

**UNIVERSIDAD DE LAS AMÉRICAS PUEBLA**

**Escuela de Ciencias**

**Departamento de Ciencias Químico-Biológicas**

**UDLAP®**

**Métodos de producción de grafeno con énfasis en la deposición  
química de vapores**

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

**Ali Roberto Ruiz Hernández**

**158711**

**Ali Roberto Ruiz Hernández**

**Nanotecnología e Ingeniería Molecular**

**Jessica Roraura Campos Delgado**

San Andrés Cholula, Puebla.

**Primavera 2022**

Hoja de firmas

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

**Ali Roberto Ruiz Hernández**

**158711**

**Director de Tesis**

---

**Dra. Jessica Rosaura Campos Delgado**

**Presidente de Tesis**

---

**Dr. Miguel Ángel Méndez Rojas**

**Secretario de Tesis**

---

**Dra. Mónica Cerro López**

**Suplente de Tesis**

---

**Dr. Ricardo Navarro Amador**

## **Agradecimientos**

El desarrollo de este trabajo de tesis fue posible gracias a la guía y asesoramiento de la Dra. Jessica Rosaura Campos Delgado. Por lo que quiero agradecerle por aceptarme bajo su tutela y dejarme formar parte de este proyecto durante tantos años. Por guiarme a través de esta investigación y estar pendiente del progreso realizado. Por tomarme en cuenta al ofrecerme oportunidades para colaboraciones y trabajos escritos.

Quiero agradecer a mis papás Ma. Guadalupe Alma Hernández Sosa y Juan Roberto Ruiz Rocha por apoyarme en todo momento, porque si no fuera por ellos no hubiera tenido la posibilidad de siquiera realizar mis estudios en esta universidad. A mi hermana Alma Raicel Ruiz Hernández por escucharme, motivarme y estar presente cuando la necesito. A mi novia, Andrea Bermúdez Morales, por estar siempre a mi lado apoyándome, y por escucharme con atención cada vez que le contaba de mis problemas y progresos.

Quisiera agradecer a todos mis compañeros del Programa de Honores, con los que compartí mucho tiempo en el laboratorio y con los que inicié este camino, Gerardo Patiño Guillén, Alan Arceta Lozano, Daniela Luna Gazcón, José Fernando Vega Clemente; y en especial a Adrián Gutiérrez Cruz, quien fue mi compañero de investigación durante todo el trabajo de esta tesis, y con quien realicé todos los experimentos que se mencionan aquí.

Quiero agradecer a Juan Pablo Galindo Lazo, Sebastián Velázquez Jacobo, Andrea Minutti Simoni, Daniel Alejandro Reyes Barrios y Brenda Cruz González; mis amigos que no formaron parte del desarrollo de esta tesis, pero que sin su apoyo y amistad no hubiera disfrutado tanto esta aventura. A mi perro, Luke, por acompañarme y quedarse a mi lado en tantas noches de desvelo.

Quisiera agradecer a los responsables de mi educación durante estos cinco años, y que ayudaron a formar mi desarrollo educativo y profesional, mis profesores. Al Dr. Miguel Ángel Méndez Rojas, el Dr. Felipe Córdova Lozano, la Dra. Mónica Cerro López, el Dr. Luis Ricardo Hernández, el Dr. Ricardo Navarro Amador, por mencionar a los que me ofertaron más clases, aunque no menosprecio la ayuda de todos mis profesores en general.

Finalmente, quisiera agradecer a la Universidad de las Américas Puebla por brindarme la oportunidad de estudiar la carrera que quería y poder trabajar en lo que me gusta. Por dejarme utilizar las instalaciones para el desarrollo de este trabajo, por brindar los equipos y las herramientas necesarias.

# Índice

<b>ÍNDICE</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>4</b>
1.1 JUSTIFICACIÓN.....	5
1.2 OBJETIVOS.....	6
<b>CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>7</b>
2.1 NANOTECNOLOGÍA .....	7
2.2 GRAFENO.....	8
2.3 SÍNTESIS .....	10
2.3.1 <i>Top-down</i> .....	11
2.3.1.1 Exfoliación mecánica .....	11
2.3.1.1.1 Ruptura mecánica .....	12
2.3.1.1.2 Sonicación .....	13
2.3.1.1.3 <i>Ball milling</i> .....	14
2.3.1.2 Métodos láser.....	15
2.3.1.2.1 Grafeno inducido por láser .....	15
2.3.1.2.2 Ablación láser .....	16
2.3.2 <i>Bottom-up</i> .....	16
2.3.2.1 CVD.....	17
2.3.2.1.1 Deposición Química de Vapor a Presión Ambiental.....	20
2.3.2.1.2 Deposición Química de Vapor a Baja Presión .....	21

2.3.2.1.3 Deposition Química de Vapor Asistida por Aerosol .....	21
2.3.2.2 Síntesis de grafeno por CVD .....	22
2.4 CARACTERIZACIÓN .....	24
2.4.1 <i>Microscopía</i> .....	25
2.4.1.1 Microscopía óptica .....	25
2.4.1.2 SEM .....	26
2.4.1.3 TEM .....	27
2.4.2 <i>Espectroscopía</i> .....	29
2.4.2.1 Raman .....	29
2.4.2.2 EDS .....	33
2.5 SUSTRATO DE SILICIO .....	34
<b>CAPÍTULO III: METODOLOGÍA.....</b>	<b>37</b>
3.1 SÍNTESIS .....	37
3.1.1 <i>Procedimientos previos</i> .....	38
3.1.2 <i>Pre-tratamiento</i> .....	39
3.1.3 <i>CVD</i> .....	40
3.1.3.1 Condiciones .....	40
3.1.3.2 Síntesis de grafeno .....	42
3.1.4 <i>Post-tratamiento</i> .....	43
3.1.4.1 Oxidación de la lámina de cobre .....	43
3.1.4.2 <i>Spin coating</i> .....	44
3.1.4.3 Eliminación del cobre .....	44

3.1.5 <i>Transferencia</i> .....	45
3.1.5.1 Sustrato.....	46
3.1.6 <i>Procesos realizados</i> .....	47
3.1.6.1 GCu1.....	49
3.1.6.2 GCu2.....	50
3.1.6.3 GCu3.....	51
3.1.6.4 GCu4.....	52
3.1.6.5 GCu5.....	52
3.1.6.6 GCu6.....	53
3.1.6.7 GCu7.....	53
3.1.6.8 GCu8.....	53
3.1.6.9 GCu9.....	54
3.1.6.10 GCu10.....	54
3.1.6.11 GCu11.....	55
3.2 CARACTERIZACIÓN.....	55
3.2.1 SEM.....	56
3.2.2 EDS.....	56
3.2.3 <i>Microscopía óptica</i> .....	57
3.2.4 <i>Raman</i> .....	57
<b>CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>58</b>
<b>CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>67</b>
<b>CAPÍTULO VI: BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>69</b>

## Capítulo I: Introducción

El presente trabajo se centra en una revisión literaria de diversos métodos de síntesis utilizados para la elaboración de grafeno, así como diferentes técnicas de caracterización empleados de manera habitual en su análisis. Primero se presenta el marco teórico donde se definen conceptos básicos claves para la comprensión del tema a tratar. Se muestran los diferentes métodos de síntesis utilizados en la actualidad en la fabricación de grafeno, y se explica el funcionamiento de algunos métodos de caracterización.

En cuanto a la síntesis, se hace énfasis en la deposición química de vapores y se procede a exponer la síntesis de grafeno por este método realizado de manera experimental en el laboratorio. Así mismo, se exponen y analizan los resultados obtenidos durante el tiempo que se pudo realizar la experimentación.

Lamentablemente, el trabajo experimental se vio suspendido por la necesidad de interrumpir las actividades laborales ocasionada por la surgente pandemia COVID-19. Dejándose a medio camino de las caracterizaciones de los últimos productos sintetizados, y de la implementación correcta de un nuevo sustrato, por lo que no se pudieron concretar los objetivos experimentales planeados desde un inicio. A raíz de dichas circunstancias, se buscó concluir la parte experimental una vez que se concediera el acceso a las instalaciones proponer una aplicación o función al grafeno sintetizado. De igual manera, el cierre de las instalaciones de la Universidad de las Américas Puebla debido a una situación legal imposibilitó esto. Por lo cual, la etapa experimental quedó estancada en los procesos de síntesis y caracterización y no pudo ser concluida satisfactoriamente.



No obstante, la incapacidad de continuar con el avance de la tesis retomando el trabajo experimental derivó en búsquedas literarias referentes al tema de investigación, lo cual terminó en la redacción de dos artículos científicos, uno de los cuales ya se encuentra publicado, y el otro en revisión esperando su pronta distribución. Fue gracias a la escritura de dichos artículos que se le pudo dar forma a la tesis presente.

## **1.1 Justificación**

El grafeno es un nanomaterial que está teniendo un gran auge recientemente. Genera un gran impacto en la sociedad y en la industria, pudiendo ser utilizado para aplicaciones en la industria electrónica, energética, y en la construcción. Este auge actual viene de la mano del relativamente reciente descubrimiento de la síntesis de grafeno y del correcto análisis de todas sus propiedades notables y particulares que lo hacen afín para ser implementado en los diferentes campos mencionados.

Esta investigación literaria se llevó a cabo para recopilar los métodos de síntesis más efectivos que se utilizan para sintetizar este material. Esto se realizó con el fin de exponer la versatilidad con la que se pueden utilizar varios métodos pueden obtener el mismo producto desde diferentes perspectivas, y promover la mejora de dichos métodos para obtener productos de mejor calidad.

Por medio de la investigación práctica, se busca una manera efectiva para sintetizar láminas de grafeno cristalinas de gran área sobre un sustrato ideal para su posterior implementación. Utilizando ciertos métodos de caracterización para comprobar la calidad del grafeno producido.

Es importante aclarar que, originalmente se buscaba implementar el grafeno producido, posiblemente en alguna aplicación en nanoelectrónica como parte fundamental en la fabricación de componentes electrónicos como transistores o diodos.

## **1.2 Objetivos**

Se quieren mostrar diferentes métodos de síntesis desde varios enfoques que pueden utilizarse para la fabricación de láminas de grafeno para mostrar la versatilidad que existe en la elaboración de esta nanoestructura.

Con este trabajo de tesis se pretende exponer un método de síntesis efectivo para la fabricación de láminas de grafeno de alta calidad para una posterior aplicación.

Se busca encontrar las condiciones adecuadas para obtener grafeno cristalino de gran extensión sobre una lámina de cobre, manipulando parámetros del equipo como temperatura, presión, flujo de gases, tiempo de síntesis y tiempo de tratamiento térmico; así como parámetros externos como la limpieza del sustrato, la limpieza del equipo de síntesis, y el tratamiento previo y posterior del material.

Se procura caracterizar el producto obtenido con varios métodos de caracterización para demostrar su calidad desde múltiples perspectivas y evidenciar la eficacia del proceso de síntesis para obtener resultados efectivos.

## Capítulo II: Marco teórico

### 2.1 Nanotecnología

La nanotecnología es definida como la “tecnología de los materiales y de las estructuras en la que el orden de magnitud se mide en nanómetros, con aplicación a la física, la química y la biología.”<sup>1</sup>. El prefijo “nano” se refiere a una escala de tamaño usado para denotar la milmillonésima parte de una unidad base ( $0.000000001$  o  $10^{-9}$  en notación científica)<sup>2</sup>. Eric Drexler describió a la nanotecnología como una nueva tecnología capaz de manejar átomos y moléculas de manera individual con control y precisión; comprendiendo desde la fabricación molecular por medio de secuencias de reacciones químicas guiadas por maquinaria molecular no biológica, hasta las técnicas utilizadas<sup>3,4</sup>.

Cuando se habla de nanotecnología se hace referencia al estudio de la materia de tamaños o longitudes en nanómetros. Esta nanoescala define el objeto de estudio de la nanotecnología. Se ha llegado a una convención muy aceptada para definir los límites de la nanoescala, la cual comprendería de 1 a 100 nanómetros<sup>1</sup>.

Cada nanoestructura puede ser clasificada de acuerdo con la cantidad de dimensiones (x,y,z) que sobrepasen la nanoescala. Las nanoestructuras cero dimensionales (0D), como las nanopartículas y dendrímeros, poseen sus tres dimensiones dentro de la nanoescala, suelen tener formas más compactas o esféricas. Las estructuras unidimensionales (1D), como cadenas moleculares y polímeros, poseen una de sus dimensiones fuera de la nanoescala por lo que suelen ser estructuras alargadas. En el caso de las bidimensionales (2D), como películas de capas o películas de nanoestructuras 1D acomodadas, dos de sus dimensiones están fuera de la nanoescala dando una impresión de hoja o de estructura plana. Finalmente,

en las estructuras tridimensionales (3D) las tres dimensiones se encuentran fuera de la nanoescala<sup>5,6</sup>.

## 2.2 Grafeno

El término “grafeno” es utilizado para referirse a un material 2D con una estructura de monocapa plana de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  fuertemente empaquetados en una red de panal con un arreglo hexagonal<sup>7,8</sup>. Fue reportado como tal por primera vez en 2004<sup>9</sup>. Además de ser la estructura básica de materiales grafiticos, ha atraído mucha atención en recientes años debido a sus propiedades electrónicas, cuenta con la capacidad de soportar una densidad de corriente de  $108 \text{ A/cm}^2$ , ópticas, cuenta con una transmitancia óptica de  $\sim 97,7\%$ , además de interesantes propiedades magnéticas, térmicas y mecánicas, así como a su gran área superficial específica teóricamente de  $\sim 2630 \text{ m}^2/\text{g}$ , y un módulo de Young alto de aproximadamente  $1 \text{ TPa}$ <sup>8</sup>.

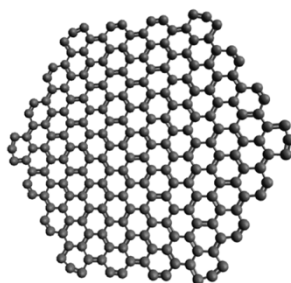


Fig. 1 Representación esquemática de una lámina de grafeno donde se presenta el arreglo hexagonal de los carbonos con hibridación  $sp^2$  (fotografía de un modelo de coordenadas xyz obtenido de *CSIRO Data Access Portal*).

A pesar de que se conoce al grafeno como una sola capa de átomos, de acuerdo con la definición presentada por la Real Academia Española, se puede entender como un “material laminar de átomos de carbono, obtenido del grafito, duro, flexible y conductor del calor y la electricidad, con grandes posibilidades de aplicaciones tecnológicas.”<sup>10</sup>. Por lo mismo, y de

acuerdo con las definiciones proporcionadas antes, otras estructuras gráficas con mayores espesores pueden seguir considerándose estructuras 2D. Estas estructuras pueden clasificarse como grafeno monocapa o SLG (por sus siglas en inglés *Single Layer Graphene*) para el caso antes mencionado de una sola capa de átomos; bicapa y tricapa para hablar de estructuras compuestas por dos y tres capas de grafeno apiladas, respectivamente. Se conoce como grafeno de pocas capas o FLG (por sus siglas en inglés *Few Layer Graphene*) a las estructuras gráficas compuestas por más de cuatro hasta 10 capas; y para estructuras con un número mayor de capas hasta aproximadamente 20-30 se utiliza la denominación de grafeno multicapa o MLG (por sus siglas en inglés *Multi Layer Graphene*)<sup>8</sup>.

A partir de la formación del grafeno bicapa, las dos capas de grafeno se pueden apilar de diferentes maneras. La forma preferida y más común de observar es el apilamiento de Bernal o apilamiento hexagonal AB<sup>11</sup>, donde la mitad de los átomos de la hoja de arriba se encuentran directamente sobre el centro de algún hexágono de la hoja de grafeno inferior, y la otra mitad de los átomos se encuentran sobre un átomo<sup>12,13</sup>. La otra forma menos común es el apilamiento AA, donde la capa superior de grafeno se encuentra exactamente alineada con la capa de abajo<sup>12,13</sup>.

Así mismo, a partir de tres capas, destacan dos configuraciones de apilamiento. La forma más común en la que se apilan capas adyacentes es la forma romboédrica o ABC, la cual comienza con una bicapa apilada de manera AB, la tercer capa es apilada de manera que la mitad de los átomos de la capa C se encuentran directamente sobre el centro de algún hexágono de la hoja B y al mismo tiempo sobre un átomo de la capa A; la otra mitad de los átomos de la capa C se encuentran sobre un átomo de la capa B y directamente sobre el centro de algún hexágono de la capa A<sup>11,14</sup>. La segunda forma menos común es el apilamiento AA,

que comienza con una bicapa AB, y la tercer capa se encuentra exactamente alineada con la primera capa A<sup>14</sup>.

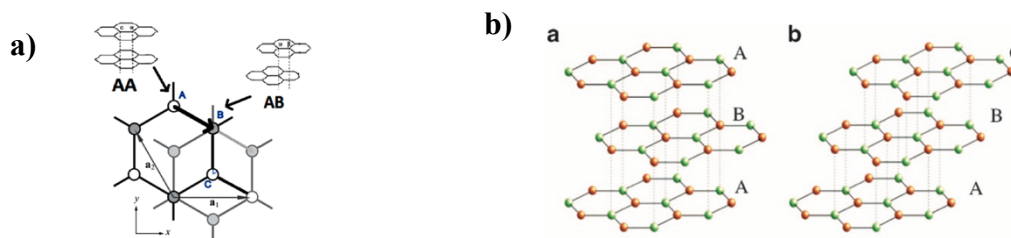


Fig. 2 (a) Esquema de un aplicamiento AA y AB de dos láminas de un grafeno bicapa<sup>13</sup>. (b) Esquema de un apilamiento ABA (b-a) y ABC (b-b) de tres láminas de un grafeno tricapa<sup>14</sup>.

## 2.3 Síntesis

A pesar de que el grafeno se podría implementar en varias aplicaciones, su aplicabilidad no puede realizarse de manera efectiva a menos que se desarrollen métodos de síntesis rentables de grafeno de alta calidad y gran área<sup>8</sup>. La técnica de síntesis apropiada debe cumplir con las aplicaciones previstas en términos de costo, eficiencia y escalabilidad, así como las cualidades morfológicas del producto generado<sup>15</sup>.

En general, existen muchas técnicas diferentes para sintetizar nanomateriales, los cuales se pueden clasificar en dos clases dependiendo del enfoque se siga: de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba, mejor conocidos como *top-down* y *bottom-up*<sup>8,16</sup>.

El enfoque *top-down* se utiliza para referirse a métodos de síntesis en los cuales el producto deseado es obtenido mediante la fragmentación de un material que se encuentra a una mayor escala y la reducción de sus dimensiones a la nanoescala<sup>8,16</sup>.

Por otra parte, el enfoque *bottom-up* se refiere a los métodos en los que el producto final es obtenido a partir de material a una menor escala como átomos y moléculas a través procesos que incluyen el autoensamblaje, estos procesos son dependientes de las reacciones

químicas entre los materiales precursores<sup>8,16</sup>. En este enfoque, los átomos y moléculas funcionan como bloques de construcción que, por medio de reacciones químicas controladas, se depositan y ensamblan hasta formar una estructura de mayor tamaño<sup>16</sup>.

### **2.3.1 Top-down**

Mediante el enfoque *top-down* se han logrado desarrollar técnicas que se basan en la exfoliación o separación de capas de grafeno de un material cristalino de grafito<sup>8,17</sup>. Una de las técnicas *top-down* no sólo más populares para sintetizar grafeno, que fue la que popularizó la síntesis de grafeno, es la exfoliación mecánica<sup>9,17</sup>.

El enfoque *top-down* presenta la posibilidad de escoger la colocación o ubicación puntual de la entidad, y las dimensiones precisas de las estructuras. Sin embargo, existe ciertas limitaciones relacionadas con la resolución que se puede alcanzar. Se observa una variabilidad de los bordes, siendo difícil lograr bordes definidos. Igualmente, una limitación con la resolución es apreciable en el control del ancho de las estructuras, puesto que este está restringido por las limitaciones de ancho de las máscaras y la resolución de la herramienta de patrón o corte utilizada. Finalmente, existe una incapacidad para fabricar un gran número de entidades al compararse con métodos *bottom-up*<sup>18</sup>.

#### **2.3.1.1 Exfoliación mecánica**

El método de exfoliación mecánica para la síntesis de grafeno consiste en una técnica simple en la cual el grafito, que es utilizado como material precursor, es sometido a una exfoliación o pelado para retirar capas de grafeno de diferentes grosores<sup>9,17,19</sup>.

