UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ESTUDIO DE MÉTODOS ALTERNATIVOS DE PRODUCCIÓN DE GRAFENO

Christian Antonio Orellana Gómez

Doctorado en ciencias mención Físicas

Agosto 2018

UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Tesis de Grado presentada por

Christian Antonio Orellana Gómez

Como requisito parcial para optar al grado de

Doctor en ciencias mención Físicas

Profesor Guía

Dr. Patricio Häberle Tapia

Agosto 2018

TITULO DE LA TESIS:

ESTUDIO DE MÉTODOS ALTERNATIVOS DE PRODUCCIÓN DE GRAFENO

AUTOR:

CHRISTIAN ANTONIO ORELLANA GÓMEZ

TRABAJO DE TESIS, presentado en cumplimiento parcial de los requisitos para el Grado de Doctor en ciencias mención Físicas de la Universidad Técnica Federico Santa María.

Dr. Rodrigo Segura Del Rio. .....

Dr. Carlos García García. .....

Dr. Pedro Orellana Dinamarca. .....

Valparaíso, Chile. Agosto de 2018

Dedicada a mi familia, Johanna, Rebeca y Josefa

CONTENIDO

Lista de figuras 8

A b s t r a c t 18

Resumen 19

Motivación y Estructura de la tesis 20

Introducción 21

1. CAPITULO I: EL GRAFENO 22

1.1. Hibridación sp^2 del carbono 22

1.2. Propiedades del grafeno 25

1.3. Aplicaciones 26

1.4. Producción de grafeno 27

1.4.1. Exfoliación en fase líquida 28

1.4.2. Crecimiento epitaxial en carburo de silicio. 28

1.4.3. Deposición de vapores químicos (CVD) 29

2. ESPECTROSCOPÍA RAMAN 30

2.1. Introducción 30

2.2. Enfoque clásico del efecto Raman 31

2.3. Visión cuántica del efecto Raman 32

2.3.1. Raman Resonante 33

2.4. Espectroscopía Raman del grafito y grafeno 34

2.4.1. Relación de dispersión fononica 35

2.4.2. Características del espectro Raman del grafeno 36

3. DEPOSICIÓN DE VAPORES QUÍMICOS 41

3.1. Introducción 41

3.2. Substrato 41

3.3. Mecanismos de crecimiento de grafeno por CVD 42

3.4. Reactor de CVD 44

3.5. Presión en cámara 45

3.5.1. Etapas de la síntesis 45

3.6. Rol del hidrógeno en AP- CVD 46
3.7. Termo difusión o efecto Soret 48
3.8. Método de llama 51
3.8.1. Método de llama múltiple de difusión inversa 52
3.8.2. Características y morfología de una llama de difusión inversa 53
4. SÍNTESIS DE MATERIAL GRAFÍTICO POR LLAMA UNICA DE DIFUSION INVERSA 55
4.1. Introducción 55
4.2. Materiales 56
4.2.1. Medición de temperatura y asistencia térmica al substrato 58
4.3. Método 61
4.3.1. Protocolo experimental 61
4.3.2. Resultados de la serie de experimentos 1 64
4.4. Análisis de resultados serie de experimentos 1 74
4.5. Resultados serie de experimentos 2 76
4.5.1. Cara exterior 76
4.5.2. Cara interior 77
4.6. Análisis de resultados serie de experimentos 2 87
4.7. CONCLUSIÓN 89
5.1. Introducción 90
5.2. Materiales y método del experimento preliminar 90
5.3. Resultados serie de experimento 3 92
5.4. Analisis de resultados serie de experimento 3 94
5.5. Materiales 95
5.5.1. Protocolo de medición y proceso de trasferencia de grafeno a SiO_2/Si 98
5.6. Resultados serie de experimentos 4 100
5.7. Simulación 118
5. CONCLUSIONES 120
6. REFERENCIAS 121
7. ANEXO 132
7.1. ANEXO I 132

7.2. ANEXO II 133
7.3. ANEXO III 134

Lista de figuras

Figura 1.1.1. Configuración electrónica del carbón en estado base izquierda y excitado derecha, observándose en este último que un electrones del orbital 2s fue promovido al orbital 2p [13]. 23

Figura 1.1.2. Representación pictórica de los tres tipos de hibridación del carbono a) sp o lineal, b) sp^2 trigonal plana y c) sp^3 tetraédrica [14]. 24

Figura 1.2.1. a) Red cristalina del grafeno, b) red recíproca. c) relación de dispersión obtenidas de la referencia [23]. 26

Figura 1.3.1. Esquema de las propiedades y aplicaciones del grafeno [36]. 27

Figura 1.4.1. Horno CVD del grupo de física del solido del departamento de física de la Universidad Técnica Federico Santa María. 29

Figura 2.1.1. Esquema del efecto Raman, que muestra las opciones de ganancia y pérdida de energía en la interacción de fonon–foton en el material iluminado. 30

Figura 2.3.1. Dispersión Rayleigh y Raman. Visión microscópica del efecto Raman se explica el cambio de energía de los fotones por el acoplamiento de la luz con los fonones del sólido. 32

Figura 2.3.2. Ilustración los procesos Raman y Raman resonante a) Electrones interactúan con un fotón y acecen a estado virtuales que posteriormente se relajan emitiendo un fotón, b) Proceso Raman resonante en que los electrones dispersados por fotones aceden a estados reales posteriormente se relajan emitiendo un fotón [51]. 33

Figura 2.4.1. Espectros Raman de diferentes materiales basados en carbono destacándose las bandas D,G y 2D de frecuencia 1350, 1580 y 2700 cm^{-1} respectivamente [20]. 34

Figura 2.4.2. a) Modos de vibración de fonones ópticos y acústicos en los átomos de la celda unidad, b) Relación de dispersión del grafeno [20]. 35

Figura 2.4.3. a) Espectro característico de grafeno mono-capa prístino arriba y con defectos abajo [50], b) movimiento de respiración de los anillo de benceno con simetría A_{1g}, c) movimiento de los enlace C-C característico de los materiales sp^2. 37

Figura 2.4.4. Espectro Raman de grafito con defectos junto a los esquemas que representan los procesos de resonancia y doble resonancia de los electrones con fonones de la red. Ellos explican el origen de las diferentes bandas del espectro Raman del grafito [20]. 38

Figura 2.4.5. Dispersión banda D como función de la energía de excitación, b) espectro del grafeno con defecto en función de la energía de excitación, c) Raman nano cristales de grafeno en función del tamaño de grano [50][49]. 38

Figura 2.4.6. Dependencia de la banda 2D sobre el número de capas, excitación de 514 nm [52]. 40

Figura 2.4.7 Espectros Raman característico de mono-capas, bicapas y pocas capas de grafeno [56]. 40

Figura 3.3.1. a) Esquema de los procesos que ocurren en la síntesis de grafeno, b) Transporte másico y flujos de reacción superficial en condiciones de estado estacionario [66]. 43

Figura 3.4.1 Reactor CVD estándar para la síntesis de grafeno [69]. 44

Figura 3.6.1 Dependencia de la forma de los granos de grafeno con la presión parcial de hidrógeno usando 1 mTor de metano en AP-CVD [70]. 47

Figura 3.7.1. Esquema del efecto de un gradiente térmico en mezclas de gases. Típicamente una molécula larga y pesada se moverá en la dirección de una región fría y la pequeñas y livianas hacia la región caliente [86]. 49

Figura 3.8.1. Esquemas de crecimiento de grafeno por llama, a) llama dual [95], b) llamas de amina y etanol [97]. 51

Figura 3.8.2. Método de llama múltiple de difusión inversa para el crecimiento de grafeno [96]..... 52

Figura 3.8.3. Estructura de una llama de difusión inversa mostrando dos zonas, la de reacción correspondiente a la base de la llama donde la combustión es estequiométrica y donde hay abundantes especies oxidativas OH y la zona de pirolisis con alta concentracion de PAH [86]..... 54

Figura 4.1.1. Esquema de llama única de difusión inversa IDF. 56

Figura 4.2.1. Esquema experimental del sistema de llama única de difusión inversa..... 57

Figura 4.2.2. a) Fotografía de a) quemador IDF en arreglo circunferencial. b) cámara de reacción. c) controladores másicos..... 57

Figura 4.2.3. a) Esquema de medición de la temperatura de substrato con el pirómetro de radiación orientado a través de la llama IDF, b) fotografía del ocular del pirómetro en el instante de la operación del sistema, c) gráficas temperatura v/s tiempo obtenidas por pirómetro en diferentes substratos expuesto a la llama. 59

Figura 4.2.4. Fotografía del calefactor inductivo tipo flyback refrigerado por agua. 59

Figura 4.2.5. Fotografía del sistema de llama única asistida con calefacción inductivo y sistema de medición de temperatura..... 60

