

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

**Fabricación de Dispositivos para medición de
Magnetorresistencia de Grafeno Sintetizado por
CVD y Dopado con Nanopartículas Ferromagn
éticas sobre Chips de Óxido de Silicio**

Freddy Xavier Oyacato Cordóñez

Física

Trabajo de titulación presentado como requisito
para la obtención del título de

Licenciado en Física

18 de diciembre de 2023

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

**HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE
CARRERA**

Freddy Xavier Oyacato Cordóñez

Nombre del profesor, Título académico: Pedro Ducos, PhD

18 de diciembre de 2023

© Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombres y apellidos: **Freddy Xavier Oyacato Cordóñez**

Código: 00214110

Cédula de Identidad: 1719957183

Lugar y fecha: 18 de diciembre de 2023

ACLARACIÓN PARA LA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETheses>

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETheses>

Agradecimientos

A mi familia que siempre me apoyó desde el inicio de este proyecto, preocupándose por mi durante las largas noches en las que pasaba en los laboratorios, o los meses que pasé fuera del país para cumplir con un ambicioso plan de trabajo que más de una vez puso a prueba mi conocimiento práctico obtenido en la carrera. A mis tutores que me dieron la oportunidad de formar parte de un proyecto de vanguardia del que me siento muy orgulloso de pertenecer y del cual he aprendido mucho desde el inicio. Al Instituto de Nanociencia y Nanotecnología de Bariloche y quienes lo conforman, por siempre estar dispuestos a ayudarme con cualquier duda o problema que tenía, fueron como otra familia durante el tiempo que pasé con ellos, Finalmente a la USFQ por hacer todo esto posible.

Resumen

Este trabajo de tesis se enfoca en la síntesis de grafeno por deposición de vapor químico (CVD), seguido por la fabricación de chips de óxido de silicio con resistencias de grafeno dopadas con nanopartículas magnéticas que serán utilizadas para futuras mediciones de magnetorresistencia. El proceso experimental de síntesis de grafeno involucró una cuidadosa optimización y control de parámetros para obtener capas de grafeno de alta calidad sobre sustratos de cobre. Posteriormente, se emplearon técnicas experimentales avanzadas que incluían la manipulación de dispositivos de ultra alto vacío para el depósito de finas capas de metal sobre muestras. Litografía óptica a un tamaño micrométrico para la definición de las resistencias de Grafeno así como el empleo de procesos un proceso sistematizado de fabricación de piezas delicadas de óxido de silicio. Este trabajo representa un avance importante en la investigación de Grafeno en Ecuador. Los resultados obtenidos en esta investigación dan muestra de un gran potencial para aplicaciones en el campo de la electrónica de estado sólido y la nanotecnología.

Palabras clave: *Grafeno, CVD, Litografía, Magnetoresistencia.*

Abstract

This thesis work focuses on the synthesis of graphene by chemical vapor deposition (CVD), followed by the fabrication of silicon dioxide chips with graphene resistors doped with magnetic nanoparticles that will be used for future magnetoresistance measurements. The experimental graphene synthesis process involved careful optimization and parameter control to obtain high-quality graphene layers on copper substrates. Subsequently, advanced experimental techniques were used that included the manipulation of ultra-high vacuum devices for the deposition of thin layers of metal on samples. Optical lithography at a micrometer size for the definition of Graphene resistances as well as the use of a systematized process for manufacturing delicate silicon oxide parts. This work represents an important advance in Graphene research in Ecuador. The results obtained in this research and its future projections show great potential for applications in the field of solid-state electronics and nanotechnology.

Keywords: *Graphene, CVD, Lithography, Magnetoresistance*

Índice general

1. Introducción	11
2. Métodos	14
3. Resultados	30
4. Conclusiones	38
Bibliografía	40

Índice de cuadros

2.1. Cantidad de metal para evaporación	20
3.1. Gases	31
3.2. Calibración de Evaporadora	33

Índice de figuras

2.1. Diagrama del proceso CVD	16
2.2. Diseño de campana PVD	18
2.3. PICOTEST U6200A 400MHz Universal Counter.	19
2.4. EUROTHERM 847.	20
2.5. Patrón de electrodos	22
2.6. Sección crítica	23
2.7. Chips cortados	24
2.8. Mask Aligner MJB4	26
2.9. Máscaras utilizadas	27
3.1. Temperatura y Flujo de gases vs tiempo	31

	10
3.2. Primera máscara	34
3.3. Contactos metaliados con Oro-Titanio en la sección crítica	35
3.4. Segunda máscara	36
3.5. Muestras Finales	37

Capítulo 1

Introducción

Desde su descubrimiento el grafeno ha revolucionado la ciencia de los materiales, y ha sido el catalizador de grandes avances en la última década dentro de una rama tan importante como la física de materiales. Se trata de un material que se pensaba imposible hace no mucho tiempo y que su descubrimiento abrió una serie de posibilidades de investigación en los llamados materiales bidimensionales. Una lista que a lo largo de los años se ha ido expandiendo en número pero que sigue teniendo como su máximo representante al grafeno, que aún considerando los años que se lleva investigando siguen existiendo muchas propiedades desconocidas que son pertinentes de estudiar y que pueden representar grandes avances en materia de electrónica, circuitos, telecomunicaciones, sensores e infinidad de ejemplos más. Por tal motivo la presente tesis representa un esfuerzo multidisciplinario por explorar las propiedades y aplicaciones de este material bidimensional en un contexto experimental, con un enfoque único. Además, es importante destacar que este tra-

bajo fue llevado a cabo con el apoyo del prestigioso Instituto de Nanociencia y Nanotecnología de Bariloche, Argentina, un centro reconocido por su excelencia en investigación en nanomateriales y física de materiales.

La primera parte de este proyecto se enfoca en la síntesis de grafeno mediante el método Deposición de Vapor Químico (CVD). Ésta etapa representó un proceso meticuloso que culminó en un logro extraordinario: el primer equipo en sintetizar grafeno por CVD en Ecuador. El grafeno obtenido fue minuciosamente caracterizado utilizando técnicas avanzadas, entre las que se incluye la espectroscopia Raman, permitiendo la identificación precisa de la presencia de grafeno en los sustratos usados. Este logro no solo marca un avance científico significativo pero también establece un hito en la investigación en Ecuador, con prometedoras implicaciones para futuras aplicaciones tecnológicas y científicas.