La exfoliación se puede conseguir por medio de la aplicación de una fuerza mecánica sobre la superficie, capaz de generar alguna tensión transversal o longitudinal sobre las capas

de la estructura del material<sup>8</sup>. Para lograr separar cada capa de grafeno del material grafitico es necesario aplicar una fuerza superior a las fuerzas de atracción de van der Waals que existen entre las capas adyacentes<sup>15,17,19</sup>. La distancia entre capas de las capas de grafeno adyacentes es de 3.34 Å y su energía de enlace entre capas es de 2 eV/nm<sup>2</sup>. Para la exfoliación mecánica, se requiere una fuerza externa de 300 nN/μm<sup>2</sup> para separar una capa monoatómica de grafeno del grafito<sup>8</sup>.

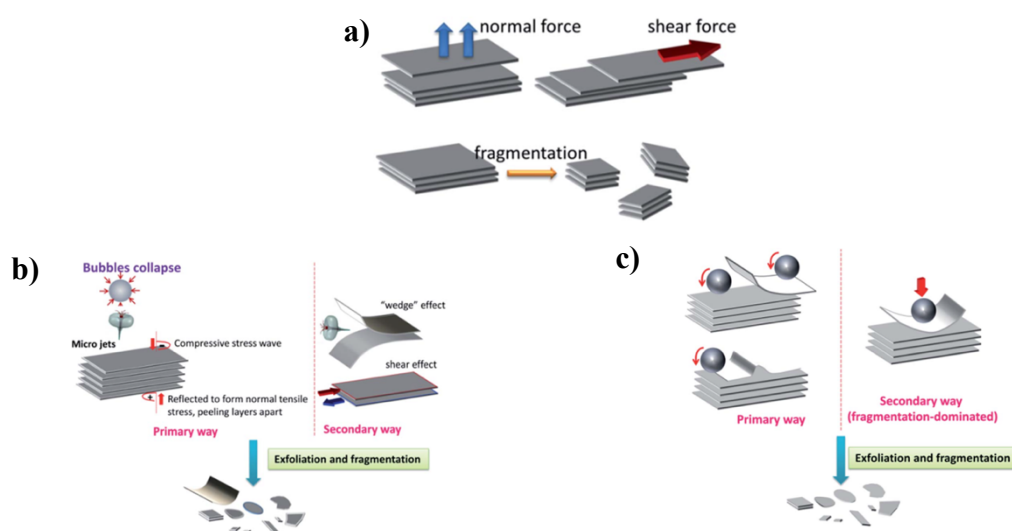


Fig. 3 (a) Dos rutas de exfoliación por ruptura mecánica y efecto de fragmentación durante la exfoliación. (b) Dos mecanismos de exfoliación por medio de sonicación. (c) Dos mecanismos de exfoliación por medio de *ball milling*<sup>17</sup>.

### 2.3.1.1.1 Ruptura mecánica

La mecánica de exfoliación está dominada por una fuerza normal aplicada de manera perpendicular a las hojas de grafeno con el fin de separarlas. De la misma manera, se pueden aplicar fuerzas laterales para obtener capas de grafeno a través de la capacidad de autolubricación del grafito en esa dirección<sup>17,19</sup>.

Existen dos tipos de rutas mecánicas para exfoliar el grafito en hojuelas de grafeno: fuerza normal y fuerza lateral<sup>17</sup>. Las fuerzas normales aplicadas deben vencer la fuerza de



van der Waals al separar las capas de grafito. Las fuerzas laterales aplicadas deben promover el movimiento relativo entre las capas de grafito<sup>17,19</sup>. Una vía auxiliar es la fragmentación durante la exfoliación, donde la fuerza generada durante el proceso puede fragmentar las capas de grafeno. Se reduce el tamaño lateral del grafeno, lo que no es deseable para lograr grafeno de área grande, pero facilita la exfoliación debido a las menores fuerzas de interacción entre las capas más pequeñas<sup>17</sup>. Las rutas de exfoliación se observan en la figura 3a.

Cuando se repite esta fuerza normal numerosas veces, la capa de grafito pelada se vuelve cada vez más delgada hasta formar un material nanométrico y llegar ser una sola capa de grafeno. Este procedimiento se puede utilizar para obtener hojuelas de grafeno de alta calidad y de gran área. Utilizando muestras de grafeno preparadas por este método, se han descubierto muchas características sobresalientes del grafeno. No obstante, es bastante laborioso y se necesita mucho tiempo para conseguir buenos resultados. Por esta razón, se limita a investigaciones de laboratorio y se dificulta escalarlo para la producción industrial<sup>17</sup>.

El método de escisión micromecánica fue el utilizado en el 2004 por los ganadores del Premio Nobel de 2010, Andre Geim y Konstantin Novoselov para aislar películas de grafeno monocristalinas de grafito pirolítico altamente orientado HOPG (por sus siglas en inglés *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*)<sup>9,17,19,20</sup>.

#### **2.3.1.1.2 Sonicación**

La sonicación es otro método que se puede utilizar para exfoliar mecánicamente. Consiste en la dispersión de polvo de grafito en solventes orgánicos, seguido de una sonicación en un baño ultrasónico y una centrifugación<sup>17,21,22</sup>.

La mecánica de exfoliación tiene dos aproximaciones. En la primera se inducen pequeñas burbujas gracias a la cavitación del líquido. Cuando las burbujas estallan, se generan microchorros y ondas de choque que actúan sobre la superficie, lo que genera ondas de tensión y compresión que se propagan por todo el cuerpo de grafito. Una vez que la onda se propaga por la interfaz del grafito, se forma una tensión normal que se reflejará de nuevo al cuerpo del material, separando las capas. La segunda aproximación es más complementaria e involucra una tensión de compresión lateral que puede separar dos capas de grafeno adyacentes por medio de un efecto de cizalla. Los microchorros pueden dividir las escamas de grafito justo cuando se introducen entre dos capas adyacentes<sup>17</sup>. Los mecanismos de exfoliación se observan en la figura 3b.

#### **2.3.1.1.3 *Ball milling***

Otro método utilizado es la molienda con bolas o *ball milling*. La exfoliación puede ser promovida por dos medios de exfoliación y fragmentación: la primera es causada por una fuerza transversal o cortante causada por la fricción de las bolas con las capas superiores, logrando hojas de grafeno de gran área. La segunda es causada por impactos o colisiones verticales de las bolas contra el material precursor, lo que resulta en la fragmentación de las hojas de grafito y, en algunos casos, en la pérdida de su naturaleza cristalina. Por lo cual, para obtener hojas de grafeno de gran área y con alta calidad se desea procurar el primer tipo de exfoliación y disminuir el segundo tipo<sup>17</sup>.

El proceso de *ball milling* se puede dividir en dos tipos: el *ball milling* húmedo o *wet ball milling* que requiere el uso de solventes; y el *ball milling* seco o *dry ball milling* que

utiliza sales inorgánicas solubles en agua químicamente inertes<sup>17,23,24</sup>. Los mecanismos de exfoliación se observan en la figura 3c.

### 2.3.1.2 Métodos láser

Existen métodos de síntesis de grafeno que utilizan un láser como método de fractura del precursor<sup>8</sup>. Un láser consiste en la amplificación de luz por medio de una emisión inducida de radiación, se basa en la emisión inducida y amplificada de un haz de luz monocromático y coherente<sup>25</sup>. Las técnicas asistidas por láser han proporcionado una manera eficiente de síntesis utilizando un equipo rápido y limpio con una fuente versátil de energía enfocada<sup>26,27</sup>.

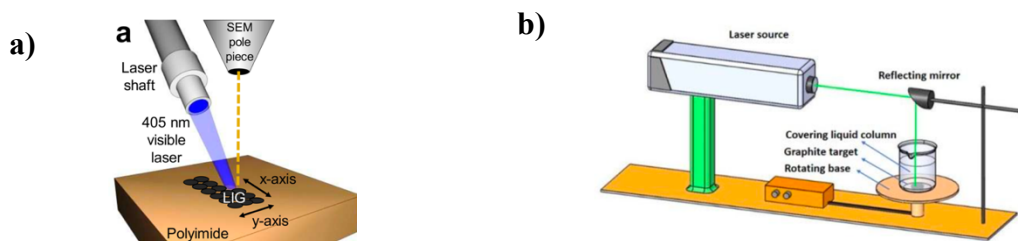


Fig. 4 (a) Representación esquemática de la formación de grafeno inducido por láser sobre un sustrato de poliimida. Se nombran las partes del equipo<sup>28</sup>. (b) Esquema de un equipo de ablación láser con un medio líquido. Se nombran las partes del equipo<sup>26</sup>.

#### 2.3.1.2.1 Grafeno inducido por láser

El grafeno inducido por láser o LIG (por sus siglas en inglés *Laser Induced Graphene*) consiste en una espuma de grafeno multifuncional que se fabrica escribiendo sobre material precursor a base de carbono con un láser infrarrojo o de luz visible en una atmósfera ambiente<sup>28,29</sup>. La irradiación láser promueve la reorganización de los átomos de carbono en una red hexagonal, y una evolución del gas del precursor genera una red porosa de LIG interconectados<sup>29</sup>.

Se elimina la necesidad de etapas químicas húmedas al combinar la preparación y el patrón de grafeno 3D en un solo paso. El láser crea una transición fotoquímica y fototérmica en los sustratos precursores con una precisión difícil de lograr con procedimientos térmicos<sup>27</sup>. Se observa una representación de un proceso de fabricación de LIG en la figura 4a.

#### **2.3.1.2.2 Ablación láser**

Se utiliza irradiación láser pulsada en condiciones líquidas, de vacío y en gas para destruir objetivos de carbono con el fin de formar grafeno y otras posibles nanoestructuras de carbono utilizando un láser de granate de itrio y aluminio dopado con neodimio (Nd:YAG). Se suele emplear una base rotatoria sobre la que se deposita el precursor para no disparar a solamente una pequeña zona<sup>26,30,31</sup>.

Las mayores ventajas de este enfoque son su simplicidad, bajo costo y la falta de necesidad de sistemas de vacío; puede considerarse como una técnica novedosa y verde para la síntesis de láminas de grafeno<sup>32</sup>. Una representación de un equipo de ablación laser se observa en la figura 4b.

#### **2.3.2 Bottom-up**

Por lo regular, los métodos *bottom-up* pueden producir grafeno de excelente calidad y con una gran superficie con pocos defectos debido a su mecanismo de síntesis. Gracias al autoensamblaje de moléculas precursoras y a ciertos procesos termodinámicamente favorables se puede formar una estructura agregada organizada<sup>18</sup>. La fabricación de nanomateriales 2D como el grafeno en enfoques *bottom-up* se obtiene principalmente a través de la síntesis química<sup>33</sup>.

El enfoque *bottom-up* permite obtener una gran cantidad de entidades químicas debido a que el ensamblaje a menudo se basa en reacciones químicas. Permite obtener un control de la resolución a nivel atómico. No obstante, hay una limitación en la colocación de la estructura del dispositivo o su transferencia del lugar de síntesis al deseado. Igualmente, es difícil obtener la longitud precisa que se requiere para cierto material<sup>18</sup>.

### 2.3.2.1 CVD

La técnica de deposición química de vapor o CVD (por sus siglas en inglés *Chemical Vapor Deposition*) es un método *bottom-up* que implica la deposición de especies precursoras en vapor sobre sustratos, por medio de reacciones químicas para formar el nanomaterial deseado. Estas reacciones químicas ocurren dentro de una cámara de reacción<sup>34,35,36</sup>.

Usualmente la deposición requiere de algún sustrato adecuado, una temperatura alta para descomponer los precursores y promover una reacción sobre el sustrato, y un vacío en la cámara<sup>33,34</sup>. La técnica CVD es ampliamente utilizada para fabricar nanomateriales 2D y películas delgadas sobre sustratos sólidos con o sin la ayuda de catalizadores<sup>33</sup>.

El proceso se rige por muchos factores complejos, que incluyen la instalación del sistema, la configuración del reactor, el gas precursor, las proporciones de gas, la presión del reactor y las presiones parciales de gas, temperatura, el tiempo de crecimiento, entre otras<sup>35</sup>. Los precursores de la reacción pueden estar en estado líquido, sólido o gaseoso y son llevados a la cámara de reacción donde su descomposición es promovida por las altas temperaturas involucradas en el proceso<sup>36</sup>. Es necesario que la cámara de reacción tenga una ruta de evacuación para los gases que no participaron en la reacción o los gases que fluyen con el fin de acarrear los productos de desecho o los que no se depositaron en el sustrato<sup>36,37,38</sup>.

La técnica CVD en metales se reportó por primera vez en 1966 para producir películas cristalinas delgadas de grafito por pirólisis de metano en sustratos monocristalinos calientes de níquel (Ni), observando que las películas de carbono formadas sobre sustratos de níquel son muy cristalinas<sup>39</sup>. Posteriormente, se llevó a cabo la deposición de hidrocarburos a temperaturas elevadas para la formación de una sola capa de grafito en la superficie de un sustrato de platino (Pt)<sup>40</sup>. El cobre (Cu) como sustrato y catalizador posee muchas ventajas en comparación con otros metales de transición, incluida la facilidad de transferencia, el costo económico y un buen control del número de capas<sup>41</sup>.

El montaje de un equipo CVD puede presentarse en configuración horizontal o vertical con respecto a la orientación del horno y el tubo de cuarzo. La configuración horizontal es la más común. Consiste en un tubo de cuarzo calentado en el que se colocan los sustratos y el catalizador, considerada la cámara de reacción. Los gases reactivos fluyen sobre los sustratos que se colocan en un recipiente o soporte de cerámica extraíble en el centro del tubo de cuarzo. En los extremos del tubo se colocan juntas de vidrio borosilicato que permiten un correcto acoplamiento de las tuberías de gases evitando fugas o filtraciones<sup>36,42</sup>. Esta configuración es ventajosa puesto que casi no hay gradiente de temperatura dentro de la zona calentada. En la configuración vertical, el catalizador y el precursor se inyectan en la parte superior del horno y el material formado crecen durante el recorrido y se depositan en el fondo de la cámara<sup>42</sup>.

Se suelen utilizar gases comprimidos altamente purificados como gases acarreadores o transportadores, con el fin de crear un entorno altamente controlado para el crecimiento del producto nanoestructurado<sup>41,43</sup>. Se utilizan con frecuencia el argón (Ar), hidrógeno (H<sub>2</sub>) o nitrógeno (N<sub>2</sub>) como gases acarreadores. El gas acarreador puede afectar significativamente

la ruta de transporte y reacción de la molécula precursora en la fase gaseosa y también en la superficie. Por consecuente, tanto la velocidad de deposición y las propiedades de la película, así como la composición química y la morfología de la superficie, dependen del gas portador<sup>43</sup>.

La síntesis de ciertas nanoestructuras requiere de la presencia de catalizadores que auxilien en la fijación del material precursor al sustrato y a la formación del producto. Se encuentran dos maneras de introducir catalizadores para promover la catálisis dentro del sistema, utilizando un catalizador flotante (*floating catalyst* en inglés) o un catalizador sembrado (*seeded catalyst* en inglés)<sup>36,44</sup>. Un catalizador flotante se encuentra de forma gaseosa o en solución mezclado con el precursor, liberado por pulverización o evaporación. El catalizador se deposita sobre el sustrato como una película delgada para propiciar el crecimiento del producto<sup>44,45</sup>. Un catalizador sembrado consiste en una semilla sembrada o adherida sobre el sustrato, fungiendo como sitios de nucleación y propiciando el crecimiento del producto alrededor de esos sitios al colocarse el precursor descompuesto<sup>44,46</sup>.

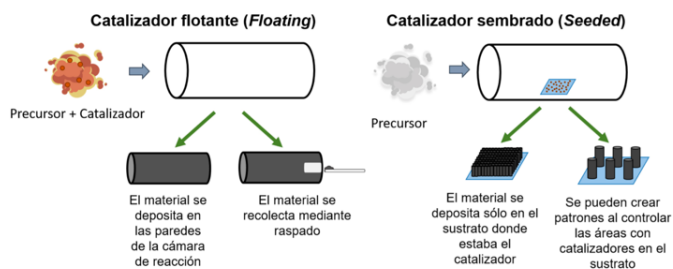


Fig. 5 Procesos de síntesis CVD donde se representan los tipos de catalizadores utilizados en este método, *floating* y *seeded catalyst*, observados en el esquema de la izquierda y la derecha, respectivamente<sup>36</sup>.

Los procesos de CVD están bien establecidos y los reactores utilizados para los procesos dependen del tipo de precursores, las condiciones de deposición y las formas de la energía

introducida en el sistema para activar la reacción química deseada aparte de las condiciones de reacción<sup>47</sup>. Entre los procesos variantes se puede cambiar la presión a la cual se efectúan las reacciones químicas, y el tipo de precursor, así como su introducción al sistema.

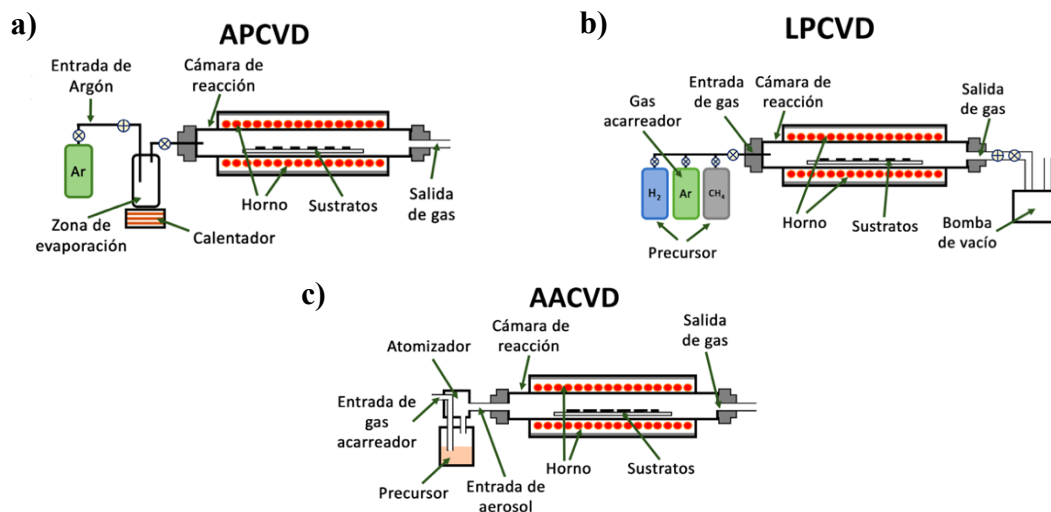


Fig. 6 Diagramas de un equipo (a) APCVD, (b) LPCVD, (c) AACVD con sus partes a detalle<sup>36</sup>.

### 2.3.2.1.1 Deposición Química de Vapor a Presión Ambiental

La deposición química de vapor a presión ambiental o APCVD (por sus siglas en inglés *Atmospheric Pressure CVD*) es un método de síntesis CVD en la cual el crecimiento del producto se lleva a cabo por medio de una síntesis química a presión atmosférica (una presión de 1 atm) sobre un sustrato mediante su exposición a los precursores en fase gaseosa en condiciones de reacción controladas<sup>48</sup>. Para el proceso no se regula la presión de la cámara puesto que no es necesario generar un vacío<sup>36</sup>. Se requiere de una temperatura alta de aproximadamente 1000°C, lo cual provoca que el proceso sea más caro y se requiera de equipos más precisos<sup>34</sup>. Se observa el diagrama del equipo en la figura 8a.



### **2.3.2.1.2 Deposición Química de Vapor a Baja Presión**

La deposición química de vapor a baja presión o LPCVD (por sus siglas en inglés *Low Pressure CVD*) es un proceso CVD que utiliza una bomba de vacío para regular la presión interna del tubo a valores bajos. La baja presión se utiliza para disminuir cualquier reacción en fase gaseosa no deseada y también aumenta la uniformidad en todo el sustrato. El tubo es evacuado a bajas presiones, que pueden oscilar entre unos cuantos mTorr y 1 Torr o aproximadamente de 0.6 mbar a 1.33 mbar<sup>47,49</sup>.

En general, el procesamiento de LPCVD es muy similar al de APCVD, exceptuando que en LPCVD la presión dentro del tubo del horno se mantiene baja durante todas las etapas experimentales.<sup>34</sup>.

