

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

**Síntesis de grafeno mediante deposición
de vapor químico y detección usando
espectroscopia Raman**

Jorge Adrián Rosas Vera

Física

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

Licenciado en Física

20 de mayo de 2024

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

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

Jorge Adrián Rosas Vera

Nombre del profesor, Título académico: Pedro Ducos, PhD

20 de mayo de 2024

© 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: Jorge Adrián Rosas Vera

Código: 00213722

Cédula de Identidad: 1720489143

Lugar y fecha: 20 de mayo de 2024

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UNPUBLISHED DOCUMENT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 madre, a mi padre y a mi hermana que me han apoyado desde el primer día en que decidí emprender esta aventura que es estudiar física. Quienes me abrazaron y me apoyaron en las buenas y las no tan buenas. A mi familia de cuatro patas que me acompañó: Magu, Conan, Chichico, Roney, Shiva, Milo, Toby, Guapa y Nicky.

A mis amigos Harjit, Pablo M., Tefa, Enrique, Camilo, Xavi, Juanzu, Christian y a todos los amigos que hice. De quienes no solo aprendí a descubrir la física, sino a ver el mundo con otros ojos.

A Cata, por su apoyo incondicional y por creer en mí. Gracias por cada día en el que me diste aliento para seguir dando mi mayor esfuerzo.

A Pedro, Melissa y Christian Luciani que son quienes me han ayudado, enseñado y apoyado durante toda la carrera y durante este proyecto.

Resumen

Este proyecto se basa en la síntesis de grafeno mediante el método de deposición de vapor químico (CVD) y su detección mediante espectroscopia Raman. Se varió la temperatura, el flujo de gases y el tiempo de exposición al metano a fin de encontrar las condiciones óptimas para el crecimiento de grafeno. Además, se procedió a elaborar un espectrómetro Raman con el equipo disponible en el laboratorio. Usando espectroscopia se determinó que efectivamente se logró sintetizar grafeno bajo condiciones específicas. El espectrómetro Raman montado en el laboratorio permitió obtener una señal Raman, sin embargo, la señal de la muestra es muy débil para ser detectada. El equipo se puede mejorar usando un mejor espectrómetro para el análisis de la señal y un objetivo de mayor apertura numérica para captar mayor cantidad de señal. El haber conseguido sintetizar grafeno mediante CVD es relevante para continuar con la investigación en nanomateriales en el país. Además, se lograron establecer las bases de un espectroscopio Raman que no solo permitirá el análisis de grafeno, sino de otros materiales también.

Palabras clave: *Grafeno, CVD, espectroscopia Raman*

Abstract

This project is based on the synthesis of graphene using the chemical vapor deposition (CVD) method and its detection using Raman spectroscopy. The temperature, gas flow, and methane exposure time were varied in order to find the optimal conditions for graphene growth. In addition, a Raman spectrometer was created with the equipment available in the laboratory. Using spectroscopy it was determined that graphene was synthesized under specific conditions. The Raman spectroscope set up in the laboratory allowed us to obtain a Raman signal, however, the signal from the sample is too weak to be detected. The equipment can be improved by using a better spectrometer for signal analysis and an objective with a higher numerical aperture. Having managed to grow graphene using CVD is relevant to continue research into nanomaterials in the country. In addition, the foundations of a Raman spectroscope were established that will not only allow the analysis of graphene, but other materials as well.

Keywords: *Graphene, CVD, Raman spectroscopy*

Índice general

1. Introducción	12
1.1. Crecimiento de grafeno mediante deposición de vapor químico (CVD)	12
1.2. Espectroscopia Raman	15
1.2.1. Dispersión Raman	16
2. Métodos	19
2.1. Crecimiento de grafeno	19
2.1.1. Equipo para la producción de grafeno usando CVD	19
2.1.2. Preparación de muestra	20
2.1.3. Deposición de Vapor Químico	21
2.2. Espectrómetro Raman	23

	8
2.2.1. Montaje preliminar	23
2.2.2. Montaje final	25
3. Resultados	27
3.1. Síntesis de grafeno	27
3.2. Espectroscopia Raman	32
4. Conclusiones	36
Bibliografía	37

Índice de cuadros

- 3.1. Presencia de grafeno, multicapas (MC) y grafito en muestras crecidas mediante CVD usando distintas condiciones 30
- 3.2. Picos principales en las muestras analizadas (aluminio, cobre y grafeno sobre cobre) 34

Índice de figuras

1.1. Espectro Raman de grafeno [1]	18
2.1. Montaje del experimento para la realización de CVD. 1.Entrada de gases. 2.Zona de deposición del vapor químico. 3. Horno OTF-1500X de MTI Corporation en posición de enfriamiento. 4. Salida de gases	20
2.2. a)Curva de flujo de gases ocupados b)Curva de temperatura)	22
2.3. Montaje preliminar para verificar que se puede producir una señal Raman	24
2.4. Señal Raman del cloruro de polivinilo captada con una cámara digital	24
2.5. Diagrama del montaje final para la obtención de la señal Raman . .	25

- 3.1. Espectrogramas Raman de las estructuras encontradas en procesos de crecimiento de grafeno mediante CVD. a) 500 sscm de Ar, 90 sscm de H₂ y 10 sscm de CH₄ durante 30 minutos con una temperatura de 950 ° C. b) 250 sscm de Ar, 45 sscm de H₂ y 5 sscm de CH₄ durante 30 minutos con una temperatura de 950 ° C. c) 500 sscm de Ar, 90 sscm de H₂ y 10 sscm de CH₄ durante 10 minutos con una temperatura de 1000 ° C. 28
- 3.2. Espectro Raman de la muestra obtenida a 1000 ° C. Con un flujo de 500 sscm de Ar, 80 sscm de H₂ y 5 sscm de CH₄. 32
- 3.3. Espectrogramas Raman de las muestras de aluminio, cobre y cobre con grafeno 33

Capítulo 1

Introducción

El principal objetivo de este proyecto es producir grafeno mediante deposición de vapor químico por primera vez en el Ecuador, a fin de que se pueda continuar con la investigación y desarrollo de nanotecnología en el país basada en materiales bidimensionales. Adicional al crecimiento del grafeno se realiza un proceso de detección e identificación mediante técnicas de espectroscopia Raman.