La segunda parte de esta tesis se enfoca en la creación de chips de silicio con resistencias de grafeno dopadas con nanopartículas de seis metales distintos, incluyendo metales ferromagnéticos para la medición de la magnetorresistencia. Esta etapa de la investigación promete abrir nuevas perspectivas en la creación de dispositivos con propiedades magnéticas controlables, con posibles aplicaciones en una amplia gama de campos científicos y tecnológicos.

El viaje que representa esta tesis abarca desde los primeros pasos en la síntesis de grafeno hasta el desarrollo de dispositivos avanzados con aplicaciones potenciales en la electrónica, la spintrónica y la detección de materiales. Cada etapa del proceso fue respaldada por un compromiso inquebrantable con la investigación experimental rigurosa y la innovación. A lo largo de las páginas siguientes, se

presentarán en detalle las metodologías, resultados y conclusiones de esta investigación, con la esperanza de contribuir al avance continuo del conocimiento en el campo de la física de materiales y la nanotecnología.

Capítulo 2

Métodos

La primera parte de esta tesis tuvo como finalidad la síntesis de Grafeno por el método de CVD. Este es un método muy utilizado en física experimental que hace uso de reactivos gaseosos a altas temperaturas y presiones de alto vacío dentro de una cámara para formar compuestos sólidos en forma de finas capas de material sobre un sustrato o en otros casos en forma de polvo. Esto ha permitido se que conforme como un método común en el crecimiento de capas de grafeno.

El mismo se lleva a cabo con el uso de los siguientes equipos: Horno CVD (OTF-1500X MTI Corporation) capaz de llegar a una temperatura de 1500°C. Un tubo de cuarzo de 7cm de diámetro, sensores y reguladores digitales de flujo de gas, bomba de vacío mecánica así como la respectiva estructura como bridas, mangueras y tuberías necesarias para el manejo de los tres gases reactivos, Argón (Ag), Hidrógeno (H_2) y Metano (CH_4).

Como concepto principal para la síntesis de grafeno se busca generar una atmósfera de gases que sea capaz de generar una única capa de carbono dispuesta en un patrón Hexagonal sobre un sustrato al exponerse a una alta temperatura con el uso de un horno tubular. Se fijan condiciones de temperatura, y flujo de gases en tiempos específicos que en general dan lugar a recetas muy similares cuyas variaciones están relacionadas con parámetros de los equipos que se usan.

El proceso de síntesis consta entonces de 4 etapas definidas. La primera de ellas es la rampa de aumento de temperatura de forma lineal hasta una temperatura objetivo, debido al diseño del horno se ha optado por una rampa cercana a los 5°C por minuto, durante este proceso la atmósfera dentro del tubo posee un flujo constante asistido por la bomba de vacío mecánica conectada a un extremo del tubo y sellada de tal forma que permita una baja presión en su interior. La segunda etapa es un periodo de annealing en el que la temperatura se mantiene estable. La tercera fase es caracterizada por la presencia del Metano como fuente de carbono, se realiza a la temperatura objetivo, flujo constante y durante un tiempo preciso. La última fase es el periodo de enfriamiento donde el horno es movido para que la muestra se enfríe rápidamente fuera del horno, mientras que la temperatura dentro cae de forma lineal y al mismo ritmo que la rampa de subida, ya para este punto se detiene el flujo de metano y se mantiene la atmósfera de Argón e Hidrógeno. El proceso finaliza deteniendo el flujo de gases así como el apagado de la bomba de vacío para que el tubo pueda llegar a presión atmosférica y sea seguro abrirlo, Figura(2.1). Entonces, los parámetros que se permiten variar son los siguientes: flujo de gases, tiempo de annealing, flujo de Metano, tiempo de uso de Metano y temperatura máxima que se alcanza durante el proceso.

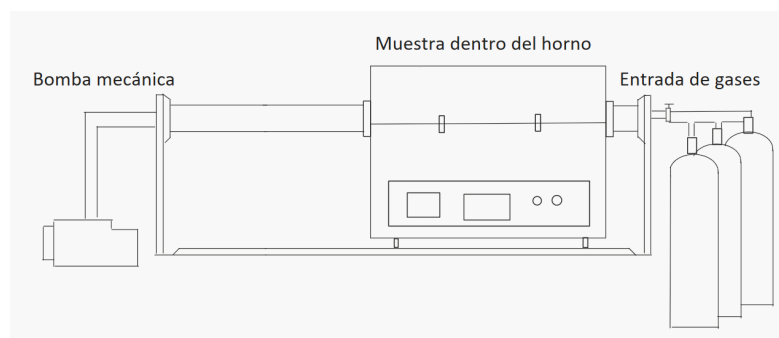


Figura 2.1: Diagrama del proceso CVD

El método experimental utilizado radica en probar combinaciones de los parámetros y observar la presencia de grafeno a través de la técnica de espectroscopía Raman con el apoyo de Yachay Tech. Aquellas muestras que presentaban grafeno en una mayor cantidad de puntos servían como una guía para próximas muestras en las que se variaban ligeramente los parámetros mientras se conseguía de forma gradual grafeno de mejor calidad. Este método converge a la obtención de condiciones de crecimiento óptimas.

Chips de Grafeno con nanopartículas

Con el objetivo de medir las propiedades del Grafeno decorado con nanopartículas como la magnetoresistencia surge la necesidad de fabricar una celda de medición apropiada. Para ello se realiza el proceso de construcción de chips de óxido de silicio con resistencias de grafeno decorado con nanopartículas de 6 metales distintos: Cobre (Cu), Plata (Ag), Niquel (Ni), Hierro (Fe), Cobalto (Co), Niobio (Ni). Tanto la plata como el cobre son metales no ferromagnéticos por lo que se tomarán como muestras de control.

Evaporación de metales

El proceso de fabricación inicia con la deposición de finas capas de metal sobre el Grafeno con espesores de $\sim 2\text{\AA}$ y $\sim 4\text{\AA}$ de espesor utilizando el método de evaporación, un tipo de técnica clasificada como Deposición de Vapor Físico (PVD) y que permite depositar capas ultrafinas de materiales sobre sustrato. El método hace pasar una elevada corriente a través de una canasta metálica que se calienta a altas temperaturas dentro de una campana de ultra alto vacío y en la que se coloca un pequeño pellet del material a evaporar. Para poder medir el espesor de las capas depositadas se utiliza un cristal oscilador que varía su frecuencia de vibración a medida que aumenta la capa de material sobre ella.