Una vez que el tubo está al vacío, el tubo se calienta hasta la temperatura a la que se descompone el gas precursor. El gas se inyecta en el tubo, donde se difunde y reacciona con la superficie del sustrato creando el material de fase sólida. Finalmente, cualquier exceso de gas se bombea fuera del tubo y pasa por un sistema de reducción. Las películas de LPCVD suelen ser más uniformes, tienen pocos defectos y exhiben una buena cobertura de pasos<sup>49</sup>. Se observa el diagrama del equipo en la figura 8b.

### **2.3.2.1.3 Deposición Química de Vapor Asistida por Aerosol**

La deposición química de vapor asistida por aerosol o AACVD (por sus siglas en inglés *Aerosol Assisted CVD*) es un método de síntesis basado en la fabricación por medio de un CVD en la que la solución precursora es nebulizada o atomizada<sup>50</sup>, los precursores líquidos se introducen en el reactor CVD en forma de aerosol, facilitando su evaporación<sup>47</sup>. Se suele utilizar un baño ultrasónico para la generación de gotitas de aerosol, el equipo genera ondas

de ultrasonido que se propaga por todo el precursor líquido y provoca que se agiten sus partículas<sup>36</sup>. El flujo del gas acarreador transporta las gotas de aerosol por el sistema para que reaccione y se deposite en el sustrato dentro que sistema CVD<sup>36,50</sup>. Se observa el diagrama del equipo en la figura 8c.

### **2.3.2.2 Síntesis de grafeno por CVD**

El método CVD ha sido muy utilizado y es eficiente para la fabricación de películas de grafeno monocapa o de varias capas de gran área<sup>35,38,41</sup>. El crecimiento de grafeno prístino monocapa a partir de fuentes de carbono sobre sustratos catalizadores metálicos es posible por medio de una síntesis CVD. Se suelen utilizar temperaturas entre 800°C y 1000°C, con flujo constante de gas acarreador<sup>51</sup>.

Para la síntesis de grafeno por medio de CVD se pueden emplear diversos materiales precursores de carbono. Los precursores gaseosos más comunes son el metano ( $\text{CH}_4$ ), el acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) y el etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Son la materia prima primordial de carbono para la síntesis de grafeno por CVD. Ocupan menos espacio que un precursor líquido y sólido, ya que se pueden almacenar en tanques; y se puede obtener como subproducto de procesos industriales<sup>41</sup>.

Los precursores de carbón líquido son fáciles de usar y relativamente económicos en comparación con los gaseosos. Entre los más comunes están el hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), y alcohol isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ). Lamentablemente, estos precursores requieren de una manera para convertir el precursor líquido en forma gaseosa antes de que llegue a la región del catalizador<sup>41</sup>.

Los precursores sólidos son más complejos en lo que a estructura química y biológica respecta. Por lo general, se utiliza material orgánico que sirva de fuente de carbono como desechos de plantas, plásticos, desechos de animales, partes de insectos, hasta alimentos<sup>41,52</sup>. Los precursores sólidos también requieren de una fuente externa de energía para convertirlo en fase gaseosa antes de que entre en contacto con el catalizador. Por lo que, el costo incrementa y se requiere una configuración adicional completa. Así mismo, los precursores sólidos ocuparán un mayor espacio que los precursores gaseosos o líquidos<sup>41</sup>.

Se suelen utilizar láminas metálicas como sustratos catalíticos para el crecimiento de grafeno mono, bi o multicapa cristalino de gran área por medio de un aparato de CVD. Entre los sustratos más utilizados están el cobre (Cu), níquel (Ni) y aleaciones de cobre-níquel, entre otros menos comunes como el platino (Pt) y el germanio (Ge)<sup>53</sup>.

Como fue mencionado, el grafeno sintetizado por CVD se produce en la superficie de un metal catalizador, por lo que se necesita un proceso de transferencia para eliminar el metal y depositar el grafeno en nuevos sustratos requeridos para diferentes aplicaciones. El proceso de transferencia es agresivo y da como resultado el deterioro y la contaminación de la superficie<sup>54,55</sup>.

Los métodos de transferencia incluyen la remoción del sustrato metálico, proveyendo una protección a la capa de grafeno. Una manera convencional y eficiente de proteger al grafeno de fuerzas externas es el uso de una capa de soporte depositada sobre la superficie del grafeno. La capa de soporte es el aspecto más importante para determinar la calidad del material transferido. Una de las capas de soporte más utilizadas es el PMMA. Finalmente, se retira el PMMA de la muestra, y se hornea para evaporar totalmente el agua que se ha

infiltrado<sup>54</sup>. Lamentablemente, el proceso de transferencia es complejo e ineficiente, y es difícil lograr transferencias de grandes superficies sin provocar daños<sup>38,55</sup>.

Adicionalmente, se conoce una técnica de detección fácil para caracterizar ópticamente los dominios de grafeno directamente sobre los sustratos metálicos por medio de un proceso térmico simple. El tratamiento térmico convierte al cobre en óxidos de cobre manteniendo intacto el grafeno y las regiones de cobre recubiertas por grafeno<sup>56</sup>. Cuando se aplica calor a la lámina, el oxígeno de la atmósfera penetra a través de los límites del grano de grafeno y oxida el sustrato de cobre<sup>57</sup>. Se sabe que con un tratamiento térmico expuesto al aire con temperaturas por debajo de 400°C, el grafeno se mantiene prístino, sin oxidación, y tiene el beneficio de proteger la superficie de cobre que está cubierta por el grafeno de ser oxidada. En contraste, el cobre posee una alta actividad química que provoca que las superficies expuestas se oxiden, provocando cambios de color significativos. Como resultado del aumento del contraste de color entre los óxidos de cobre y el cobre protegido, el grafeno se vuelve fácilmente visible bajo un microscopio óptico<sup>56</sup>. Se ha visto que, para lograr este contraste óptico, se requiere un tratamiento expuesto al aire de aproximadamente 5-6 minutos sobre una placa de calentamiento a una temperatura de 160°C-200°C<sup>56,57</sup>, con lo que se puede observar que el proceso es muy sencillo de realizar y no requiere de equipos complicados.

## **2.4 Caracterización**

La caracterización es el proceso en el cual se estudian y se miden las propiedades de un material<sup>58</sup>. Permite determinar las propiedades físicas y químicas de un material para una mejor comprensión de sus características. El conocimiento de estas propiedades permite diseñar procesos para optimizar el rendimiento del material<sup>59,60</sup>.

## **2.4.1 Microscopía**

La microscopía engloba a un tipo de técnicas de caracterización basada en el uso de microscopios para ver muestras y objetos que no son apreciables a simple vista. Para realizar los estudios se pueden utilizar fotones, electrones o iones<sup>61</sup>.

### **2.4.1.1 Microscopía óptica**

La microscopía óptica es un tipo de microscopía que amplía imágenes de materiales pequeños usando luz visible y un sistema de lentes de vidrio<sup>62</sup>. Es una de las tecnologías más básicas y de bajo costo para el análisis de muestras<sup>63</sup>.

Los microscopios ópticos son muy utilizados porque emplean luz visible<sup>62</sup>. Puede ampliar hasta 600 veces con una resolución máxima de alrededor de  $1 \mu\text{m}$ <sup>64</sup>. De todas maneras, la resolución de los microscopios ópticos se ve limitada por el tamaño de las partículas que se acercan a la longitud de onda de la luz visible, aproximadamente 400-700 nm<sup>65</sup>.

Por lo regular, existen dos sistemas de iluminación utilizados en microscopios, dependiendo del tipo de exposición de la muestra a la luz: el microscopio óptico de transmisión, donde la muestra es iluminada por un haz de luz que la atraviesa<sup>65,66</sup>; y de reflexión, donde el haz de luz es reflejado desde la superficie de la muestra<sup>65,66</sup>.

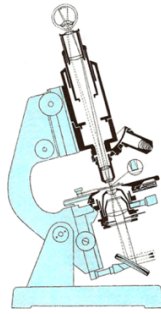


Fig. 7 Esquema de un microscopio óptico de transmisión<sup>65</sup>.

#### 2.4.1.2 SEM

La microscopía electrónica de barrido o SEM (por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) es un tipo de microscopía electrónica que utiliza un haz de electrones concentrados gracias a unos lentes magnéticos de energía relativamente baja como una sonda de electrones que se escanea en un patrón regular a través de la muestra para investigar las superficies de los objetos sólidos<sup>67,68</sup>.

Por medio de esta microscopía se pueden obtener imágenes de la microestructura y la morfología de la muestra<sup>69</sup>. Es uno de los dispositivos más utilizados en la investigación debido a su combinación de mayor aumento, mayor profundidad de enfoque, mayor resolución y simplicidad en la observación de muestras. Pueden ampliar objetos hasta 300,000 veces y tienen una resolución espacial de menos de 2 nm<sup>70</sup>.

El haz de electrones incidente utilizado para crear las imágenes escanea a través de la superficie de la muestra en un entorno de alto vacío en un patrón de trama. Cuando los electrones impactan en la muestra y regresan, se detectan los electrones retrodispersados o secundarios<sup>71,72</sup>. Los electrones retrodispersados o *backscattered electrons* son electrones de haz expulsados del material debido a la dispersión elástica<sup>72</sup>.

A medida que los electrones penetran en la superficie, emiten electrones y fotones debido a las interacciones entre el haz y el material<sup>72,73</sup>. Para obtener información sobre la superficie, las partículas liberadas se recogen utilizando el detector adecuado. La imagen de la superficie es el resultado de la colisión del haz de electrones con la topología de la superficie de la muestra<sup>74</sup>. Gracias a las interacciones entre los electrones y la muestra también se producen rayos X de dispersión de energía, los cuales pueden ser utilizados para determinar la composición del material analizado<sup>71,72</sup>.

Para la caracterización en el SEM, no se requieren procesos elaborados de preparación de muestras y se pueden acomodar muestras grandes y voluminosas<sup>69,71</sup>. Solamente se necesita que la muestra sea eléctricamente conductora; de lo contrario, será imposible adquirir una imagen clara<sup>71</sup>. En la mayoría de los casos, la capa conductora se obtiene al evaporar una película delgada de metal, como el oro, sobre la superficie de la muestra en el vacío<sup>69,74</sup>.

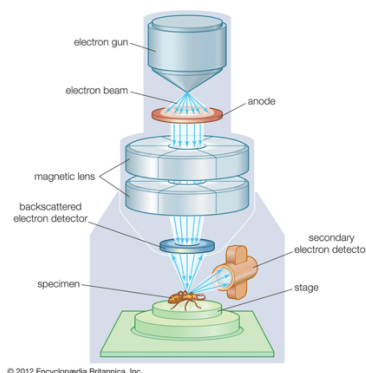


Fig. 8 Esquema de un microscopio electrónico de barrido con sus partes nombradas<sup>69</sup>.

### 2.4.1.3 TEM

La microscopía electrónica de transmisión o TEM (por sus siglas en inglés *Transmission Electron Microscopy*) es una técnica de microscopía que enfoca un haz de electrones

acelerado por un alto potencial a través de un material en el vacío utilizando una serie de lentes magnéticas<sup>68</sup>. El haz en un TEM es idéntico al de un SEM, pero atraviesa la muestra. Un haz de electrones altamente concentrado de alto voltaje se pasa a través de una muestra sólida delgada, típicamente de 100 a 200 nm de espesor<sup>74</sup>. Los electrones, al ser partículas cargadas, pueden acelerarse y enfocarse con precisión mediante campos electromagnéticos<sup>74</sup>, acelerados por medio de un alto voltaje con un potencial de 20-100 kV<sup>68,74</sup>.

Debido a su alta resolución, la micrografía se puede utilizar para evaluar el espesor de la red de grafito y el espacio interplanar<sup>74</sup>. En una imagen obtenida, las áreas más oscuras representan aquellas áreas de la muestra a través de las cuales se transmiten menos electrones, mientras que las áreas más claras de la imagen representan aquellas áreas de la muestra a través de las cuales se transmiten más electrones<sup>75</sup>.

Un equipo de TEM tiene tres sistemas esenciales. Primero un cañón de electrones que produce el haz de electrones por medio de un filamento de tungsteno calentado eléctricamente sobre un aislador cerámico, junto con el sistema de condensador que enfoca el haz sobre el objeto<sup>68,76</sup>. También, el sistema de producción de imágenes, que consta de la lente del objetivo, la platina móvil de la muestra, y las lentes intermedias y del proyector, que enfocan y aceleran los electrones que pasan a través de la muestra para formar una imagen real muy ampliada<sup>68,77</sup>. Los haces dispersos pueden ser recogidos por una lente y reenfocados para generar una verdadera imagen del espacio real, en la que cada punto de la imagen corresponde a un punto preciso del objeto<sup>74</sup>. El sistema de registro de imágenes, que consta de la lente del objetivo, la platina móvil de la muestra y las lentes intermedias y del proyector, que enfocan los electrones que pasan a través de la muestra para formar una imagen real muy



ampliada. También es necesario un sistema de vacío, que incluya bombas y sus correspondientes manómetros y válvulas, así como una fuente de alimentación<sup>77</sup>.

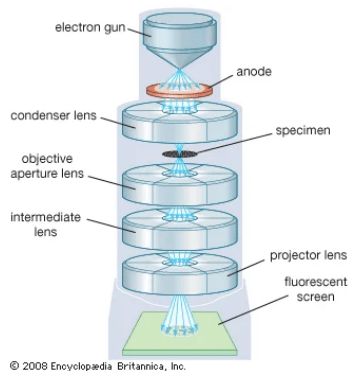


Fig. 9 Esquema de un microscopio electrónico de transmisión con sus partes nombradas<sup>77</sup>.

## 2.4.2 Espectroscopía

La espectroscopía es una clase de caracterización que estudia la absorción y emisión de la radiación por parte de la materia, en relación con la dependencia de estos procesos de la longitud de onda de la radiación. Así mismo, se incluye el estudio de las interacciones entre partículas subatómicas como electrones, protones, iones, así como su interacción con otras partículas en función de su energía de colisión<sup>77</sup>.

### 2.4.2.1 Raman

La espectroscopía Raman es un tipo de caracterización espectroscópica óptica vibratoria que utiliza un haz de fotones de un láser pulsado incidente, generalmente con longitudes de onda en la región visible y proporciona amplia información sobre la composición y estructura molecular<sup>65,78,79</sup>. Se basa en la absorción de fotones de una frecuencia específica, parte de la luz incidente se dispersa cuando choca con la muestra a frecuencias más altas o bajas. Los fotones dispersados liberan energía correspondiente a los niveles de vibración en la molécula de dispersión<sup>65,77,80</sup>.

La dispersión Raman ocurre cuando parte de la luz se dispersa en una longitud de onda diferente, se basa en un mecanismo de dispersión inelástica<sup>65,80,81</sup>. Una muestra es irradiada con una frecuencia  $\nu_0$ , la radiación dispersa tendrá una frecuencia de  $\nu_0 \pm \nu_i$ , dependiendo del tipo de dispersión, donde  $\nu_i$  es la frecuencia correspondiente a una transición vibratoria o rotacional en la molécula. Múltiples valores de  $\nu_i$  son posibles ya que las moléculas existen en una variedad de estados de rotación y vibración<sup>65,77</sup>.

La dispersión de Rayleigh ocurre cuando la mayor parte de la luz dispersada tiene la misma longitud de onda que la luz incidente, por lo que la frecuencia dispersada es igual a la frecuencia que incide<sup>65</sup>. La diferencia entre la frecuencia o la longitud de onda de la luz emitida y absorbida se denomina desplazamiento de Stokes. La dispersión Raman de Stokes se caracteriza porque la longitud de onda dispersada es mayor que la de la radiación irradiada, por lo que la frecuencia irradiada es mayor que la frecuencia dispersada. La dispersión Raman de anti-Stokes está presente cuando los átomos o moléculas del material ya están en un estado excitado, la longitud de onda dispersada es menor que la de la radiación irradiada, por lo que la frecuencia irradiada es menor que la frecuencia dispersada<sup>82</sup>.

Es posible analizar muestras con dimensiones tan pequeñas como  $1 \mu\text{m}$ <sup>65</sup>. La espectroscopia Raman no es un método de superficie porque requiere una profundidad de muestreo de mínima de  $1 \mu\text{m}$ ; ahora bien, el análisis no requiere realizarse en el vacío, y puede distinguir entre la misma molécula en diferentes formas cristalinas debido a que el entorno de la red en un cristal puede tener distintas energías vibratorias<sup>80</sup>.

Un espectrómetro analiza los fotones dispersos, produciendo un espectro que muestra las pérdidas de energía que son características de la molécula con la que interactúa el fotón<sup>80</sup>.

Un espectro Raman es una representación de la intensidad frente a la frecuencia del cambio. Suelen estar presentes bandas nítidas que indican los grupos funcionales de los compuestos o materiales. Estos datos se pueden utilizar para averiguar la estructura química e identificar los productos químicos. La sensibilidad de las vibraciones específicas al efecto Raman determina la intensidad de las bandas en un espectro Raman, que es proporcional a la concentración<sup>65</sup>.

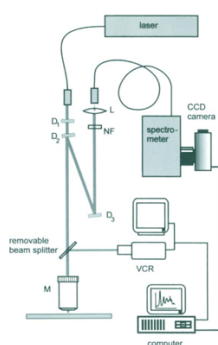


Fig. 10 Esquema de un espectroscópio Raman con sus partes nombradas<sup>79</sup>.

Con respecto a la caracterización de grafeno por espectroscopía Raman, las principales características que se observan en los espectros Raman de nanoestructuras de carbono, como el grafeno, son los picos G y D, que se ubican en frecuencias de  $1,560\text{ cm}^{-1}$  y  $1,360\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. El pico G se debe al estiramiento del enlace de todos los pares de átomos  $sp^2$  tanto en los anillos como en las cadenas, y el pico D se forma debido a los modos de respiración de los átomos  $sp^2$  en los anillos. Otra señal observable es el pico G' o 2D, debido a que esta banda es el segundo orden del pico D, se encuentra en frecuencias de  $2,700\text{ cm}^{-1}$ , suele ser muy prominente<sup>83</sup>.

El número de capas es incierto ya que se observan espectros Raman similares para un número variable de capas. Sin embargo, el grafeno bicapa presenta una banda 2D mucho más amplia y desplazada hacia arriba con respecto al grafeno monocapa<sup>83</sup>.

Debido a que el pico 2D se origina a partir de un proceso en el que dos fonones con vectores de onda opuestos satisfacen la conservación del momento, no se requieren defectos para su activación, por lo que siempre están presentes en los espectros. El espectro Raman del grafito y el grafeno multicapa se compone de dos conjuntos de picos. Los picos característicos (D, G, 2D) presentes también en SLG, y debido a vibraciones en el plano; los modos de corte y los modos de respiración de capas debido a los movimientos relativos de los propios planos, ya sea perpendicular o paralelo a su normal<sup>84</sup>.

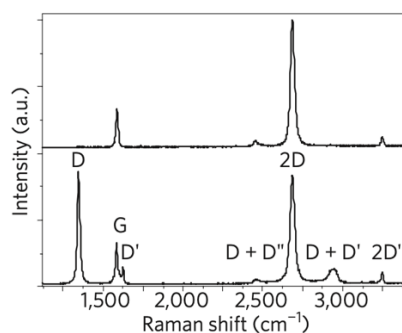


Fig. 11 Espectro Raman de una lámina de grafeno pristino (arriba) y una defectuosa (abajo). Se observan las señales típicas que se suelen ver en cada caso<sup>90</sup>.

La relación entre la intensidad de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) se utiliza para cuantificar la cristalinidad del producto grafitico. Se utiliza para determinar la densidad de defectos en las muestras por lo que tiende a aumentar con una disminución en el tamaño del grafeno por la presencia de un mayor número de defectos en los bordes<sup>85,86</sup>. El radio  $I_D/I_G$  puede ser alto con muestras de gran tamaño, lo que se debe a un menor tamaño de los cristales<sup>86</sup>.

De la misma manera, la relación de intensidad entre las bandas 2D y G ( $I_{2D}/I_G$ ) disminuye con el número de capas<sup>87</sup>. Así mismo, la anchura a media altura o FWHM (*Full Width at Half Maximum* por sus siglas en inglés) de la banda 2D puede ayudar a distinguir el número de capas<sup>88</sup>. Se ha reportado que, si el ratio  $I_{2D}/I_G$  es aproximadamente 2, se puede pensar que se habla de SLG; si es cercano y mayor a 1 se trata de BLG; y si es menor a 1 se puede tomar como FLG y hasta MLG para valores más cercanos a 0. Igualmente, se han reportado valores aproximados de FWHM con respecto al número de capas, obteniendo usualmente valores cercanos a  $\sim 27\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 51\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 56\text{cm}^{-1}$  y  $\sim 62\text{cm}^{-1}$ , para una, dos, tres y cuatro capas respectivamente<sup>89</sup>.