Figura 4.2.6. Esquema experimental de llama única de difusión inversa. 60

Figura 4.3.1. Representación esquemática de la síntesis de material grafítico por llama única de difusión inversa junto a los parámetros del estudio. 62

Figura 4.3.2. Relación entre los caudales de metano y oxígeno para un ϕ determinado identificado por los distintos marcadores en el gráfico. 63

Figura 4.3.3. Esquema del substrato de 10x10 mm, que permite definir las zonas en que se realizó las medidas en centro, medio y borde. 63

Figura 4.3.4. Fotografía de los quemadores usados en el estudio. a) Identificación de los inyectores, b) quemadores utilizados en el estudio c1, c2, c3 y c4. 67

Figura 4.3.5. Fotografía de las llamas de los quemadores usados en el estudio de izquierda a derecha c1, c2, c3 y c4. 68

Figura 4.3.6. Espectros Raman del substrato para ϕ variable. 69

Figura 4.3.7 Espectros Raman del substrato para caudal de argón variable. 70

Figura 4.3.8. Espectros Raman del substrato luego de la síntesis para los distintos diámetros del inyector. 71

Figura 4.3.9. a) Espectro Raman del substrato obtenidos luego de la síntesis con ϕ = 2,5 mostrando abultamiento del espectro cerca de los 3000 cm^{-1}, b) Detalle del espectro región comprendida entre 0 a 1000 cm^{-1}. El inserto presenta el espectro deconvolucionados mostrando los picos en torno a 148, 214, 299, 415, 492 y 637 cm^{-1} asociados al óxidos de cobre [102]. 72

Figura 4.3.10. Gráfica de razón de intensidades D/G, 2D/G en función de razón de equivalencia ϕ. 72

Figura 4.3.11. Gráfica de razón de intensidades D/G, 2D/G, en función del caudal de argón. 73

Figura 4.3.12. Gráfica de razón de intensidades D/G, 2D/G, en función del diámetro del inyector de oxígeno. 73

Figura 4.5.1. Esquema que representa a la llama única de difusión inversa que muestra las caras del substrato cara exterior e interior) fotografías de unos de los substratos cara exterior e interior. 78

Figura 4.5.2. Espectros Raman correspondientes a las caras exterior e interior ordenadas horizontalmete con distancias del substrato a la base de la llama (13, 15 y 18 mm) y dispuestas verticalmete para diferentes zonas del substrato centro medio y borde junto el espectro del HOPG. 80

Figura 4.5.3. Espectros Raman correspondientes a las caras exterior e interior ordenadas horizontalmete con tiempos de síntesis (5, 10 y 15 min) y dispuestas verticalmete para diferentes zonas del substrato centro medio y borde junto el espectro del HOPG. 81

Figura 4.5.4. Espectros Raman correspondientes a las caras exterior e interior ordenadas horizontalmete con temperaturas del substrato (900, 950 y 980 °C) y dispuestas verticalmete para diferentes zonas del substrato centro medio y borde junto el espectro del HOPG. 82

Figura 4.5.5. Gráficos razón de intensidades D/G y 2D/G para las caras interior y exterior del substrato zona centro a) y b) en función de la distancia de la flama, c) y d) en función de la temperatura, e) y f) en función del tiempo. 83

Figura 4.5.6. Gráficas del ancho de altura media (FWHM) de las bandas D, G y 2D en función de los parámetros de estudios cara exterior (izquierda) e interior (derecha) zona centro. 84

Figura 4.5.7. Gráfico del Tamaño de cristal (la) en función de los parámetros de estudio zona centro. 86

Figura 4.6.1 Esquema que representa la síntesis de llama única que muestra las dos caras del sustrato junto a los espectros Raman característicos para ambas caras, mostrando claramente diferencias en las intensidades relativas de las bandas del grafito. 88

Figura 4.6.2. a) Espectros Raman característico correspondientes a las cara interior zona centro del presente estudio, b) Espectros Raman según llama múltiple de difusión inversa Menon y colaboradores [96]. 88

Figura 5.2.1. Esquema del sistema de calentamiento inductivo. 91

Figura 5.3.1. Fotografía del substrato después de la síntesis, a) cara exterior, c) espectro Raman cara exterior, c) espectro Raman región de baja frecuencia, d) fotografía cara interior, b) espectro Raman característico cara interior, f) deconvolucion del espectro. 93

Figura 5.3.2. a) Micrografía del substrato después de la síntesis cara interior, b) espectro Raman característico de la zona clara, c) espectro Raman característico zona opaca 93

Figura 5.3.3. Espectros Raman del cobre utilizando tres tipos de susceptor de diferentes materiales tántalo, níquel y cobre. 94

Figura 5.5.1. a) Esquema de la cámara de reacción, b) esquema del porta substrato c) fotografía del porta substrato. 96

Figura 5.5.2. Fotografía y representación pictórica del sistema de crecimiento de grafeno por AP-CVD de substrato doble. 96

Figura 5.5.3. Esquema experimental del sistema AP-CVD de substrato doble. 97

Figura 5.5.4. Representación esquemática del método AP-CVD de substrato doble, junto a los parámetros del estudio, temperatura de las láminas, tiempo de síntesis y distancia de separación entre ellas. 98

Figura 5.5.5. Procesos de trasferencia de grafeno a SiO_2/Si. 99

Figura 5.6.1. Fotografía de unas de las láminas de cobre de izquierda a derecha cara exterior e interior, posterior a la síntesis por AP-CVD de substrato doble. 103

Figura 5.6.2. a) Esquema que representa la disposición de las láminas en la síntesis por AP-CVD de substrato doble, b) espectros Raman (532 nm) obtenidos directamente sobre cobre, caras interiores y exteriores, c) Micrografía de las respectivas caras. 103

Figura 5.6.3. Espectros Raman correspondientes a las caras exterior e interior ordenadas horizontalmete con temperaturas del substrato (900, 925, 950 y 970 °C) y dispuestas verticalmete para diferentes zonas del substrato centro medio y borde. 104

Figura 5.6.4. Espectros Raman correspondientes a las caras exterior e interior ordenadas horizontalmete con tiempos de síntesis (5, 10, 15 y 25 min) y dispuestas verticalmete para diferentes zonas del substrato (centro medio y borde). 105

Figura 5.6.5. Espectros Raman correspondientes a las caras exterior e interior ordenadas horizontalmete con la distancia de separacion entre los substratos (0,5, 1, 3 y 6 mm) y dispuestas verticalmete para diferentes zonas de la superficie (centro medio y borde). 106

Figura 5.6.6. Razón de intensidades 2D/G y FWHM en función de la temperatura del substrato, cara interior. 107

Figura 5.6.7. Razón de intensidades 2D/G y FWHM en función tiempo de exposición, cara interior. 108

Figura 5.6.8: Razón de intensidades 2D/G, D/G y FWHM en función de la distancia de separación entre los substratos, cara interior. 109

Figura 5.6.9. Espectros Raman (514 nm) de grafeno transferido a substrato SiO_2/Si zona centro, para diferentes distancias de separación entre substratos. 110

Figura 5.6.10. Espectro Raman 514 nm de grafeno trasferido a substrato aislante de SiO_2/Si zona centro. (Condiciones de síntesis: h = 1 mm, T = 970 °C, t = 15 min). 111

Figura 5.6.11. Espectro Raman 647 nm de grafeno trasferido a SiO_2/Si zona centro (Condiciones de síntesis: h = 1 mm, T = 970 °C, t = 15 min). 111

Figura 5.6.12. Micrografía de los electrodos para la medición de la resistencia de hoja, b) resistencia entre electrodo en función de la separación de estos (Condiciones de síntesis: h = 1 mm, T = 970 °C, t = 15 min). 112

Figura 5.6.13. Micrografía a color y en blanco/negro de grafeno trasferido a oxido de silicio donde se observan regiones de mono y bicapas de grafeno, esta última con forma poligonal, según espectros Raman a 532 nm (Condiciones de síntesis: h = 3 mm, T = 970 °C, t = 15 min). 112

Figura 5.6.14. Micrografía de grafeno trasferido a oxido de silicio donde se observan regiones de mono y bicapas de grafeno según espectros Raman a 514 nm (Condiciones de síntesis: h=1 mm, T = 970 °C, t = 15 min.). 113

Figura 5.7.1. Imagen obtenida de la simulación del reactor AP-CVD de substrato doble mostrando la fracción másica de Ar en toda la camara. Simulación desarrollada por Felipe Costa alumno de magíster en ingeniería química UTFSM. 118

Figura 5.7.2. Imagen obtenida de la simulación del reactor AP-CVD de substrato doble, mostrando la fracción másica de H_2 en toda la camara. Simulación desarrollada por Felipe Costa alumno de magíster en ingeniería química UTFSM. 119