1.1. Crecimiento de grafeno mediante deposición de vapor químico (CVD)

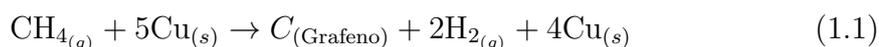
El grafeno es un material bidimensional que fue estudiado a nivel teórico a mediados del siglo XX [2]. Sin embargo, no se lo logró aislar hasta el 2004 por lo que es un material en investigación del cual se continua descubriendo sus apli-

caciones. El grafeno tiene múltiples usos a nivel de la electrónica, fabricación de materiales compuestos, filtros, sensores y otros elementos para el desarrollo de nanotecnología. En el 2004, Andre Geim y Konstantin Novosiólov lograron obtenerlo mediante exfoliación de grafito, lo cual les dio el Premio Nobel en Física en 2010 [3]. Sin embargo, este método es poco eficiente para producir grandes cantidades del material y el grosor, tamaño y uniformidad del material es muy poco controlable [4]. Algunos métodos con los que se puede obtener grafeno son procesos de exfoliación mecánica, exfoliación electroquímica, reducción de monóxido de carbono, crecimiento epitaxial en SiC, desenrollado de nanotubos de carbono y deposición de vapor químico (CVD) [5].

El método que se empleó en los laboratorios fue CVD que funciona mediante una atmósfera controlada con gases que reaccionan sobre un sustrato en el que se forma la estructura deseada. Esta técnica es usada para crecer gran variedad de recubrimientos o capas finas altamente uniformes. Para que se de paso al crecimiento de la estructura se requiere: sustrato, sustancias precursoras, cámara de reacción, gases portadores, control de temperatura del sustrato, control de la presión total y presiones parciales, y un sistema de evacuación de gases residuales.[6]. El método consiste en que un sustrato es colocado dentro de una cámara en la que se van a difundir los gases a un flujo y temperatura determinada para que reaccionen con la superficie del sustrato dando paso a las especies superficiales deseadas. La ventaja de este método respecto a otras técnicas para obtener grafeno es que se pueden hacer áreas relativamente grandes de grafeno monocapa [4][5].

Para el grafeno producido mediante CVD se pueden utilizar distintos com-

puestos como sustrato. Principalmente se utilizan metales de transición como el níquel, el cobre, el platino, el paladio, rodio, el hierro o el cobalto [7]. Estos metales actúan como catalizadores en la reacción de descomposición de hidrocarburos. Normalmente se usa cobre como sustrato dado que en otros metales de transición (como el níquel) se producen precipitaciones no deseadas que dan paso a la formación de grafito o son excesivamente costosos [8] [4]. Además, el cobre es un material relativamente barato y de fácil acceso. Para que se deposite el carbono sobre el sustrato se necesita que se produzca una reacción de descomposición en la que la sustancia precursora que contiene el carbono, como el metano (CH_4), se separe en carbono e hidrógeno. El proceso de descomposición puede producirse en la fase gaseosa o mediante una descomposición catalítica en la superficie del cobre. Es importante mencionar que la descomposición en fase gaseosa puede hacer que el número de capas aumente [9]. Sin embargo, en el proceso de CVD a baja presión (LPCVD) se considera esencialmente la reacción producida sobre el sustrato. Después de entrar a la atmósfera controlada el CH_4 cae el sustrato y se produce la siguiente reacción:



Los sitios de reacción que quedan son ocupados por especies intermedias (CH_3 , CH_2 y CH). El gas que predomina durante el proceso es el argón (Ar) que funciona como gas portador y crea una atmósfera inerte que reduce las reacciones no deseadas como la oxidación del sustrato y del grafeno después de la fase de crecimiento [10]. En el proceso también se emplea gas hidrógeno (H_2), el cuál tiene múltiples

propósitos. Este último juega un papel fundamental dado que la presión parcial de este influye en la desadsorción del hidrógeno proveniente del CH_4 , y por lo tanto da paso a la nucleación de islas de grafeno y al posterior crecimiento lateral [10]. El gas hidrógeno cataliza la liberación de sitios activos de cobre, ocupados por átomos de H_2 residuales de la descomposición de CH_4 para que únicamente quede carbono en la superficie del sustrato y el hidrógeno proveniente del CH_4 salga.

1.2. Espectroscopia Raman

Debido a la escala nanoscópica del grafeno se necesitan distintas técnicas para verificar la presencia del mismo. Investigaciones han hecho observaciones in-situ del grafeno mediante microscopios de electrones de baja energía (LEEM), microscopios electrónicos de barrido (SEM) y microscopios de transmisión de electrones (TEM), sin embargo, la forma de analizar el material suele ser mediante espectroscopia Raman [11].

La espectroscopia Raman permite identificar el tipo de estructura de carbono. Además, que permite evaluar la calidad del grafeno y con un análisis determinar el número de capas [12]. Comercialmente existen múltiples equipos que permiten hacer este tipo de espectroscopia, sin embargo, tienen un alto costo. Conociendo el fundamento de la espectroscopia es posible construir un equipo que permita hacer un análisis sencillo del espectro Raman de alguna muestra. La segunda parte de este proyecto consiste en diseñar y construir un equipo Raman que permita ver en que regiones existe la presencia de grafeno monocapa, multicapa o grafito en las

muestras elaboradas. De igual forma, la elaboración de este equipo facilitaría la identificación de otros materiales. Además al ser una técnica no destructiva y que requiere poco tratamiento químico previo al análisis es una técnica que se puede usar en otras áreas [13].

1.2.1. Dispersión Raman

Los fonones dentro de una estructura cristalina son cuasipartículas asociadas con los modos vibracionales de la red cristalina [14]. Para estudiar el efecto de dispersión Raman debemos tomar en cuenta la estructura de bandas del material, más específicamente los fonones que interactúan con la luz: los fonones ópticos. La radiación incidente genera dipolos oscilantes. Estos dipolos inducidos son consecuencia de la deformabilidad de la nube electrónica que se describen mediante la polarizabilidad del material [15]. Estos dipolos oscilantes pueden producir o quitar fonones de la red cristalina y por conservación de la energía la radiación dispersada va a tener una energía distinta a la incidente. El efecto de dispersión Raman viene descrito por conservación de la energía y del momento:

$$\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 \pm \hbar\Omega \quad (1.2)$$

$$\vec{k}_1 = \vec{k}_2 \pm \vec{q} \quad (1.3)$$

Donde ω_1 y ω_2 son las frecuencias de la luz incidente y la dispersada, respectivamente, y Ω es la frecuencia del fonón [16]. Básicamente la radiación incidente lleva a la molécula a un estado virtual de energía y posteriormente regresa a un estado

permitido emitiendo un fotón. Es importante destacar que no todas las dispersiones producidas van a ser dispersiones Raman, la mayoría van a ser dispersiones de Rayleigh donde la molécula es excitada al estado virtual y luego regresa al mismo estado inicial por lo que la radiación dispersada es de la misma frecuencia que la radiación incidente [15].

En caso de que el fotón dispersado sea de una frecuencia menor a la incidente quiere decir que se transfirió energía a la molécula, produciendo un fonon, y esto se conoce como dispersión de Raman Stokes. En caso de que la frecuencia sea mayor la molécula transfirió energía al fotón, quitando un fonon, y a esto se lo conoce como dispersión Raman anti-Stokes [16].

