno/PMMA es colocado en la superficie de una solución de cloruro de hierro (FeCl_3) por aproximadamente 1 hora, esto con el objetivo de disolver el sustrato de cobre en la solución y dejar el sistema Grafeno/PMMA sobrenadando en la superficie. Después, con la ayuda de un sustrato de Si, se “pesca” el grafeno/PMMA con mucho cuidado y se deposita rápidamente en otro recipiente donde previamente se ha colocado agua destilada. Se lava el sustrato de Si y se repite nuevamente el proceso,

traspasando el grafeno/PMMA a otro recipiente con agua destilada (se repite 3 veces, siempre cambiando el agua por nueva). Posterior al último lavado, se toma otro sustrato de Si/SiO₂ (previamente sumergido por ~40 min en solución piraña y lavado con acetona/agua destilada) para llevar a cabo la última “pesca” del grafeno/PMMA y se deja secar por otros ~40 min. Después, el PMMA es disuelto tras un ciclo de 3 lavados en acetona (3 min) y agua destilada (1 min), para finalmente ser secado con N₂. Como resultado se obtiene el grafeno sobre un sustrato de Si/SiO₂, lo cual facilitara su posterior caracterización. El proceso de transferencia se encuentra representado en la Fig. 15.

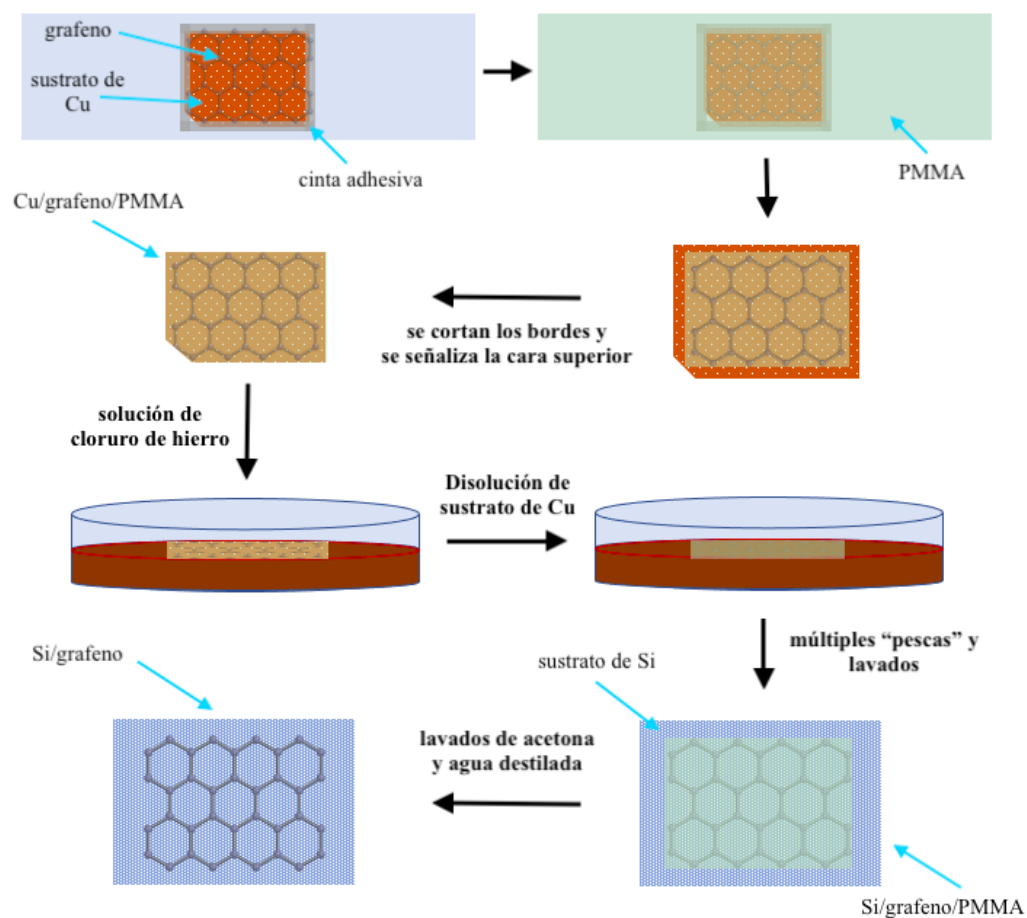


Figura 15. Proceso de transferencia de grafeno en sustrato de silicio.

5.4 Caracterización

Con el propósito de poder observar la presencia de grafeno sobre los sustratos de Cu, se utilizó como primera técnica de caracterización un microscopio óptico. Sin embargo, para poder distinguir el depósito fue necesario oxidar los sustratos previamente, ya que, sin este tratamiento tanto el Cu como el grafeno se observarían de la misma tonalidad. La oxidación se llevó a cabo colocando los sustratos (con la cara del depósito boca arriba) sobre una parrilla de calefacción a una temperatura de 160° C por ~6 min. Posteriormente, el sustrato se retira de la parrilla y se dejaba enfriar a temperatura ambiente para después dar inicio con la observación bajo el microscopio. Con esta metodología solo era posible distinguir las regiones de depósito sobre el sustrato de Cu, confirmando de esta manera la presencia de grafeno y así poder proseguir con las demás técnicas de caracterización.

La segunda técnica utilizada fue la microscopía electrónica de barrido o SEM (*TESCAN MAIA3 Triglav*) (Fig. 16b), con la cual se buscaba poder observar a mucho más detalle la calidad del material, pudiendo identificar las áreas de recubrimiento, plegamientos, homogeneidad y los posibles contaminantes en el grafeno. Múltiples imágenes a diferente escala fueron adquiridas de cada una de las muestras analizadas (GCu1, GCu2, GCu3, GCu4, GCu6, GCu7 y GCu8).

En paralelo a la técnica anterior, se realizó un estudio de composición por EDX (*Xflash 6130 de Bruker*), equipo acoplado al SEM (Fig. 16c). El objetivo de este estudio fue llevar a cabo un mapeo elemental de la superficie de la muestra, permitiendo poder identificar las regiones de depósito de grafeno y determinar la presencia y naturaleza de posibles contaminantes. Dicha técnica de caracterización solo fue utilizada en una muestra (Gcu2).

La última técnica empleada fue la espectroscopía Raman, utilizando un *XploRA PLUS* Horiba Scientific de laser verde (532 nm) montado sobre un microscopio óptico *Olympus BX41* (Fig. 16a). De igual manera, esta técnica solo fue utilizada para una muestra, GCu1, la cual fue analizada sobre un sustrato de Si/SiO₂. Se tomaron diferentes lecturas de diferentes regiones de las muestras y se trataron de identificar las bandas características del grafeno (D, G y 2D).