Figura 7.2.1. Esquema del circuito calentador inductivo tipo flyback 133

Lista de tablas

Tabla 1. Variación de la razón de equivalencia ϕ 66

Tabla 2. Variación del caudal de argón 66

Tabla 3. Variación diámetros de inyectores 67

Tabla 4. Variación de la distancia del substrato a la base de la llama. 78

Tabla 5. Variación del tiempo de exposición del substrato a la llama 79

Tabla 6. Variación de la temperatura del sustrato 79

Tabla 7. Resumen de los valores de razón de intensidad D/G y 2D/G para ambas caras ... 85

Tabla 8. Resumen de los datos de ancho de altura media (FWHM) de las dos superficies . 85

Tabla 9. Calculo de los tamaños de cristal (la) 86

Tabla 10. Variación de la temperatura del substrato. 102

Tabla 11. Variación del tiempo de exposición. 102

Tabla 12. Variación de la distancia de separación 102

A b s t r a c t

Graphene is a two-dimensional crystalline material, formed by a mono layer of carbon atoms in a honeycombed structure. It was isolated for the first time in 2004 and since then it has attracted the attention of the scientific community for its exceptional physical and chemical properties. It has inspired the development of applications in a wide range of fields, however, the wider adoption of graphene in our society will depend to a great extent on finding efficient, scalable and safe production methods. By virtue of the above, this thesis is focused on the study of alternative methods for the production of graphene, especially those with high scalability potential.

Specifically we have explored the use of the flame method, since it has shown outstanding results in the synthesis of other nano-structures, however, the production of graphene are still presents challenges to be addressed. The growth of graphitic material was studied systematically through the reverse diffusion flame method. From this study, a new path of graphene growth on copper sheets was developed, this time based on the deposition of chemical vapors at atmospheric pressure (AP-CVD), using methane as the precursor gas. The new synthesis method proceeds under extremely unfavorable conditions for the growth of graphene. It takes place in an open reactor with no hydrogen gas added during synthesis. This is different to standard CVD, in which hydrogen is an essential gas for the growth of graphene, both as reducing agent and co-catalyst. This peculiar result was achieved through a novel substrate configuration, constituted by two parallel copper sheets separated by a few mm. Between these sheets, heated by electromagnetic induction, methane is decomposed at a temperature close to 1000 ° C. The species of decomposition, specifically hydrogen, is enriched in the area between the sheets, due to thermo-diffusion or Soret effect. This phenomenon is important due to the strong thermal gradient between the substrates and the surrounding chamber and the enormous difference in masses of the gaseous components. This results in the presence of hydrogen in sufficient quantities to reduce the native oxide of the copper surface and inhibit the action of oxidative species, always present in the chamber. Graphene growth is achieved only in the internal faces of the Cu sheets. With the new method, the costs of synthesis and the risks in the handling of highly explosive hydrogen gas are reduced. In conclusion, the production of graphene at an industrial level is facilitated. As a result of this investigation, a patent application for the method / system developed in this thesis was presented to the Industrial Property Institute, Chile (INAPI). Additionally, part of the experimental results derived from this work were published by the international journal Aip Advances, under the title "Single step vacuum-free and hydrogen-free synthesis of graphene".

Resumen

El grafeno es un material cristalino bidimensional, formado por una mono capa de átomos de carbono en una estructura tipo panal de abeja. Fue aislada por primera vez el año 2004 [1] y desde entonces ha llamado la atención de la comunidad científica por sus excepcionales propiedades físicas y químicas. Ellas han inspirado el desarrollo de aplicaciones en una amplia gama de campos no obstante, la adopción del grafeno en la sociedad dependerá en gran medida de encontrar métodos de producción eficientes, escalables y seguros. En virtud de lo anterior la presente tesis se centró en el estudio de métodos alternativos a los tradicionales para la producción de grafeno, en especial en aquellos con alto potencial de escalabilidad. Específicamente se exploró el uso del método de llama, dado que ha demostrado resultados sobresalientes en las síntesis de otras nano-estructuras, sin embargo en la producción de grafeno aún quedan desafíos por abordar. Se estudió sistemáticamente el crecimiento de material grafítico a través del método de llama de difusión inversa. A partir de este estudio se desarrolló una nueva vía de crecimiento de grafeno sobre láminas de cobre, esta vez basado en la deposición de vapores químicos a presión atmosférica (AP-CVD), empleando metano como gas precursor. El nuevo método de síntesis se desarrolla en condiciones extremadamente desfavorables para el crecimiento de grafeno, tales como cámara abierta y sin la adición de hidrógeno, gas imprescindible para el crecimiento de grafeno por AP-CVD, como agente reductor y co-catalizador. Esto se consiguió a través de una novedosa configuración del substrato el cual está constituido por dos láminas cobres paralelas y separadas por cierta distancia. En ellas se descompone el metano presente, cuando son calentadas vía inducción electromagnética a una temperatura cercana a los 1000 °C. Las especies de la descomposición, específicamente hidrógeno, se enriquece en la zona entre las láminas, debido a termo difusión o efecto Soret. Considerando el fuerte gradiente térmico entre los sustratos y la cámara, y la ingente diferencia en masas de los componentes gaseosos. Ello resulta en la presencia hidrógeno en cantidades suficientes para reducir el óxido nativo de la superficie del cobre e inhibir la acción de especies oxidativas, siempre presentes en la cámara, lográndose así el crecimiento de grafeno en las caras internas de estas láminas. Con el nuevo método, se reducen los costos de síntesis y los riesgos en la manipulación de hidrógeno gaseoso altamente explosivo. En conclusión, se facilita la producción de grafeno a nivel industrial. Como resultado de esta investigación se ha presentado una solicitud de patente de inversión para el método/sistema desarrollado en la presente tesis, en el Instituto de propiedad industrial (INAPI). Adicionalmente parte de los resultados experimentales derivados de este trabajo se presentaron en la revista internacional Aip Advances, bajo el título "Single step vacuum-free and hydrogen-free synthesis of graphene" [2].

Motivación y Estructura de la tesis

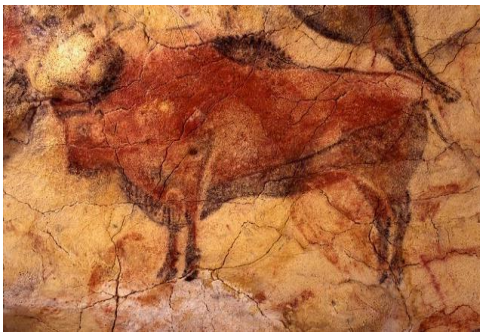
La presente tesis doctoral de física experimental se enmarcó en el proyecto Fondef de ciencia aplica N° D11l1213 para la innovación en el área de la minería. Específicamente vinculado al proceso de refinación del cobre, que consistió en estudiar la factibilidad de sustituir los electrodos de plomo de las cubas electrolíticas por electrodos nano-estructurados, incluyendo al grafeno entre otros materiales. Ello con el objetivo de mejorar la eficiencia energética del proceso de refinación del cobre, y reducir la contaminación por metales pesados. Por lo cual, la motivación ha sido entonces estudiar modos alternativos de producción de grafeno con potencial de cubrir superficies similares a las dimensiones de los electrodos de plomo actualmente en uso.

La tesis está dividida en cinco capítulos de los cuales los dos primeros entregan una revisión general del estado del arte y principales métodos de crecimiento del grafeno como también la identificación y caracterización de material basado en carbono mediante espectroscopía Raman. En el capítulo III se describe el método de deposición de vapores químicos para la síntesis de grafeno sobre cobre. Además se muestran las principales características del método de llama para el mismo propósito.

En el capítulo IV se muestra el estudio experimental del método de llama de difusión inversa para la síntesis de material grafítico y finalmente en el capítulo V se presenta el nuevo método de crecimiento de grafeno sobre cobre basada en deposición de vapores químico modificado. En el anexo 1 se da información sobre patentes y publicaciones.