Para este trabajo fue necesario un proceso de ensablaje del equipo, así como de caracterización de las curvas de espesor en función del cambio de frecuencia del cristal. Para el ensablaje se empezó con el armado de la campana de vacío, una cavidad metálica cilíndrica de 30cm de radio y 90cm de alto con 5 salidas, dos de ellos para la conexión a la fuente de corriente, uno para un barómetro, otro para una termocupla y un último para el control del Shutter (Abre y cierra el flujo del metal evaporado). La base de la campana tiene una conexión amplia para una bomba difusora a través de un filtro metálico. El diagrama se muestra en la Figura (2.2):

El interior de la campana esta conformado de una base circular extensa a la que se fija un colimador que recubre la canasta conectada a los electrodos y permite direccionar el haz de los átomos evaporados, se coloca además un shutter que permite abrir o cerrar el flujo hacia la muestra y que puede ser controlado desde el

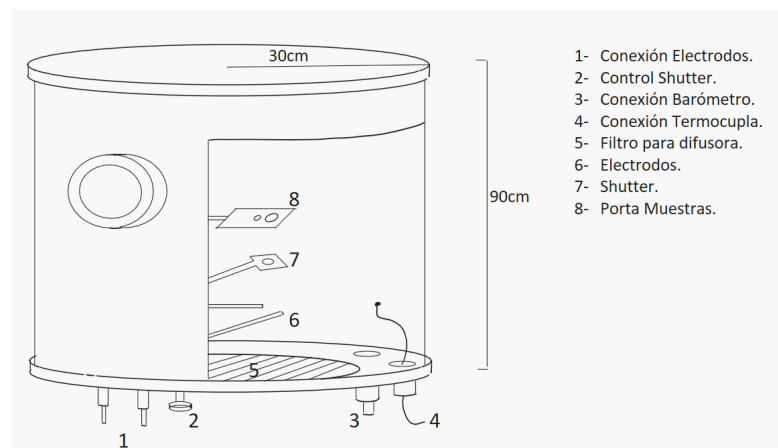


Figura 2.2: Diseño de campana PVD

exterior. Por encima de este dispositivo se encuentra la base en la que se coloca un sustrato a depositar dentro de una abertura circular de 2.5cm de radio, así como el cristal oscilador.

El cristal de cuarzo utilizado fue XO-54AA de 10.000MHz de la Marca Dale, con una estabilidad de frecuencia de 25 ppm de acuerdo con su ficha técnica [1] lo que permite una variación de error máxima de 0.25Hz. Para que este dispositivo pueda medir el espesor se debe hacer una perforación a la carcasa protectora del cuarzo de aproximadamente 0.5cm de diámetro de tal forma de que el cristal quede expuesto para que durante el proceso de evaporación el material depositado sobre el cuarzo cambie su frecuencia de oscilación natural y pueda medirse con un frecuenciómetro a través de una conexión simple. Entonces es necesario tener un frecuenciómetro con la suficiente definición para detectar cambios en el rango de los hercios [Hz] considerando que la frecuencia de oscilación va en el orden de los megahercios [MHz]. Para ello se usó el frecuenciómetro PICOTEST U6200A 400MHz Universal Counter, Figura(2.3).



Figura 2.3: PICOTEST U6200A 400MHz Universal Counter.

Como forma de monitoreo se utiliza una termocupla para medir la temperatura de la muestra y del cristal en todo momento con el fin evitar daños debido a temperaturas elevadas. Para ello se usa el controlador Digital EURO THERM 847.

Entre los electrodos se utilizan botes o canastas de Tungsteno en donde se colocarán los pellets de cada metal, y que soportarán una alta corriente proporcionada por una fuente de corriente directa de la marca Hewlett packard para muestras como Plata y Cobre, ya que proporciona hasta 100 Amperes de corriente, sin embargo para el resto de metales es imposible lograr la evaporación con tales niveles de corriente, por lo que fue sustituida por una soldadora de corriente alterna de hasta 180 Amperes de corriente pero con altos voltajes por lo que es capaz de producir temperaturas mas altas que una fuente de corriente continua de la misma capacidad.



Figura 2.4: EURO THERM 847.

El proceso de evaporación necesita que se lleve a cabo siempre en las mismas condiciones de: cantidad de muestra inicial, altura de la muestra respecto a la canasta y vacío de la campana. Se ha escogido una altura de 20cm con respecto a la canasta para ubicar las muestras, mientras que siempre se parte de un vacío de evaporadora de al menos 1×10^{-5} Torr. Y pesos iniciales de cada metal detallados en Tabla(2.1).

Plata	Alambre 0.008" diámetro 8.8mg
Cobre	Piezas de 1-3mm
Niquel	Pellet 1/8" x 1/8"
Hierro	Pellet 1/4" x 1/4"
Cobalto	Pellet 1/4" x 1/4"
Niobio	Pellet 1/4" x 1/4"

Cuadro 2.1: Cantidad de metal para evaporación

Con el equipo ya ensamblado se inicia el proceso de calibración de la curva de variación de frecuencia del cristal de cuarzo en función del espesor o cantidad de

material que se quiere evaporar. Esto permite saber y controlar la cantidad de material que se deposita sobre el sustrato. Esta técnica se conoce como Microbalance de cristal de cuarzo y se sabe que el cambio de la frecuencia es lineal respecto al cambio de masa del cristal de acuerdo con la fórmula de Sauerbrey [2]:

$$\Delta f = -C\Delta m \quad (2.1)$$

Con C una constante que depende del tipo de cuarzo utilizado así como de los parámetros del experimento. Desarrollando el Δm como

$$\Delta m = \Delta e \cdot S \cdot \rho$$

donde, Δe es el cambio de espesor de la capa depositada, S el área expuesta del cuarzo y ρ la densidad del material. Entonces se mantiene una expresión lineal en función del espesor requerido.

$$\Delta f = -C_1\Delta e \quad (2.2)$$

Ahora el valor de la constante C_1 depende tanto del experimento como de material evaporado. Para encontrarlo se evapora cada metal un tiempo determinado, suficiente para generar una capa medible sobre un sustrato de vidrio recubierto por una fina capa de plata, se anotan los valores del cambio de frecuencia y se mide el espesor con ayuda de un perfilómetro óptico. Es necesario que el sustrato de vidrio se encuentre recubierto de plata antes de evaporar cada metal ya que el perfilómetro óptico necesita de dos superficies reflectantes para poder medir el espesor. Posteriormente se obtiene C_1 para cada material considerando que las

curvas son lineales.