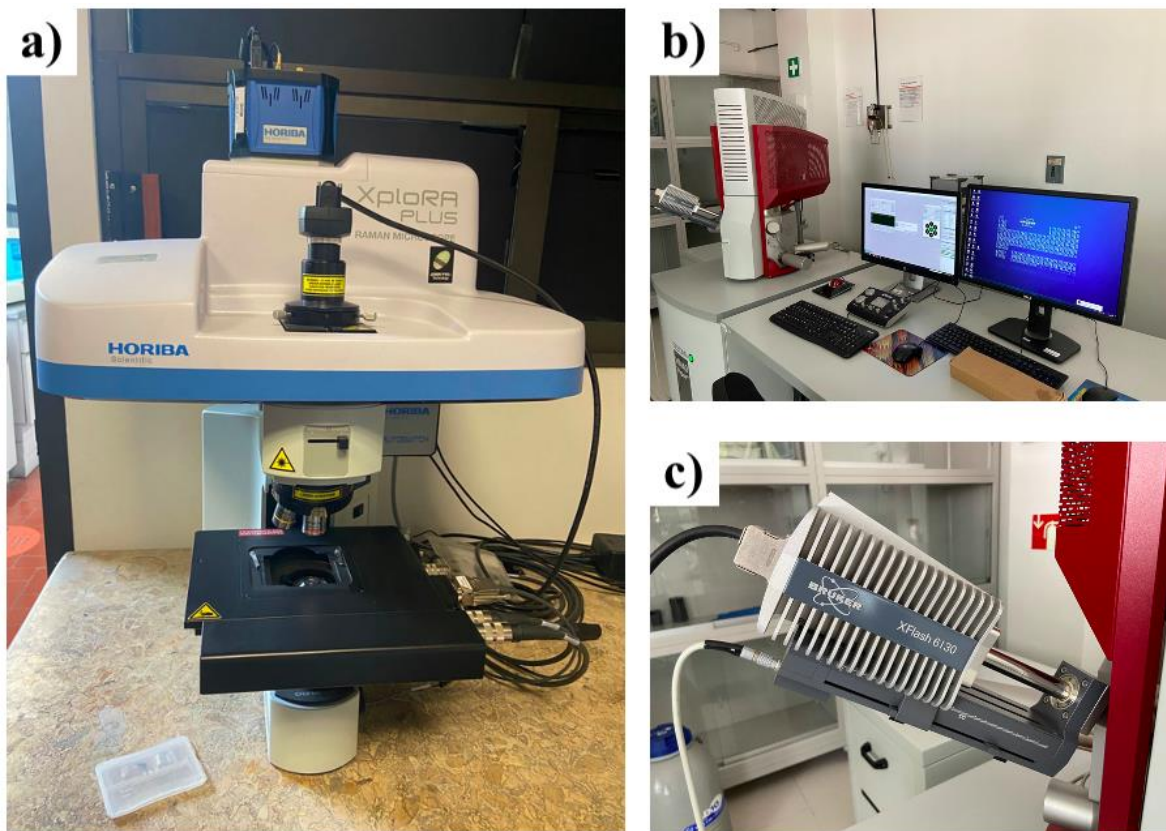


Figura 16. Equipos utilizados en la caracterización del grafeno. a) Raman (*XploRA PLUS* Horiba Scientific) acoplado a microscopio óptico (*Olympus BX41*), b) Microscopio de barrido electrónico o SEM (*TESCAN MAIA3 Triglav*) junto con el equipo de cómputo, c) EDX (*Xflash 6130* de Bruker) acoplado al SEM.

6. Resultados y Discusión

Las muestras analizadas por SEM se muestran en la Fig. 17, donde podemos observar en cada una de ellas la presencia de pequeñas “islas” oscuras, las cuales corresponderían al grafeno. Dichas “islas” tuvieron tamaños diferentes en cada uno de los experimentos, presentando áreas promedio desde los $0.45 \mu\text{m}^2$ (GCu7) y hasta los $109.44 \mu\text{m}^2$ (GCu8). En la Tabla 1 se muestran las áreas promedio de todos los experimentos.

De igual manera, en la mayoría de los experimentos se pueden observar la presencia de pequeñas regiones blancas sobre el sustrato y también sobre las “islas” de grafeno, que posterior al análisis con EDX se pudieron identificar como contaminantes de silicio, tal y cómo lo determina la gráfica y el mapeo elemental de las Fig. 18. y Fig. 19 de la muestra de GCu2. Ahí podemos observar la presencia elemental en su mayoría de Cu, debido a la naturaleza del sustrato. Por otra parte, también con esta técnica podemos corroborar la naturaleza de las “islas”, las cuales están compuestas por C. Finalmente, podemos concluir que las regiones blancas son contaminantes de óxido de silicio, debido a la presencia de Si y O en estas regiones. La razón principal de estos contaminantes se le atribuyo a la posibilidad de contaminación por la descomposición del tubo de cuarzo o de las juntas de silicio en los extremos del tubo. Debido a esto y por la predominancia de dichos contaminantes a lo largo de los experimentos se decidió remplazar el tubo de reacción por uno más nuevo y con una longitud mayor, esperando alejar de esta manera las juntas del sitio de reacción. A partir de ese momento, se observó una mejora en la calidad de los depósitos y se eliminó la presencia de los contaminantes (GCu7 en adelante).

	GCu1	GCu2	GCu3	GCu4	GCu6	GCu7	GCu8
Área promedio (μm^2)	16.96	50.28	0.51	19.25	3.38	0.45	109.44

Tabla 1. Áreas promedio del grafeno depositado en cada de las muestras observadas por SEM.