Introducción

La invención del transistor por Walter Brattain, John Bardeen y William Shockley a fínales de los años 40, constituye un hito tecnológico comparable a la invención de la imprenta por Gutenberg, inaugurando así la sorprendente era del silicio [3]. Los transistores los encontramos en docenas e incluso centenas de millones en los circuitos integrados o chips. A principio de la década de los 60 Gordon Moore, co-fundador de Intel, predijo que el número de transistores por circuito integrado se doblarían cada 18 meses. Esta tendencia conocida como ley de Moore [4], ha sido una regla inquebrantable hasta el día de hoy, sin embargo en las próximos decenios se llegaría al límite físicos en la integración según esta ley [5], no obstante en la última década ha emergido una nueva familia de materiales de espesor atómico o cristales bi-dimensionales que podrían soslayar el problema físico de la integración en microelectrónica [6], como también otros retos y, posiblemente el nacimiento de una nueva era tecnológica [7]. Estos cristales bi-dimensionales son encabezados por el grafeno, el cual fue el primero en ser aislado en el año 2004 [1] por Andre Geim y Konstantin Novoselov. El grafeno es una red de átomos de carbono de espesor atómico, es estable a temperatura ambiente, además presenta un conjunto de propiedades excepcionales, por ejemplo es el material más liviano y a la vez más duro y flexible, es el mejor conductor del calor superando al diamante [8]. Sus portadores de carga se mueven 100 veces más rápido que en el silicio. Además el grafeno es un muy buen conductor de la electricidad como también prácticamente trasparente a la luz visible. Estas propiedades extraordinarias del grafeno han inspirado a científicos e ingenieros a aplicarlos en diferentes ámbitos del quehacer humano. Por otro lado la familia de los materiales bidimensionales crece cada año y en la actualidad se han reportados más de 500 tipos diferente de cristales de espesor atómico [7][9]. Los cuales pueden ser combinados en Hetero-estructuras [7] es decir apilamiento de diferentes tipos de materiales 2D que se mantienen unidos por fuerzas del tipo van der Waals. Recientemente se ha encontrado que algunas de estas configuraciones, presentan propiedades destacables que pueden ser aplicadas a diversos ámbitos, tales como en capacitores, dispositivos optoelectrónicas, celdas fotovoltaicas etcétera [7]. Sin embargo, el uso industrial del grafeno como otros cristales bidimensionales dependerá en gran medida de encontrar métodos de crecimientos escalables, de bajo costo y seguros [10] [11].



Uso del carbono como pigmento en el arte rupestre 12.000 años AC, cueva de Altamira España [126] [127].

1. CAPITULO I: EL GRAFENO

1.1. Hibridación sp^2 del carbono

El Carbono constituye aproximadamente 0,2 % de la corteza terrestre y además de estar presente en todos los organismos vivientes, se lo encuentra en diferentes formas alotrópicas. Se conocen alrededor 40 de estas formas, muchas de ellas amorfas, ente las cristalinas se destacan el diamante y grafito. La alotropía del carbono se explica por su estructura atómica, en estado base su configuración electrónica es: $1s^2\ 2s^2\ 2px^1\ 2py^1,\ 2pz^0$, donde dos de sus electrones externos se encuentran desapareados. En estado excitado su configuración electrónica cambia a $1s^2\ 2s^1\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$, donde la diferencia de energía entre los orbitales 2s y 2p es menor que la ganancia de energía a través de la unión C-C y por este motivo en los enlaces entre átomos de carbono sus orbitales 2s y 2p se entre mezclan para formar orbitales híbridos o mezcla de estados electrónicos de valencia [12] , véase Figura 1.1.1.

Así se tienen cuatro estados equivalentes, $|2s>$, $|2p_x>$, $|2p_y>$ y $|2p_z>$, la superposición del estado $|2si>$ con estados n $|2p_j>$ se denomina hibridación sp^n, la cual desempeña un papel esencial en los enlaces de carbono covalentes. Así el carbono se lo puede encontrar con sus orbitales mezclados o hidridizados denominados sp, sp^2 y sp^3. En hibridación sp ver Figura 1.1.2 a), se mezclan el orbital 2s y $2p_x$, quedando los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ sin hibridar, donde su configuración electrónica queda de la forma: $\downarrow\uparrow 1s_2\ \uparrow sp\ \uparrow sp\ \uparrow p\ \uparrow p$, esta hibridación da origen a cadena lineal de átomos de carbono, donde los enlaces forman ángulo de 180° [13].

En el caso de la hibridación sp^2 véase Figura 1.1.2 b), se mezclan un orbital 2s y los orbitales $2p_x$ y $2p_y$, resultando en tres orbitales híbridos sp^2 orientado en un mismo plano, formando entre ellos ángulos de 120°, quedando un orbital sin hibridar. La configuración electrónica para esta hibridación es ↓↑1s ↑sp^2 ↑sp^2 ↑sp^2 ↑p_z, el orbital p_z, sin hibridar, se orienta perpendicular a los otros orbitales, el cual forma enlaces tipo π con los átomos adyacentes. Este tipo de hibridación se observa en el grafito.

Finalmente en la hibridación sp^3 o también conocida como tetraédrica, Figura 1.1.2 c), se mezclan el orbital 2s y los orbitales $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$, resultando en cuatro orbitales sp^3, de configuración electrónica ↓↑1s ↑sp^3 ↑sp^3 ↑sp^3 ↑sp^3, uniendo cada átomo de carbono a cuatro vecinos en los vértices de un tetraedro regular. Un ejemplo de esta hibridación corresponde al diamante.

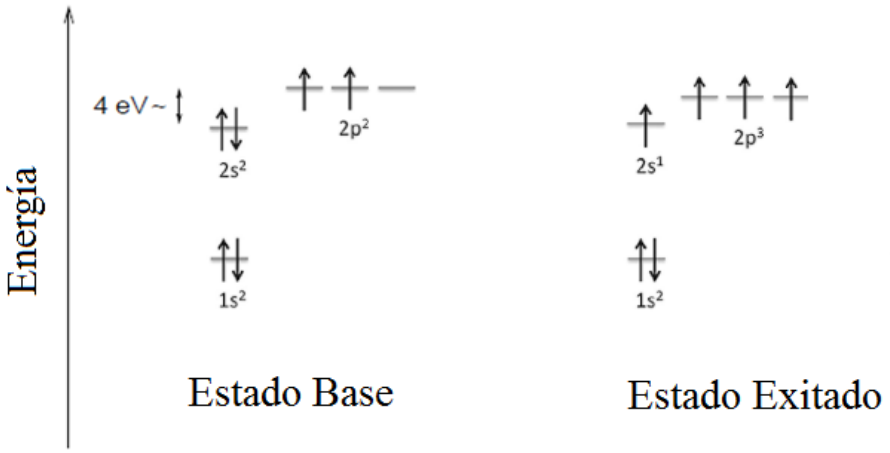


Figura 1.1.1. Configuración electrónica del carbón en estado base izquierda y excitado derecha, observándose en este último que un electrones del orbital 2s fue promovido al orbital 2p [13].

.

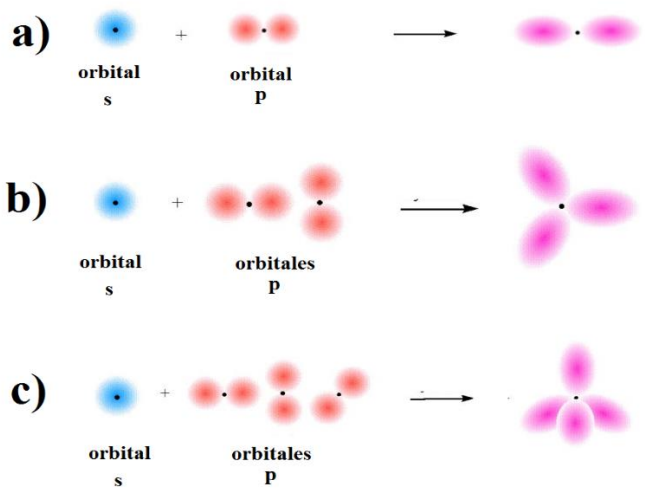


Figura 1.1.2. Representación pictórica de los tres tipos de hibridación del carbono a) sp o lineal, b) sp^2 trigonal plana y c) sp^3 tetraédrica [14].

Esta cualidad del carbono, propicia la unión con varios átomos del mismo tipo y/o diferentes, favoreciendo la formación de diversas y complejas estructuras moleculares [15]. A finales del siglo pasado se descubrieron dos nuevas formas alotrópicas del carbono con hibridación sp^2; el fullereno [16] y nanotubos [15], que llamaron la atención en comunidad científica por sus singulares propiedades y dieron nuevos aires a la ciencia del carbono, en particular en nanotecnología [17].

Al iniciarse el presente siglo, un nuevo alotropo del carbono, el grafeno, fue aislado través de la exfoliación mecánica del grafito, lográndose obtener por primera vez una única capa de espesor atómico [1][18]. El grafeno es una red de átomos de carbono de espesor atómico, unidos fuertemente por enlaces covalentes en hibridación sp^2, con energía de enlace de 524 $kJmol^{-1}$. Esta estructura de 0,345 nm de espesor, es el alotropo base de todos los materiales grafíticos, y por más de medio siglo fue considerado solo como modelo teórico. Su existencia aislada fue vedada, pues se pensó que el movimiento térmico de la red terminaría destruyendo su entidad estructural. Lo cual se condice con lo observado respecto de experimentos realizados con películas delgadas, no obstante la sorprendente estabilidad del grafeno a temperatura ambiente, puede ser explicada por las pequeñas ondulaciones naturales que se establecen en su entramado cristalino [19].