#### **2.4.2.2 EDS**

La espectroscopía de energía dispersiva por rayos X o EDS (por sus siglas en inglés *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) es una técnica no destructiva que utiliza rayos X para la caracterización química y determinación de la composición elemental de los nanomateriales en un punto, a lo largo de una línea o en un área determinada con un alto grado de precisión<sup>90,91,92,93,94</sup>. Un electrón en una capa interna puede ser excitado por el haz incidente, expulsándolo de la capa y formando un hueco de electrones. Con la producción de rayos X, un electrón de una capa externa puede llenar este agujero. Un espectrómetro de dispersión de energía puede detectar la composición elemental de una muestra midiendo el número y la energía de los rayos X emitidos por esta<sup>92</sup>.

Se utiliza para evaluar la energía y la distribución de intensidad de las señales de rayos X distintivos creadas por un haz de electrones cargados de alta energía que impacta la

superficie de la muestra<sup>91,92</sup>, con lo que se puede determinar el vínculo entre la composición, la microestructura y los espectros elementales<sup>94</sup>.

Como se mencionó anteriormente, las interacciones de los electrones disparados en un equipo SEM producen rayos X al impactar con la muestra, de manera que es una técnica que se emplea comúnmente acoplada a un equipo SEM<sup>94</sup>. El haz de electrones excita los átomos en la superficie en un SEM correctamente equipado, haciendo que produzcan longitudes de onda específicas de rayos X que son típicas de la estructura atómica de los elementos. Estas emisiones de rayos X se pueden analizar utilizando un detector de dispersión de energía. La composición de los átomos en la superficie de la muestra se determina asignando los elementos apropiados<sup>74</sup>.

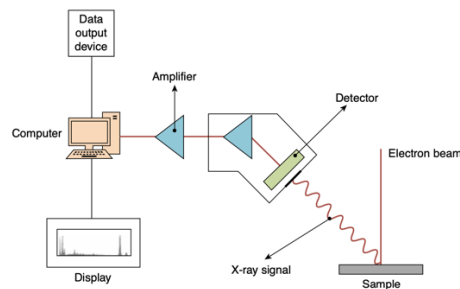


Fig. 12 Esquema de un espectroscopio de energía dispersiva por rayos X con sus partes nombradas<sup>93</sup>.

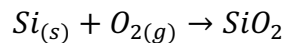
## 2.5 Sustrato de silicio

Una vez sintetizado, el grafeno es transferido a un sustrato más apropiado. Con el fin de alcanzar una mejor caracterización se suele utilizar un sustrato de silicio (Si) con una capa de óxido ( $\text{SiO}_2$ ).

Uno de los factores determinantes para el correcto estudio del grafeno y para su popularización fue la comprobación de que este se vuelve visible al ser observado por un microscopio óptico si se sitúa encima de una oblea de silicio con un espesor de  $\text{SiO}_2$

cuidadosamente seleccionado, debido a un contraste óptico observable si se compara esa área observada con un área de sustrato vacía<sup>7,95</sup>. Igualmente, el contraste entre el grafeno y el sustrato puede llegar a ser tan notorio que se es capaz de observar una diferencia de contraste entre las mismas zonas con grafeno, pudiendo distinguir la diferencia de capas<sup>95</sup>. Gracias a esta propiedad que permite un fácil análisis óptico, el grafeno fue descubierto y analizado en su tiempo<sup>7,9</sup>.

Esta capa de óxido es generada a través de un proceso conocido como oxidación seca puesto que utiliza oxígeno molecular ( $O_2$ ) en lugar de vapor de agua como agente oxidante siguiendo la reacción general siguiente<sup>96</sup>:



Este óxido formado es prácticamente libre de impurezas, puesto que la reacción química de oxidación ocurre en la interfaz Si-SiO<sub>2</sub> y la interfaz producida por oxidación térmica no está en contacto con la atmósfera. La cantidad de silicio consumido durante la reacción química es aproximadamente el 44 % del espesor del óxido final<sup>96</sup>.

El porcentaje de contraste que se puede llegar a apreciar depende de factores como la longitud de onda de la luz que incide sobre la muestra y es reflejada por la misma para ser observada (es preciso destacar que, para observar una muestra sobre un sustrato de Si, se necesita utilizar un microscopio óptico de luz reflejada), el grosor de la capa de óxido (SiO<sub>2</sub>), así como del grosor del grafeno<sup>95</sup>. Un grosor de óxido de 300 nm ha sido utilizado no sólo de manera más común, sino que fue utilizado en la primera síntesis reportada de grafeno estudiado<sup>9,95</sup>. A pesar de que ha demostrado ser funcional para la observación de grafeno, se

ha notado que incluso una variación de  $\pm 5\%$  ( $\approx 285\text{-}315\text{ nm}$ ) en el grosor del óxido puede disminuir significativamente el contraste al punto de ser casi imperceptible al ojo humano<sup>7</sup>.

Al realizar un mapeo del contraste óptico observado en función tanto de la longitud de onda incidente y reflejada (controlada por medio de filtros), como del grosor de la capa de óxido se pueden observar regiones de contraste esperado en función de estos dos factores, percibiendo regiones donde se puede llegar a apreciar un buen contraste óptico sin una pérdida considerable por una pequeña variación (90 nm). Utilizando filtros de luz de manera correcta, el grafeno se puede visualizar encima de  $\text{SiO}_2$  de prácticamente cualquier espesor por encima de 30 nm hasta los 300 nm, exceptuando aproximadamente 150 nm<sup>95</sup>. Finalmente, el uso de un grosor de 90 nm no sólo avala que se observará un mejor contraste con menos variación por un error; sino que, al ser un grosor menor, se reduce el tiempo de oxidación del sustrato y por ende la cantidad de gases que son utilizados.

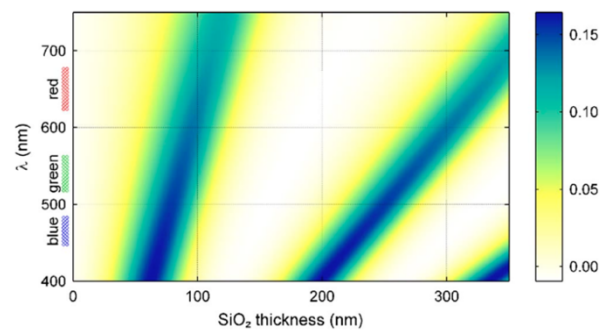


Fig. 13 Gráfico del contraste óptico observado (barra de la derecha) en función de la longitud de onda empleada (eje y) y del grosor del  $\text{SiO}_2$  (eje x)<sup>95</sup>.



## Capítulo III: Metodología

En la sección continua se presentarán los métodos utilizados experimentalmente en las instalaciones de la Universidad de las Américas Puebla y se expondrán los resultados obtenidos durante el periodo dedicado a la investigación experimental.

Se presentarán los métodos de síntesis utilizados, así como sus características y las condiciones empleadas. Al mismo tiempo se presentarán procesos adicionales que fueron realizados antes y después de la síntesis. Se mostrarán las caracterizaciones realizadas a los materiales obtenidos durante la síntesis.

### 3.1 Síntesis

El único método de síntesis utilizado para la fabricación de grafeno fue la deposición química de vapores. Se utilizó un equipo LPCVD de horno tubular con alto vacío y estación de flujo de gas de 3 canales de la serie OTF-1200X-HVC3 de la marca *MTI Corporation* localizado en las instalaciones del laboratorio de nanotecnología en la Universidad de las Américas Puebla.



Fig. 14 Fotografía del equipo CVD utilizado en el laboratorio.

En esta sección se mostrará cada una de las síntesis realizadas, y se presentarán las condiciones que fueron utilizadas en cada caso. Se mostrarán los aspectos generales de la síntesis que se realizaban de la misma manera para cada una de ellas.

No solamente se hablará del proceso de síntesis en sí, puesto que este sólo abarca una pequeña parte de todo el proceso que fue realizado. Se explicarán los pasos previos que se tiene se seguir para realizar la posterior síntesis de manera correcta, así como los pasos posteriores a la síntesis que son utilizados para obtener un mejor producto y para prepararlo para su subsiguiente caracterización.

### **3.1.1 Procedimientos previos**

Cada proceso de síntesis completo requiere del uso de unas soluciones preparadas previamente. Si bien no son completamente necesarias para obtener la nanoestructura deseada, se utilizan en procesos complementarios que permiten un mejor análisis del producto, y un mejor producto en sí.

Primeramente, se necesita una solución de ácido clorhídrico (HCl) 2M que se conseguía en el almacén de reactivos de la universidad.

Se prepara una solución de PMMA+anisol, con un porcentaje de anisol de 96% w/w. Para cada solución se utilizaban 20 ml de anisol, por lo que, conociendo la densidad del anisol de 0.996 g/ml se podía calcular que se utilizaban 19.9 g de anisol y por lo tanto se requerían 0.83 g de PMMA para obtener el porcentaje deseado.

Se utiliza una solución de  $\text{FeCl}_3$  1M, se preparan 350 ml. Sabiendo que la masa molecular del  $\text{FeCl}_3$  es de 162 g/mol, se calcula que se requieren disolver 56.7 g de  $\text{FeCl}_3$  en el volumen mencionado para obtener la concentración deseada.

Finalmente, se prepara una solución piraña, que consiste en una solución de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) al 96% con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al 30%, en una proporción de

$5\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{H}_2\text{O}_2$ . Dependiendo del volumen que se desea preparar se hace la proporción. La solución se calienta a  $100^\circ\text{C}$  por 10 min.

### 3.1.2 Pre-tratamiento

Antes de empezar cada síntesis, se selecciona una placa de cobre rectangular de unos pocos centímetros para introducirla al horno y ser usada como sustrato. Se lava con la solución de  $\text{HCl}$  2M por unos 5 min, se enjuaga con acetona y se seca con una pistola de  $\text{N}_2$ . Posteriormente, a la placa se le cortaba una esquina con la ayuda de unas tijeras. La placa de cobre siempre tenía forma rectangular, se colocaba en una orientación vertical y se cortaba la esquina inferior derecha, como se observa en la imagen. Esto se realizaba para identificar posteriormente en qué cara de la placa de cobre se había depositado el grafeno, ya que el grafeno se formaba en la parte de debajo de la placa, más en el caso de que se analizara la placa días después de efectuada la síntesis y que ésta se guardara en algún contenedor. Finalmente, la placa era introducida dentro del horno en la orientación adecuada sobre un soporte de cuarzo que se deslizaba lo más céntrico posible del horno. Usualmente la placa era manipulada con pinzas y se cortaba la esquina de la cual se había sujetado, puesto que ya se había doblado, y se orientaba la placa para que el corte quedara en el lugar deseado.

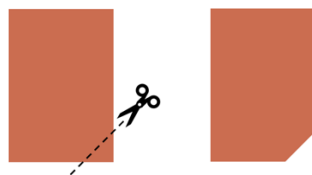


Fig. 15 Representación del corte que se hace a las láminas de cobre en la esquina inferior derecha.

De la misma forma, antes de empezar cada síntesis, y después de que la placa de cobre se introdujera al tubo de cuarzo, se realizaba una purga del sistema. Como se removía la junta

que estaba conectaba a la manguera de gases para introducir una nueva lámina de cobre o para retirar una lámina con un depósito de grafeno después de la síntesis, era necesario purgar el sistema para remover todas las partículas que pudieran llegar a contaminar el proceso. Para realizar la purga sellaba bien el tubo para evitar fugas y se encendía la bomba de vacío. Se dejaba fluir cada uno de los gases por separado por un tiempo determinado, para limpiar las mangueras y el tubo de cuarzo. El horno se mantenía apagado en todo momento. Una vez concluida la purga se empezaba con el proceso de síntesis.

### **3.1.3 CVD**

El equipo CVD consiste en un horno tubular partido, un tubo de cuarzo que se coloca dentro del horno con unas juntas o bridas que conectaban a un sistema de suministro de gases, un sistema de vacío, y al exterior estaban los tanques que contenían a los gases. El aparato soportaba bajas presiones y trabajaba a temperaturas alrededor de 1000°C. El sistema de vacío puede generar presiones de  $1 \times 10^{-4}$  torr aproximadamente.

#### **3.1.3.1 Condiciones**

Durante cada proceso de síntesis se manipulaban cuatro variables: la temperatura, el tiempo, la presión, y el flujo de gases. La temperatura y el tiempo de síntesis se manipulan por medio de programas establecidos donde se selecciona una temperatura deseada y se escoge una velocidad de calentamiento o enfriamiento, o se fija una temperatura estática por un tiempo determinado. Estos programas se pueden realizar desde una computadora y se cargan al equipo posteriormente, o se pueden programar desde la pantalla ubicada en el horno.

La presión dentro del tubo se manipulaba con la bomba de vacío conectada al final del tubo, en la pantalla con botones de presión se puede ver la presión actual y se puede manipular la velocidad de la bomba de vacío para regularla.

El flujo de gases se controla en el panel táctil en el sistema de suministro de gases. Se regula la presión para cada uno de los gases individualmente, y se abren las válvulas para dejar que pasen por el tubo. A diferencia de la temperatura, el flujo no se programa y se tiene que modificar manualmente cuando se requiera.

Se diseñaron 12 programas de síntesis, variando la temperatura máxima de calentamiento, el tiempo que se permanecía en esa temperatura, y la velocidad de calentamiento y enfriamiento. Sin embargo, durante las síntesis realizadas solamente se utilizaron los dos últimos programas, el 11 y el 12, juntos con unas modificaciones que se realizaron conforme se avanzaba en la obtención de mejores resultados.

A continuación, se presentan los programas utilizados durante los procesos de síntesis.

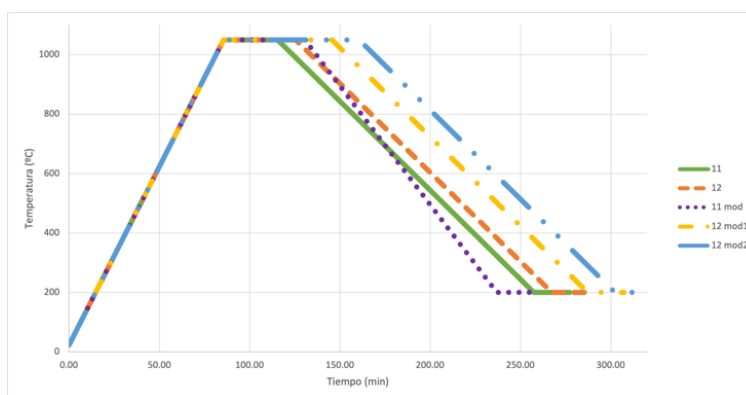


Fig. 16 Gráfico de los programas utilizados, diferenciados con un código de colores, donde se muestra el comportamiento de la temperatura en °C (eje y), en función del tiempo en minutos (eje x).

El programa 11 consistía en un calentamiento con una velocidad de 12°C/min hasta una temperatura máxima de 1050°C. Se mantenía a esa temperatura por 30 minutos y se enfriaba hasta los 200°C a una velocidad de 6°C/min, para después apagar el horno.

El programa 12 era muy similar al 11, el horno se calentaba a una velocidad de 12°C/min hasta 1050°C, pero se mantenía a esa temperatura por 40 minutos. Se enfriaba a 6°C/min hasta los 200°C y se apagaba el horno.

En la modificación del programa 11 se aumenta el tiempo en que el horno mantenía la temperatura máxima a 45 minutos, y aumentaba la velocidad de enfriamiento a 8°C/min. La velocidad de calentamiento y la temperatura máxima no sufrieron un cambio.

Para el programa 12 se realizaron dos modificaciones. En la primera, se aumentaba el tiempo que se mantenía la temperatura máxima a 1 hora, y en la segunda se aumentaba 1 hora y 15 minutos. En ambos casos, las velocidades de calentamiento y enfriamiento se mantenían a 12°C/min y 6°C/min, respectivamente, y la temperatura máxima a 1050°C.

### 3.1.3.2 Síntesis de grafeno

Para la síntesis de grafeno se utilizó metano (CH<sub>4</sub>) como gas precursor, y argón (Ar) e hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>) como gases acarreadores.

Se había observado que el flujo de gas programado no era el flujo real que daba el equipo, por lo que se precisó una tabla de equivalencias con respecto a la densidad de cada gas para saber qué valor de flujo se debía programar para obtener cierto flujo.

Gases	Flujo real (sccm)	Flujo programa (sccm)
Ar	1.415	1
H <sub>2</sub>	1.01	1
CH <sub>4</sub>	0.719	1

Tabla 1 Flujo de cada gas que se introduce al programa en sccm para obtener 1 sccm, en cada caso.

Durante cada proceso se lleva a cabo una etapa de tratamiento térmico o *annealing*. Esta etapa ocurre al llegar a la temperatura máxima o temperatura de síntesis, justo antes de iniciar la síntesis. El metano se deja fluir hasta después de terminada esta etapa para empezar la formación de la nanoestructura. El tratamiento térmico consiste en calentar la lámina de cobre a una temperatura inferior al punto de fusión del cobre ( $<1,085^{\circ}\text{C}$ ) para evitar la evaporación del metal, y lograr suavizar su superficie, hacerla más reactiva y disminuir la cantidad de defectos sobre la superficie.

### **3.1.4 Post-tratamiento**

Una vez que se haya formado el grafeno sobre la lámina de cobre, se somete a un tratamiento posterior para transferir el grafeno a un sustrato más apropiado para su preservación y su posterior aplicación, así como para asegurar una mejor caracterización.

#### **3.1.4.1 Oxidación de la lámina de cobre**

Un problema que se logró observar durante los procesos de caracterización óptica sobre el sustrato de cobre fue identificar las regiones donde se encontraba el grafeno a simple vista. Para resolver esto, se oxidó el sustrato de cobre colocando la lámina sobre una parrilla de calentamiento con la cara de cobre tocando la parrilla y el grafeno hacia arriba. Se encendía la parrilla a unos  $160^{\circ}\text{C}$ , y cuando ya había llegado a dicha temperatura se colocaba la lámina de la forma indicada y se dejaba calentar por aproximadamente 6 minutos. Se medía la temperatura de la parrilla con un termómetro infrarrojo.

Las regiones de cobre que no estaban en contacto con el grafeno se tornaban de una coloración verde mientras la que estaba en contacto se mantenía del color, por lo que era fácil identificar las zonas con grafeno por su coloración utilizando un microscopio óptico.

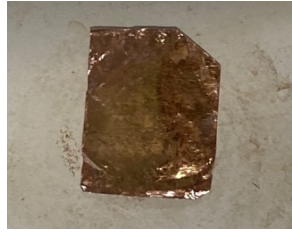


Fig. 17 Fotografía de una lámina de cobre con grafeno oxidada con una parrilla.

#### **3.1.4.2 *Spin coating***

En primer lugar, para separar el grafeno de la lámina de cobre, se requieren proteger las hojas de grafeno para que estas no se fracturen o rompan durante este procedimiento. Para proteger al grafeno, se deposita la solución polimérica de PMMA+anisol sobre la cara de grafeno. Se utiliza un método de deposición llamado *spin coating*. Se asegura la placa de cobre sobre un portaobjetos de vidrio pegándola con cinta adhesiva por las orillas, la lámina se asegura a la base del equipo de *spin coating*, se depositan un par de gotas de la solución sobre la cara de grafeno, y se pone a girar a una velocidad de 2000 rpm durante 1 minuto. Con este método se asegura una distribución uniforme de la solución sobre la placa. Se deja reposar la placa por al menos una hora a temperatura ambiente para permitir que se seque el polímero, se retira la cinta adhesiva de manera cuidadosa, se recortan los bordes de la lámina de cobre que fueron tapados por la cinta adhesiva y que quedaron sin recubrir, y se recupera la lámina de cobre dentro de una placa Petri.

#### **3.1.4.3 Eliminación del cobre**

Posteriormente, se procede a retirar el cobre. Se vierte un poco de la solución de  $\text{FeCl}_3$  sobre un vaso de precipitados mediano. Con cuidado se deposita la lámina de cobre con el grafeno y el recubrimiento de PMMA sobre la solución, cuidando de no sumergirla y que se mantenga



flotando. Se deposita de tal modo que el lado de cobre quede en contacto con la solución. Se deja reposar entre 30 minutos y una hora.