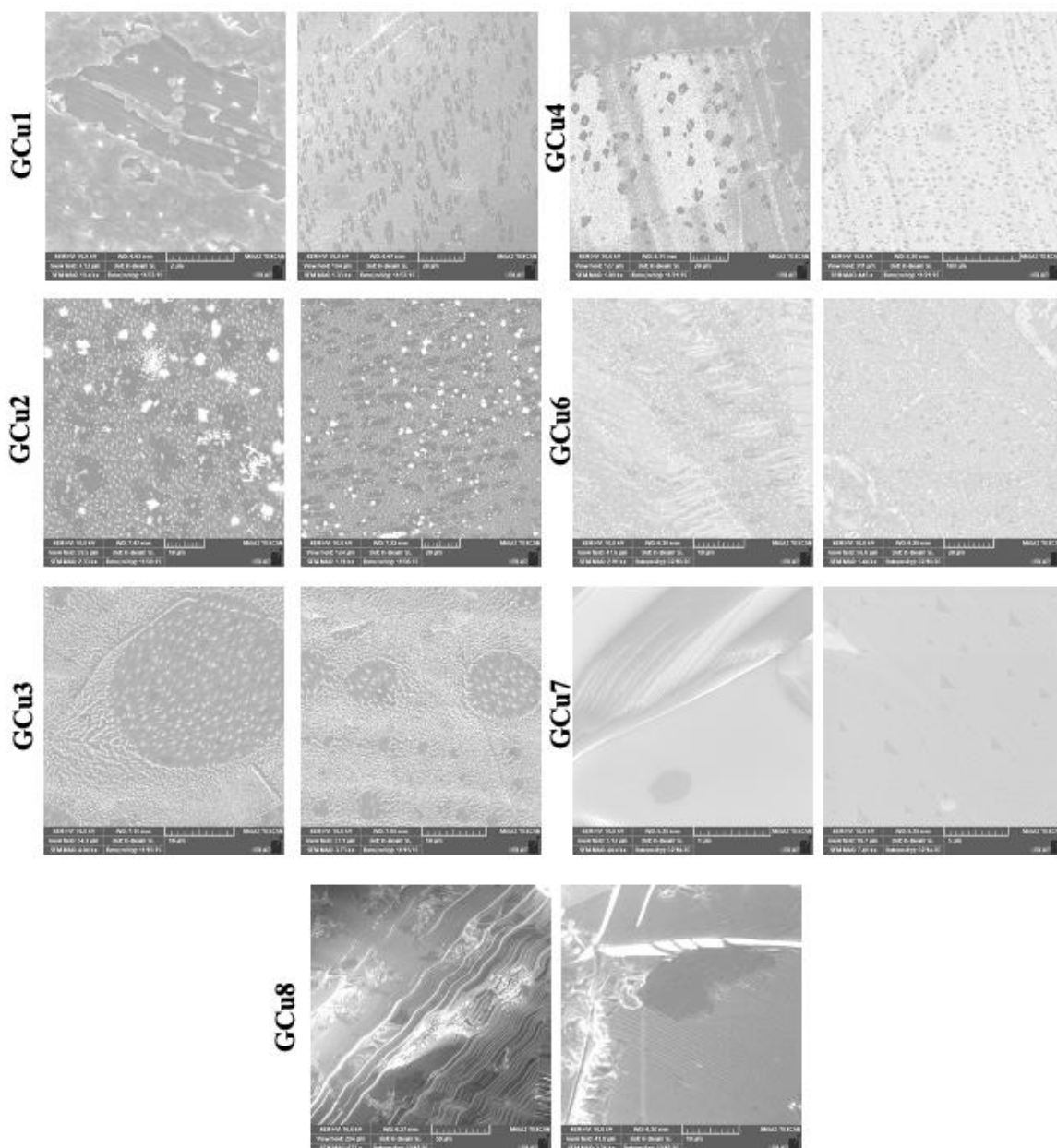


Figura 17. Imágenes SEM de diferentes muestras de grafeno sobre sustratos de Cu.

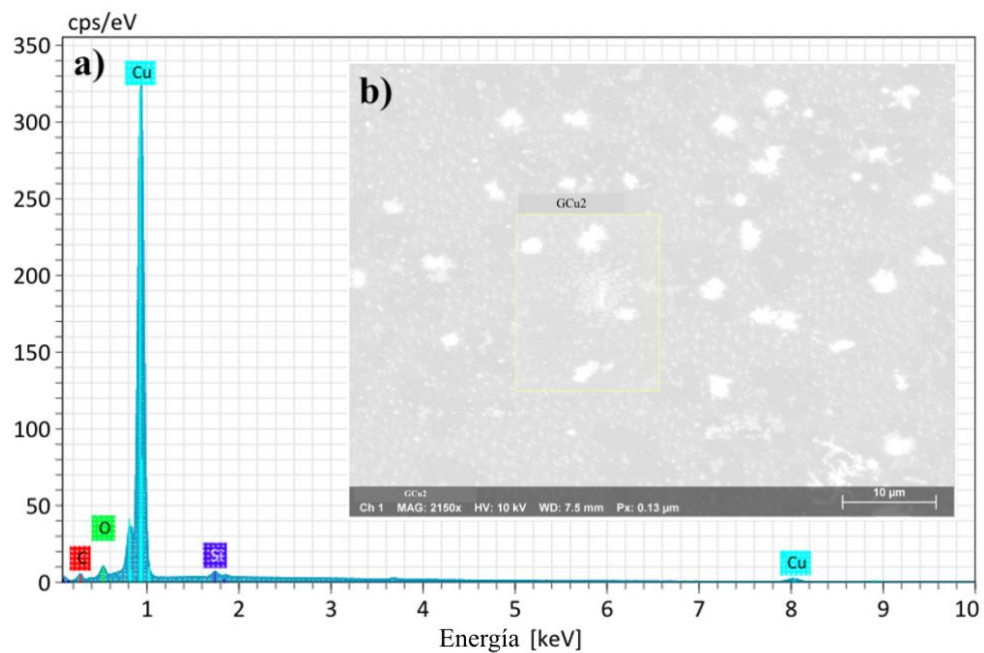


Figura 18. Análisis EDX de muestra GCu2. a) Composición química de la muestra, b) Imagen SEM de la región analizada.

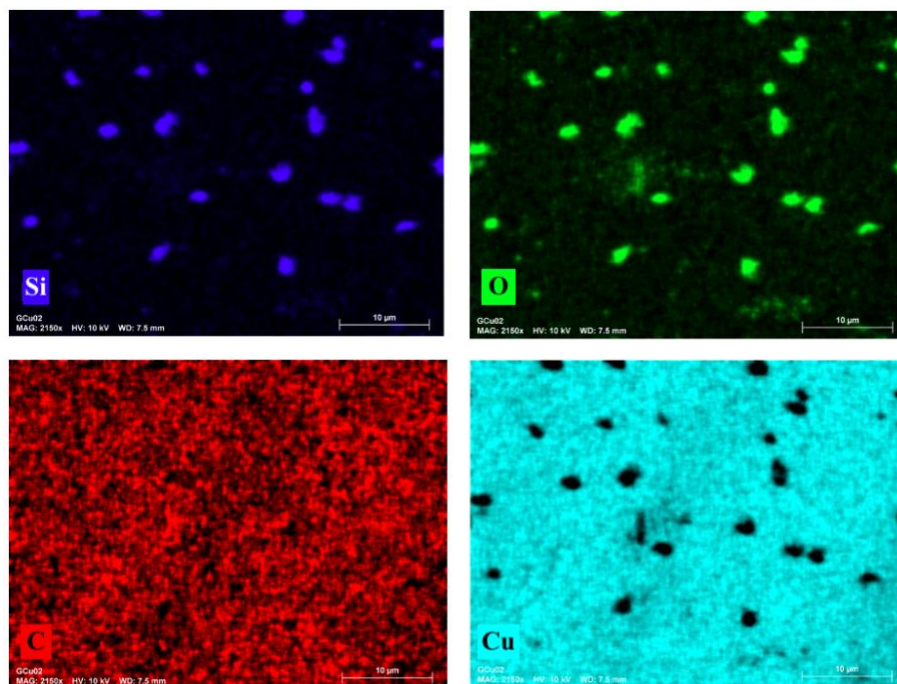


Figura 19. Mapeo elemental de muestra GCu2, analizada por EDX.

Por otra parte, en cuanto al estudio por espectroscopia Raman, primero se adquirieron imágenes de la región de muestreo con la ayuda del microscopio óptico al cual esta acoplado, dichas imágenes se muestran en la Fig. 20, las cuales corresponden a GCu1 sobre sustrato de Cu. El grafeno es apreciable fácilmente debido a la oxidación previa del sustrato, lo cual provoca un contraste diferente entre ambos materiales.

Las espectroscopias Raman de GCu1 se muestran en la Fig. 21, la cual se analizó sobre un sustrato de Si/SiO₂. En esta, se exponen las diferentes lecturas realizadas en diferentes regiones dentro de la misma muestra, lo cual tuvo como objetivo estudiar la homogeneidad del grafeno a lo largo del sustrato. En promedio, las bandas más prominentes se localizaron en 2685.24 cm⁻¹, 1589.11 cm⁻¹ y 1349.61 cm⁻¹, las cuales, al compararlas con las bandas características del grafeno, se podrían identificar como las bandas 2D, G y D respectivamente, confirmando de esta manera la naturaleza de las pequeñas “islas”.