1.2. Propiedades del grafeno

Desde el punto de vista cristalográfico, la celda unidad del grafeno contiene dos átomos de carbono denominados A y B, cada uno es parte de una red triangular, y están desplazados entre sí por una distancia 0.142 nm, ver Figura 1.2.1 a) [20]. A mediados del siglo XX Wallas obtuvo la relación de dispersión del grafito de una sola capa atómica o grafeno, a través de la aproximación de enlace fuerte [21], la ecuación (1-1), representa la relación de dispersión del grafeno por aproximación de enlace fuerte [13]. Las propiedades mecánicas del grafeno se explican por su tipo de hibridación [12][13], sus orbitales sp^2 se orientan en un mismo plano forman enlaces tipo sigma entre átomos vecinos. Ello le otorga forma y robustez a la red, así el material es intrínsecamente más resistente a la tracción, entorno a los 130 GPa y a la vez es el más flexible, con un módulo de elasticidad de 1.0 TPa [22]. Por otro lado las propiedades eléctricas del grafeno se relacionan estrechamente al orbital "p_z" no hidrizado, que se fusiona con los orbitales p_z de átomos contiguos, conformando una banda de orbitales ocupados π o banda de valencia y otra banda de orbitales desocupados o banda de conducción. La Figura 1.2.1c muestra la relación de dispersión del grafeno, obtenida por aproximación de enlace fuerte [23], apreciándose que la banda de valencia y de conducción se tocan justo en K, punto de alta simetría de la red recíproca. Por lo cual el grafeno es considerado un semimetal de brecha nula. Además, en el entorno del punto K, la energía es lineal con el momentum de la red, por lo tanto los portadores de carga se comportan como fermiones sin masa, (donde $m^* = \frac{1}{\hbar}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right]^{-1}$) [23]. En consecuencia los portadores de carga casi no interactúan con la red, desarrollando movimiento balístico y alcanzando velocidades cercanas a 10^6 m/s a temperatura ambiente [23][24]. Estos fermiones de Dirac, como se les suele llamar, le imprimen destacables propiedades a la red y son la base para comprender las excepcionales propiedades eléctricas a temperatura ambiente. Entre ellas el efecto hall anómalo [25], alta movilidad de los portadores de carga en torno a los $2x10^5$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$, que corresponde a la más alta conocida ente los materiales conductores [26][27], su densidad de carga, que lo sitúa entre los materiales con menor resistividad intrínseca entorno a los $10^{-8}\Omega$-m. [28] [29]. El grafeno presenta además la más alta conductividad térmica conocida,

alrededor de 5300 W m^{-1} K^{-1}[8], y es casi trasparente a la luz visible con un 2,3% de absorción [30].

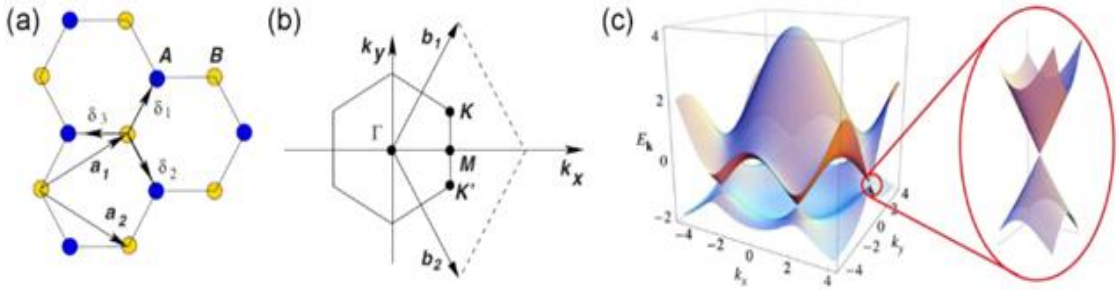


Figura 1.2.1. a) Red cristalina del grafeno, b) red recíproca. c) relación de dispersión obtenidas de la referencia [23].

$$E(\boldsymbol{k}) = E_F \pm t \cdot \sqrt{1 + 4\,cos\left(\frac{\sqrt{3}\,k_x a}{2}\right) cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \qquad 1\text{-}1)$$

1.3. Aplicaciones

Las notables y excepcionales propiedades del grafeno han estimulan el desarrollo de aplicaciones en diversos ámbitos, tales como en el almacenamiento de energía, telecomunicaciones, fotónica, diseño de circuitos integrados, electrónica flexible, plasmónica, sensores químicos, dispositivos fotovoltaicos, energía electroquímica y tensiotrónica [31]. Recientes avances han permitido el desarrollo de diversos dispositivos electrónicos a base de grafeno, tales como pantallas táctiles [32], transistores de grafeno con frecuencia de conmutación mayor a 160GHz [32], súper condensadores [33]. El grafeno tiene además una alta densidad superficial (0,77 mgr/m^2) y su conductividad eléctrica dependiente del dopaje introducido [34] [35] por tal motivo puede ser considerado en la detección de

gases y en otros tipos de sensores [34] [35]. En microelectrónica, el grafeno se posiciona como un buen disipador calor en circuitos integrados, considerando su alta conductividad térmica [8].

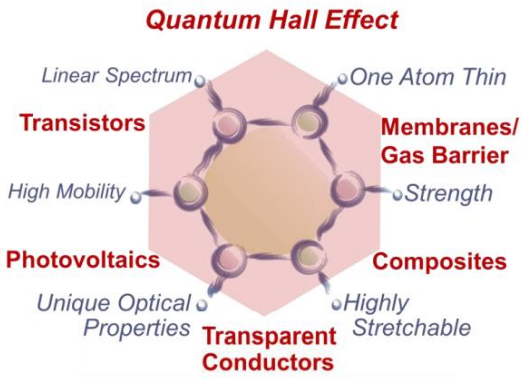


Figura 1.3.1. Esquema de las propiedades y aplicaciones del grafeno [36].

1.4. Producción de grafeno

Inicialmente la aislación del grafeno en el 2004 fue alcanzada a través del proceso de exfoliación sucesiva de grafito [1], que consistió básicamente aprovechar la débil fuerza inter planar, del tipo Van der Waals, que une las sucesivas capas de grafeno, con lo cual es posible aislar una sola de ellas empleando una cinta adhesiva. Con esta técnica se obtienen cristales de grafeno de alta calidad y de extensiones del orden de μm^2. Ella ha permitido el estudio de sus excepcionales propiedades físicas, sin embargo, estos tamaños no son útiles en aplicaciones tecnológicas y obligan a buscar métodos de producción escalables [37][11]. Además, para que estas tecnologías sean competitivas no basta con ser superiores técnicamente a su competencia sino que su costo de producción sea menor. Por ejemplo el grafeno puede ser usado como electrodos trasparente para la industria de pantallas o display rígidos. Sin embargo, esta área está liderada por el óxido de indio y estaño (ITO), el cual presenta costos de producción y escalabilidad superiores al grafeno. No obstante, en aplicaciones emergentes tales como pantallas flexibles, el grafeno tiene ventajas claras respecto del ITO [11]. Para sortear estas dificultades se han desarrollados otras vías

alternativas en la producción de grafeno, destacando exfoliación en fase líquida, crecimiento epitaxial SiC, deposición de vapores químicos (en adelante CVD por sus siglas en inglés) [37] y una variante de esta última, síntesis por llama.

1.4.1. Exfoliación en fase líquida

Este método es ampliamente utilizado para la obtención de grafeno en suspensión coloidal, a través de diversos disolventes [38]. Aquí el polvo de grafito u oxido de grafito es expuesto a estos disolventes, para promover la intercalación de oxigeno entre las diferentes capas atómicas, con la finalidad de disminuir la fuerza de adhesión entre ellas [39]. Luego la solución acuosa por lo general es sonicada para separar las diferentes capas, resultando en oxido de grafeno (GO). Este es finalmente reducido por medios químicos para lograr grafeno [40]. Las característica eléctricas del grafeno obtenido por este método son; resistencia de hoja en torno a 30 kΩ/sq, movilidad entre 200 a 300 $cm^2 V^{-1}s^{-1}$ y tamaño de cristales alrededor de los 100 µm [41]. Si bien este método es altamente escalable su desventaja está en las propiedades eléctricas alcanzadas y el uso de reactivos peligrosos [40].

1.4.2. Crecimiento epitaxial en carburo de silicio.

Es un método de crecimiento de grafeno sobre sustrato aislante. Reconocido por obtener grafeno de alta calidad. Aquí una oblea o wafer de carburo de silicio es sometida a condiciones de ultra alto vacío y temperaturas superiores a 1400 °C, donde los átomos de silicio subliman dejando solo la superficie a los átomos carbono, que posteriormente van a formar grafeno [42]. Las característica del grafeno obtenido son; tamaño de cristal entre 1 a 50 µm, resistencia de hoja torno a 150 a 300 Ω/sq, absorción a la luz visible de 2,5% y movilidad superior a los 10^4 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ [42][43]. Aunque la calidad del grafeno obtenida es menor a la conseguida por exfoliación mecánica [44], tiene la ventaja que el tamaño de las láminas de grafeno crecida es mayor y, está soportada en un substrato apropiado por la industria de micro electrónica. No obstante el alto costo de los sistemas de ultra alto vacío,

la necesidad de wafer especiales de carburo de silicio y el uso de alta temperatura son obstáculos para su adopción en la industria.