El espectro Raman se obtiene viendo la diferencia entre las números de onda de la luz incidente y la luz dispersada:

$$\Delta K = \frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_d}$$

En un espectro el cero corresponde al número de onda de la luz incidente. A la derecha van a aparecer los picos correspondientes a la dispersión Raman Stokes y a la izquierda los picos de la dispersión anti-Raman Stokes. Se suele analizar solo los picos de la dispersión Raman Stokes dado que son de mayor intensidad debido a que a temperatura ambiente las moléculas suelen estar en el menor estado de energía y es más probable que se produzca este tipo de dispersión. La intensidad de la dispersión Raman va a venir dada por:

$$I_R \propto \omega^4 I_o N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial A} \right)^2 \quad (1.4)$$

Donde I_o y ω es la intensidad y del láser incidente, respectivamente. N el número de moléculas que producen la dispersión. α es la polarizabilidad y A es la amplitud de las vibraciones [15]. De esta expresión podemos ver que mientras mayor sea la frecuencia y/o intensidad del láser vamos a tener una mejor señal Raman. Además vemos que solo se obtiene señal Raman de vibraciones moleculares que generen cambios en la polarizabilidad del material.

Es importante destacar cuales son los picos de las distintas estructuras de carbono para poder interpretar los espectros obtenidos. El grafeno tiene 3 bandas características que son: el pico D, el pico G y el pico 2D. El pico D esta relacionado con los defectos e impurezas dentro de la red y aparece alrededor de los 1350cm^{-1} . El pico G es el segundo más alto, esta relacionado con los enlaces covalentes y esta alrededor de los 1580cm^{-1} . El pico 2D es el más alto, esta relacionado con la doble resonancia Raman y se encuentra alrededor de los 2750cm^{-1} [17]. La calidad del grafeno también puede determinarse por las intensidades relativas de los picos G y 2D, para grafeno de una sola capa I_{2D}/I_G debe ser mayor o igual a 2 [18]. En la figura 1.1 se observa el espectro Raman del Grafeno

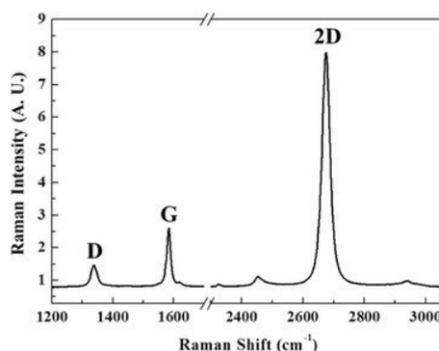


Figura 1.1: Espectro Raman de grafeno [1]

Capítulo 2

Métodos

2.1. Crecimiento de grafeno

El proceso utilizado para el crecimiento del grafeno fue CVD a baja presión (LP). Este método permite conseguir grafeno más uniforme sobre todo el sustrato y por lo tanto un grafeno de mejor calidad [3]. A continuación se explica el equipo, como se prepara la muestra y el proceso de crecimiento.

2.1.1. Equipo para la producción de grafeno usando CVD

El equipo con el que se trabajó para el crecimiento de grafeno mediante CVD fue un horno OTF-1500X de MTI Corporation que permite llegar a temperaturas de hasta 1500°C . Dentro del horno se colocó un tubo de cuarzo de 7 cm de diámetro.

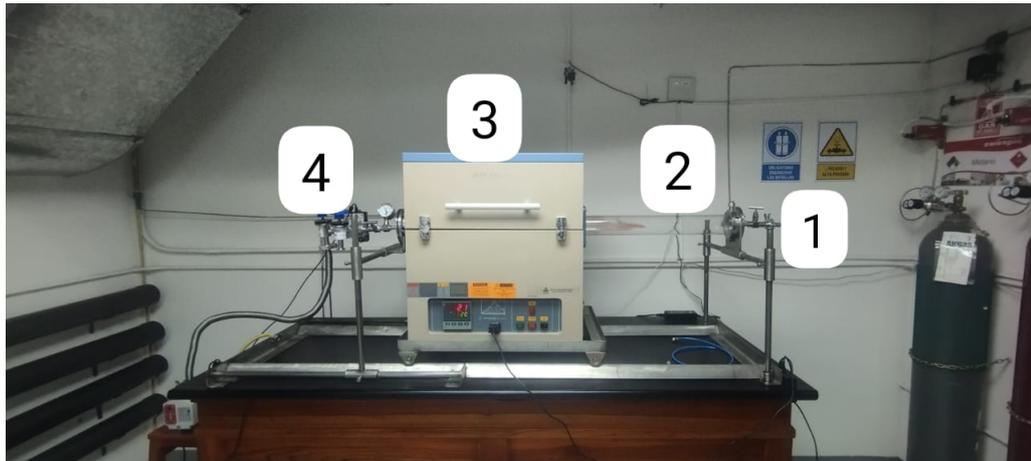


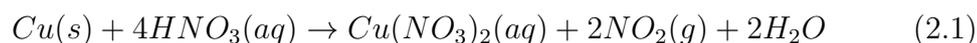
Figura 2.1: Montaje del experimento para la realización de CVD. 1. Entrada de gases. 2. Zona de deposición del vapor químico. 3. Horno OTF-1500X de MTI Corporation en posición de enfriamiento. 4. Salida de gases

A un extremo del tubo se conectó la tubería con los respectivos sensores de flujo de argón, hidrógeno y metano. En el otro extremo estaba el sensor de presión y la manguera que esta conectada a la bomba de vacío. El horno se colocó sobre una plataforma con rieles que se desplaza de modo que una zona del tubo va a estar calentándose junto con el horno y la otra zona va a estar en contacto con el ambiente. La temperatura del horno y el flujo de gases se controló usando un programa de LabView. Se subió una receta con los tiempos y temperaturas para automatizar los incrementos y descensos de la temperatura del horno. Los gases se los debe abrió y cerró manualmente mediante válvulas mecánicas.

2.1.2. Preparación de muestra

El sustrato de cobre se lo obtuvo de un rollo de cobre con un espesor de 25 μm . Se recortó un trozo del tamaño del soporte de cuarzo (10 cm x 5 cm). Debido

a que el cobre contiene impurezas y se necesita que el sustrato este lo más limpio posible para que el carbono de adhiere se procedió a hacer un proceso de limpieza química usando ácido nítrico y así evitar la formación de múltiples capas [19]. La siguiente es la reacción química que sucede en el sustrato:



Esta reacción hace que se disuelva la superficie del sustrato dado que se oxida. A su vez las burbujas del dióxido nitroso que se producen quitan impurezas. El sustrato se lo sumergió en una solución de 1:39 de agua destilada y ácido nítrico (HNO_3) durante 25 segundos, luego se la enjuagó en agua destilada durante un minuto y se hizo un tercer enjuague durante otro minuto. Posteriormente el sustrato se lo secó al ambiente. Una vez seca la muestra se la posiciono sobre el soporte cuarzo y se lo colocó en el centro del horno que esta colocado al extremo derecho de las rieles.