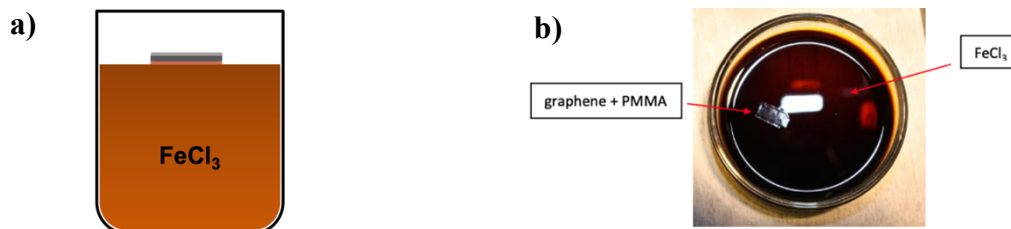


Fig. 18 (a) Representación de el depósito de la lámina de cobre con el grafeno y la capa de PMMA sobre una solución de  $\text{FeCl}_3$  en un vaso de precipitados. (b) Fotografía de un vaso de precipitados con la solución de  $\text{FeCl}_3$ . Queda flotando la película de grafeno con PMMA después de que la capa de cobre se haya disuelto.

Pasado ese tiempo, se revisa constantemente si todavía se observan pedazos de cobre flotando, se tiene que observar una película completamente transparente flotando sobre la solución. Una vez que se observa que ya no hay pedazos de cobre pegados a la película transparente, se procede a retirarlo de la solución.

### 3.1.5 Transferencia

Se preparan dos vasos de precipitados de la misma capacidad que el anterior con agua destilada. Se utiliza un portaobjetos de vidrio y, con la ayuda de unas pinzas, se sumerge en la solución de  $\text{FeCl}_3$  para pescar la película transparente de grafeno con PMMA. Se tenía mucho cuidado al pescarla para que toda la película quedara sobre el portaobjetos, puesto que en caso contrario se podría plegar y romper. Al sacar la película de la solución se deposita en el primer vaso de precipitados con agua y se deja flotar por 5 minutos, se enjuaga el portaobjetos con agua destilada. Se vuelve a pescar la película y se deposita en el segundo vaso con agua por 5 minutos. Se reemplaza el agua del primer vaso y se vuelve a pescar la película del segundo vaso para volverla a pasar al primero, se deja por 5 minutos. Finalmente,

utilizando el sustrato final en el que se quiere depositar el grafeno, se pesca la película, se seca con  $N_2$  y se deja secar a temperatura ambiente hasta que no haya residuos de agua.

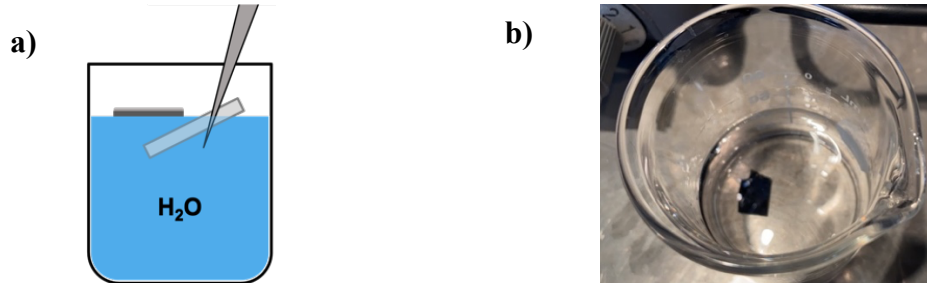


Fig. 19 Representación de la pesca de una película de grafeno con PMMA utilizando un sustrato y unas pinzas en un vaso de precipitados con agua. (b) Fotografía de un sustrato de Si con una película de grafeno y PMMA transferida dentro de un vaso de precipitados con acetona para disolver la capa de PMMA.

Una vez que se haya evaporado toda el agua, se disuelve la capa de PMMA. Se coloca acetona en un vaso y agua destilada en otro, y se realizan 3 lavados. En cada lavado se sumerge el sustrato en el vaso con acetona por 3 minutos sobre una parilla a  $55^{\circ}C$ , se saca y se sumerge en el vaso con agua por 2 minutos. Se seca con la pistola de  $N_2$ .

### 3.1.5.1 Sustrato

En algunos de los experimentos realizados en la UDLAP se utilizó un portaobjetos de vidrio como sustrato final después de la transferencia. Sin embargo, en otros se utilizaron sustratos de silicio con una capa de óxido de 100 nm, lo cuales fueron fabricados en el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE).



Fig. 20 Representación del sustrato de Si/SiO<sub>2</sub> donde se observa el grosor de la capa de óxido en nanómetros.

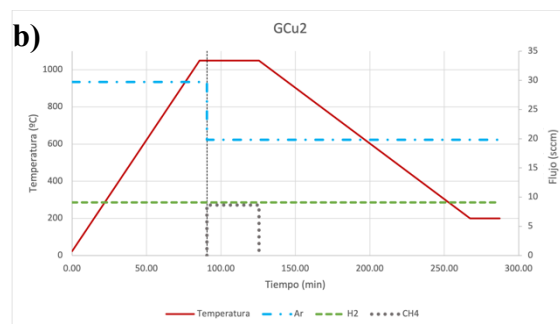
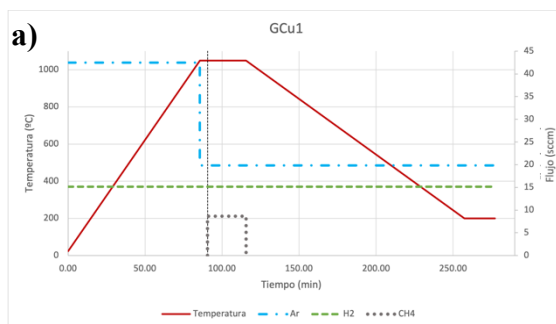
Previamente, el sustrato de Si/SiO<sub>2</sub> se tiene que lavar con la solución piraña por 30 minutos. Se vierte la solución en un vaso y se sumerge el sustrato con el lado de SiO<sub>2</sub> hacia arriba. Con este paso se preparará la superficie para la transferencia, aumentando la hidrofilia de la superficie. Se saca el sustrato de la solución piraña y se enjuaga en agua destilada. Para verificar que la superficie sea hidrofilia se deja caer una gota de agua y se observa.

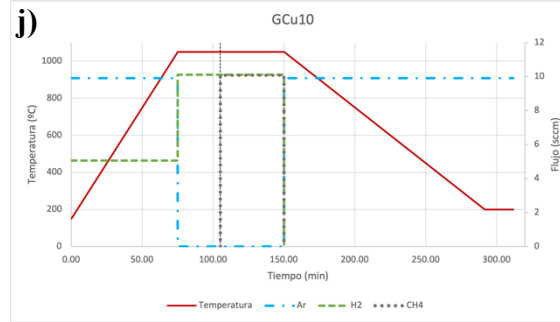
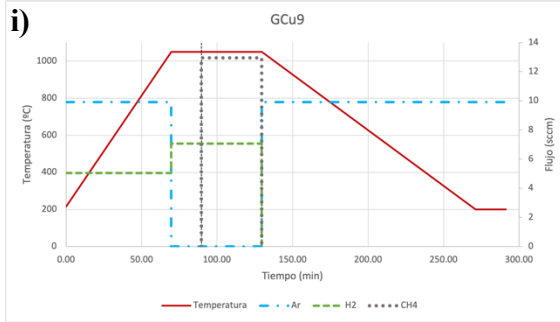
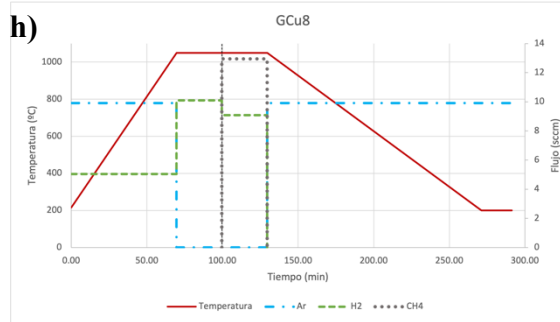
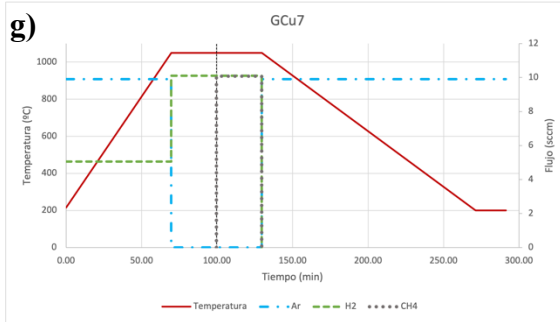
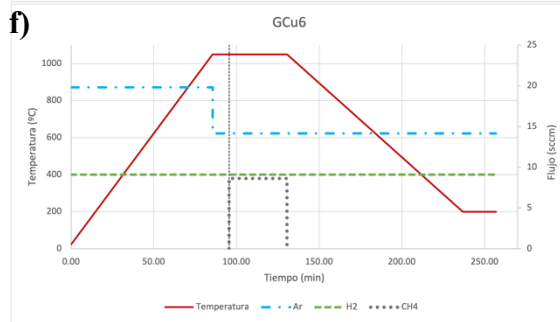
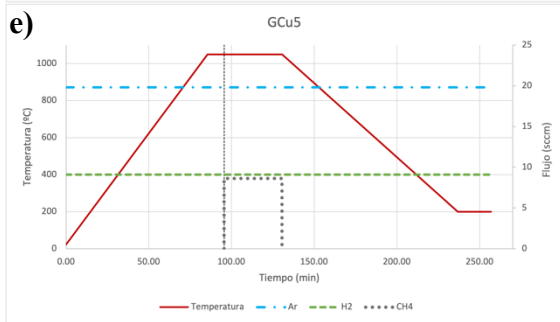
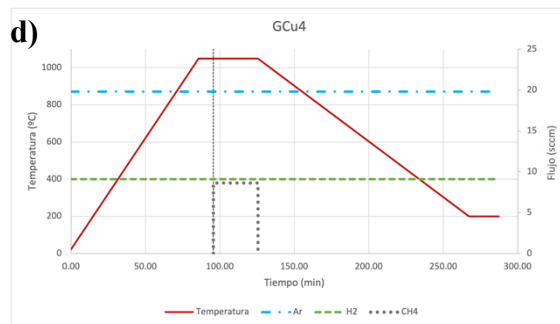
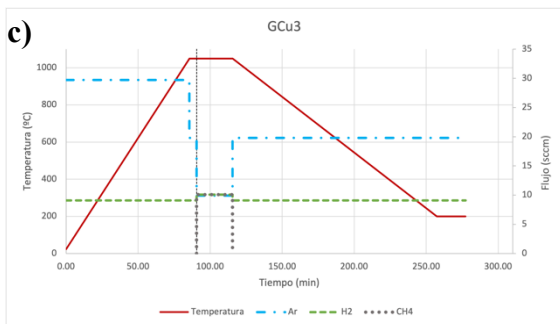
### 3.1.6 Procesos realizados

En total se realizaron 11 procesos de síntesis de grafeno utilizando el equipo CVD. Se nombraron GCu por la síntesis de grafeno sobre láminas de cobre, seguido del número del experimento para identificarlos.

Para la purga del sistema se utiliza un flujo de Ar de 42.45 sccm, de H<sub>2</sub> de 15.17 sccm, y de CH<sub>4</sub> de 7.19 sccm en todos los casos exceptuando al primero. Cuando corresponde abrir uno por uno, primero se abre el Ar, luego el H<sub>2</sub> y finalmente el CH<sub>4</sub>.

Se muestra los diagramas de los procesos realizado con la temperatura del horno en función del tiempo. Así mismo, se observa el flujo de los gases en función del tiempo.





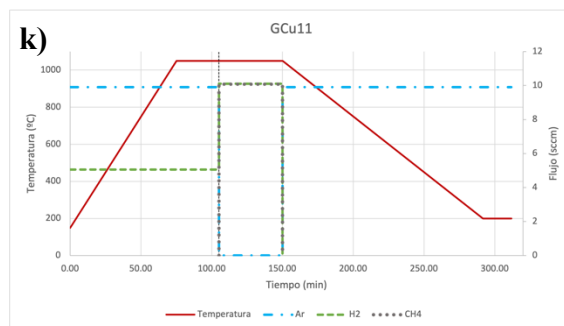


Fig. 21 Gráficos de los experimentos donde se muestra el comportamiento de la temperatura en °C (eje y de la izquierda), y del flujo de cada uno de los gases en sccm (eje y de la derecha); todo en función del tiempo en minutos (eje x). Se muestra la leyenda donde indica qué línea corresponde a cada gas en la parte de abajo.

Las presiones observadas en la cámara se reportan para todas las etapas del proceso en todos los casos de síntesis.

Etapas	Presión (hPa)					
	GCu1	GCu2	GCu3	GCu4	GCu5	GCu6
Purga	$3 \times 10^{-4}$	$5.4 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-3}$
Calentamiento	1.9	30	11	4.6	4.6	4.6
Tratamiento térmico	-	30	7.4	-	4	3.4
Síntesis	4.6	220	8.6	8.6	7.4	40
Enfriamiento	-	-	-	-	-	-

Etapas	Presión (hPa)				
	GCu7	GCu8	GCu9	GCu10	GCu11
Purga	$4.6 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
Calentamiento	40	0.34	0.54	0.46	0.46
Tratamiento térmico	1000	1000	1000	1000	0.3
Síntesis	1.2	1	1.4	4	4
Enfriamiento	-	0.07	-	-	-

Tabla 2 Etapas del procedimiento de síntesis por CVD y la presión reportada para cada una en hPa. Se reportan todos los procesos de síntesis.

### 3.1.6.1 GCu1

La primera síntesis se realizó el 5 de noviembre del 2019. Se utilizó el programa 11. Se introdujo en el tubo una lámina de Cu lavada el 15 de octubre del 2019. Para la purga del sistema se utilizó un flujo de Ar de 42.45 sccm, de H<sub>2</sub> de 10.1 sccm, y de CH<sub>4</sub> de 7.19 sccm. No se reporta el tiempo empleado en la purga. Se realizó el tratamiento térmico durante 5

minutos, la síntesis duró 25 minutos. Se observa el diagrama del proceso en la figura 21a, y las presiones dentro de la cámara en la tabla 2 en su respectivo espacio.

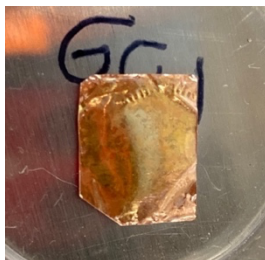


Fig. 22 Fotografía de la lámina de cobre con grafeno GCu1 después de haber sido oxidada con una parrilla.

Al finalizar la síntesis se realizó una oxidación del sustrato de cobre sobre la parrilla. Se calentó por 6 minutos y se tomó la temperatura en varios momentos. Se muestra una tabla con las temperaturas de la parrilla medidas en diferentes momentos con el termómetro infrarrojo y la temperatura promedio.

Medida	Temperatura (°C)
T <sub>1</sub>	158.5
T <sub>2</sub>	160.4
T <sub>3</sub>	160.7
T <sub>4</sub>	159.9
T <sub>5</sub>	160.33
T <sub>prom</sub>	159.97

Tabla 3 Temperaturas de la parrilla de calentamiento medidas con un termómetro infrarrojo en diferentes momentos del proceso. Se muestra la temperatura promedio calculada.

Se realizó la transferencia del grafeno sintetizado en este experimento sobre un sustrato de Si/SiO<sub>2</sub> de la manera explicada anteriormente.

### 3.1.6.2 GCu2

La síntesis GCu2 se realizó el 8 de noviembre del 2019. Se utilizó el programa 12. Se introdujo en el tubo una lámina tratada con HCl 2M el 7 de noviembre del 2019. Al introducir la placa, y habiendo pasado un tiempo calentándose, nos percatamos que la marca hecha en

la esquina del cobre estaba en la esquina incorrecta. La purga se realiza por 5 minutos. El tratamiento térmico se llevó a cabo durante 5 minutos, y la síntesis durante 35 minutos. Se observa el diagrama del proceso en la figura 21b, y las presiones dentro de la cámara en la tabla 2 en su respectivo espacio.



Fig. 23 Fotografía de la lámina de cobre con grafeno GCu2 al ser oxidada con una parrilla.

Se realizó la oxidación del sustrato de cobre sobre la parrilla por 6 minutos a temperaturas cercanas a 160°C. Se muestra una tabla con las temperaturas de la parrilla medidas en diferentes momentos con el termómetro infrarrojo y la temperatura promedio.

Medida	Temperatura (°C)
T <sub>1</sub>	159.3
T <sub>2</sub>	158.7
T <sub>3</sub>	164.6
T <sub>prom</sub>	160.87

Tabla 4 Temperaturas de la parrilla de calentamiento medidas con un termómetro infrarrojo en diferentes momentos del proceso. Se muestra la temperatura promedio calculada.

Se realizó la transferencia del grafeno sintetizado en este experimento sobre un portaobjetos de la manera explicada anteriormente.

### 3.1.6.3 GCu3

Esta síntesis se realizó el 14 de noviembre del 2019. Se utilizó el programa 11. Se introdujo una lámina de Cu tratada con HCl 2M el 11 de noviembre del 2019. Para la purga se abre el Ar durante 6 minutos, al mismo tiempo se abre el H<sub>2</sub> por 3 minutos, se cierra y se abre CH<sub>4</sub> por otros 3 minutos; el tiempo de purga fue de 6 minutos. El tratamiento térmico se llevó a

cabo durante 5 minutos, y la síntesis duró 5 minutos. Se observa el diagrama del proceso en la figura 21c, y las presiones dentro de la cámara en la tabla 2 en su respectivo espacio.

#### **3.1.6.4 GCu4**

La síntesis se realizó el 19 de noviembre del 2019. Se utilizó el programa 12. Se introdujo una lámina de Cu tratada con HCl 2M el mismo día 19 de noviembre del 2019. Para la purga se abre cada gas de manera individual por 3 minutos, por lo que el tiempo de purga es de 9 minutos. El tiempo del tratamiento térmico fue de 10 minutos, y la síntesis tuvo una duración de 30 minutos. Se observa el diagrama del proceso en la figura 21d, y las presiones dentro de la cámara en la tabla 2 en su respectivo espacio.



Fig. 24 Fotografía de la lámina de cobre con grafeno GCu4 después de retirarla del horno.

Se realizó la transferencia del grafeno sintetizado en este experimento sobre un portaobjetos de la manera explicada anteriormente.

#### **3.1.6.5 GCu5**

La síntesis se realizó el 26 de noviembre del 2019. Se utilizó la modificación del programa 11. Se introduce en el tubo una lámina de Cu tratada con la solución HCl 2M el 21 de noviembre del 2019. Para la purga se abre cada gas de manera individual por 3 minutos, por lo que el tiempo de purga es de 9 minutos. El tratamiento térmico tuvo una duración de 10 minutos, y la síntesis de 35 minutos. Se observa el diagrama del proceso en la figura 21e, y las presiones dentro de la cámara en la tabla 2 en su respectivo espacio.



### **3.1.6.6 GCu6**

La síntesis se realizó el 6 de febrero del 2020. Se utilizó la modificación del programa 11. Se introdujo en el tubo una lámina de Cu tratada con la solución HCl 2M el 4 de diciembre del 2019. Para la purga del sistema se abre cada gas de manera individual por 5 minutos, se cierra y se abre el siguiente, por lo que el tiempo de purga es de 15 minutos. El tratamiento térmico tuvo una duración de 10 minutos, y la síntesis tuvo una duración de 35 minutos. Se observa el diagrama del proceso en la figura 21f, y las presiones dentro de la cámara en la tabla 2 en su respectivo espacio.

### **3.1.6.7 GCu7**

La síntesis se realizó el 11 de febrero del 2020. Se utilizó la primera modificación del programa 12. Se introdujo una lámina de Cu tratada con HCl 2M el 7 de febrero del 2020. Para la purga se abre cada gas de manera individual por 5 minutos, el tiempo de purga total es de 15 minutos. El horno se encendió al iniciar la purga, por lo que la temperatura a la que inició la etapa de calentamiento fue 193°C. El tratamiento térmico tuvo una duración de 30 minutos, y la síntesis de 30 minutos. Se observa el diagrama del proceso en la figura 21g, y las presiones dentro de la cámara en la tabla 2 en su respectivo espacio.

### **3.1.6.8 GCu8**

La síntesis se realizó el 17 de febrero del 2020. Se utilizó la primera modificación del programa 12. Se introdujo una lámina tratada con HCl 2M el 13 de febrero del 2020. Para la purga se abre cada gas de manera individual por 5 minutos, el tiempo de purga total es de 15 minutos. la temperatura a la que inició la etapa de calentamiento fue 213°C. El tratamiento

térmico duró 30 minutos, y la síntesis 30 minutos. Se observa el diagrama del proceso en la figura 21h, y las presiones dentro de la cámara en la tabla 2 en su respectivo espacio.