Posterior al análisis de los espectros Raman, utilizando un ajuste de Lorentziano, se pudieron determinar de manera más precisa la posición de los picos máximos, sus intensidades y su anchura a media altura (FWHM). Con dicha información fue posible calcular la relación I_{2D}/I_G, con la cual se pudo determinar el número de capas y la calidad del grafeno (Tabla 2).

Lectura	D	G	2D	2D FWHM (cm⁻¹)	I_{2D}/I_G	# capas
1	21.15	113.34	221.58	30.43	1.95	SLG
2	30.51	89.69	83.13	64.41	0.93	FLG
3	9.48	113.10	210.99	38.05	1.87	SLG
4	18.41	98.26	153.05	57.60	1.56	BLG
5	59.83	672.89	1024.44	44.80	1.52	BLG

Tabla 2. Información extraída de espectros Raman de GCu1.

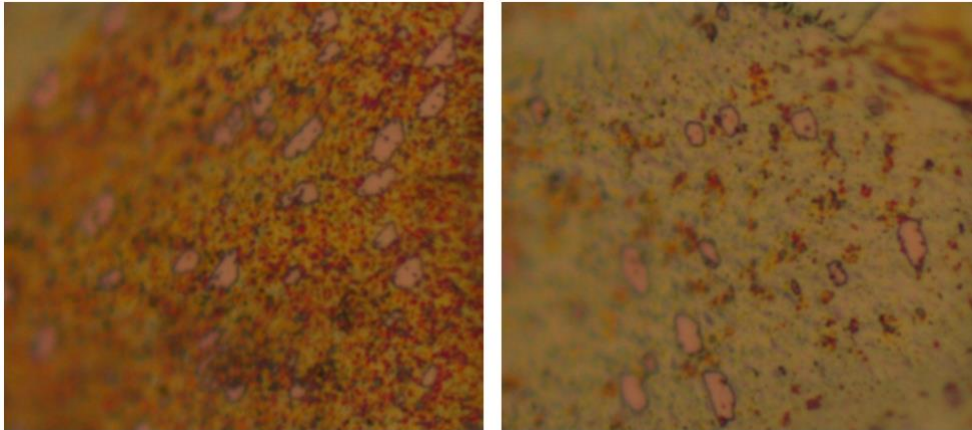


Figura 20. Muestra GCu1 vista a través de microscopio óptico, donde se pueden apreciar pequeñas "islas" de grafeno.

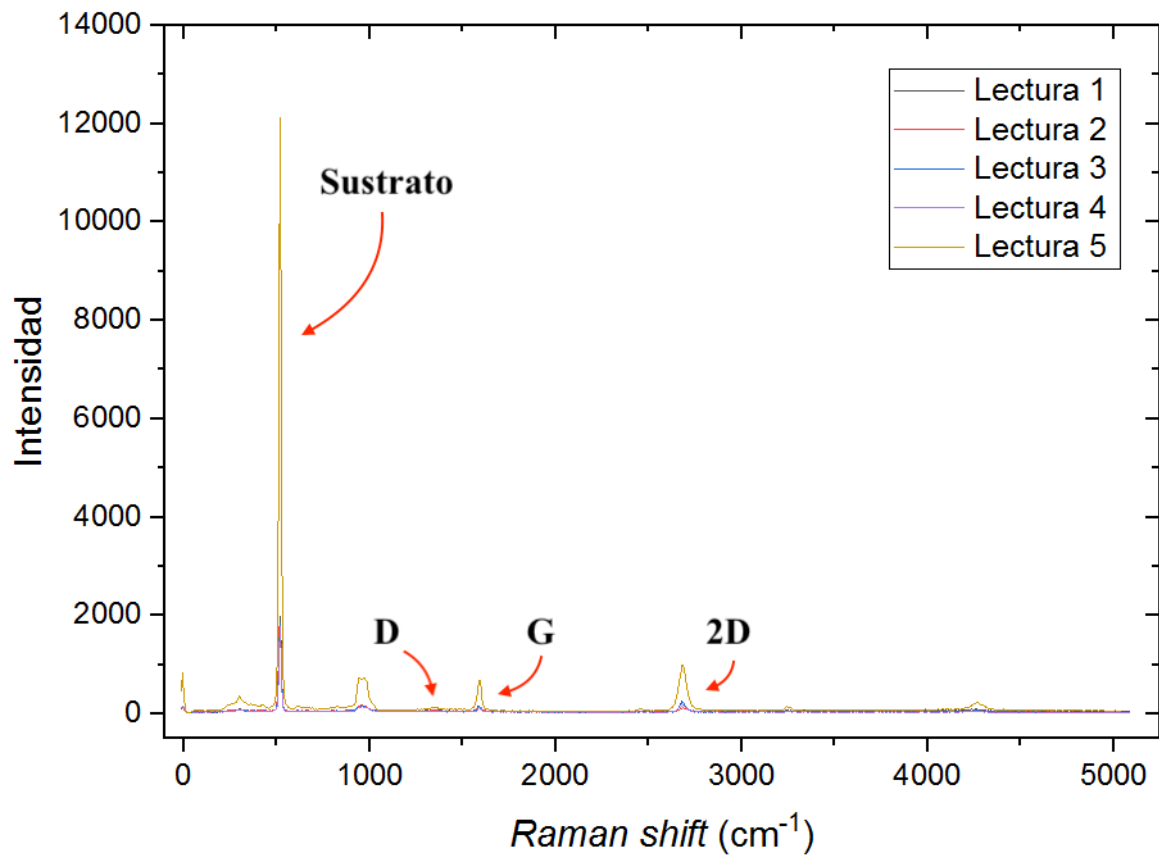


Figura 21. Espectro Raman de muestra GCu1 donde se pueden apreciar adecuadamente las bandas características del grafeno: D, G y 2D. También se identifica la banda proveniente del sustrato de Si/SiO₂, donde se transfirió el grafeno previamente.

Ahora bien, en cuanto al estudio de la posible influencia de las condiciones de síntesis en la calidad del grafeno, se encontraron diferentes aspectos importantes. Primero, con el objetivo de simplificar este análisis se consideraron dos sistemas de síntesis diferentes, siendo de GCu1 a GCu6 el primer conjunto y de GCu7 en adelante cómo otro aparte. La razón de esto se debe principalmente al cambio del tubo de reacción, modificación que significó ser un factor importante en la calidad de los depósitos (se eliminó la contaminación de especies de silicio). La segunda razón de esta distinción fue la eliminación del flujo de Ar durante la etapa del tratamiento térmico y la de síntesis, siendo esto otro factor importante que ya no fue considerado.