1.4.3. Deposición de vapores químicos (CVD)

El CVD es un método de producción de grafeno sobre metales de transición. Es considerado una de las vías más promisoria para su preparación, por la alta calidad del grafeno sintetizado y la escalabilidad del método. Básicamente un hidrocarburo (metano etileno etcétera) se descompone en la superficie de un metal (por ejemplo cobalto níquel rutenio), mediante catálisis heterogénea a una temperatura menor que la necesaria por la pirolisis de la fuente de carbono, lográndose así la adsorción del carbono y posteriormente el crecimiento de grafeno en su superficie. Dependiendo de la solubilidad del carbono en el metal y de otros parámetros de síntesis tales como presión, temperatura y tiempo de síntesis, se puede obtener grafeno mono capa, bi-capa y pocas capas de grafeno (en adelante FLG por sus siglas en inglés) [44]. Con este método se ha logra resistencia de hoja que van de las decenas a centenares de Ω/sq [45], movilidad en torno a 7000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ [44] y tamaño de cristal entre los micrómetro hasta los centímetros [46]. Cubriendo superficie de grafeno policristalino entorno del metros cuadrados y más [45][47].

Figura 1.4.1. Horno CVD del grupo de física del solido del departamento de física de la Universidad Técnica Federico Santa María.

2. ESPECTROSCOPÍA RAMAN

2.1. Introducción

La espectroscopía Raman se basa en un proceso de dispersión inelástica de la luz, que permite identificar y caracterizar la estructura de las moléculas en estado gaseoso, líquido y sólido, como también de substancias amorfas o cristalina [48]. Esta técnica espectroscópica se basa en el efecto físico del mismo nombre. Cuando un haz de luz monocromática incide sobre una sustancia, prácticamente toda la luz dispersada tiene frecuencia igual que la incidente. Este fenómeno corresponde a dispersión Rayleigh (ó elástica) sin embargo, una porción muy pequeña de la radiación dispersada, del orden 10^{-7}, tiene frecuencias diferentes (dispersión inelástica). Esta radiación trae consigo información estructural y electrónica del material [48] [49] [50].

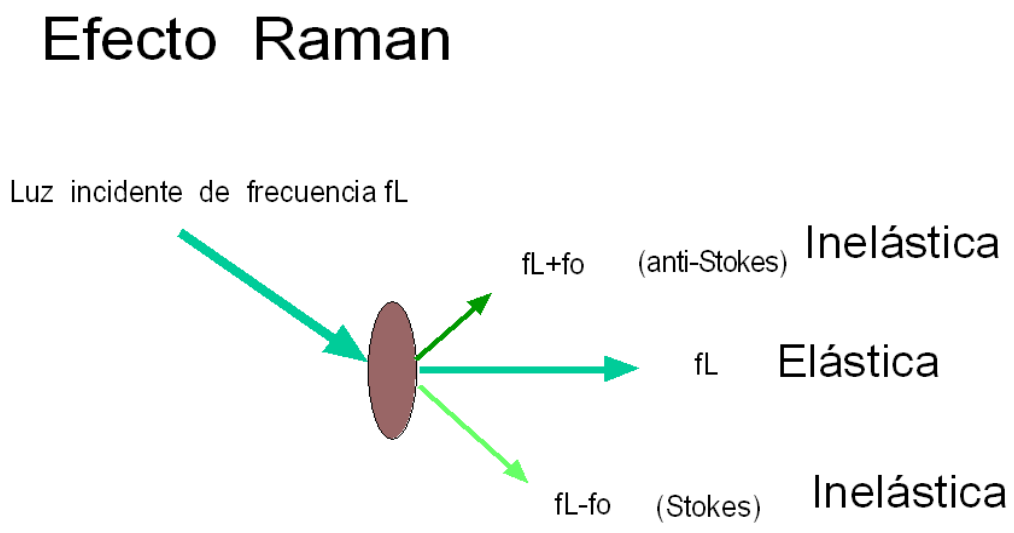


Figura 2.1.1. Esquema del efecto Raman, que muestra las opciones de ganancia y pérdida de energía en la interacción de fonon–foton en el material iluminado.

2.2. Enfoque clásico del efecto Raman

La mayoría de los resultados experimentales obtenidos por espectroscopía Raman pueden ser interpretadas mediante una teoría clásica, En este enfoque [48], las moléculas se describen como un conjunto de átomos que oscilan siguiendo un movimiento armónico simple. Si un campo electromagnético $\vec{E}$ incide sobre una molécula, se inducirá en ella un momento dipolar eléctrico $\vec{P} = \alpha\,\vec{E}$, donde α es conocida como la polarizabilidad, la cual depende de los enlaces, forma y tamaño de dicha molécula. Si la onda interactuante es de la forma $\vec{E} = \vec{E}_0\cos(\omega_0 t)$, se inducirá un momento dipolar igual a: $\vec{P} = \alpha\vec{E}_0 cos(\omega_0 t)$. Por otro lado si la deformación de la molecular se puede describir de la forma: $\Delta r = r_o\cos\omega_1 t$. Expandiendo la polarizabilidad entorno al punto de equilibrio, resulta que se puede describir en: $\alpha = \alpha_o + (d\alpha/dr)\Delta r$. Por lo tanto el momento dipolar toma la forma de la ecuación (2-1):

$$\vec{P} = \alpha_0\vec{E}_0\, cos\,(2\pi\omega o\, t) + 1/2(d\alpha/dr)\, r_0\vec{E}_0\,[cos\,(2\pi\,(\omega_0 + \omega_1)t) cos\,(\omega_0 - \omega_1)t] \qquad 2\text{-}1)$$

Este dipolo oscilará y actuará como una fuente secundaria de radiación que presenta un primer término de frecuencia igual a la radiación incidente y adicionalmente un segundo término, asociado a la dispersión Raman, con frecuencias $\omega_o + \omega_1$ y $\omega_o - \omega_1$ correspondientes a radiación conocidas como anti Stoke y Stoke respectivamente. Su intensidad depende del cambio en la polarizabilidad de la molécula. En este modelo, un modo es activo en Raman si es capaz de producir cambios en la polarizabilidad de las moléculas al interactuar con radiación electromagnética incidente, es decir $\frac{\partial\propto}{\partial r} \neq 0$ [48]. Se ha observado que la intensidad de la radiación Stokes es mucho mayor a la anti-Stokes. Se puede demostrar que la potencia irradiada por el dipolo está dada por la ecuación 2.1). Este resultado indica que estas dos componentes de la radiación, son idénticas con lo cual no da cuenta de la diferencia observada experimentalmente [48].

2.3. Visión cuántica del efecto Raman

La diferencia observada en las intensidades de las radiaciones Stokes y anti-Stokes no es explicada por el tratamiento clásico del efecto. Es necesario un tratamiento cuántico, de la interacción de la luz con la materia, donde en gran parte la dispersión es elástica, es decir de igual frecuencia que los fotones incidentes. Los electrones del material, son excitados a estados virtuales que se relajan a los mismos estados iniciales, emitiendo así fotones de igual frecuencia v_o, no obstante una fracción muy pequeña de los electrones acceden a estados virtuales de excitación que al interactuar con los fotones incidentes se relajan a estados distintos al inicial, emitiendo radiación de una frecuencia v diferente (dispersión inelástica). Si el estado inicial corresponde al estado base, la radiación dispersada inelásticamente tendrá frecuencias $v - v_o$, correspondiente a un proceso tipo Stokes. Si el estado inicial es un estado excitado y el final es el estado base, la radiación dispersada tendrá una frecuencia $v + v_o$, correspondiente a un proceso anti-Stokes, ver Figura 2.3.1. Dado que estos estados se distribuyen según la ecuación $\frac{N_I}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$. Donde N_i y N_o son el número de moléculas en el estado de energía E_i y E_o respectivamente, a temperatura ambiente la población de estas moléculas en el estado base será mayor, y de esta forma se explica por qué la radiación de Stokes es más probable, por tanto más intensa que la anti-Stokes.