Una vez obtenidas las curvas se toman muestras de grafeno de 4x4 cm y se metalizan con cada metal especificado, se realizan las suficientes muestras tal que se puedan obtener 5 chips con metalización de $\sim 2\text{\AA}$ y 5 chips de $\sim 4\text{\AA}$ para cada metal, siendo 60 piezas de grafeno metalizadas en total.

Caracterización de litografía para el patrón de electrodos

El diseño propuesto para los chips es de un cuadrado de 9mm por lado con el siguiente patrón:

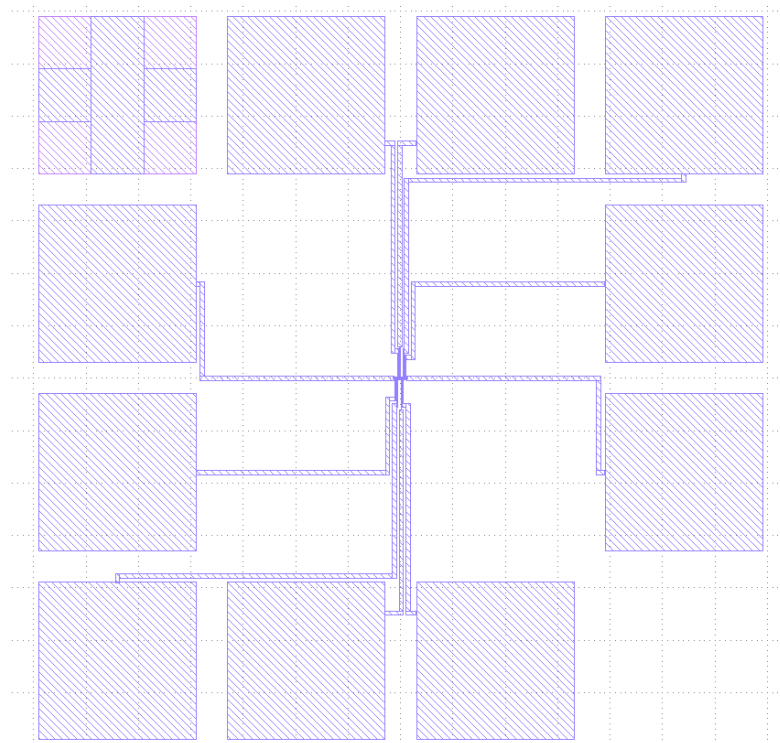


Figura 2.5: Patrón de electrodos

Con una distancia crítica de $6\mu\text{m}$ con 10 electrodos de medición, Figura (2.6), en la parte central del diseño donde se colocará una resistencia de grafeno de forma rectangular de tal forma que sea posible determinar valores de resistividad entre diferentes electrodos.

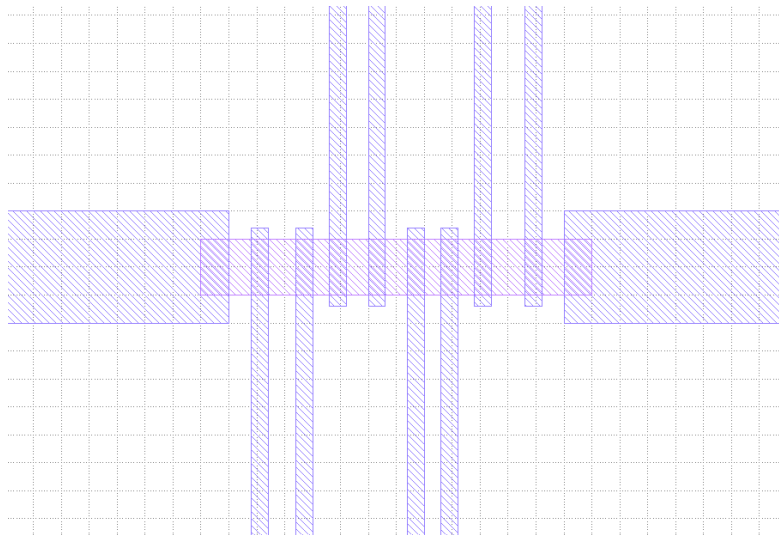


Figura 2.6: Sección crítica

El sustrato utilizado son obleas de óxido de silicio (SiO_2) de 50.8mm de diámetro y un espesor total de la oblea de $280\mu\text{m}$ y un espesor de óxido de 300nm. El primer paso es el corte de los chips en las medidas especificadas. Por cada oblea se obtienen 21 chips, Figura (2.7).

Para definir el patrón de forma correcta primero es necesario fabricar una máscara con la que se pueda transferir el patrón a los chips a través de un proceso de litografía. Se parte de una placa de vidrio cromada (Cr-22) del tamaño de un portaobjetos común. La placa es limpiada durante 2 minutos en acetona dentro de un limpiador ultrasónico, posteriormente se sumerge en IPA en el ultrasonido