En cuanto al primer conjunto (GCu1-GCu6), al comparar las áreas de depósito (Tabla 1) y la relación de flujos de Ar y H₂ (F_{Ar}/F_{H_2}) durante el tratamiento térmico y la síntesis, se puede concluir que, a mayores flujos de Ar, en comparación con el flujo de H₂, se pueden llegar a sintetizar áreas de grafeno mayores, tal y como lo podemos observar al comparar los resultados obtenidos y las condiciones de síntesis de GCu2 y GCu3, los cuales tuvieron áreas promedio de 50.28 y 0.51 μm^2 , con F_{Ar}/F_{H_2} de 3.27 y 2.18 para el tratamiento térmico y para la síntesis 2.17 y 0.98, respectivamente. De igual manera, al comparar estas dos muestras se puede deducir que, durante la etapa de la síntesis, mientras mayor sea la relación F_{H_2}/F_{CH_4} una mayor área de grafeno puede ser depositada en el sustrato, esto basado en el tamaño de grafeno reportado y la relación de los flujos de H₂ y CH₄ en esta etapa (1.05 y 1.00, respectivamente).

Por otra parte, tomando en cuenta el último conjunto de experimentos, se encontró una relación similar en cuanto a los flujos de H₂ y CH₄ (F_{H_2}/F_{CH_4}), pero en este caso se

descubrió una tendencia a incrementar el tamaño del depósito cuando la relación es menor, tal es el caso de GCu7 y GCu8 donde se obtuvieron áreas promedio de crecimiento de 0.45 y 109.44 51 μm^2 , con $F_{\text{H}_2}/F_{\text{CH}_4}$ de 1.00 y 0.70, respectivamente.

Por último, otro factor importante que se consideró pudiese tener gran efecto en la calidad del grafeno, fue el tiempo del tratamiento térmico, esto debido a que se observó cómo el sustrato de Cu podía ser limpiado más adecuadamente al incrementar el tiempo de esta etapa, característica que se puede ver en la Fig. 17, donde a partir de la muestra GCu7 se puede observar una mayor homogeneidad en los sustratos.

7. Conclusiones

Se sintetizó grafeno mono-, bi- y de pocas capas por la técnica de deposición química de vapores a presiones bajas. Para esto, se llevaron a cabo una serie de experimentos a diferentes condiciones de síntesis, variando el tiempo de las etapas y los flujos de gases que se introducían al tubo de reacción en cada una de estas. Con base en esto, se logró deducir la influencia de dichos factores, encontrando que a mayores tiempos de tratamiento térmico y de síntesis, era posible poder crecer grafeno con una mayor calidad, en parte debido a la mayor limpieza del sustrato. De igual manera se pudo establecer de qué manera la relación entre los flujos de los gases podría afectar en el tamaño de crecimiento del grafeno y cómo la ausencia de Ar durante el tratamiento térmico y la síntesis podría influir en las condiciones de síntesis necesarias para el depósito.

Si bien en el presente estudio, se pudieron elucidar diferentes factores importantes en la síntesis de grafeno por CVD, aun se es necesario estudiar muchas otras variables que pudiesen haber interferido en el proceso, así como la posibilidad de sintetizar grafeno de más alta calidad y de mayor tamaño al hacer uso de otras condiciones, como lo sería el uso de otro tipo de precursores u otros tipos de sustratos de depósito.

8. Referencias

-
- ¹Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2007). The rise of graphene. *Nat. Mater*, 6(3), 183-191.
<https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- ²Choi, W. & Lee, J. W.: Graphene: Synthesis and Applications, CRC Press, Taylor and Francis Group; Boca Raton London New York, Chapter–2, pp. 27–57
- ³Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P. & Stormer, H.L. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.* 146, 351–355. doi:10.1016/j.ssc.2008.02.024
- ⁴Morozov, S.V., Novoselov, K.S., Katsnelson, M.I., Schedin, F., Elias, D.C., Jaszczak, J.A., Geim, A. K. (2008). Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Phys. Rev. Lett.* 100, 016602. doi:10.1103/PhysRevLett.100.016602
- ⁵Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W.Z., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C.N. (2008) Superior thermal conductivity of single- layer graphene. *Nano. Lett.* 8(3), 902–907. doi:10.1021/ nl0731872
- ⁶Lee, C., Wei, X.D., Kysar, J.W., Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 321, 385–388. doi:10.1126/science.1157996
- ⁷Moser, J., Barreiro, A., Bachtold, A. (2007). Current-induced cleaning of graphene. *Appl. Phys. Lett.* 91, 163513. doi:10.1063/ 1.2789673
- ⁸Peierls, R. (1935). Quelques propriétés typiques des corps solides. In *Annales de l'institut Henri Poincaré* (Vol. 5, No. 3, pp. 177-222).

-
- ⁹ Landau, L. D. (1937). Zur Theorie der phasenumwandlungen II. *Phys. Z. Sowjetunion*, 11(545), 26-35.
- ¹⁰ Mermin, N. D. (1968). Crystalline order in two dimensions. *Physical Review*, 176(1), 250.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.176.250>
- ¹¹ Venables, J. A., & Spiller, G. D. T. (1983). Nucleation and growth of thin films. In *Surface Mobilities on Solid Materials* (pp. 341-404). Springer, Boston, MA.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/47/4/002>
- ¹² Fradkin, E. (1986). Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. II. Spectrum and transport properties in mean-field theory. *Physical review B*, 33(5), 3263.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.3263>
- ¹³ Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V. & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669. DOI: [10.1126/science.1102896](https://doi.org/10.1126/science.1102896)
- ¹⁴ Bhuyan, S. A., Uddin, N., Bipasha, F. A., Islam, M. M., & Hossain, S. S. (2015). A Review of Functionalized Graphene properties and its application. *Int J Innov Sci Res*, 17(2), 303-315.
- ¹⁵ Bhuyan, M., Alam, S., Uddin, M., Islam, M., Bipasha, F. A., & Hossain, S. S. (2016). Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, 6(2), 65-83.
<https://doi.org/10.1007/s40089-015-0176-1>
- ¹⁶ Yi, M. & Shen, Z. (2015). A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene *J. Mater. Chem*, 3, 11700–11715. <https://doi.org/10.1039/C5TA00252D>.

-
- ¹⁷ Rizal, C., Pisana, S., Hrvoic, I., & Fullerton, E. E. (2018). Microstructure and magneto-optical surface plasmon resonance of Co/Au multilayers. *Journal of Physics Communications*, 2(5), 055010. <https://doi.org/10.1088/2399-1984/ab4eff>
- ¹⁸ Shams, S. S., Zhang, R., & Zhu, J. (2015). Graphene synthesis: a Review. *Mater. Sci. Pol*, 33(3), 566-578. DOI: <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0079>
- ¹⁹ Ikram, R., Jan, B. M., & Ahmad, W. (2020). Advances in synthesis of graphene derivatives using industrial wastes precursors; prospects and challenges. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 15924-15951. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.11.043>
- ²⁰ Raji, M., Zari, N., & Bouhfid, R. (2019). Chemical preparation and functionalization techniques of graphene and graphene oxide. In *Functionalized Graphene Nanocomposites and Their Derivatives* (pp. 1-20). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814548-7.00001-5>
- ²¹ Zhang, Z., Fraser, A., Ye, S., Merle, G., & Barralet, J. (2019). Top-down bottom-up graphene synthesis. *Nano Futures*, 3(4), 042003. <https://doi.org/10.1088/2399-1984/ab4eff>
- ²² Freire Soler, V. M. (2014). *Fabrication and characterization of macroscopic graphene layers on metallic substrates* [Tesis de doctorado, Universitat de Barcelona] <https://www.tesisenred.net/handle/10803/284623#page=1>
- ²³ Viculis, L. M., Mack, J. J., & Kaner, R. B. (2003). A chemical route to carbon nanoscrolls. *Science*, 299(5611), 1361-1361. DOI: [10.1126/science.1078842](https://doi.org/10.1126/science.1078842)
- ²⁴ Yu, L., Yasuda, S., & Murakoshi, K. (2012). Synthesis of Nanometer Size Single Layer Graphene by Moderate Electrochemical Exfoliation. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 37(2), 209-212. <https://doi.org/10.14723/tmrsj.37.209>