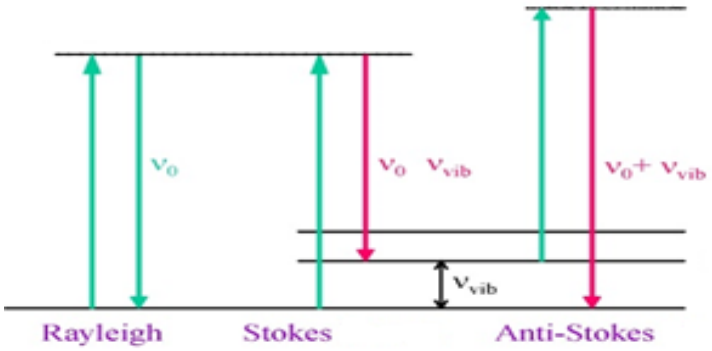


Figura 2.3.1. Dispersión Rayleigh y Raman. Visión microscópica del efecto Raman se explica el cambio de energía de los fotones por el acoplamiento de la luz con los fonones del sólido.

2.3.1. Raman Resonante

La espectroscopía Raman exhibe dificultades a la hora de obtener espectros dada la reducida sección eficaz de dispersión Raman [48]. Para conseguir señales Raman útiles es necesario contar con fuentes de luz monocromática de alta intensidad, como láseres, en combinación con detectores de alta sensibilidad. No obstante cuando la frecuencia de la radiación incidente es cercana de la energía entre dos niveles electrónicos del material es muy probable que tenga lugar una dispersión resonante o Raman resonante véase Figura 2.3.2. Es decir, si la energía del láser se encuentra dentro del espectro electrónico de la molécula, la intensidad Raman de los modos activos pueden aumentar en varios órdenes de magnitud [48]. De esta forma el proceso Raman resonante se desarrolla cuando un fotón crea un par electrón hueco en el material, el electrón dispersado accede a estados reales donde es nuevamente dispersado por un fonón de la red que lo lleva a un estado virtual que posteriormente se recombina emitiendo un fotón. Para ciertas condiciones se produce un proceso de doble resonancia, donde el electrón dispersado por el fotón, accede a estados reales para interactuar luego con otro fonón de la red no obstante, el electrón ahora puede acceder a un estado real y finalmente se recombina emitiendo un fotón. Por ejemplo, en el espectro característico de grafito, varias de sus bandas se explican por este proceso, conocido por dispersión Raman doble resonante (DRRS por sus siglas en ingles).

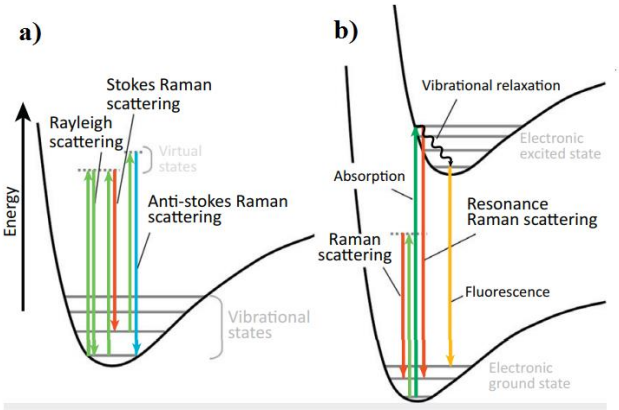


Figura 2.3.2. Ilustración los procesos Raman y Raman resonante a) Electrones interactúan con un fotón y acecen a estado virtuales que posteriormente se relajan emitiendo un fotón, b) Proceso Raman resonante en que los electrones dispersados por fotones aceden a estados reales posteriormente se relajan emitiendo un fotón [51].

2.4. Espectroscopía Raman del grafito y grafeno

La espectroscopía Raman es una poderosa técnica no destructiva ampliamente utilizada para la identificación y caracterización materiales basados en carbono, tales como carbono amorfo, fullerenos, nanotubos, diamantes, cadenas de carbono y moléculas poli conjugadas etcétera. La peculiar dispersión de los electrones π en el grafeno es la razón fundamental por qué la espectroscopía Raman es siempre resonante y por lo tanto, una potente y eficiente herramienta para sondear sus propiedades electrónicas y vibracional. Por ejemplo se utiliza en determinar el número de capas de grafeno, la densidad de defectos, la quiralidad de los bordes, deformación, propiedades térmicas. Más recientemente se ha utilizado para determinar el orden de apilamiento y la orientación entre capas de grafeno bicapa [20][52] [53][50].

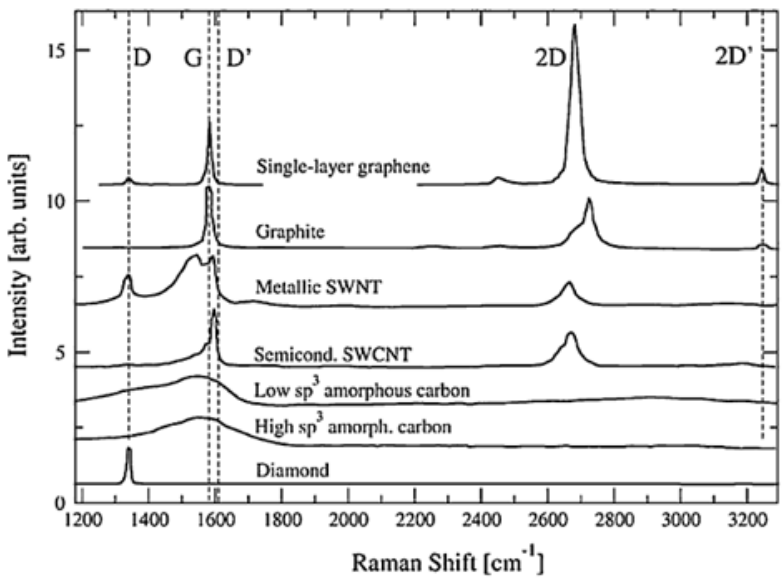


Figura 2.4.1. Espectros Raman de diferentes materiales basados en carbono destacándose las bandas D,G y 2D de frecuencia 1350, 1580 y 2700 cm^{-1} respectivamente [20].

2.4.1. Relación de dispersión fononica

Comprender la dispersión de los fonones del grafeno es esencial para interpretar correctamente sus espectros Raman. El grafeno contiene dos átomos de carbono en la celda unidad, y por lo tanto exhibe seis bandas de fonones véase Figura 2.4.2, de los cuales tres son acústicos “A” y los restantes ópticos “O” (n° de ramas fonones = 3x n° de átomos en la celda unidad). Los fonones experimentan un modos fuera del plano (oT) y dos modos en el plano; longitudinal (iL), y transversal (iT) ver Figura 2.4.2. El grafeno pertenece al grupo de simetría espacial puntual p62/mmc, donde su representación irreducible en el centro de la zona de Brillouin es : $A_{2u} + B_{2g} + E_{1u} + E_{2g}$ [54]. Donde A_{2u} y B_{2g} son modos caracterizados por desplazamientos de los átomos, normal al plano, en tanto el modo E_{2g} es Raman activo, del tipo cizalla, a 50 cm^{-1} y un segundo a 1585 cm^{-1}. Los modo E_{1u} y A_{2u} son modos IR activo y B_{2g} es ópticamente inactivo [54].

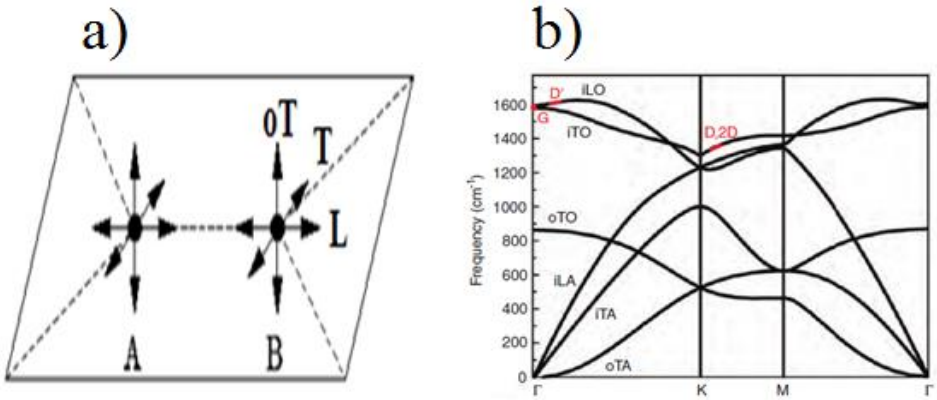


Figura 2.4.2. a) Modos de vibración de fonones ópticos y acústicos en los átomos de la celda unidad, b) Relación de dispersión del grafeno [20].