2.1.3. Deposición de Vapor Químico

Una vez colocada la muestra se procedió a cerrar las bridas del tubo y se realizó vacío dentro del mismo controlando la presión en tiempo real. Posteriormente, se abrió los tanques de argón e hidrógeno y se estableció el flujo de cada uno. El argón hizo el papel de controlar la presión y arrastrar el hidrógeno sobre toda la cámara. Una vez que la presión llegó aproximadamente a 12 torr se procedió a encender el horno con la receta cargada. La temperatura se elevó hasta 900, 950 o 1000 grados y se la mantuvo durante 30 minutos de recocido. Este proceso de recocido se lo

hace a fin de hacer más lisa la superficie del sustrato y quita impurezas volátiles [20]. A los 15, 10 o 5 minutos antes de que empiece a descender la temperatura se abrió el metano y se lo cerró justo cuando empezaba el enfriamiento. En la imagen 2.2 se muestran las curvas de flujo de gases y temperatura durante todo el proceso.

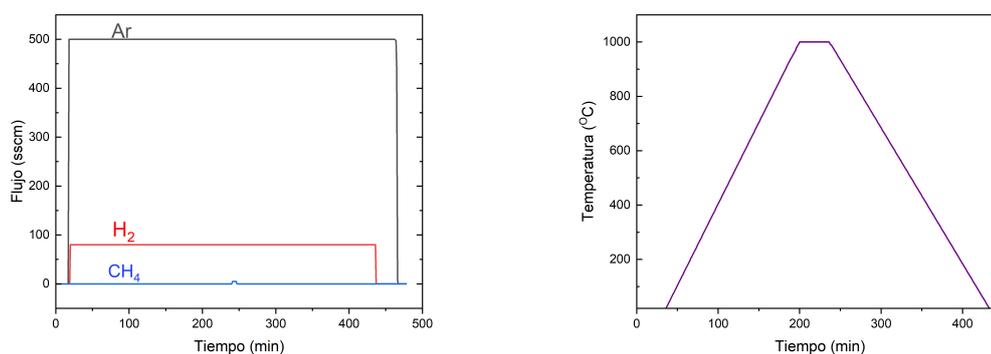


Figura 2.2: a) Curva de flujo de gases ocupados b) Curva de temperatura)

Durante este período de tiempo se produce la adsorción del CH₄ al sustrato, el proceso de pirólisis para la obtención del carbono puro y la producción de las monocapas de grafeno. Cuando comenzó a descender la temperatura se movió el horno al extremo izquierdo y se dejó enfriar la muestra. Se cerró el hidrógeno a mitad del enfriamiento ya que no era necesario una vez que se ha formado el grafeno. Cuando se estaba terminando de enfriar, apagamos la bomba de vacío e hicimos que el argón iguale la presión atmosférica para poder sacar la muestra. La muestra se la almacenó en papel encerado y dentro de una cámara seca.

2.2. Espectrómetro Raman

Como se mencionó previamente, el espectrómetro Raman es fundamental para el análisis de la calidad del grafeno producido porque podemos determinar si se formó una monocapa, múltiples capas o grafito sobre el sustrato. Para las muestras de grafeno producidas se utilizó un HORIBA LabRAM HR Evolution de la Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay. Sin embargo, para futuros proyectos se necesita tener un equipo que permita determinar la presencia de grafeno en el mismo lugar de producción, por lo que se procedió a fabricar un detector Raman con equipo óptico disponible en los laboratorio. Primero se realizó un diseño preliminar para observar que era posible excitar señal Raman con el equipo disponible. Posteriormente se realizó un diseño final en el que se ocuparon más elementos ópticos que permitan realizar un experimento más preciso.

2.2.1. Montaje preliminar

En el primer montaje se utilizó un láser He-Ne de 633nm con 5mW de potencia. El láser incide sobre un beam splitter en el que 50 % del láser es transmitido y 50 % es reflejado. La fracción transmitida pasa a través de un objetivo de microscopio que incide sobre la muestra para excitar la señal Raman. La señal Raman atraviesa el objetivo y regresa hacia el beam splitter que va a reflejar el 50 % de esa señal. La señal Raman junto con el láser reflejado va a atravesar un notch que elimina la señal del láser y solo va a transmitir la señal Raman. La señal transmitida se colima usando un lente, para posteriormente incidir sobre una rendija de difracción

que va a dividir la señal en las distintas longitudes de onda para finalmente ser capturada por una cámara. A continuación se muestra este montaje:

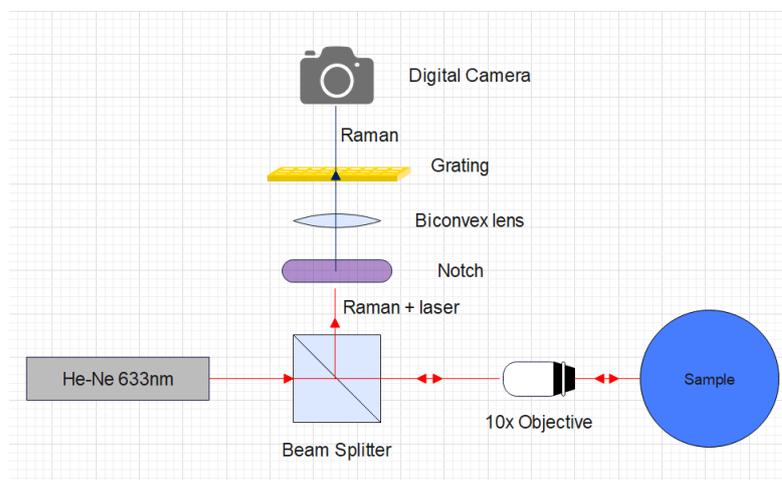


Figura 2.3: Montaje preliminar para verificar que se puede producir una señal Raman

Se comprobó que si se estaba produciendo el efecto Raman viendo a través de una cámara digital el espectro de colores producido. Al colocar una muestra de cloruro de polivinilo se obtuvo la siguiente imagen:

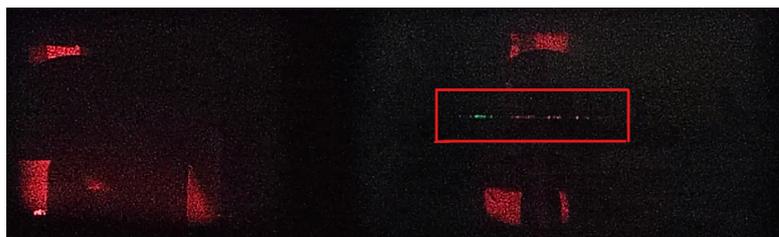


Figura 2.4: Señal Raman del cloruro de polivinilo captada con una cámara digital

La señal Raman apareció al poner la muestra a la distancia focal del objetivo y para comprobar que lo observado es la señal Raman quitamos la muestra y observamos que la señal desaparece.