-
- ²⁵ Beckham, J. L., Li, J. T., Stanford, M. G., Chen, W., McHugh, E. A., Advincula, P. A., Wyss, K. M., Chyan, Y., Boldman, W. L., Rack, P. D. & Tour, J. M. (2021). High-resolution laser-induced graphene from photoresist. *ACS nano*, *15*(5), 8976-8983. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01843>
- ²⁶ Qian, M., Zhou, Y. S., Gao, Y., Park, J. B., Feng, T., Huang, S. M., Sun, Z., Jiang L. & Lu, Y. F. (2011). Formation of graphene sheets through laser exfoliation of highly ordered pyrolytic graphite. *Applied Physics Letters*, *98*(17), 173108. <https://doi.org/10.1063/1.3584021>
- ²⁷ Luong, D. X., Bets, K. V., Algozeeb, W. A., Stanford, M. G., Kittrell, C., Chen, W., Salvatierra, R. V., Ren, M., McHugh, E. A., Advincula, P. A., Wang, Z., Bhatt, M., Guo, H., Mancevski, V., Shahsavari, R., Yakobson, B. I. & Tour, J. M. (2020). Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis. *Nature*, *577*(7792), 647-651. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-1938-0>
- ²⁸ Carlsson, J.-O., & Martin, P. M. (2010). *Chemical Vapor Deposition. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 314–363. doi:10.1016/b978-0-8155-2031-3.00007-7
- ²⁹ Miao, C. (2011). CVD Synthesis of Graphene and Graphene Bipolar Junction Transistor. [Tesis doctoral, University of California]. <https://www.proquest.com/openview/44049b07d87df250e66566241845e4da/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750> (accessed 2022-02-25).
- ³⁰ Chen, X., Zhang, L., & Chen, S. (2015). Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals*, *210*, 95-108. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.07.005>

-
- ³¹ Ruiz-Hernández, A. R., Gutiérrez-Cruz, A., Luna, D., Vega, J. F., Patiño-Guillén, G., Lozano, A., & Campos-Delgado, J. (2021). Síntesis de nanoestructuras de carbono mediante la Técnica de Deposición Química de Vapores: Una revisión general. *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, 24. <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2021.323>
- ³² Pottathara, Y. B., Grohens, Y., Kokol, V., Kalarikkal, N. & Thomas, S. (2019). Synthesis and Processing of Emerging Two-Dimensional Nanomaterials. En Pottathara, Y., Thomas, S., Kalarikkal, N., Grohens, Y. & Kokol, V. (Eds.). *Nanomaterials Synthesis*. (pp. 1–25) New York: Elsevier. DOI: 10.1016/B978-0-12-815751-0.00001-8.
- ³³ Benelmekki, M. & Erbe, A. (2019). Nanostructured Thin Films– Background, Preparation and Relation to the Technological Revolution of the 21st Century. En Benelmekki, M. & Erbe, A. (Eds.). *Frontiers of Nanoscience*. (pp. 1–34) New York: Elsevier. DOI: 10.1016/B978-0-08-102572-7.00001-5.
- ³⁴ Mattox, D. M. (2018). Plasmas and Plasma Enhanced CVD. En Mattox, D. M. (Ed.). *The Foundations of Vacuum Coating Technology*. (pp. 61–86) New York: Elsevier. DOI: 10.1016/b978-0-12-813084-1.00003-0.
- ³⁵ Woehrl, N., Ochedowski, O., Gottlieb, S., Shibasaki, K., & Schulz, S. (2014). Plasma-enhanced chemical vapor deposition of graphene on copper substrates. *AIP Advances*, 4(4), 047128. <https://doi.org/10.1063/1.4873157>
- ³⁶ Sengupta, I., Chakraborty, S., Talukdar, M., Pal, S. K., & Chakraborty, S. (2018). Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity. *Journal of Materials Research*, 33(23), 4113-4122. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.338>

-
- ³⁷ Vitchev, R., Malesevic, A., Petrov, R. H., Kemps, R., Mertens, M., Vanhulsel, A., & Van Haesendonck, C. (2010). Initial stages of few-layer graphene growth by microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition. *Nanotechnology*, *21*(9), 095602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/9/095602>
- ³⁸ Meyerson, B. S. (1986). Low-temperature silicon epitaxy by ultrahigh vacuum/chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, *48*(12), 797-799. <https://doi.org/10.1063/1.96673>
- ³⁹ Lin, L., Deng, B., Sun, J., Peng, H., & Liu, Z. (2018). Bridging the gap between reality and ideal in chemical vapor deposition growth of graphene. *Chemical reviews*, *118*(18), 9281-9343. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00325>
- ⁴⁰ Bointon, T. H., Barnes, M. D., Russo, S., & Craciun, M. F. (2015). High quality monolayer graphene synthesized by resistive heating cold wall chemical vapor deposition. *Advanced Materials*, *27*(28), 4200-4206. <https://doi.org/10.1002/adma.201501600>
- ⁴¹ Alnuaimi, A., Almansouri, I., Saadat, I., & Nayfeh, A. (2017). Toward fast growth of large area high quality graphene using a cold-wall CVD reactor. *RSC advances*, *7*(82), 51951-51957. DOI: [10.1039/C7RA10336K](https://doi.org/10.1039/C7RA10336K)
- ⁴² Jia, K., Ci, H., Zhang, J., Sun, Z., Ma, Z., Zhu, Y., Liu, S., Liu, J., Sun, L., Liu, X., Sun, J., Yin, W., Peng, H., Lin, L. & Liu, Z. (2020). Superclean growth of graphene using a cold-wall chemical vapor deposition approach. *Angewandte Chemie*, *132*(39), 17367-17371. <https://doi.org/10.1002/ange.202005406>

⁴³ Astié, V., Millon, C., Decams, J. M., & Bartasyte, A. (2018). Direct liquid injection chemical vapor deposition. In *Chemical Vapor Deposition for Nanotechnology*. IntechOpen.