Se realizó una transferencia a un sustrato de Si/SO<sub>2</sub> previamente lavado en la silicón piraña por 30 minutos. Se disolvió el PMMA realizando 3 lavados, consistiendo cada lavado en 3 minutos en acetona a ~55°C y 2 minutos en agua destilada. Se secó con la pistola de N<sub>2</sub>.



Fig. 25 Fotografía de la película de grafeno recubierta con PMMA GCu8 sobre un sustrato de Si, observable en la zona opaca. Se observa la presencia de zonas con cobre.

### 3.1.6.9 GCu9

La síntesis se realizó el 20 de febrero del 2020. Se utilizó la primera modificación del programa 12. Se introduce una lámina tratada el 18 de febrero del 2020. Para la purga se abre cada gas de manera individual por 5 minutos, el tiempo de purga total es de 15 minutos. La temperatura a la que inició la etapa de calentamiento fue 215°C. El tratamiento térmico tuvo una duración de 20 minutos, y la síntesis de 40 minutos. Se observa el diagrama del proceso en la figura 21i, y las presiones dentro de la cámara en la tabla 2 en su respectivo espacio.

### 3.1.6.10 GCu10

La síntesis se realizó el 25 de febrero del 2020. Se utilizó la segunda modificación del programa 12. Se introduce una lámina de Cu tratada el 21 de febrero del 2020. Para la purga se abre cada gas de manera individual por 5 minutos, el tiempo de purga total es de 15 minutos. La temperatura a la que inició la etapa de calentamiento fue 156°C. El tratamiento

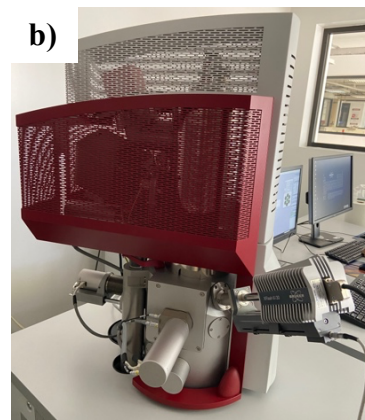
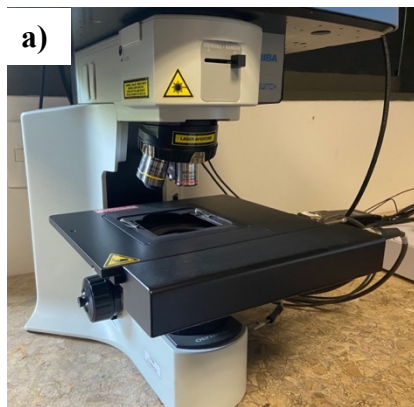
térmico duró 30 minutos, y la síntesis 45 minutos. Se observa el diagrama del proceso en la figura 21j, y las presiones dentro de la cámara en la tabla 2 en su respectivo espacio.

### 3.1.6.11 GCu11

La síntesis se realizó el 27 de febrero del 2020. Se utilizó la segunda modificación del programa 12. Se introdujo una lámina tratada el 26 de febrero del 2020. Para la purga se abre cada gas de manera individual por 5 minutos, el tiempo de purga total es de 15 minutos. La temperatura a la que inició la etapa de calentamiento fue 149°C. El tratamiento térmico tuvo una duración de 30 minutos, y la síntesis de 45 minutos. Se observa el diagrama del proceso en la figura 21k, y las presiones dentro de la cámara en la tabla 2 en su respectivo espacio.

## 3.2 Caracterización

Después de que se haya realizado todo el proceso que implica la síntesis y transferencia del grafeno, se procede a su caracterización. Se efectuaron microscopías SEM y ópticas; y espectroscopías EDS y Raman. No se realizaron todos los métodos de caracterización para cada experimento por lo que se especifica que muestra de grafeno fue la que se caracterizó en cada caso.



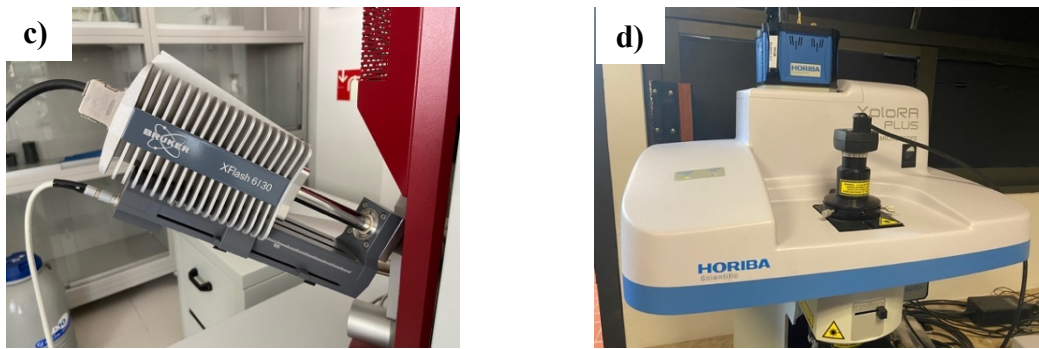


Fig. 26 Equipos de microscopía y espectroscopía utilizados en la caracterización. (a) Microscopio óptico, (b) microscopio electrónico de barrido, (c) espectroscopio de energía dispersiva por rayos X, y (d) espectroscopio Raman.

### 3.2.1 SEM

La microscopía SEM se realizó al grafeno aún sobre el sustrato de cobre, después de sacarlo del horno y antes de cubrir el grafeno con PMMA y transferirlo.

Se utilizó un microscopio SEM MAIA3 modelo Triglav de la marca TESCAN, el cual se observa en la figura 26b. Para las mediciones se utilizó siempre un voltaje de 10 kV y se utilizó un detector de haz de electrones secundarios. Se llevaron a cabo caracterizaciones de varias muestras.

### 3.2.2 EDS

Para las mediciones por EDS se utilizó un equipo XFlash 6-30 de la marca Bruker, el cual estaba acoplado al microscopio SEM, el cual se observa en la figura 26c. Los procesos de caracterización realizados a ciertas muestras se llevaban a cabo justo después de ser analizadas por SEM.

Se analizó la muestra GCu2. Se observa una gráfica en la que se puede observar la proporción presente de cada elemento en una zona seleccionada.

### 3.2.3 Microscopía óptica

Para este análisis se utilizó un microscopio de reflexión binocular biológico BX-41 de la marca OLYMPUS, el cual se observa en la figura 26a. Las observaciones se realizaron para la muestra GCu1, después de haber sido oxidado el sustrato de cobre. Se tiene que utilizar un microscopio de reflexión puesto que el material es lo suficientemente grueso para que la luz no pueda atravesarlo.

### 3.2.4 Raman

Para la caracterización por espectroscopía Raman se usó un equipo XploRA PLUS de la marca HORIBA, presente en la figura 26d. el equipo se encuentra acoplado al microscopio óptico. Se utilizó un láser color verde con una longitud de onda de 532 nm para analizar las muestras. Se obtuvieron archivos .txt, los cuales fueron analizados con el programa *Origin* y se obtuvieron las respectivas gráficas de *Raman shift* vs intensidad para todos los puntos analizados dentro de la misma muestra. Se analizaron el GCu1 sobre el sustrato de cobre, y tiempo después se analizó la misma muestra transferida a un sustrato de Si/SiO<sub>2</sub>. Para obtener los espectros se realizaron múltiples mediciones de la misma muestra en diferentes puntos.

## Capítulo IV: Discusión de resultados

Primeramente, gracias al proceso de oxidación de cobre, es posible observar los dominios de grafeno sobre el sustrato de cobre de la muestra GCu1 utilizando el microscopio óptico de reflexión. Como se describió, se observan regiones delimitadas en donde la coloración original del cobre todavía es apreciable. Esto demuestra la presencia de grafeno sobre esas zonas, protegiendo al cobre de la oxidación de los alrededores. Gracias a esto, se confirmó que el proceso inicial funcionaba y que la formación de grafeno sobre el sustrato era exitosa.

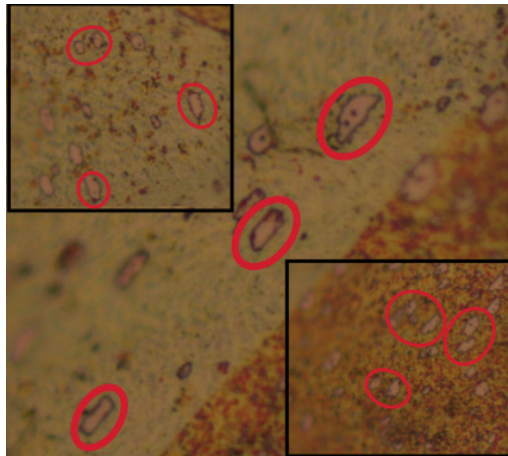
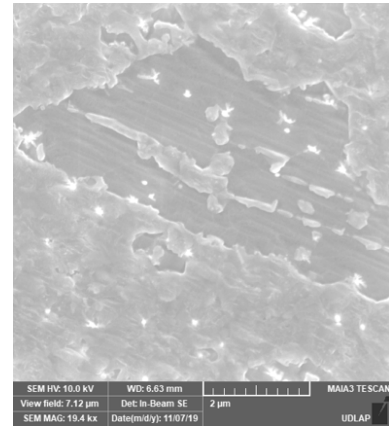
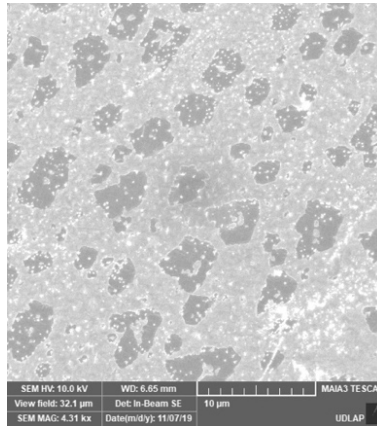
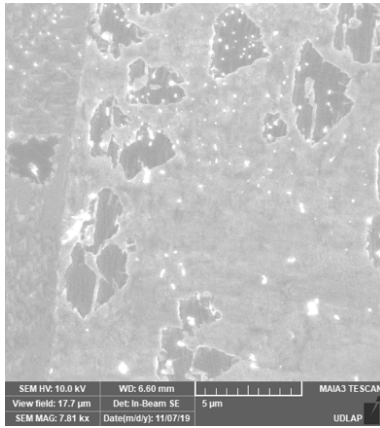


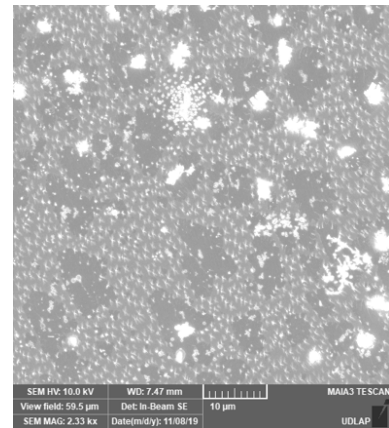
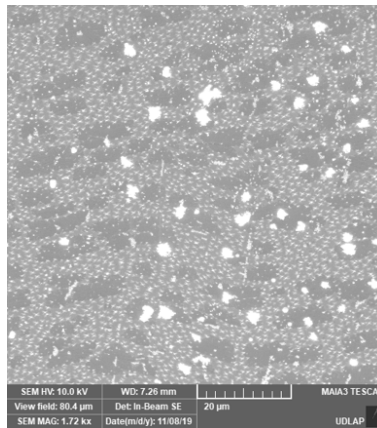
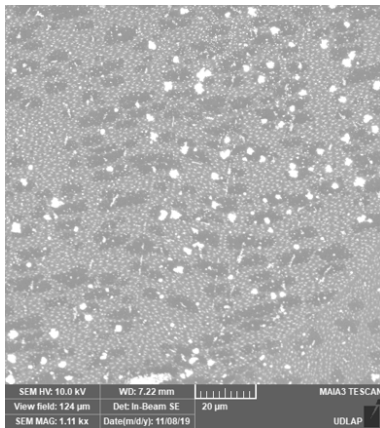
Fig. 27 Fotografías obtenidas con el microscopio óptico de la lámina de cobre GCu1 oxidada. Se ven las regiones de cobre oxidado y las secciones sin oxidar donde hay grafeno depositado. Se señalan las regiones con grafeno.

Se caracterizaron las muestras GCu1, Gcu2, GCu3, GCu4, GCu6, GCu7 y GCu8 por SEM. Observando las micrografías SEM obtenidas, y utilizando la escala apreciable en la parte inferior de cada imagen como referencia se puede obtener las dimensiones de cada dominio de grafeno. Se utilizó el programa *ImageJ* para medir las dimensiones laterales de las láminas y se obtuvo el promedio de sus dimensiones en cada experimento, así como el cálculo del área promedio obtenido multiplicando ambas dimensiones laterales.

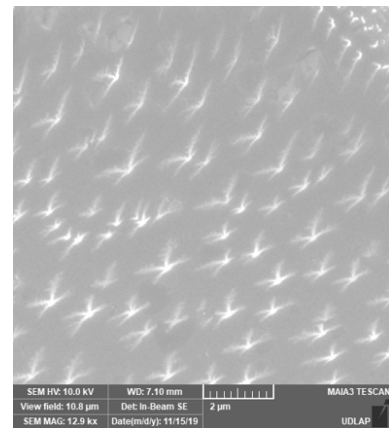
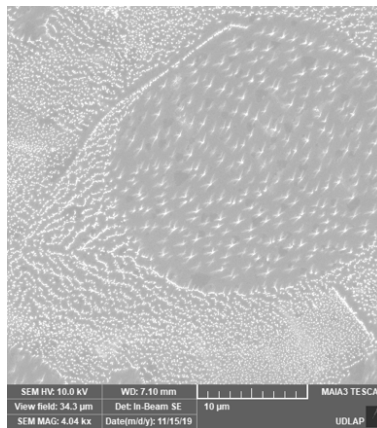
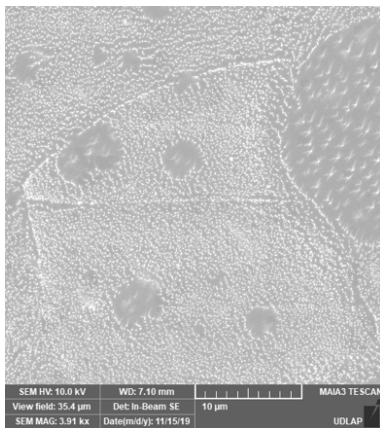
## GCu1



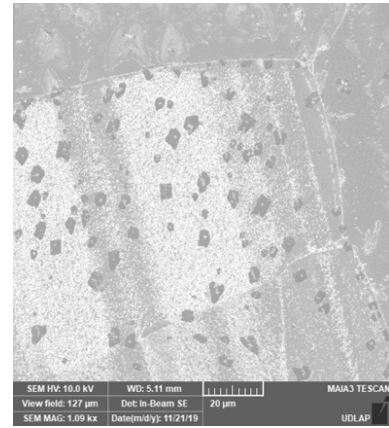
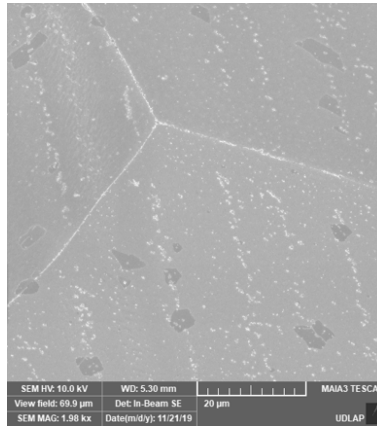
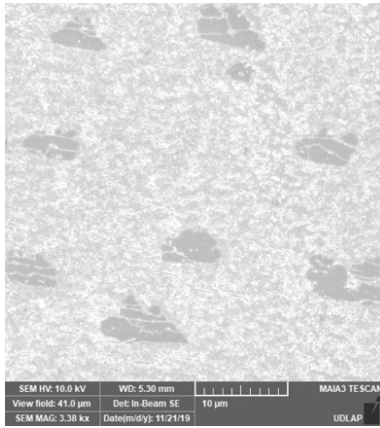
## GCu2



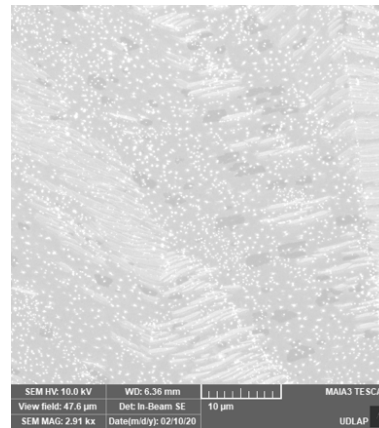
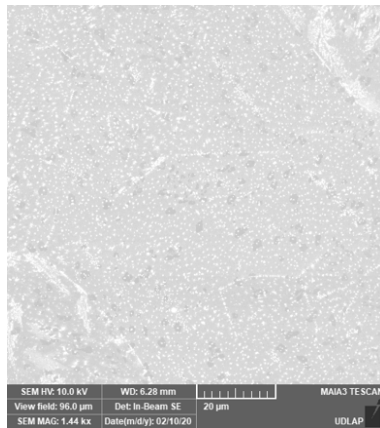
## GCu3



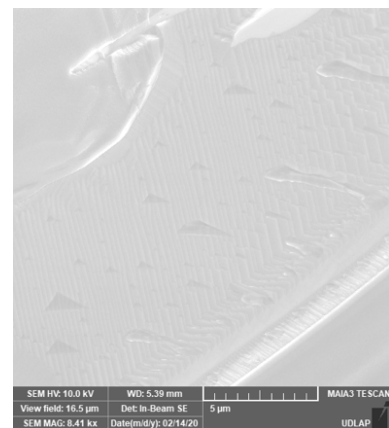
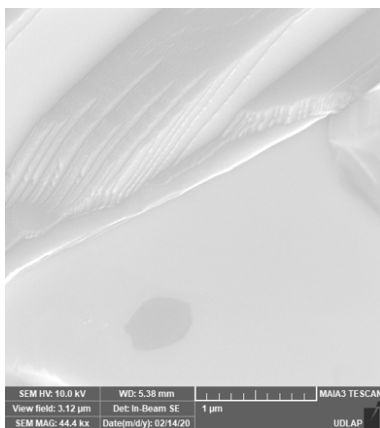
## GCu4



## GCu6



## GCu7





## GCu8

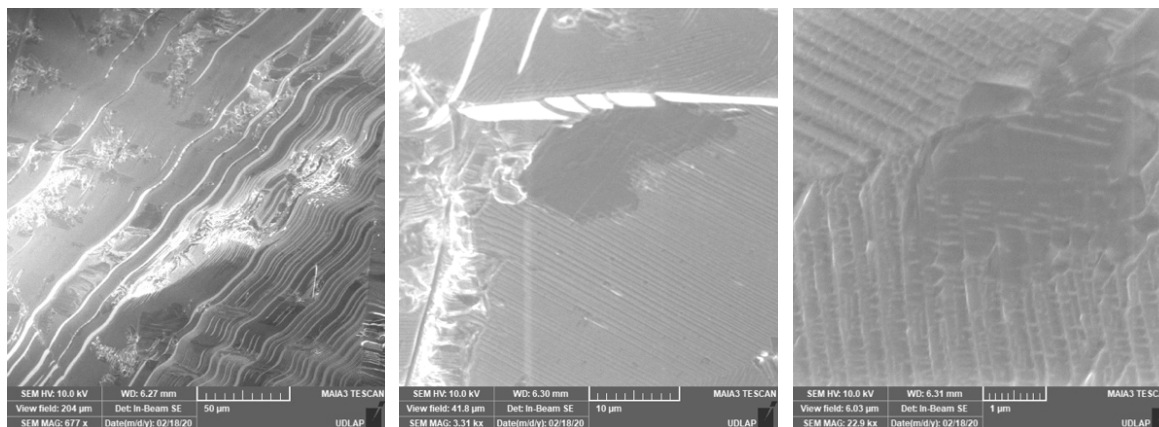


Fig. 28 Imágenes obtenidas por SEM de diferentes muestras (GCu1, GCu2, GCu3, GCu4, GCu6, GCu7, GCu8). Se observan las condiciones de las mediciones así como la barra de escala en la parte inferior de las imágenes. Igualmente, se observa a qué muestra pertenece cada imagen.