2.2.2. Montaje final

El montaje final tuvo varios cambios respecto al diseño inicial. Este diseño se lo realizó usando un láser de 15 mW de potencia y se reemplazó el beam splitter por un espejo dicroico a fin de evitar una pérdida del 75 %. Se comienza el montaje colimando el láser de 633nm. Al láser colimado se lo hace incidir sobre un espejo dicroico para 633nm y se lo refleja hasta un objetivo de 10x que apunta hacia la muestra. La señal Raman es reflejada, atraviesa el dicroico, posteriormente se usa un notch para eliminar cualquier transmisión del láser y finalmente se usa un lente biconvexo con distancia focal de 100mm para focalizar la señal hacia un puerto de fibra óptica que esta conectado a un espectrómetro Flame de Ocean Optics que permite tomar los datos en tiempo real.

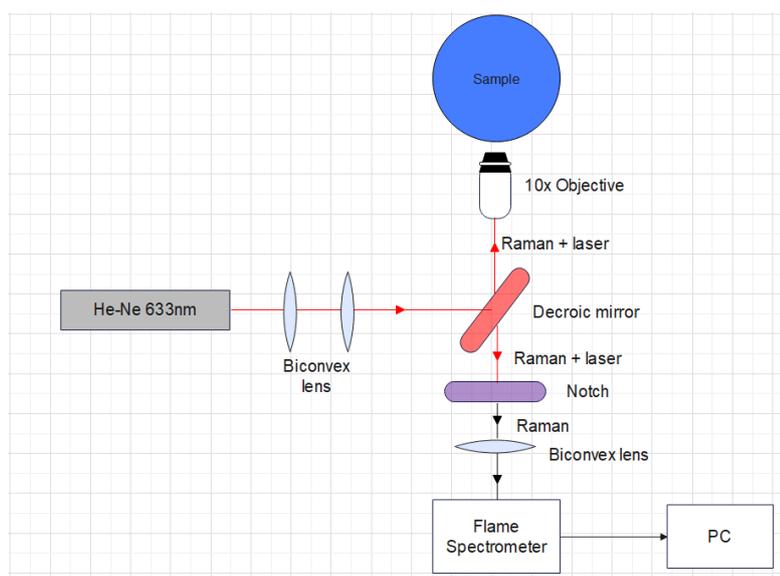


Figura 2.5: Diagrama del montaje final para la obtención de la señal Raman

El procedimiento consistió en alinear el láser usando pin holes y establecer cuál

es el cero del espectro Raman. Posteriormente se captura la baseline procedente del fondo y del espectrómetro. Esto se lo hace sin colocar la muestra pero si es importante que el notch este colocado. Luego se retira el notch y se coloca la muestra para encontrar el foco. En este paso se observa que la señal del láser sea máxima. Finalmente se coloca el notch y se procede a realizar la medición. El software que se diseñó para las mediciones permite fijar el tiempo de integración y el número de medidas que se desea realizar para cada punto. Los parámetros que se utilizaron fueron de 10 segundos de tiempo de integración y 6 medidas por punto.

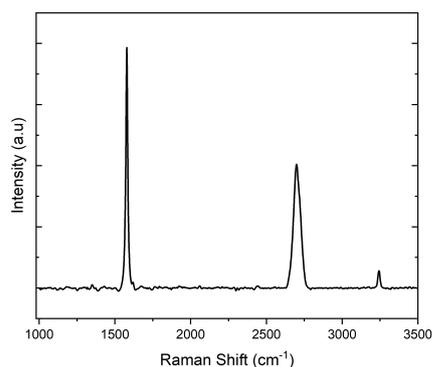
Capítulo 3

Resultados

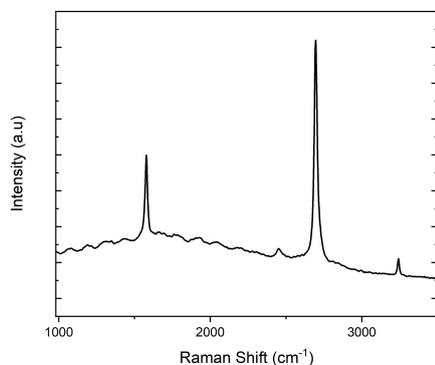
3.1. Síntesis de grafeno

Una vez que se crecieron las muestras se procedió a realizar espectroscopia Raman en distintas áreas para determinar la presencia de grafito, grafeno monocapa o grafeno multicapas usando el equipo HORIBA DE Yachay Tech. Las zonas que se analizaron fueron el centro, las aristas y el borde. Para la espectroscopia se usó un láser de 532nm con un tiempo de integración de 10 segundos y 5 puntos acumulados. Las primeras muestras en ser analizadas fueron de 500 sscm de Ar, 90sscm de H₂ y 10 sscm de CH₄ durante 30 minutos con una temperatura de 900 °C. En estas muestras únicamente se localizó grafito (figura 3.1a) y zonas sin presencia de carbono. En la figura se aprecia claramente los picos G y 2D. Lo mismo sucedió con las muestras que se realizaron con esas mismas condiciones pero a una temperatura de 1000 °C y 950 °. Respecto a las muestras que se realizaron con 250 sscm

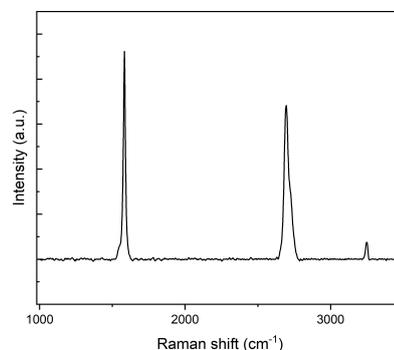
de Ar, 45 sscm de H_2 y 5 sscm de CH_4 durante 30 y 20 minutos con temperaturas de $1000\text{ }^\circ C$, $900\text{ }^\circ C$ y 950 ° se encontraron los primeros resultados interesantes. El primer rastro de grafeno (figura 3.1b) apareció con la muestra de $950\text{ }^\circ C$ y 20 minutos. En los ejemplares a $1000\text{ }^\circ C$ y $900\text{ }^\circ C$ se encontró únicamente grafito o zonas sin carbono.



(a) Espectro Raman de grafito



(b) Espectro Raman de grafeno



(c) Espectro Raman de una estructura multicapas.