⁴⁴ Intaro, T., Hodak, J., Suwanyangyaun, P., Botta, R., Nuntawong, N., Niki, M., Kosuga, S., Watanabe, T., Koh, S., Taychatanapat, T. & Sanorpim, S. (2020). Characterization of graphene grown by direct-liquid-injection chemical vapor deposition with cyclohexane precursor in N₂ ambient. *Diamond and Related Materials*, 104, 107717. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107717>

⁴⁵ Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J. S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H. R., Song, Y. II, Kim, Y. K., Kim, K. S., Ahn, B. Ö. J. H., Hong, B. H. & Iijima, S. (2010). Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*, 5(8), 574-578. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132>

⁴⁶ Xin, H., & Li, W. (2018). A review on high throughput roll-to-roll manufacturing of chemical vapor deposition graphene. *Applied Physics Reviews*, 5(3), 031105. <https://doi.org/10.1063/1.5035295>

⁴⁷ Yan, H., Yang, H., Lin, S., He, J., Kiss, L., Kunsági-Máté, S., Zhang, M. & Li, H. (2021). Effect of staged methane flow on morphology and growth rate of graphene monolayer domains by low-pressure chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 736, 138921. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138921>

⁴⁸ Li Z, Wu P, Wang C, Fan, X., Zhang, W., Zhai, X., Zeng, C., Li, Z., Yang, J. & Hou, J. (2011). Low-temperature growth of graphene by chemical vapor deposition using solid and liquid carbon sources *J. ACS Nano*, 5(4), 3385-3390. <https://doi.org/10.1021/nn200854p>

⁴⁹ Kumar, A., Khan, S., Zulfequar, M., & Husain, M. (2017). Low temperature synthesis and field emission characteristics of single to few layered graphene grown using

PECVD. *Applied Surface Science*, 402, 161-167.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.044>

⁵⁰ Kim, J., Ishihara, M., Koga, Y., Tsugawa, K., Hasegawa, M., & Iijima, S. (2011). Low-temperature synthesis of large-area graphene-based transparent conductive films using surface wave plasma chemical vapor deposition. *Applied physics letters*, 98(9), 091502. <https://doi.org/10.1063/1.3561747>

⁵¹ Wei, D., Lu, Y., Han, C., Niu, T., Chen, W., & Wee, A. T. S. (2013). Critical crystal growth of graphene on dielectric substrates at low temperature for electronic devices. *Angewandte Chemie*, 125(52), 14371-14376. <https://doi.org/10.1002/anie.201306086>

⁵² Yang, M., Sasaki, S., Ohnishi, M., Suzuki, K., & Miura, H. (2016). Electronic properties and strain sensitivity of CVD-grown graphene with acetylene. *Japanese Journal of Applied Physics*, 55(4S), 04EP05. <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.04EP05>

⁵³ Kim, J., Seo, J., Jung, H. K., Kim, S. H., & Lee, H. W. (2012). The effect of various parameters for few-layered graphene synthesis using methane and acetylene. *Journal of Ceramic Processing Research*, 13(1), S42-s46. DOI : 10.36410/jcpr.2012.13..42

⁵⁴ Stadermann, M., Sherlock, S. P., In, J. B., Fornasiero, F., Park, H. G., Artyukhin, A. B., Wang, Y., De Yoreo, J. J., Grigoropoulos, C. P., Bakajin, O., Chernov, A. A. & Noy, A. (2009). Mechanism and kinetics of growth termination in controlled chemical vapor deposition growth of multiwall carbon nanotube arrays. *Nano letters*, 9(2), 738-744. DOI: [10.1021/nl803277g](https://doi.org/10.1021/nl803277g)

⁵⁵ Wang, J. B., Ren, Z., Hou, Y., Yan, X. L., Liu, P. Z., Zhang, H., Wang, J., Ren, Z., Hou, Y., Yan, X., Liu, P., Zhang, H., Zhang, H., Guo, J. & Guo, J. J. (2020). A review of graphene

synthesis at low temperatures by CVD methods. *New Carbon Materials*, 35(3), 193-208.

[https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(20\)60484-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(20)60484-X)

⁵⁶ Guermoune, A., Chari, T., Popescu, F., Sabri, S. S., Guillemette, J., Skulason, H. S., Szkopek, T. & Sijaj, M. (2011). Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors. *Carbon*, 49(13), 4204-4210.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.05.054>

⁵⁷ Campos-Delgado, J., Botello-Méndez, A. R., Algara-Siller, G., Hackens, B., Pardo, T., Kaiser, U., Dresselhaus, M. S., Charlier, J. C. & Raskin, J. P. (2013). CVD synthesis of mono- and few-layer graphene using alcohols at low hydrogen concentration and atmospheric pressure. *Chemical Physics Letters*, 584, 142-146.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.031>

⁵⁸ Zhang, B., Lee, W. H., Piner, R., Kholmanov, I., Wu, Y., Li, H., Ji, H. & Ruoff, R. S. (2012). Low-temperature chemical vapor deposition growth of graphene from toluene on electropolished copper foils. *ACS nano*, 6(3), 2471-2476. <https://doi.org/10.1021/nn204827h>

⁵⁹ Kang, C., Jung, D. H., & Lee, J. S. (2015). Atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene using a liquid benzene precursor. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 15(11), 9098-9103. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.11557>

⁶⁰ Maarof, S., Ali, A. A., & Hashim, A. M. (2019). Synthesis of large-area single-layer graphene using refined cooking palm oil on copper substrate by spray injector-assisted CVD. *Nanoscale Research Letters*, 14(1), 1-8. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2976-0>

⁶¹ Sun, Z., Yan, Z., Yao, J., Beitler, E., Zhu, Y., & Tour, J. M. (2010). Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature*, 468(7323), 549-552. <https://doi.org/10.1038/nature09579>

-
- ⁶² Sharma, S., Kalita, G., Hirano, R., Shinde, S. M., Papon, R., Ohtani, H., & Tanemura, M. (2014). Synthesis of graphene crystals from solid waste plastic by chemical vapor deposition. *Carbon*, 72, 66-73. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.051>
- ⁶³ Ruan, G., Sun, Z., Peng, Z., & Tour, J. M. (2011). Growth of graphene from food, insects, and waste. *ACS nano*, 5(9), 7601-7607. <https://doi.org/10.1021/nn202625c>
- ⁶⁴ Reckinger, N., Felten, A., Santos, C. N., Hackens, B., Colomer, J. F. (2013). The influence of residual oxidizing impurities on the synthesis of graphene by atmospheric pressure chemical vapor deposition, *Carbon*, 63, 84–91, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.042>, <https://doi.org/>.
- ⁶⁵ Yu, Q., Lian, J., Siriponglert, S., Li, H., Chen, Y. P., & Pei, S. S. (2008). Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Applied physics letters*, 93(11), 113103. <https://doi.org/10.1063/1.2982585>
- ⁶⁶ De Arco, L. G., Zhang, Y., Kumar, A., & Zhou, C. (2009). Synthesis, transfer, and devices of single-and few-layer graphene by chemical vapor deposition. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 8(2), 135-138. **DOI:** [10.1109/TNANO.2009.2013620](https://doi.org/10.1109/TNANO.2009.2013620)
- ⁶⁷ Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M. & Kong, J. (2009). Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano letters*, 9(1), 30-35. <https://doi.org/10.1021/nl801827v>
- ⁶⁸ Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J. H., Kim, P., Choi, J. Y. & Hong, B. H. (2009). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230), 706-710. <https://doi.org/10.1038/nature07719>