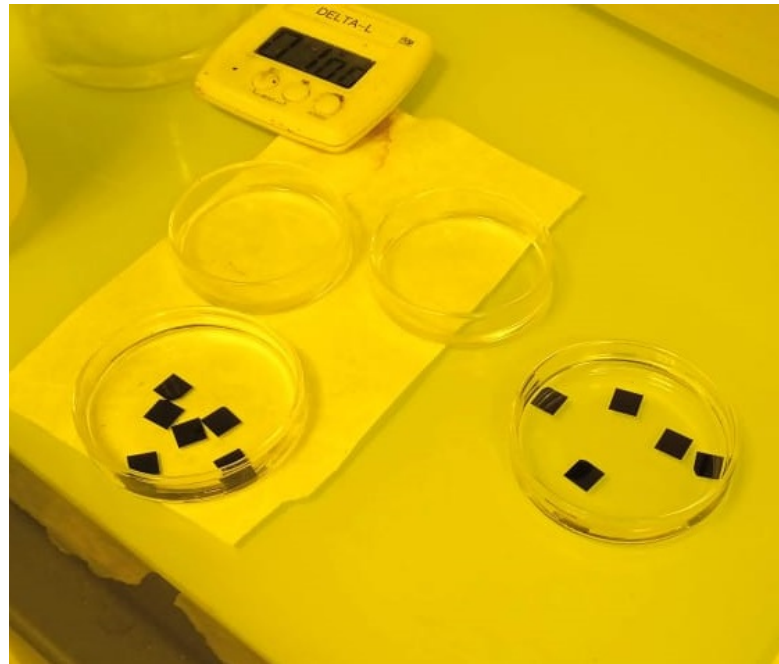


Figura 2.7: Chips cortados

por otros dos minutos, para posteriormente limpiarse con una pistola de nitrógeno, seguido de 5 segundos en un plato caliente a 110°C para eliminar cualquier resto de líquido. Se deposita la resina fotosensible **Microposit S1813 Positive** sobre la placa cromada y se distribuye uniformemente con la ayuda de un spin coater a 5500 rpm por 40 segundos, con rampas de subida de 1000 rpm/s, seguido de un proceso de Soft Bake a 115°C por 1 minuto 10 segundos. Para definir el patrón se utiliza una escritora de máscaras de la marca μLaser en la que se pueden variar parámetros como la potencia, resolución, y erosión de los bordes del diseño para poder obtener la definición deseada. En este punto surge un gran problema a solucionar ya que el equipo tiene dificultades para definir patrones de distancia crítica por debajo de $20\mu\text{m}$ por lo que fue necesario un proceso completo de caracterización del equipo para trabajar con una distancia crítica de $6\mu\text{m}$. Tras el proceso de grabado se

pasa al proceso de revelado, que utiliza una solución de **Microposit Developer Concentrate** en agua. Hay que mencionar que todo este último proceso es muy sensible al cambio de condiciones, es decir los parámetros que podemos variar son la potencia de la luz ultravioleta de la escritora, la definición de la máquina, la concentración de revelador utilizado y tiempo de revelado, cualquier pequeña variación en estas condiciones puede llevar a un resultado distinto al esperado, por lo que fue necesario realizar un gran número de pruebas para llegar a las condiciones óptimas.

Una vez definida la máscara se transfiere el patrón a los chips de silicio usando la alineadora MJB4 de SUS MICROTEC. Los parámetros definidos son los siguientes: Resina Microposit S1813 Positive, Spin coating a 5500 rpm por 40 segundos, soft baking de 1 minuto con 10 segundos. Exposición de luz ultravioleta por 3.5 segundos, concentración del revelador 1:1, tiempo de revelado en 17 segundos.

Tras lograr definir de forma exitosa el patrón sobre el sustrato de silicio se procedió a depositar capas de oro para definir el patrón de los electrodos. Sin embargo, el oro no presenta buena adherencia al sustrato de silicio por lo que fue necesario primero depositar una fina capa de Titanio de 5nm de espesor capaz de adherirse fuertemente al sustrato por un lado y fuertemente al oro por el otro, solo después se pudo añadir una capa de oro de 35nm de espesor que definió por completo el patrón de los electrodos. Posteriormente se realizó el proceso de lift-off dejando los chips en acetona por una noche y limpiándolos por 30 segundos sumergidos en IPA en un limpiador ultrasónico.

Por cuestiones de tiempo era necesario realizar al menos 30 chips bajo este

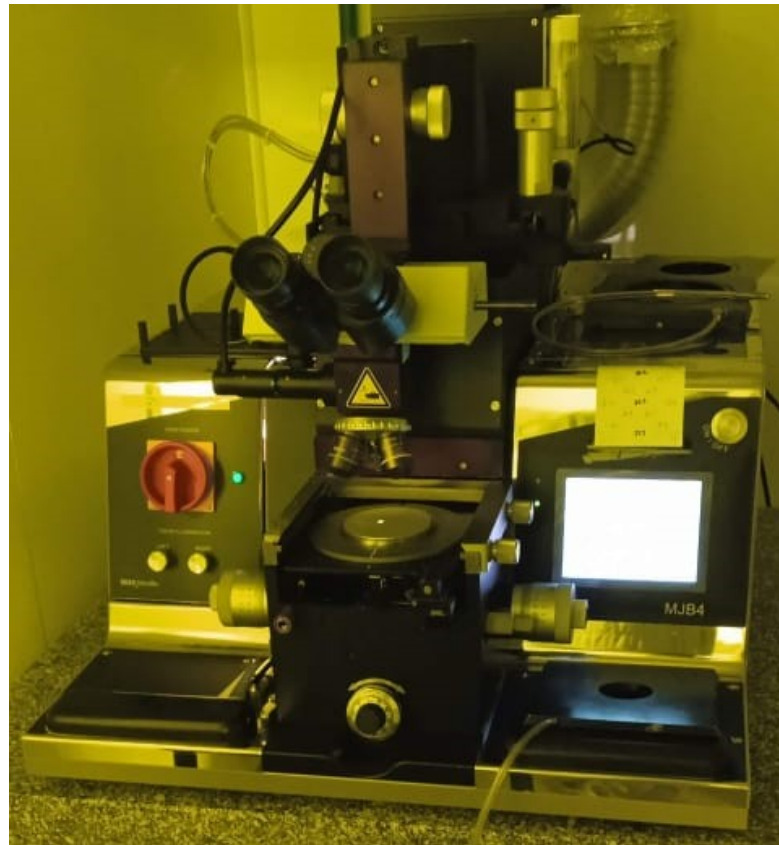


Figura 2.8: Mask Aligner MJB4

método, ya que debido a la posibilidad de poder realizar un proceso más preciso se aplazó la fabricación del resto de chips. La razón principal fue para utilizar una máscara realizada con técnica de fotolitografía de electrones con apoyo del *Centro Atómico Constituyentes* que definió de forma más precisa la máscara, Figura(2.9).

Una vez obtenida la máscara se repitió el mismo proceso de metalización de los electrodos.