Figura 3.1: Espectrogramas Raman de las estructuras encontradas en procesos de crecimiento de grafeno mediante CVD. a) 500 sscm de Ar, 90 sscm de H_2 y 10 sscm de CH_4 durante 30 minutos con una temperatura de $950\text{ }^\circ C$. b) 250 sscm de Ar, 45 sscm de H_2 y 5 sscm de CH_4 durante 30 minutos con una temperatura de $950\text{ }^\circ C$. c) 500 sscm de Ar, 90 sscm de H_2 y 10 sscm de CH_4 durante 10 minutos con una temperatura de $1000\text{ }^\circ C$.

Se realizaron pruebas con 2 sscm de CH_4 durante 10 y 30 minutos pero no se encontraron rastros de carbono en la muestra. El uso de muy poco metano fue inviable para el crecimiento del grafeno por lo que únicamente se continuó haciendo muestras usando 30 y 10 sscm.

Para las muestras a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y $950\text{ }^\circ\text{C}$ con 150 sscm de Ar, 45 sscm de H_2 y, 5 sscm y 10 sscm de CH_4 durante 30 y 10 minutos, únicamente se encontró grafito. A partir de estas muestras se comenzó a aumentar el flujo de gases a 500 sscm para el Ar, 90 sscm para el H_2 y manteniendo el metano en 10 sscm por 30 y 10 minutos. La muestra de 10 minutos contenía áreas con muy pocas capas de carbono, es decir, una estructura multicapas (figura 3.1c).

Para este punto se decidió restringir el flujo a 500 sscm para el Ar, probar con 70 y 80 sscm de H_2 y explorar con flujos de metano de 10 y 5 sscm durante 30, 10 y 5 minutos. Este grupo de muestras presentó la mayor cantidad de multicapas y grafeno. Se observó que las muestras de 10 sscm presentaban multicapas pero no grafeno por lo que se necesitaba reducir la cantidad de carbono que se deposita sobre el sustrato. Para ello se comenzó a jugar con la cantidad de metano y el tiempo. Se probó muestras con 10 sscm de CH_4 durante 5 minutos, 5 sscm de CH_4 durante 10 minutos y 5 sscm de CH_4 durante 5 minutos. Tras haber analizado estos últimos crecimientos se determinó las condiciones más óptimas para el crecimiento de grafeno con el equipo disponible. Estas condiciones fueron realizar el recocido del cobre a 1000° , seguido de 5 minutos de metano para que posteriormente comience el descenso de la temperatura. Respecto al flujo de gases lo ideal fue usar 500 sscm de Ar y 80 sscm de H_2 . En el cuadro 3.1 se muestra un resumen respecto a las

estructuras encontradas y las condiciones en las que se las encontró

Num.	Temp. (°C)	Ar (sccm)	H ₂ (sccm)	CH ₄ (sccm)	Tiempo CH ₄ (min)	Grafeno Sí/No	Grafito Sí/No
1	900	500	90	10	30	No	Sí
2	1000	500	90	10	30	No	Sí
3	950	500	90	10	30	No	Sí
4	900	250	45	5	30	No	Sí
5	1000	250	45	5	30	No	Sí
6	950	250	45	5	30	No	Sí
7	900	250	45	5	20	No	Sí
8	1000	250	45	5	20	No	Sí
9	950	250	45	5	20	Sí	Sí
10	950	100	18	2	10	No	No
11	1000	150	45	5	30	No	Sí
12	950	150	45	5	30	No	Sí
13	1000	150	45	5	20	No	Sí
14	1000	250	45	5	20	No	Sí
15	1000	100	18	2	30	No	No
16	950	150	45	5	10	No	Sí
17	1000	250	90	10	30	No	Sí
18	1000	500	90	10	30	Sí y MC	Sí
19	1000	500	80	10	30	MC	Sí
20	1000	500	80	10	10	Sí	Sí
21	1000	500	70	10	30	MC	Sí
22	950	500	80	10	30	MC	Sí
23	950	500	80	10	10	Sí y MC	Sí
24	950	500	70	10	30	Sí	Sí
25	1000	500	80	5	5	Sí	Sí

Cuadro 3.1: Presencia de grafeno, multicapas (MC) y grafito en muestras crecidas mediante CVD usando distintas condiciones

Las muestras de la 1 hasta la 10 se las hizo sin realizar el proceso de limpieza con ácido nítrico. Este es un factor que influye significativamente dado que las impurezas ocupan los sitios disponibles para formar la red de grafeno y facilitan la formación de espacios de nucleación para que se produzcan múltiples capas de carbono [19]. Otro factor que puede influir en que únicamente se haya formado grafito es la cantidad de carbono presente en la cámara de reacción. Esas muestras estuvieron expuestas a 30, 20 y 10 minutos de carbono. Lo que implica que posiblemente después de haberse formado la primera capa de grafeno se siguió depositando carbono. Las muestras de la 11 a la 17 no presentaron ninguna estructura interesante más allá de grafito, esto puede deberse igualmente a que el tiempo de exposición al metano fue demasiado alto y la proporción de H_2/CH_4 es demasiado baja por lo que hay demasiado carbono que forma las capas superiores. Finalmente, podemos observar que las muestras que presentaron un mayor crecimiento de grafeno son las que tenían una proporción H_2/CH_4 más alta y un flujo mayor de Ar. En las temperaturas de 950 y 1000 ° C se encontraron estructuras con pocas capas, la principal diferencia en estas muestras fue que se las limpió de manera adecuada y se estableció un flujo mayor de argón. Las condiciones de la muestra 24 son muy parecidas a las condiciones de la muestra 3, sin embargo, la diferencia en este proceso fue esencialmente en que para la muestra 24 se limpió y planchó el cobre para dejar el sustrato lo mayor plano posible. Lo mismo sucedió con las muestras 18 y 19 que son muy similares a las condiciones de las primeras muestras. Las condiciones definitivas para el crecimiento del grafeno fueron las de la muestra 25 que mostró alta cantidad de grafeno en varios puntos aleatorios sobre la muestra. La temperatura ideal fue de 1000 ° C junto con un flujo de 500 sscm de Ar y 80 sscm de H_2 . Aparentemente el flujo de 5 sscm durante 5 minutos es la

proporción ideal para formar una sola capa sobre el sustrato. En la figura 3.2 se muestra el espectro Raman de dicha muestra. La mejor relación I_{2D}/I_G para esta muestra fue de 3.95 lo cuál nos indica una buena calidad del grafeno producido.