-
- ⁶⁹ Kang, B. J., Mun, J. H., Hwang, C. Y., & Cho, B. J. (2009). Monolayer graphene growth on sputtered thin film platinum. *Journal of Applied Physics*, *106*(10), 104309. <https://doi.org/10.1063/1.3254193>
- ⁷⁰ Kwon, S. Y., Ciobanu, C. V., Petrova, V., Shenoy, V. B., Barenco, J., Gambin, V., Petrov, I., & Kodambaka, S. (2009). Growth of semiconducting graphene on palladium. *Nano letters*, *9*(12), 3985-3990. <https://doi.org/10.1021/nl902140j>
- ⁷¹ De Parga, A. V., Calleja, F., Borca, B. M. C. G., Passeggi Jr, M. C. G., Hinarejos, J. J., Guinea, F., & Miranda, R. (2008). Periodically rippled graphene: growth and spatially resolved electronic structure. *Physical review letters*, *100*(5), 056807. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.056807>
- ⁷² Coraux, J., N 'Diaye, A. T., Busse, C., & Michely, T. (2008). Structural coherency of graphene on Ir (111). *Nano letters*, *8*(2), 565-570. <https://doi.org/10.1021/nl0728874>
- ⁷³ Varykhalov, A., & Rader, O. (2009). Graphene grown on Co (0001) films and islands: Electronic structure and its precise magnetization dependence. *Physical Review B*, *80*(3), 035437. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.035437>
- ⁷⁴ Wang, B., Zhang, Y., Chen, Z., Wu, Y., Jin, Z., Liu, X., Lizhong, H. & Yu, G. (2013). High quality graphene grown on single-crystal Mo (110) thin films. *Materials Letters*, *93*, 165-168. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.11.088>
- ⁷⁵ Xue, Y., Wu, B., Guo, Y., Huang, L., Jiang, L., Chen, J., Geng, D., Liu, Y., Hu, W. & Yu, G. (2011). Synthesis of large-area, few-layer graphene on iron foil by chemical vapor deposition. *Nano Research*, *4*(12), 1208-1214. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0171-4>

-
- ⁷⁶ Chen, S., Cai, W., Piner, R. D., Suk, J. W., Wu, Y., Ren, Y., Kang, J. & Ruoff, R. S. (2011). Synthesis and characterization of large-area graphene and graphite films on commercial Cu–Ni alloy foils. *Nano letters*, *11*(9), 3519-3525. <https://doi.org/10.1021/nl201699j>
- ⁷⁷ Huang, M., Biswal, M., Park, H. J., Jin, S., Qu, D., Hong, S., Zhu, Z., Qiu, L., Luo, D., Liu, X., Yang, Z., Liu, Z., Huang, Y., Lim, H., Yoo, W. J., Ding, F., Wang, Y., Lee, Z. & Ruoff, R. S. (2018). Highly oriented monolayer graphene grown on a Cu/Ni (111) alloy foil. *ACS Nano*, *12*(6), 6117-6127. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02444>
- ⁷⁸ Weatherup, R. S., Bayer, B. C., Blume, R., Ducati, C., Baetz, C., Schlögl, R., & Hofmann, S. (2011). In situ characterization of alloy catalysts for low-temperature graphene growth. *Nano letters*, *11*(10), 4154-4160. <https://doi.org/10.1021/nl202036y>
- ⁷⁹ Lin, P. C., Lin, S., Wang, P. C., & Sridhar, R. (2014). Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials. *Biotechnology advances*, *32*(4), 711-726. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.11.006>
- ⁸⁰ Zhang, Z., Fraser, A., Ye, S., Merle, G., & Barralet, J. (2019). Top-down bottom-up graphene synthesis. *Nano Futures*, *3*(4), 042003. <https://doi.org/10.1088/2399-1984/ab4eff>
- ⁸¹ Herman, B., & Lemasters, J. J. (Eds.). (2012). *Optical microscopy: emerging methods and applications*. Elsevier.
- ⁸² Blake, P., Hill, E. W., Castro Neto, A. H., Novoselov, K. S., Jiang, D., Yang, R., Booth, T. J. & Geim, A. K. (2007). Making graphene visible. *Applied physics letters*, *91*(6), 063124. <https://doi.org/10.1063/1.2768624>
- ⁸³ Su, D. (2017). Advanced electron microscopy characterization of nanomaterials for catalysis. *Green Energy & Environment*, *2*(2), 70-83. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.02.001>

-
- ⁸⁴ Lee, H. C., Liu, W. W., Chai, S. P., Mohamed, A. R., Aziz, A., Khe, C. S., Hidayah, N. M. S. & Hashim, U. (2017). Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene. *RSC advances*, 7(26), 15644-15693. DOI: [10.1039/C7RA00392G](https://doi.org/10.1039/C7RA00392G)
- ⁸⁵ Tu, Z., Liu, Z., Li, Y., Yang, F., Zhang, L., Zhao, Z., Xu, C., Wu, S., Liu, H., Yang, H. & Richard, P. (2014). Controllable growth of 1–7 layers of graphene by chemical vapour deposition. *Carbon*, 73, 252-258. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.061>
- ⁸⁶ Lee, J., Zheng, X., Roberts, R. C., & Feng, P. X. L. (2015). Scanning electron microscopy characterization of structural features in suspended and non-suspended graphene by customized CVD growth. *Diamond and Related Materials*, 54, 64-73. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.11.012>
- ⁸⁷ Zeller, P., Dänhardt, S., Gsell, S., Schreck, M., & Wintterlin, J. (2012). Scalable synthesis of graphene on single crystal Ir(111) films. *Surface Science*, 606(19-20), 1475–1480. doi:10.1016/j.susc.2012.05.014
- ⁸⁸ Eaton, P., & West, P. (2010). *Atomic force microscopy*. Oxford university press.
- ⁸⁹ Shearer, C. J., Slattery, A. D., Stapleton, A. J., Shapter, J. G., & Gibson, C. T. (2016). Accurate thickness measurement of graphene. *Nanotechnology*, 27(12), 125704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/12/125704>
- ⁹⁰ Gmshinski, I. V., Khotimchenko, S. A. E., Popov, V. O., Dzantiev, B. B., Zherdev, A. V., Demin, V. F., & Buzulukov, Y. P. (2013). Nanomaterials and nanotechnologies: methods of analysis and control. *Russian Chemical Reviews*, 82(1), 48. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n01ABEH004329>

-
- ⁹¹ Shindo, D., & Oikawa, T. (2002). Energy dispersive x-ray spectroscopy. In *Analytical electron microscopy for materials science* (pp. 81-102). Springer, Tokyo. https://doi.org/10.1007/978-4-431-66988-3_4
- ⁹² Ruiz, I., Wang, W., George, A., Ozkan, C. S., & Ozkan, M. (2014). Silicon oxide contamination of graphene sheets synthesized on copper substrates via chemical vapor deposition. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 6(10), 1070-1075. <https://doi.org/10.1166/ asem.2014.1615>
- ⁹³ Rostron, P., Gaber, S., & Gaber, D. (2016). Raman spectroscopy, review. *laser*, 21, 24.
- ⁹⁴ Kumar, P. S., Pavithra, K. G., & Naushad, M. (2019). Characterization techniques for nanomaterials. In *Nanomaterials for solar cell applications* (pp. 97-124). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813337-8.00004-7>
- ⁹⁵ Kumar, C. S. (Ed.). (2012). *Raman spectroscopy for nanomaterials characterization*. Springer Science & Business Media. DOI: 10.1007/978-3-642-20620-7