Experimentos	Promedio largo ( $\mu\text{m}$ )	Promedio ancho ( $\mu\text{m}$ )	Promedio area ( $\mu\text{m}^2$ )
GCu1	3.61	2.41	8.71
GCu2	8.20	4.13	33.83
GCu3	0.97	0.67	0.65
GCu4	4.83	2.89	13.94
GCu6	2.39	1.44	3.44
GCu7	0.93	0.70	0.38
GCu8	12.44	7.23	89.91

Tabla 5 Promedios del largo y ancho en  $\mu\text{m}$ , y área promedio calculada en  $\mu\text{m}^2$  de las películas de grafeno obtenidas por microscopía SEM.

En las micrografías GCu1 a GCu6 se logra apreciar una contaminación por medio de unos puntos blancos dispersos en todo el sustrato. Se le hizo un análisis con el EDS acoplado al SEM a la muestra GCu2 donde, de acuerdo con el espectro obtenido, se observa la presencia de carbono, oxígeno, cobre y silicio. Encimando los mapeos realizados para el oxígeno y el silicio sobre la imagen SEM original utilizando el programa *Picsart*, se comprueba que las manchas blancas observadas corresponden a óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ).

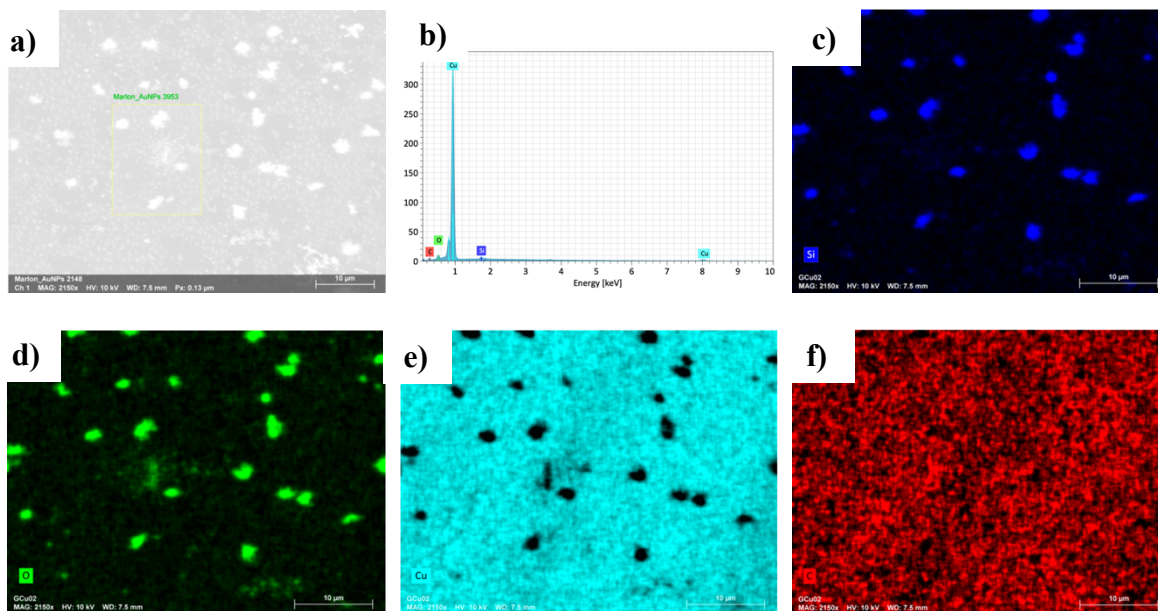


Fig. 29 (a) Imagen SEM de la muestra GCu2, donde se observa el área seleccionada para análisis, (b) espectro EDS de la región seleccionada. Mapeos de (c) silicio, (d) oxígeno, (e) cobre, y (f) carbono sobre la imagen SEM original.

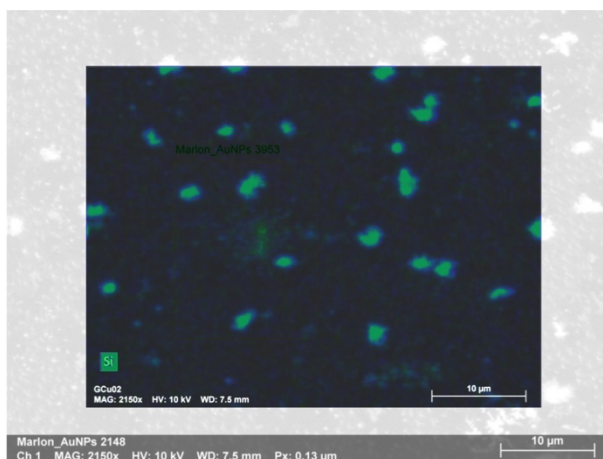


Fig. 30 Apilamiento del mapeado de Si y O sobre la imagen SEM de la muestra GCu2. Se observa la superposición de las zonas azules y verdes sobre las manchas blancas.

Se llegó a la conclusión de que la contaminación de  $\text{SiO}_2$  provenía de las bridas de borosilicato del tubo de cuarzo. Con las altas temperaturas del horno se desprendía el óxido de las bridas, era acarreado por los gases, y se depositaba en el sustrato. Para solucionar el

problema se compró otro tubo de cuarzo más largo con tal de que las bridas se encontraran más separadas del horno y no percibiera una temperatura tan alta. Gracias a esto, a partir de la micrografía GCu7 ya no se observa esta contaminación.

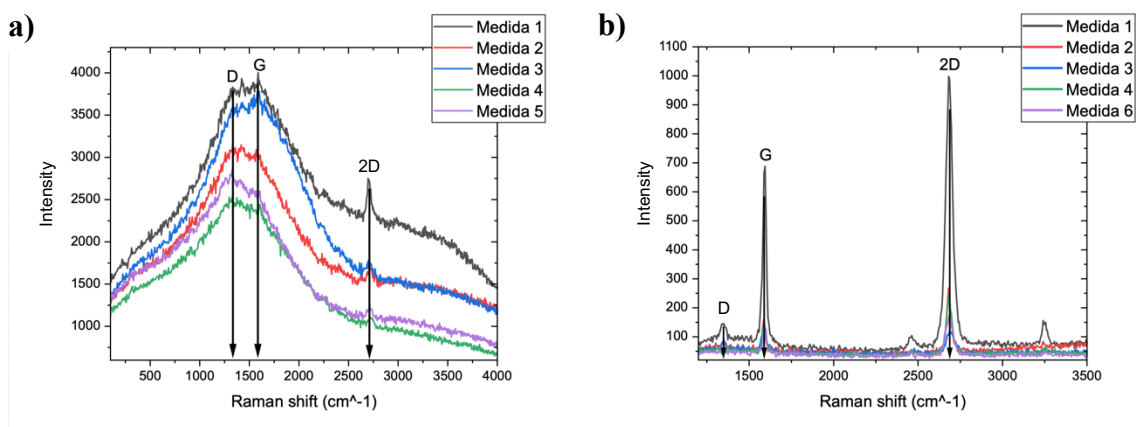


Fig. 31 Espectros Raman obtenidos para (a) grafeno GCu1 sobre la lámina de Cu, y (b) grafeno GCu1 transferido a un sustrato de Si/SiO<sub>2</sub>. Se muestran los picos característicos del grafeno (D, G y 2D) en cada caso. Para el espectro del grafeno transferido se recortó la señal correspondiente al SiO<sub>2</sub>.

Al observar los espectros Raman obtenidos, se pueden observar los picos característicos del grafeno en ambos casos (D, G, 2D), por lo que la presencia del nanomaterial queda confirmada. No obstante, se observa una gran diferencia en el aspecto general de cada espectro, lo cual se debe al sustrato sobre el cual se encontraba el grafeno.

En el primer espectro, se observan curvas prominentes que se superponen a los picos D y G con mayor intensidad. Esta curva se debe al sustrato de cobre oxidado, puesto que se han observado grandes picos superpuestos entre  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$  en espectros Raman de láminas de cobre oxidado<sup>97</sup>.

Para en caso del espectro de la muestra transferida, la escala del desplazamiento Raman se empezó en  $1200 \text{ cm}^{-1}$ . Esto se realizó para sólo visualizar las bandas correspondientes al grafeno y dejar fuera las señales del SiO<sub>2</sub> en  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ , las

cuales tenían valores de intensidad muy altos y no dejaban apreciar las demás bandas con claridad<sup>98</sup>.

Por último, se estudian la relación entre la intensidad de la banda D con respecto a la G, y de la banda 2D con respecto a la G; y el FWHM de la banda 2D para examinar la calidad y el número de capas del producto. Se mide la intensidad de cada banda y el FWHM de la banda 2D en la muestra GCu1 transferida a Si/SiO<sub>2</sub> utilizando el programa *Origin* y se calculan los radios de las intensidades.

Medición	D	G	2D	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>	2D FWHM (cm <sup>-1</sup> )	# capas
1	57.72	665.70	1000.90	0.09	1.50	46.60	BLG
2	21.07	113.66	218.85	0.19	1.93	28.99	SLG
3	30.24	87.58	79.83	0.35	0.91	60.50	FLG
4	12.58	110.18	207.37	0.11	1.88	35.83	SLG
5	18.43	100.39	144.45	0.18	1.44	51.61	BLG

Tabla 6 Intensidades de las bandas D, G y 2D. Radios entre las intensidades entre las bandas D y G, y entre las bandas 2D y G. FWHM de la banda 2D en cm<sup>-1</sup>. Todos los valores se muestran para las 5 mediciones realizadas en la muestra GCu1 transferida.

Observando los valores de los radios I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> obtenidos, se puede apreciar que en la gran mayoría de zonas seleccionadas existe una buena cristalinidad. Con respecto al número de capas, el radio I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> indicaría la presencia de grafeno monocapa y bicapa en su mayoría. El valor de FWHM sugiere de igual manera la presencia de grafeno monocapa y bicapa, correspondiendo a los resultados del radio I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub>. Tanto en ambos radios como en el valor del FWHM se observa una baja calidad en la tercer medición, con lo que se cree que en esa precisa medición se seleccionó una zona con poca cristalinidad y un gran número de capas.

De igual manera, se compararon los valores de publicaciones científicas con ciertas condiciones similares a las de las síntesis realizadas. En la síntesis reportada por Kumar y colaboradores se obtuvo un radio de intensidad I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> alrededor de 1.3, con un FWHM del

pico 2D de unos  $45 \text{ cm}^{-1}$ , consiguiendo la formación de FLG<sup>99</sup>. Bhaviripudi y asociados lograron la síntesis de SLG, confirmada por el espectro Raman, con un pico 2D con un FWHM de  $35 \text{ cm}^{-1}$  y una alta relación de las intensidades de  $\sim 2-5^{100}$ . Por lo anterior se puede asegurar la síntesis de grafeno monocapa y bicapa, con ciertas regiones con más capas que presentan defectos.

Se realizó el análisis con la muestra transferida. Como se obtuvieron buenos resultados y una gran parte de grafeno cristalino monocapa, se puede pensar que no hubo una pérdida significativa de la cristalinidad y una alta aparición de defectos durante la transferencia. Por lo que no se considera necesario realizar este procedimiento para la muestra sin transferir.

Gracias a las micrografías obtenidas por microscopía óptica y SEM de la muestra GCu1, así como del espectro Raman de esta muestra sin transferir, se puede continuar perfeccionando el proceso de síntesis sin la necesidad de hacer una transferencia a las muestras para pruebas posteriores puesto que se comprueba que la formación de grafeno a través de este método es evidente.

Se procede a analizar el efecto que tuvieron los parámetros utilizados durante la síntesis en el producto final. Para el análisis del área de las láminas de grafeno se toman en cuenta los flujos de los gases utilizados durante los procesos de tratamiento térmico y síntesis, y la duración de estas dos etapas. La temperatura es constante entre todos los procesos.

Los procedimientos GCu1 a GCu6 comparten características similares (como flujo de gas, tiempo), mientras que se distancian de GCu7 y GCu8 (más tomando en cuenta que se utilizó otro tubo de cuarzo con un largo mayor a partir de este punto), siendo estos dos son

similares entre sí. Por lo que se decidió analizar las condiciones de síntesis de estos dos grupos de manera separada.

Se vio la proporción del flujo de Ar con respecto al H<sub>2</sub> para el tratamiento térmico. Para la síntesis se buscó visualizar la proporción de cada gas acarreador que había con respecto al precursor. Examinando las proporciones de gases utilizados en cada experimento para ambas etapas, y relacionando estos valores con el tamaño del grafeno obtenido, se pueden ver ciertas tendencias.

Se llegó a la conclusión de que conforme se incrementan el flujo de Ar con respecto al flujo de H<sub>2</sub> durante el tratamiento térmico, y el flujo de Ar con respecto al flujo de CH<sub>4</sub> para la síntesis; hay un incremento en el área de las regiones de grafeno formadas. Igualmente, conforme decrece el flujo de H<sub>2</sub> con respecto al flujo de CH<sub>4</sub> en el proceso de síntesis aumenta el tamaño del grafeno. Efectos similares se pueden llegar a apreciar en las publicaciones respectivas de Kumar, Bhaviripudi y Muñoz<sup>99,100,101</sup>.

De igual manera, se logró distinguir que con un mayor tiempo de tratamiento térmico se pueden llegar a obtener áreas mayores. Al estar expuesto a altas temperaturas por una duración mayor, la morfología de la superficie del cobre tiene mayor tiempo para reacomodarse en una mejor orientación cristalina y en un mayor tamaño de grano, permitiendo la coalición de pequeñas islas de grafeno y en su crecimiento en mayor área. A partir del experimento GCu7 se incrementó el tiempo del tratamiento térmico de la lámina de cobre. Lo cual se puede observar en las micrografías GCu7 y GCu8, donde se logra apreciar una mejor orientación cristalina en la lámina de cobre, y se refleja en el tamaño de grafeno que se puede alcanzar.

## Capítulo V: Conclusiones y perspectivas futuras

Para concluir con este trabajo, cabe resaltar que se logró realizar una pequeña revisión literaria sobre algunos métodos de síntesis de grafeno. Se pudo sintetizar grafeno mono y bicapa, con ciertas regiones de pocas capas, con un área de alrededor de  $90 \mu\text{m}^2$  con una buena cristalinidad en las instalaciones de la Universidad de las Américas. Se caracterizó el grafeno obtenido, con lo que se pudieron comprobar las propiedades mencionadas con anterioridad. Así mismo, se comprobó la presencia de este nanomaterial desde un inicio, con lo que se pudieron efectuar las síntesis subsecuentes sin la necesidad de comprobar la formación de grafeno para cada caso, y así acelerar cada proceso de síntesis. Finalmente, se pudo observar el efecto que tenía el flujo de los gases y el tiempo de tratamiento térmico en el tamaño final del grafeno.

Como parte de las perspectivas futuras de este trabajo, cabe recordar que el trabajo experimental tuvo que ser interrumpido debido a la pandemia COVID-19, y posteriormente por el problema legal que enfrentó la universidad. Por lo que, lo primero que se intentaría es continuar con los experimentos antes realizados y buscar su conclusión. Como parte de la continuación, primero se buscaría promover el crecimiento de los cristales individuales de grafeno, con el fin de fomentar una coalescencia entre los mismos después de alcanzar cierto tamaño. Así mismo, se buscaría realizar una mejor evaluación sobre el efecto que tiene cada uno de los parámetros utilizados durante el proceso de síntesis en las propiedades observadas en el grafeno, puesto que ciertos parámetros no pudieron ser evaluados de manera correcta no mostraban tener un efecto aparente en las propiedades del grafeno entre cada síntesis. Como se pudo observar en este trabajo experimental, solamente se realizó una caracterización

completa a la primera muestra, con lo que se quisiera realizar la caracterización completa de las demás muestras. Así se buscaría obtener otras propiedades del producto para las diferentes muestras, como lo pueden ser la cristalinidad y el número de capas, y así poder compararlas entre cada experimento. Junto con esto, se buscaría evaluar el efecto de cada parámetro de síntesis en estas nuevas propiedades analizadas al ya tener punto de comparación entre diferentes experimentos. Finalmente, se buscaría plantear y efectuar una aplicación posterior a la obtención del producto deseado, como lo pudiera ser la implementación del producto en componentes electrónicos.



## Capítulo VI: Bibliografía

---

- <sup>1</sup> Real Academia Española. (s.f.). *Nanotecnología*. Diccionario de la lengua española. Recuperado el 11 de febrero de 2022, de <https://dle.rae.es/nanotecnolog%C3%ADa>
- <sup>2</sup> Allhoff, F., Lin, P. y Moore, D. (2010). *What is nanotechnology and why does it matter?: from science to ethics*. John Wiley and Sons.
- <sup>3</sup> Drexler, K. E. (1986). *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*. Anchor Books.
- <sup>4</sup> Drexler, K. E. (1992). *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*. John Wiley & Sons.
- <sup>5</sup> Pokropivny, V.V. y Skorokhod, V.V. (2007). Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and Engineering*, 27(5), 990-993. DOI: 10.1016/j.msec.2006.09.023
- <sup>6</sup> Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A. and Danquah, M. K. (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 9, 1050-1074.
- <sup>7</sup> Geim, A. K. y Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nat. Mater.*, 6, 183–191. DOI: 10.1038/nmat1849
- <sup>8</sup> Bhuyan, M. S. A., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A. y Hossain, S. S. (2016). Synthesis of graphene. *Int. Nano Lett.*, 6, 65–83. DOI: 10.1007/s40089-015-0176-1
- <sup>9</sup> Novoselov, K. S., Geim, A., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. y Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896

- 
- <sup>10</sup> Real Academia Española. (s.f.). *Grafeno*. Diccionario de la lengua española. Recuperado el 11 de febrero de 2022, de <https://dle.rae.es/grafeno>
- <sup>11</sup> Tománek, D. (2014). *Guide through the Nanocarbon Jungle: Buckyballs, Nanotubes, Graphene, and Beyond*. Morgan & Claypool Publishers.
- <sup>12</sup> Liu, Z., Suenaga, K. Harris, P. J. F. y Iijima, S. (2009). Open and Closed Edges of Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.*, 102(1), 015501. DOI: 10.1103/physrevlett.102.015501
- <sup>13</sup> Birowska, M., Milowska, K. y Majewski, J. (2011). Van Der Waals Density Functionals for Graphene Layers and Graphite, *Acta Phys. Pol. A*, 120, 845-848. DOI: 10.12693/APhysPolA.120.845
- <sup>14</sup> Sugawara, K., Yamamura, N., Matsuda, K., Norimatsu, W., Kusunoki, M., Sato, T. y Takahashi, T. (2018). Selective fabrication of free-standing ABA and ABC trilayer graphene with/without Dirac-cone energy bands. *NPG Asia Materials*, 10, e466. DOI: 10.1038/am.2017.238
- <sup>15</sup> Pirzado, A. A., Le Normand, F., Romero, T., Paszkiewicz, S., Papaefthimiou, V., Ihiawakrim, D. y Janowska, I. (2019). Few-layer graphene from mechanical exfoliation of graphite-based materials: Structure-dependent characteristics. *Chem Eng.*, 3, 37. DOI: 10.3390/chemengineering3020037
- <sup>16</sup> Majumder, D. D., Banerjee, R., Ulrichs, C. H., Mewis, I. y Goswami, A. (2007) Nanomaterials: Science of bottom-up and top-down. *IETE Technical Review*, 24(1), 9-25. DOI: 10.4103/02564602.10876577
- <sup>17</sup> Yi, M. y Shen, Z. (2015) A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *J. Mater. Chem.*, 3, 11700-11715. DOI: 10.1039/C5TA00252D

- 
- <sup>18</sup> Tour, J. M. (2014). Top-Down versus Bottom-Up Fabrication of Graphene-Based Electronics. *Chem. Mater.*, 26, 163–171. DOI: 10.1021/cm402179h
- <sup>19</sup> Gumfekar, S. P. (2018). Graphene-based materials for clean energy applications en Bhanvase, B. A., Pawade, V. B., Dhoble, S. J., Sonawane, S. H. y Ashokkumar, M. (Eds.), *Nanomaterials for Green Energy*, (pp. 351–383). Elsevier.
- <sup>20</sup> Huang, Y., Sutter, E., Shi, N. N., Zheng, J., Yang, T., Englund, D., Gao, H. J. y Sutter, P. (2015). Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials. *ACS Nano*, 9, 10612-10620. DOI: 10.1021/acsnano.5b04258
- <sup>21</sup> Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'Ko, Y.K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C. y Coleman, J. N. (2008). High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, 3, 563-568. DOI: 10.1038/nnano.2008.215
- <sup>22</sup> Bourlinos, A. B., Georgakilas, V., Zboril, R., Steriotis, T. A. y Stubos, A. K. (2009). Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes. *Small*, 5, 1841–1845. DOI: 10.1002/smll.200900242
- <sup>23</sup> Zhao, W., Fang, M., Wu, F., Wu, H., Wang, L. y Chen, G. (2010). Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling. *J. Mater. Chem.*, 20, 5817–5819. DOI: 10.1039/c0jm01354d
- <sup>24</sup> Lv, Y., Yu, L., Jiang, C., Chenb, S. y Nie, Z. (2014). Synthesis of graphene nanosheet powder with layer number control via a soluble salt-assisted route. *RSC Adv.*, 4, 13350. DOI: 10.1039/c3ra45060k