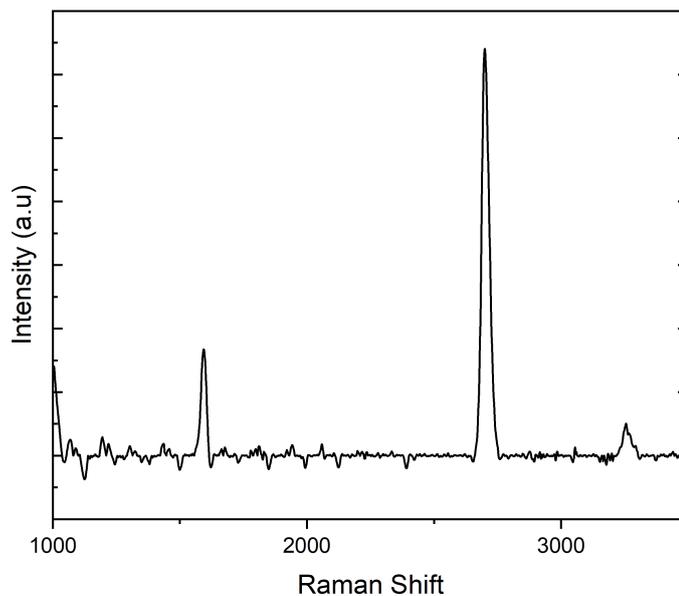
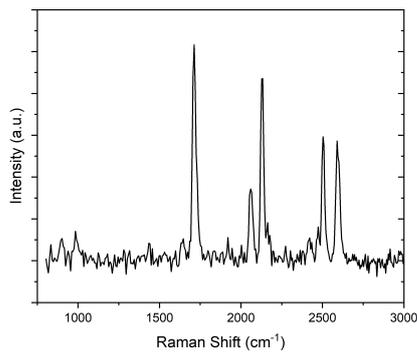


Figura 3.2: Espectro Raman de la muestra obtenida a 1000 ° C. Con un flujo de 500 sscm de Ar, 80 sscm de H₂ y 5 sscm de CH₄.

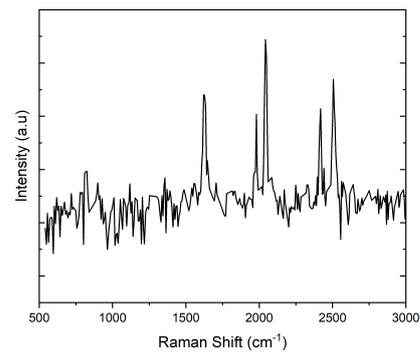
3.2. Espectroscopia Raman

Tras haber realizado el montaje (figura 2.5), calibrado el espectrómetro para quitar el ruido y establecido los parámetros de medición se procedió a tomar mediciones de tres muestras. La primera fue papel aluminio (figura 3.3a), la segunda fue cobre usado en el proceso de crecimiento de grafeno (figura 3.3b) y la tercera

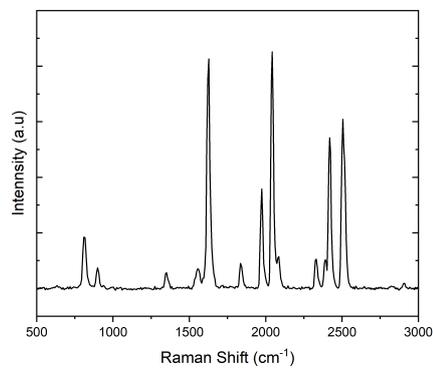
una muestra del grafeno crecido con las condiciones de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 500 sscm de Ar, 80 sscm de H_2 y 5 sscm de metano durante 5 minutos (figura 3.3c). El aluminio se lo escogió dado que de los materiales que se probaron era el que daba una señal más fuerte. El cobre se lo ocupó para obtener la señal de fondo para cuando se mida el grafeno.



(a) Espectro Raman obtenido con la muestra de aluminio



(b) Espectro Raman obtenido con la muestra de cobre



(c) Espectro Raman obtenido con la muestra de cobre con grafeno

Figura 3.3: Espectrogramas Raman de las muestras de aluminio, cobre y cobre con grafeno

Los espectros obtenidos son los primeros en haber sido obtenidos por lo que

a partir de estas muestras se espera encontrar las deficiencias que tiene nuestro Raman para poder mejorarlo y poder hacerlo eficiente para la identificación de materiales. Es relevante mencionar que sabemos que estos picos son señales Raman dado que aparecen cuando se enciende el láser y desaparecen cuando se bloquea el camino óptico hacia la muestra. La primera característica que destaca de estos espectros obtenidos es que se reconocen 5 picos principales que se distinguen en las 3 muestras y sus posiciones son prácticamente las mismas (Cuadro 3.2). Observa-

Muestra	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
Aluminio	1712.14	2058.97	2133.38	2503.39	2589.42
Cobre	1621.12	1980.81	2042.81	2418.99	2505.02
Cobre con grafeno	1627.74	1974.57	2042.81	2418.99	2505.02

Cuadro 3.2: Picos principales en las muestras analizadas (aluminio, cobre y grafeno sobre cobre)

mos que los picos del aluminio están ligeramente desplazados respecto a los picos del cobre y del grafeno. Este desplazamiento se debe a que el cero del espectro se establece incidiendo directamente el láser sobre el espectrómetro y se define el cero donde está el pico correspondiente al láser. La medición del aluminio se realizó con una calibración distinta respecto a las muestras de cobre y grafeno sobre cobre. El hecho de que los mismos picos aparezcan en las 3 muestras posiblemente se deba a que posiblemente hay una señal Raman que aparece en el camino óptico del láser y que se ve reflejada al colocar las muestras metálicas. Este error se puede solucionar colocando un espejo donde va la muestra y realizando una calibración que elimine todos los picos producidos a lo largo del camino óptico justo con los picos intrínsecos del equipo. Otro elemento que se debe de tomar en consideración es que no todas las señales son igual de limpias. La señal del grafeno sobre cobre hizo que los picos se vean claramente, mientras que la señal en el cobre contiene

más ruido que hace difícil distinguir algunos picos. Esto es consecuencia de que la calibración es bastante sensible y varía bastante entre muestras.

Como consecuencia de que tenemos pocos átomos en una red de grafeno, la señal producida va a ser débil por lo que los picos G y 2D se van a ver ocultos por la señal producida por los componentes del mismo equipo. De forma general, la señal Raman es débil y por lo tanto necesitamos un espectrómetro que tenga una mayor resolución para reducir el ruido. El espectrómetro de Ocean Optics no logra tener la resolución necesaria para lograr hacer que los picos correspondientes al grafeno tengan mayor intensidad que el ruido.

Otro componente importante en el montaje experimental es el objetivo usado para focalizar el láser y captar la señal Raman que es emitida por la muestra. Se usó un objetivo con una apertura numérica relativamente baja (0.25) y esto no permite que capturemos suficiente señal proveniente de la muestra para ser analizada. Se recomienda usar un objetivo con una mayor apertura numérica para capturar la débil señal Raman de las muestras, la intensidad aumenta significativamente usando mayor apertura numérica [21].