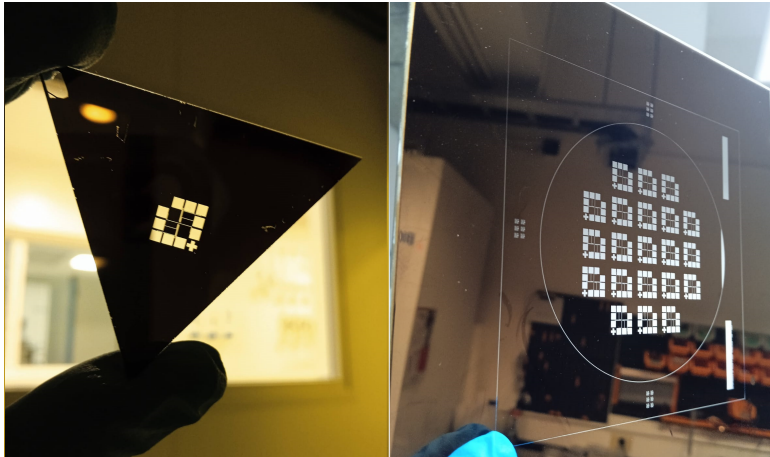


Figura 2.9: Máscaras utilizadas

Transferencia del Grafeno al sustrato

El Grafeno crece sobre la lámina de cobre, un metal que no es un sustrato en el que se pueda trabajar correctamente, por lo que es necesario transferir el grafeno a los chips de óxido de silicio pero tratando de mantener la integridad del material, lo cual puede llegar a ser bastante difícil. Existen varias técnicas que se pueden utilizar para realizar este procedimiento, las más comunes son los *wet transfer methods* en los que se utilizan medios en estado líquido en el que se suspende el grafeno antes de colocarse en el sustrato final. Hacen uso de polímeros como el PMMA (Polimetilmetacrilato) como capa de sacrificio colocada sobre el grafeno, posteriormente se elimina la lámina de cobre ya sea con ayuda de un ácido (etching de cobre) o por el método de hidrolisis de burbuja, siendo esta última la técnica utilizada para la transferencia al sustrato deseado. Entre las ventajas de usar éste método se puede mencionar que da lugar a una transferencia más limpia y con menos residuos que otros métodos, así como el mayor control que se tiene sobre el proceso [3]. Se empieza cortando un cuadrado de 1cm por lado del cobre,

mismo que se coloca sobre un portaobjetos de vidrio y fijado con cinta adhesiva por todos sus lados, procurando que la cantidad de cinta en contacto con la muestra sea la mínima posible. Se coloca entonces el portaobjetos en un spin coater para recubrir al grafeno con una fina capa de PMMA C9 de la marca MicroChem, y que a un ratio de giro 5000 rpm por 45 segundos y una pista de 2000 rpm/s logra un espesor uniforme de $1.3\mu\text{m}$ de acuerdo a su ficha técnica [4], se retira la cinta adhesiva con delicadeza para que no se despegue la capa de PMMA y se continúa con un soft-baking a 105°C por 2 minutos [5].

El proceso de hidrólisis de burbuja se realiza en una solución 50 mM de Hidróxido de sodio en la que se sumerge la lámina de cobre con PMMA conectada al electrodo negativo de una fuente de voltaje de 20 voltios y el electrodo positivo a una pinza metálica [5]. Lentamente se va sumergiendo el cobre mientras las burbujas generadas empiezan a despegar mecánicamente el PMMA con el grafeno, se recomienda que este paso se realice de forma lenta y pausada ya que la capa de PMMA puede llegar a romperse o arrugarse demasiado, si todo se ha realizado correctamente el polímero con el grafeno metalizado quedará flotando en la solución, luego con la ayuda de un portaobjetos previamente limpiado se recoge la muestra y se la sumerge en tres baños de agua desionizada, para finalmente colocarse encima del sustrato de óxido de silicio. El chip se deja secar varios minutos antes de ser colocado en una estufa a 150°C por 3 minutos. Finalmente se elimina la capa de PMMA dejando los chips sumergidos en acetona por 24 horas. Ésta receta fue usada para los primeros 20 chips correspondientes a muestras de plata y cobre, sin embargo generó muchos problemas ya que la capa de polímero era demasiado gruesa, por lo que dejaba muchos residuos que contaminan la muestra. Para so-

lucionarlo se disolvió el polímero en Clorobenceno a una proporción de 3 partes de PMMA y 4 partes de Clorobenceno, esto permitió obtener capas más finas que dejaban menos residuos al final del proceso, y permitió completar el resto de chips de forma satisfactoria.

Se tiene entonces los chips recubiertos casi en su totalidad de grafeno, por lo que es necesario extraer el sobrante y dejar grafeno solo en las regiones deseadas. Para ello se realiza un segundo proceso de litografía que empieza definiendo una nueva máscara con un patrón que recubra solo las partes que se desean mantener con grafeno, el objetivo era lograr una resistencia de $140\mu\text{m}$ de largo por $20\mu\text{m}$ de ancho. Para este caso, el proceso de fabricación fue mucho más sencillo ya que se tenía ya definidas las condiciones para la primera máscara.

Una vez definida la segunda máscara se vuelve a transferir el patrón de los chips tal y como se realizó para el primer paso de litografía.

El paso final es eliminar el Grafeno que no se encuentra recubierto por la resina utilizando un Plasma Etcher de Oxígeno, con una potencia de 50W durante 8 segundos. Los chips se limpian con varios baños de IPA.

Capítulo 3

Resultados

Sintetización consistente de Grafeno: Parámetros Definidos

El proceso de optimización dio lugar a condiciones definidas que permiten obtener grafeno de gran calidad y sobre todo completamente replicable. Se compone de 4 fases definidas:

- Rampa de subida: De 20°C a 1000°C en 190 minutos con flujo constante de argón desde el inicio, más flujo de gas hidrógeno desde los 500°C.
- Annealing: Temperatura constante a 1000°C por 30 minutos.
- Presencia de metano: 5 minutos de metano a 1000°C.
- Rampa de Bajada: Se mantiene el flujo de metano por 2 minutos desde que empieza la rampa de descenso y se cierra inmediatamente tras ese intervalo

de tiempo. La temperatura disminuye de 1000°C a 20°C en 190 minutos, se mantiene el flujo de argón hasta el final del proceso y el flujo de hidrógeno hasta los 500°C .

La tabla 3.2 describe el flujo de gases utilizados en el proceso.

Gases	Flujo
Hidrógeno (H_2)	80 sccm
Argón (Ar)	500 sccm
Metano (CH_4)	5 sccm

Cuadro 3.1: Gases

El proceso completo se resume en la Figura(3.1).