- 
- <sup>25</sup> Real Academia Española. (s.f.). *Láser*. Diccionario de la lengua española. Recuperado el 28 de febrero de 2022, de <https://dle.rae.es/láser>
- <sup>26</sup> Jalili, M., Ghanbari, H., Bellah, S. M. y Malekfa, R. (2019). High-quality liquid phase-pulsed laser ablation graphene synthesis by flexible graphite exfoliation. *Journal of Materials Science and Technology*, 35(3), 992-299. DOI: 10.1016/j.jmst.2018.09.048
- <sup>27</sup> Ye, R., James, D. K. y Tour J. M. (2019). Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation. *Adv. Mater.*, 31, 1803621. DOI: 10.1002/adma.201803621
- <sup>28</sup> Stanford, M. G., Zhang, C., Fowlkes, J. D., Hoffman, A., Ivanov, I. N., Rack, P. D. y Tour J. M. (2020). High-Resolution Laser-Induced Graphene. Flexible Electronics beyond the Visible Limit. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 10902-10907. DOI: 10.1021/acsami.0c01377
- <sup>29</sup> 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. y Tour, J. M. (2021). High-Resolution Laser-Induced Graphene from Photoresist. *ACS Nano*, 15, 8976-8983. DOI: 10.1021/acsnano.1c01843
- <sup>30</sup> Qian, M., Zhou, Y. S., Gao, Y., Park, J. B., Feng, T., Huang, S. M., Sun, Z., Jiang, L. y Lu, Y. F. (2011). Formation of graphene sheets through laser exfoliation of highly ordered pyrolytic graphite. *Applied Physics Letters*, 98, 173108. DOI: 10.1063/1.3584021
- <sup>31</sup> Kiran, G. R., Chandu, B., Acharyya, S. W., Rao, V. S. y Srikanth, V. V. S. S. (2017) One-step synthesis of bulk quantities of graphene from graphite by femtosecond laser ablation under ambient conditions. *Philosophical Magazine Letters*, 97(6), 229-234. DOI: 10.1080/09500839.2017.1320437

- 
- <sup>32</sup> Hameed, R., Khashanb, K. S. y Sulaiman, G. M. (2020). Preparation and characterization of graphene sheet prepared by laser ablation in liquid. *Materials Today: Proceedings*, 20(4), 535-539. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.09.185
- <sup>33</sup> Pottathara, Y. B., Grohens, Y., Kokol, V., Kalarikkal, N. y Thomas, S. (2019). Synthesis and Processing of Emerging Two-Dimensional Nanomaterials en Pottathara, Y., Thomas, S., Kalarikkal, N., Grohens, Y. y Kokol, V. (Eds.), *Nanomaterials Synthesis*. (pp. 1-25). Elsevier.
- <sup>34</sup> Ullah, Z., Riaz, S., Li, Q., Atiq, S., Saleem, M., Azhar, M., Naseem, S. y Liu, L. (2018). A comparative study of graphene growth by APCVD, LPCVD and PECVD. *Materials Research Express*, 5(3), 035606. DOI: 10.1088/2053-1591/aab7b4
- <sup>35</sup> Saeed, M., Alshammari, Y., Majeed, S. A., y Al-Nasrallah, E. (2020). Chemical Vapour Deposition of Graphene-Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review. *Molecules*, 25(17), 3856. DOI: 10.3390/molecules25173856
- <sup>36</sup> Ruiz Hernández, A. R., Gutiérrez Cruz, A., Luna, D., Vega, J. F., Patiño Guillén, G., Arceta Lozano, A. y Campos-Delgado, J. (2021). Síntesis de Nanoestructuras de Carbono Mediante la Técnica de Deposición Química de Vapores: Una Revisión General. *TIP Rev.Esp.Cienc.Quím.Biol*, 24, 1-10. DOI: 10.22201/fesz.23958723e.2021.323
- <sup>37</sup> Avouris, P. y Dimitrakopoulos, C. (2012). Graphene: Synthesis and Applications. *Materials Today*, 15(3), 86-97. DOI: 10.1016/S1369-7021(12)70044-5
- <sup>38</sup> Dong, Y., Guo, S., Mao, H., Xu, C., Xie, Y., Deng, J., Wang, L., Du, Z., Xiong, F. y Sun, J. (2020). In Situ Growth of CVD Graphene Directly on Dielectric Surface toward Application. *ACS Applied Electronic Materials*, 2(1), 238-246. DOI: 10.1021/acsaelm.9b00719

- 
- <sup>39</sup> Karu, A. E. y Beer, M. (1966). Pyrolytic formation of highly crystalline graphite films. *J. Appl. Phys.*, 37, 2179-2181. DOI: 10.1063/1.1708759
- <sup>40</sup> Land, T. A., Michely, T., Behm, R. J., Hemminger, J. C. y Comsa, G. (1992). STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition. *Surf. Sci.*, 264(3), 261-270. DOI: 10.1016/0039-6028(92)90183-7
- <sup>41</sup> Kairi, M. I., Khavarian, M., Bakar, S. A., Vigolo, B. y Mohamed, A. R. (2018). Recent trends in graphene materials synthesized by CVD with various carbon precursors. *J Mater Sci*, 53, 851-879. DOI: 10.1007/s10853-017-1694-1
- <sup>42</sup> Teo, K., Singh, C., Chhowalla, M. y Milne, W. (2003). Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers en Nalwa, H. (Ed.), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. (Vol. 1, pp. 665-686). American Scientific Publishers.
- <sup>43</sup> Choi, K. y Rhee, S. (2001). Effect of Carrier Gas on Chemical Vapor Deposition of Copper with (Hexafluoroacetylacetonate)Cu (I)(3,3-Dimethyl-1-butene). *Journal of The Electrochemical Society*. 148(7), C473-C478. DOI: 10.1149/1.1375168.
- <sup>44</sup> Mostofizadeh, A., Li, Y., Song, B. y Huang. Y. (2011). Synthesis, properties, and applications of low-dimensional carbon-related nanomaterials. *J. Nanomaterials*, 16, 1-21. DOI: 10.1155/2011/685081
- <sup>45</sup> Hussain, A., Liao, Y., Zhang, Q., Ding, E. X., Laiho, P., Ahmad, S., Wei, N., Tian, Y., Jiang, H. y Kauppinen, E. I. (2018). Floating catalyst CVD synthesis of single walled carbon nanotubes from ethylene for high performance transparent electrodes. *Nanoscale*, 10(20), 9752–9759. DOI: 10.1039/c8nr00716k
- <sup>46</sup> Kumar, M. y Ando, Y. (2011). Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism. *Nanotechnology Perceptions*, 6(1), 147-170. DOI: 10.4024/N02KU10A.ntp.06.01

- 
- <sup>47</sup> Benelmekki, M. y Erbe, A. (2019). Nanostructured Thin Films-Background, Preparation and Relation to the Technological Revolution of the 21st Century en Benelmekki, M. y Erbe, A. (Eds.), *Frontiers of Nanoscience*, (pp. 1-34). Elsevier.
- <sup>48</sup> Pham, P. V. (2019). Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Graphene en Mandracci, P. (Ed.), *Chemical Vapor Deposition for Nanotechnology*. (pp. 115-134). IntechOpen.
- <sup>49</sup> Ajayan, J. y Nirmal, D. (2019). *Handbook for III-V high electron mobility transistor technologies*. CRC Press.
- <sup>50</sup> Hincapié-Zapata, J. M., Castrillón-González, E. Y., Cruz-Muñoz, B., Medina-Barreto, M. H. y Dorantes-Rodríguez, R. J. (2019). Instrumentation and control of an aerosol-assisted chemical vapor deposition system (AACVD). *DYNA*. 86(210), 52-57.
- <sup>51</sup> Sun, Z., Yan, Z., Yao, J., Beitler, E., Zhu, Y. y Tour, J. M. (2010). Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature*, 468, 549-552. DOI: 10.1038/nature09579
- <sup>52</sup> Ruan, G., Sun, Z., Peng, Z. y Tour, J. M. (2011). Growth of graphene from food, insects and waste. *ACS Nano*, 5(9), 7601-7607. DOI: 10.1021/nn202625c
- <sup>53</sup> Xu, S., Zhang, L., Wang, B. y Ruoff, R. S. (2021). Chemical vapor deposition of graphene on thin-metal films. *Cell Rep.*, 2, 100372. DOI: 10.1016/j.xcrp.2021.100372
- <sup>54</sup> Chen, M., Haddon, R. C., Yan, R. y Bekyarova, E. (2017). Advances in transferring chemical vapour deposition graphene: a review. *Materials Horizons*, 4, 1054-1063. DOI: 10.1039/C7MH00485K
- <sup>55</sup> Ma, L. P., Ren, W. y Cheng, H. M. (2019). Transfer methods of graphene from metal substrates: A review. *Small Methods*, 3(7), 1900049. DOI: 10.1002/smt.201900049

- 
- <sup>56</sup> Jia, C., Jiang, J., Gan, L., y Guo, X. (2012). Direct Optical Characterization of Graphene Growth and Domains on Growth Substrates. *Scientific Reports*, 2, 707. DOI: 10.1038/srep00707
- <sup>57</sup> Hong, K. P., Lee, D., Choi, J. B., Kim, Y. y Kim, H. (2018). Real-Time Optical Visualization of Graphene Defects and Grain Boundaries by the Thermal Oxidation of a Graphene-Coated Copper Foil. *ACS Applied Nano Materials*, 1(6), 2515-2520. DOI: 10.1021/acsanm.8b00646
- <sup>58</sup> Leng, Y. (2008). *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. Wiley.
- <sup>59</sup> Alqaheem, Y. y Alomair, A. A. (2020). Microscopy and Spectroscopy Techniques for Characterization of Polymeric Membranes. *Membranes*, 10(3), 1-37. DOI:10.3390/membranes10020033
- <sup>60</sup> Zhang, Z., Fraser, A., Ye, S., Merle, G., y Barralet, J. E. (2019). Top-down bottom-up graphene synthesis. *Nano Futures*, 3. DOI: 10.1088/2399-1984/ab4eff
- <sup>61</sup> The University of Edinburgh (2 de marzo de, 2018). *What is Microscopy?*. The University of Edinburgh. <https://www.ed.ac.uk/clinical-sciences/edinburgh-imaging/for-patients-study-participants/tell-me-more-about-my-scan/what-is-microscopy>
- <sup>62</sup> Gianfrancesco, A. D. (2017). Technologies for chemical analyses, microstructural and inspection investigations en Gianfrancesco, A. D. (Ed.), *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*. (pp. 197-245). Woodhead Publishing.
- <sup>63</sup> Welker, R. W. (2012). Size Analysis and Identification of Particles en Kohli, R. y Mittal, K. L. (Eds.), *Developments in Surface Contamination and Cleaning*. (pp. 179-213). William Andrew Publishing.



- 
- <sup>64</sup> Ingham, J. P. (2013). Introduction en Ingham, J. P. (Ed.), *Geomaterials Under the Microscope*. (pp. 7-20). Academic Press.
- <sup>65</sup> Ebnesajjad, S. (2014). Surface and Material Characterization Techniques en Ebnesajjad, S. (Ed.), *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding (Second Edition)*. (pp. 39-75). William Andrew Publishing.
- <sup>66</sup> Neumann, R., y Stanley, C. J. (2008). Specular reflectance data for quartz and some epoxy resins: implications for digital image analysis based on reflected light optical microscopy. *International Congress on Applied Mineralogy*, 9, 703-705.
- <sup>67</sup> Edington, J. W. (1974). *The Operation and Calibration of the Electron Microscope*. Macmillan Education UK.
- <sup>68</sup> Bradbury, S., Joy, D. C. y Ford, B. J. (30 de octubre de 2019). *scanning electron microscope*. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>
- <sup>69</sup> Omid, M., Fatehinya, A., Farahani, M., Akbari, Z., Shahmoradi, S., Yazdian, F., Tahriri, M., Moharamzadeh, K., Tayebi, L. y Vashae, D. (2017). Characterization of biomaterials en Tayebi, L. y Moharamzadeh, K. (Eds.), *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering*. (pp. 97-115). Woodhead Publishing.
- <sup>70</sup> Altawell, N. (2022). Machine olfaction device nanostructure coating en Altawell, N. (Ed.), *Introduction to Machine Olfaction Devices*. (pp. 139-157). Academic Press.
- <sup>71</sup> Yan, Y. (2010). Tribology and tribo-corrosion testing and analysis of metallic biomaterials en Niinomi, M. (Ed.), *Metals for Biomedical Devices*. (pp. 178-201). Woodhead Publishing.

- 
- <sup>72</sup> Khare, T., Oak, U., Shriram, V., Verma, S. K. y Kumar, V. (2019). Biologically synthesized nanomaterials and their antimicrobial potentials en Verma, S. K. y Das, A. K. (Eds.), *Comprehensive Analytical Chemistry*. (Vol. 87, pp. 263-289). Elsevier.
- <sup>73</sup> Ebnesajjad, S. (2006). Surface and Material Characterization Techniques en Ebnesajjad, S. (Ed.), *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding*. (pp. 43-75). William Andrew Publishing.
- <sup>74</sup> Pennycook, S. J. (2005). Transmission Electron Microscopy en Bassani, F., Liedl, G. L. y Wyder, P. (Eds.), *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*. (pp. 240-247). Elsevier.
- <sup>75</sup> Williams, B. D. y Carter, C. B. (1996). *Transmission Electron Microscopy*. Plenum.
- <sup>76</sup> Joy, D. C., Bradbury, S. and Ford, B. J. (23 de septiembre de 2019). *transmission electron microscope*. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/technology/transmission-electron-microscope>
- <sup>77</sup> Graybeal, J. D., Stoner, J. O., Hurst, G. S. y Chu, S. (29 de marzo de 2021). *spectroscopy*. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/spectroscopy>
- <sup>78</sup> Wolthuis, R., Bakker Schut, T. C., Caspers, P. J., Buschman, H. P. J., Römer, T. J., Bruining, H. A. y Puppels, G. J. (1999). Raman Spectroscopic Methods for In Vitro and In Vivo Tissue Characterization en Mason, W. T. (Ed.), *Fluorescent and Luminescent Probes for Biological Activity (Second Edition)*. (pp. 433-455). Academic Press.
- <sup>79</sup> Hercules, S. y Hercules, D. M. (21 de noviembre de 2018). *surface analysis*. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/surface-analysis>
- <sup>80</sup> Le Pevelen, D. D. (2017). NIR FT-Raman en Lindon, J. C., Tranter, G. E. y Koppelaar, D. W. (Eds.), *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*. (pp. 98-109). Academic Press.

- 
- <sup>81</sup> Synetos, A. y Tousoulis, D. (2018). Invasive Imaging Techniques en Tousoulis, D. (Ed.), *Coronary Artery Disease*. (pp. 359-376). Academic Press.
- <sup>82</sup> Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (19 de junio de 2018). *Stokes lines*. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/Stokes-lines>
- <sup>83</sup> Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 4(1), 47-57. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- <sup>84</sup> Ferrari, A. C. y Basko, D. M. (2013) Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotech*, 8, 235-246. DOI: 10.1038/nnano.2013.46
- <sup>85</sup> Wang, Z., Yao, Q., y Eigler, S. (2020). Room-Temperature Transport Properties of Graphene with Defects Derived from Oxo-Graphene. *Chem. Eur. J.*, 26, 6484-6489. DOI: 10.1002/chem.201905252
- <sup>86</sup> Mori, F., Kubouchi, M. y Arao, Y. (2018). Effect of graphite structures on the productivity and quality of few-layer graphene in liquid-phase exfoliation. *J Mater Sci*, 53, 12807-12815. DOI: 10.1007/s10853-018-2538-3
- <sup>87</sup> Kumar, V., Kumar, A., Lee, D. J. y Park, S. S. (2021). Estimation of Number of Graphene Layers Using Different Methods: A Focused Review. *Materials*, 14, 4590. DOI: 10.3390/ma14164590
- <sup>88</sup> Childres I, Jauregui LA, Park W, Cao H, y Chen Y. P. (2013) Raman spectroscopy of graphene and related materials en Jang JI (Ed.) *New Developments in Photon Materials Research*, (Vol. 1, pp. 1-20). Nova Science Publishers.

- 
- <sup>89</sup> Hao, Y., Wang, Y., Wang, L., Ni, Z., Wang, Z., Wang, R., Koo, C. K., Shen, Z. y Thong, J. T. L. (2010). Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy. *Small*, 6(2), 195-200. DOI: 10.1002/sml.200901173
- <sup>90</sup> Gibson, L. T. (2005). Archaeometry and Antique Analysis | Metallic and Ceramic Objects en Worsfold, P., Townshend, A. y Poole, C. (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*. (pp. 117-123). Elsevier.
- <sup>91</sup> Lewis, B. J., Thompson, W. T. y Iglesias, F. C. (2012). Fission Product Chemistry in Oxide Fuels en Konings, R. J. M. (Ed.), *Comprehensive Nuclear Materials*. (pp. 515-546). Elsevier.
- <sup>92</sup> Colpan, C. O., Nalbant, Y. y Ercelik, M. (2018). Fundamentals of Fuel Cell Technologies en Dincer, I. (Ed.), *Comprehensive Energy Systems*. (pp. 1107-1130). Elsevier.
- <sup>93</sup> Orasugh, J. T., Ghosh, S. K. y Chattopadhyay, D. (2020). Nanofiber-reinforced biocomposites en Han, B., Sharma, S., Nguyen, T. A., Longbiao, L. y Bhat, K. S. (Eds.), *Fiber-Reinforced Nanocomposites: Fundamentals and Applications*. (pp. 199-233). Elsevier.
- <sup>94</sup> Rani, M., Keshu y Shanker, U. (2022). Green nanomaterials: An overview en Shanker, U., Hussain, C. M., Rani, M. (Eds.), *Green Functionalized Nanomaterials for Environmental Applications*. (pp. 43-80). Elsevier.
- <sup>95</sup> Campbell, S. (2008). *Fabrication Engineering at the Micro- and Nanoscale*. Oxford University Press.
- <sup>96</sup> Blake, P., Hill, E. W., Castro Neto, A. H., Novoselov, K. S., Jiang, D., Yang, R., Booth, T. J. y Geim, A. K. (2007). Making graphene visible. *Appl. Phys. Lett.*, 91, 063124. DOI: 10.1063/1.2768624

- 
- <sup>97</sup> Gergely, A. (2017). A review on corrosion protection with single-layer, multilayer, and composites of graphene. *Corrosion Reviews*, 36(2), 155-225. DOI: 10.1515/corrrev-2017-0016
- <sup>98</sup> Borowicz, P., Taube, A., Rzodkiewicz, W., Latek, M. y Gieraltowska, S. (2013). Raman Spectra of High- $\kappa$  Dielectric Layers Investigated with Micro-Raman Spectroscopy Comparison with Silicon Dioxide. *The Scientific World Journal*, 2013, 208081. DOI: 10.1155/2013/208081
- <sup>99</sup> Kumar, A., Voevodin, A. A., Zemlyanov, D., Zakharov, D. N. y Fisher, T. S. (2012). Rapid synthesis of few-layer graphene over Cu foil. *Carbon*, 50(4), 1546-1553. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.033
- <sup>100</sup> Bhaviripudi, S., Jia, X., Dresselhaus, M. S. y Kong, J. (2010). Role of Kinetic Factors in Chemical Vapor Deposition Synthesis of Uniform Large Area Graphene Using Copper Catalyst. *Nano Lett.*, 10(10), 4128-4133. DOI: 10.1021/nl102355e
- <sup>101</sup> Muñoz, R. y Gómez-Aleixandre, C. (2013). Review of CVD Synthesis of Graphene. *Chem. Vap. Deposition*, 19, 297-322. DOI: 10.1002/cvde.201300051