Capítulo 4

Conclusiones

Usando el método de deposición de vapor químico a baja presión se consiguió fabricar múltiples muestras de grafeno. El equipo para espectroscopia Raman de la Universidad Yachay Tech permitió identificar que estructuras se estaban formando bajo cada una de las configuraciones de las condiciones. A medida que se fueron variando las condiciones de crecimiento se logró hallar la configuración más óptima para crecer grafeno monocapa y multicapa. De forma general se encontró que las condiciones más óptimas consisten en usar una proporción de H_2/Ar alrededor del rango de 0.14-0.16 y de CH_4/H_2 aproximadamente de 0.0625 y 0.11 para la formación de monocapa y multicapa, respectivamente. La temperatura más óptima fueron entre los $950\text{ }^\circ C$ y $1000\text{ }^\circ C$. Bajo estas condiciones se observa que la presencia del metano en tiempos entre 5 y 10 minutos ayudan a formar monocapas mientras que si aumentamos el tiempo se producen múltiples capas, posiblemente debido a que hay una gran cantidad de carbono disponible que no tiene otra

opción que depositarse. De forma más específica se halló que los parámetros más óptimos para el crecimiento del grafeno mononcapa consisten en tener un flujo constante de 500 sscm de argón junto con 80 sscm de hidrógeno ($H_2/Ar=0.16$) y un flujo de 5 sscm para el metano ($CH_4/H_2=0.0625$). El sustrato se lo debe calentar a $1000^\circ C$ para realizar un recocido durante 30 minutos para posteriormente dejar fluir 5 sscm de metano durante 5 minutos antes que comience el descenso de la temperatura. El análisis de las muestras se lo hizo mediante espectroscopia a puntos aleatorios. Como recomendación, se sugiere que mediante fotografías en métodos de microscopia in-situ se verifique la continuidad del grafeno y ver en que condiciones existe la menor cantidad de sitios de nucleación para que se formen la menor cantidad de granos posibles y así tener un grafeno más uniforme. De igual forma, se recomienda hacer un barrido sobre toda la muestra con el espectroscopio Raman para determinar una proporción de grafeno por unidad de área.

Respecto al montaje del espectroscopio Raman se pudo conseguir excitar una señal Raman, sin embargo, el espectrómetro de OceanOptics tiene un ruido que es más intenso que la señal Raman producida por la muestra. Se logra observar una señal Raman que no proviene de la muestra y posiblemente sea producida por algún elemento del montaje. Para corregir estos problemas se debería cambiar el espectrómetro por uno con mejor definición, además se debe reemplazar el objetivo por uno que tenga una mayor apertura numérica a fin de poder captar más señal Raman y realizar un proceso de calibración que elimine cualquier señal Raman que no provenga de la muestra.

Bibliografía

- [1] Gaeun Heo, Yong Kim, Seung-Hyun Chun, and Maeng-Je Seong. Polarized raman spectroscopy with differing angles of laser incidence on single-layer graphene. *Nanoscale Research Letters*, 10, 12 2015.
- [2] Wing Bun Lee Gao Yang, Lihua Li and Man Cheung Ng. Structure of graphene and its disorders: a review. *Science and Technology of Advanced Materials*, 19(1):613–648, 2018. PMID: 30181789.
- [3] Ruiwen Xue, Irfan Abidi, and Zhengtang Luo. Domain size, layer number and morphology control for graphene grown by chemical vapor deposition. *Functional Materials Letters*, 10, 07 2017.
- [4] S. Kataria, S. Wagner, J. Ruhkopf, A. Gahoi, H. Pandey, R. Bornemann, S. Vaziri, A. D. Smith, M. Ostling, and M. C. Lemme. Chemical vapor deposited graphene: From synthesis to applications: Chemical vapor deposited graphene. *physica status solidi (a)*, 211(11):2439–2449, September 2014.
- [5] Vestince B. Mbayachi, Euphrem Ndayiragije, Thirasara Sammani, Sunaina Taj, Elice R. Mbuta, and Atta ullah khan. Graphene synthesis, characteriza-

- tion and its applications: A review. *Results in Chemistry*, 3:100163, 2021.
- [6] Jan-Otto Carlsson and Peter M. Martin. Chapter 7 - chemical vapor deposition. In Peter M. Martin, editor, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, pages 314–363. William Andrew Publishing, Boston, third edition edition, 2010.
- [7] Shuaishuai Xu, Lipeng Zhang, Bin Wang, and Rodney S. Ruoff. Chemical vapor deposition of graphene on thin-metal films. *Cell Reports Physical Science*, 2(3):100372, 2021.
- [8] Jungtae Nam, Dong-Chul Kim, Hoyeol Yun, Dong Hoon Shin, Seungjin Nam, Won Ki Lee, Jun Yeon Hwang, Sang Wook Lee, Helge Weman, and Keun Soo Kim. Chemical vapor deposition of graphene on platinum: Growth and substrate interaction. *Carbon*, 111:733–740, 2017.
- [9] Zhancheng Li, Wenhua Zhang, Xiaodong Fan, Ping Wu, Changgan Zeng, Zhenyu Li, Xiaofang Zhai, Jinlong Yang, and Jianguo Hou. Graphene thickness control via gas-phase dynamics in chemical vapor deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116:10557–10562, 05 2012.
- [10] Norlida Ramli, Nazrul Anuar Nayan, Hing Wah Lee, and Saat Embong. Analysis of the effect of growth parameters on graphene synthesized by chemical vapor deposition. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 10:50–55, 04 2015.
- [11] Mikihiro Kato, Sujun Guan, and Xinwei Zhao. In-situ observation of graphene using an optical microscope. *Applied Surface Science Advances*, 6:100138, 2021.

- [12] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, and R. Saito. Studying disorder in graphite-based systems by raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:1276–1290, 2007.
- [13] Howell G.M. Edwards. Chapter 5 - raman spectroscopy in art and archaeology: A new light on historical mysteries. In Jaan Laane, editor, *Frontiers of Molecular Spectroscopy*, pages 133–173. Elsevier, Amsterdam, 2009.
- [14] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004.
- [15] Peter Larkin. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier, 2004.
- [16] Mark Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 2001.
- [17] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5):51–87, 2009.
- [18] Mark Wall. Raman spectroscopy optimizes graphene characterization. *Advanced Materials and Processes*, 170:35–38, 04 2012.
- [19] Soo Min Kim, Allen Hsu, Yi-Hsien Lee, Mildred S. Dresselhaus, Tomás Palacios, Ki Kang Kim, and Jing Kong. The effect of copper pre-cleaning on graphene synthesis. *Nanotechnology*, 24, 2013.
- [20] Ali Roberto Ruiz Hernández, Adrián Gutierrez Cruz, and Jessica Campos-Delgado. Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper foils. In Mujtaba Ikram, Asghari Maqsood, and Aneeqa Bashir, editors, *Graphene*, chapter 4. IntechOpen, Rijeka, 2022.

- [21] Neil J Everall. Confocal raman microscopy: performance, pitfalls, and best practice. *Applied Spectroscopy*, 63(9):245A–262A, Sep 2009.