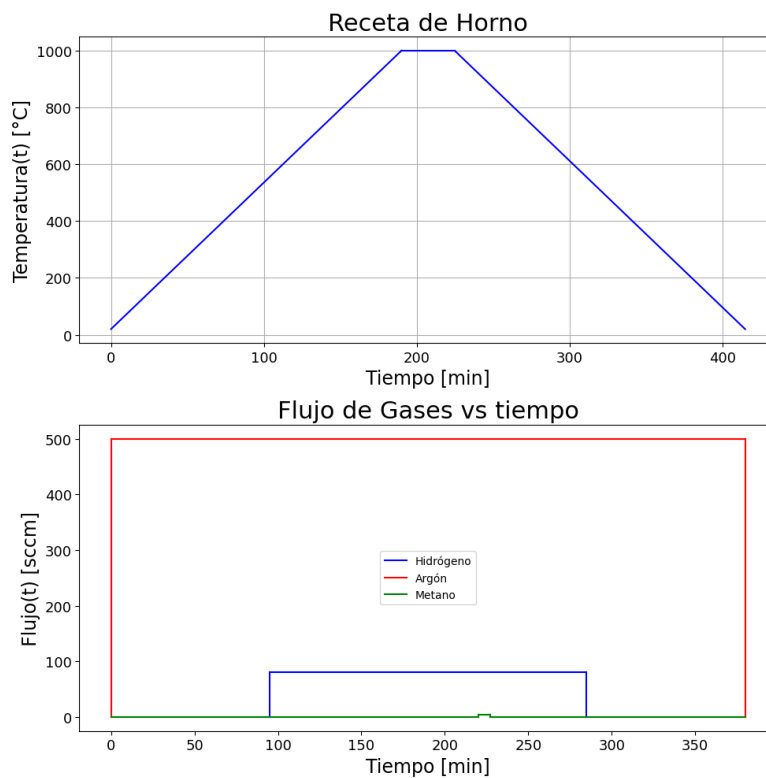
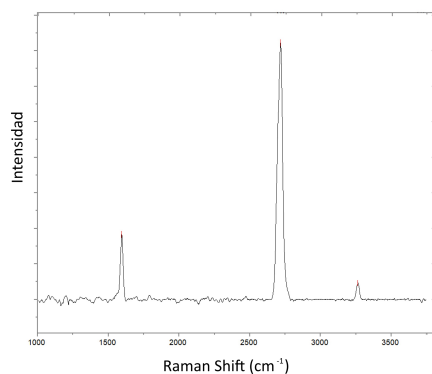
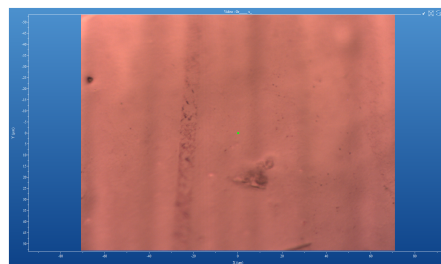


Figura 3.1: Temperatura y Flujo de gases vs tiempo

La obtención del espectro Raman para una de las muestras en las condiciones mencionadas confirman la presencia de grafeno, Figura(??):



(a) Espectro Raman



(b) Punto medido

El resultado tiene sentido con la región en la que el espectro fue encontrado y que destaca por completo la transparencia del Grafeno.

63 Chips de Grafeno metalizado

Resultado de evaporaciones

A continuación se detalla la caracterización de las curvas de evaporación de los metales, en función del cambio de frecuencia del cristal de cuarzo:

A pesar de los resultados obtenidos hay que tener en cuenta que es muy difícil controlar exactamente el cambio de frecuencia que necesitamos ya que se trata de un equipo de manipulación manual, siendo necesario cortar el flujo de metal evaporado con un shutter controlado desde el exterior de la campana y que debido

Metal	Δf para $\sim 2\text{\AA}$	Δf para $\sim 4\text{\AA}$
Plata (<i>Ag</i>)	11.257 Hz	22.514 Hz
Cobre (<i>Cu</i>)	52 Hz	103 Hz
Níquel (<i>Ni</i>)	15 Hz	30 Hz
Hierro (<i>Fe</i>)	19.67 Hz	39.34 Hz
Cobalto (<i>Co</i>)	20 Hz	40 Hz

Cuadro 3.2: Calibración de Evaporadora

a la velocidad de cambio de frecuencia muchas veces no era posible tener el cambio exacto, sin embargo esto no llega a ser un problema de gran importancia ya que bajo las condiciones mencionadas no se tiene una capa uniformemente distribuida de metal pero solo un conjunto disperso de átomos sobre el grafeno.

Metalización de contactos y proceso de fotolitografía

Para la primera máscara se obtuvo una muestra satisfactoria que mantenía las proporciones correctas. Figura (3.2). Una vez metalizados los contactos existieron pequeñas fallas como puntos que no pertenecían al patrón pero afortunadamente ninguno de ellos afectada a la finalidad del dispositivo ya que no generaba ninguna conexión no deseada entre electrodos ni tampoco obstruía alguno de ellos. El resultado se observa en la Figura (3.3).

Para la segunda máscara el procedimiento fue el mismo, y al tratarse de un patrón con sección crítica más grande que la anterior fue bastante sencillo conseguir un resultado satisfactorio que se muestra en la Figura (3.4).



Figura 3.2: Primera máscara

Mejoras al proceso de fotolitografía

La metodología utilizada en el proceso de litografía fue exitosa a pesar de ser distinta al plan inicial. El proceso original para la definición de los límites de la resistencia de grafeno pasaba por el uso de dos capas de resina fotosensible, la primera de PMGI como capa de sacrificio y una capa de Microposit s1813 por encima. El problema principal que surge al aplicar este procedimiento es la falta de materiales para llevarlo a cabo. La resina PMGI es compatible con solventes a base de TMAH (Hidroxido de tetrametilamonio)[6], un compuesto del cual no se disponía, en consecuencia la litografía se llevó a cabo con una sola capa de resina. Las desventajas del cambio de procedimiento recaen en muestras con mayor grado de contaminación, menor precisión en las distancias de los patrones definidos y menor certeza sobre la integridad del grafeno en la muestra.



Figura 3.3: Contactos metaliados con Oro-Titanio en la sección crítica

El tiempo también fue crucial en la búsqueda de una mejor solución, ya que la misma se encontró tras un proceso experimental realizado en paralelo a la fabricación de los chips pero que permitió definir condiciones más favorables y similares a los objetivos originales pero que no pudieron aplicarse a las muestras finales, aún así se mencionan como un aporte hacia futuras investigaciones que hagan uso de técnicas similares.

El método de litografía de 2 capas consiste en utilizar una capa de resina de sacrificio, comúnmente PMGI o LOR, recubierta por una capa de resina fotosensible más gruesa. Mediante una alineadora se define un patrón tal como en los casos anteriores detallados en este trabajo, sin embargo las condiciones para el revelado son distintas, la solución de TMAH revela de forma precisa la capa más externa de resina pero también disuelve de manera uniforme el PMGI o LOR, generando un surco que permite mayor definición en procesos de metalización, o etching específicos.



Figura 3.4: Segunda máscara

El tipo de PMGI disponible fue la serie SF13, que permite crear capas de $1.3\mu\text{m}$ de espesor de acuerdo a su ficha técnica [6], pero la resina Microposti s1813 permite un grosor de $1.3\mu\text{m}$ también [7], lo cual complica en gran medida el procedimiento. Para reducir el grosor de la capa de sacrificio, se disolvió el PMGI en ciclopentano-na en una proporción de 1:1, lo que permitió reducir el espesor significativamente, aunque no fue posible medir su espesor exacto. Se procede posteriormente a encontrar un sustituto al TMAH. Dada la naturaleza alcalina del compuesto se intuye que otro hidróxido pueda lograr un efecto similar a las propiedades del TMAH. Se experimentó con hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de amonio, todas en un solución al 2%. Se observó que los mejores resultados se obtenían para la solución de hidróxido de potasio funcionando como un sustituto bastante bueno en disolver rápida y uniformemente el PMGI. Con estas variaciones se consiguió de forma satisfactoria replicar el procedimiento original, aun así puede optimizarse más con las herramientas adecuadas.

63 Chips completos

La metodología detallada en este trabajo permitió obtener en total 63 chips de grafeno metalizado con 6 metales, 10 para cada metal, 5 con espesores de $\sim 2\text{\AA}$ y 5 de $\sim 4\text{\AA}$, mas 3 muestras de grafeno puro para control.



Figura 3.5: Muestras Finales

El proceso hecho hasta este punto tuvo resultados que se enmarcan dentro de las expectativas, pero no se trata de un procedimiento completo. El objetivo principal es tener muestras de grafeno decorado con nanopartículas ferromagnéticas, para ello es necesario eliminar la capa de resina protectora de los chips, algo difícil ya que es necesario un compuesto que no se encuentra disponible a la fecha de realización de esta tesis, el **REMOVER 1165** capaz de eliminar resinas en sustratos sensibles. Posteriormente las muestras deben pasar por un tratamiento térmico a 225°C en una atmósfera reductora de H_2 y Ar con flujos de 250 sccm y 1000 sccm respectivamente con la finalidad de obtener nanopartículas sobre el grafeno.

Capítulo 4

Conclusiones

La síntesis de grafeno mediante el método CVD representa un hito significativo en la investigación de materiales en Ecuador, abriendo un vasto campo de posibilidades para investigaciones futuras que puedan contribuir al avance tecnológico de la sociedad. Aunque los métodos empleados garantizan resultados confiables, existe un considerable margen de mejora, especialmente en términos de la automatización del proceso. La implementación de la automatización no solo aumentaría la fiabilidad y replicabilidad, sino que también permitiría la exploración de condiciones más precisas para obtener grafeno de mayor calidad.

Siendo el primer proyecto en Ecuador que logra la obtención consistente de grafeno, es importante destacar que persisten desafíos relacionados con la obtención de materias primas y la disponibilidad de equipos de experimentación adecuados. La superación de estos desafíos será esencial para consolidar y expandir la investigación en este campo en el país.

Al centrarse en la fabricación de chips de grafeno metalizado, se observa una dependencia crucial de equipos sofisticados no disponibles localmente. La colaboración con instituciones como el Instituto de Nanociencia y Nanotecnología de Bariloche ha sido esencial para acceder a instalaciones adecuadas y llevar a cabo procesos de acondicionamiento, caracterización y optimización. Este enfoque ha permitido comprender posibles mejoras y consideraciones sobre la calidad de las muestras fabricadas.

La experimentación en la síntesis ha identificado puntos determinantes, como la estabilidad en los cambios de temperatura, el flujo de gases y el tiempo de exposición al metano. Estos factores deben ser cuidadosamente controlados para evitar la degradación de las muestras y garantizar la formación adecuada del grafeno.

En cuanto a la metalización mediante evaporación, la técnica ha sido exitosa, pero la falta de una sala limpia ha limitado la obtención de un vacío más bajo, debido a la presencia de partículas de polvo en el aire. La automatización se revela como esencial, especialmente para lograr capas de espesor preciso y evitar errores durante los breves tiempos de evaporación.

El proceso de fotolitografía, aunque exitoso en la obtención de chips con medidas correctas y electrodos bien definidos, presenta desafíos en la adaptación de parámetros a los equipos disponibles. La preocupación por la pérdida de grafeno durante la eliminación de la resina que recubre las muestras destaca la necesidad de optimizar cada paso del proceso de fabricación de chips.

En resumen, la investigación ha alcanzado logros significativos, pero el camino

hacia la mejora continua es evidente. La optimización de cada etapa, la búsqueda de parámetros que reduzcan la contaminación en las muestras y la preservación de la integridad del grafeno son objetivos clave para elevar la calidad de la investigación y la fabricación de chips en el futuro.

Bibliografía

- [1] Vishay. Full size clock oscillators ttl/hcmos compatible. Technical report, Vishay Intertechnology, Inc., 2020.
- [2] G. Sauerbrey. *The Use of Quartz Crystal Oscillators for Weighing Thin Layers and for Microweighing Applications*. Phys, 1959.
- [3] Xiao-Lei Gong Yi Chen and Jing-Gang Gai. Progress and challenges in transfer of large-area graphene films. *Advanced science news*, 2016.
- [4] *NANOTM PMMA and Copolymer*.
- [5] et. al. E. Arguello. *Exchange coupling effects on the magnetotransport properties of Ni-nanoparticle-decorated Graphene*. PhD thesis, Departamento de Física, Colegio de Ciencias e Ingenierías, Universidad San Francisco de Quito, 2022.
- [6] *LOR and PMGI Resists for Bi-layer Lift-off Processing*.
- [7] *Microposit S1800 G2 Series Photoresist*.