2.4.2. Características del espectro Raman del grafeno

En la figura 2-8 se presenta un gráfico de intensidad relativa v/s frecuencia de la luz dispersada. El cambio de energía respecto de la luz incidente se muestra como en desplazamiento en frecuencia medido en unidades de número de onda por centímetro en [cm^{-1}]. Las características que se destaca del espectro Raman del grafito son las bandas: D ~1350 cm^{-1}, G ~ 1580 cm^{-1}, D^*~1622 cm^{-1} y 2D ~ 2700 cm^{-1} [20] [53][50]. La banda D centrada en los 1350 cm^{-1} es asociada al modo de respiración A_{1g} ver Figura 2.4.3. b), la cual es silente para el grafeno prístino sin embargo, cuando la red presenta defectos este modo se activa. La banda D se origina cuando incide un fotón sobre el cristal y crea un par electrón–hueco, el electrón se dispersa inelásticamente con un fonon de la red de momento $\vec{q}$, posteriormente dicho electrón vuelve a dispersarse, esta vez, elásticamente con un defecto de la red de momento $-\vec{q}$en un procesos llamado de doble resonancia (DR) [50]. Acabando con a la recombinación del par electrón hueco al emitir un fotón, véase Figura 2.4.4. Además este modo es dispersivo es decir, su frecuencia varía con la energía de la radiación incidente ver Figura 2.4.5.

La banda G centrada en torno a los 1580 cm^{-1} está asociada al modo E_{2g} en el punto Γ, correspondiente al estiramiento de los enlace C-C y es característica de todos los sistemas de carbono sp^2, incluyendo el carbono amorfo, nanotubos de carbono y grafito. La frecuencia de esta banda en el grafeno es dependiente del número de capas [50]. La banda G se origina por fonones en el centro de la zona de Brillouin. La cual tiene dos modos de estiramiento. El mecanismo que da lugar a la banda G comienza con un fotón incidente que excita de manera resonante un par electrón-hueco. Este el electrón es dispersado con un fonon de la red (iTO o iLO) y finalmente este electrón termina recombinándose y emitido un fotón desplazado al rojo [53], ver Figura 2.4.4. En la década de los setenta, Tuinstra y colaboradores encontraron que la razón de intensidades Raman de los picos D y G, es inversamente proporcional al tamaño de cristal de grafito, la cual es ampliamente utilizada para caracterizar los defectos en los materiales grafíticos en especial al grafeno con ellas es posible estimar el tamaño del cristal, la ecuación (2-2) [20].

$$l_a(nm) = (2{,}4x10^{-10})\lambda_{laser}^4 \left(\frac{ID}{IG}\right)^{-1} \qquad 2\text{-}2)$$

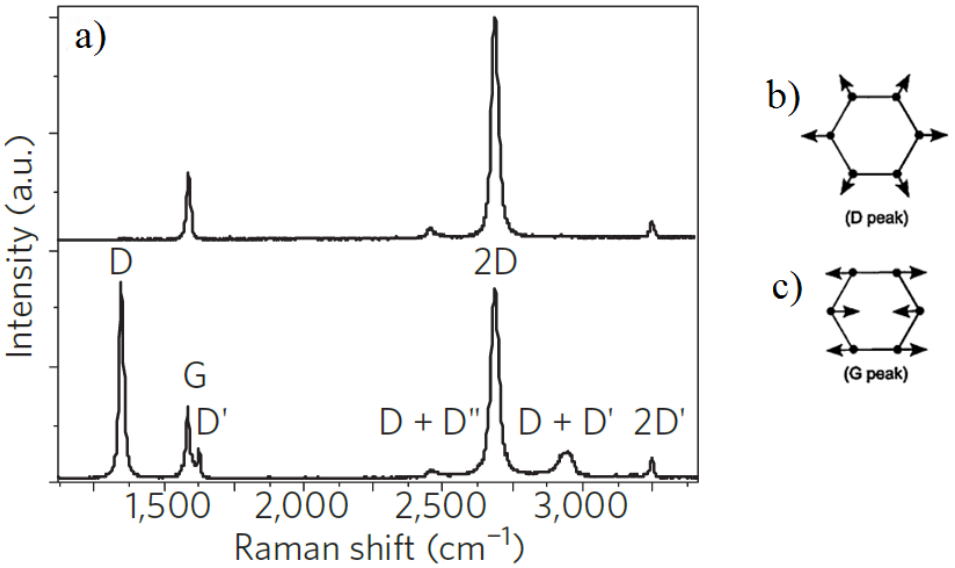


Figura 2.4.3. a) Espectro característico de grafeno mono-capa prístino arriba y con defectos abajo [50], b) movimiento de respiración de los anillo de benceno con simetría A_{1g}, c) movimiento de los enlace C-C característico de los materiales sp^2.

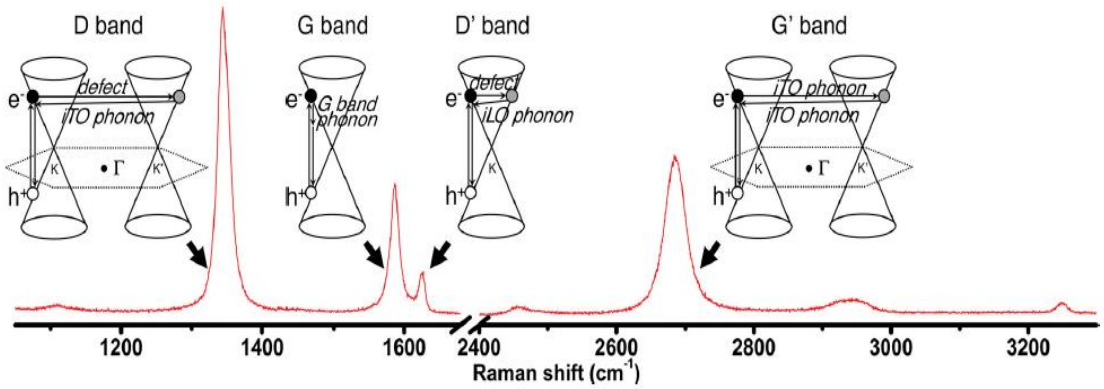


Figura 2.4.4. Espectro Raman de grafito con defectos junto a los esquemas que representan los procesos de resonancia y doble resonancia de los electrones con fonones de la red. Ellos explican el origen de las diferentes bandas del espectro Raman del grafito [20].

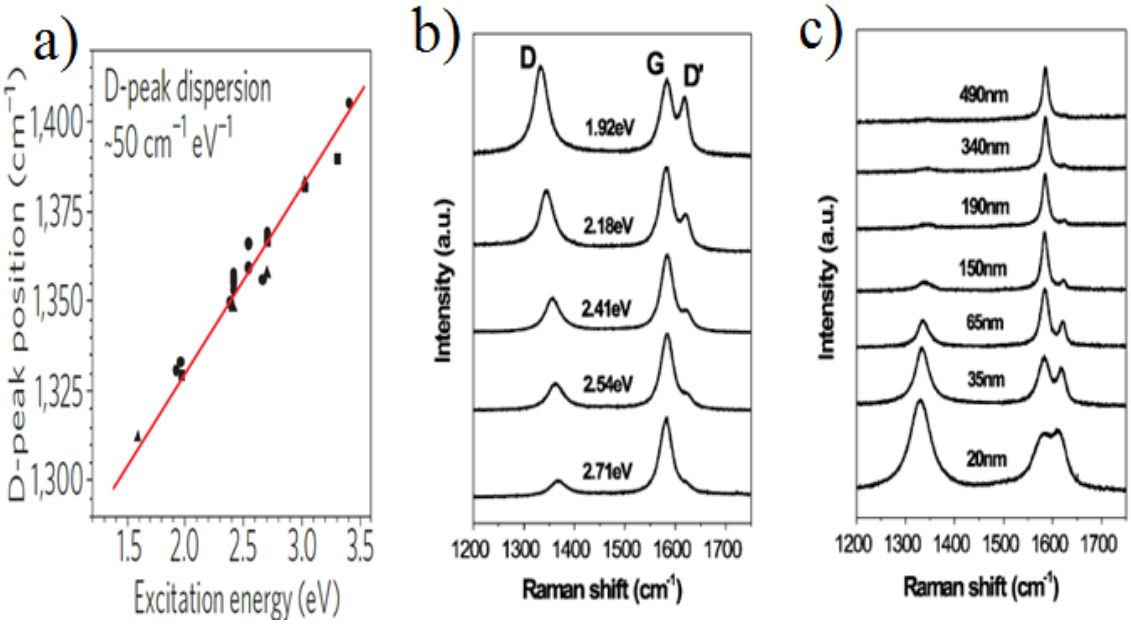


Figura 2.4.5. Dispersión banda D como función de la energía de excitación, b) espectro del grafeno con defecto en función de la energía de excitación, c) Raman nano cristales de grafeno en función del tamaño de grano [50][49].

Muy cerca de la banda G, se encuentra la banda D* ubicada en torno a los 1622 cm^{-1}, la cual es atribuida a defectos de la red, tiene su origen en un proceso inter-valle de doble resonancia, tal como se indica en la figura 2-8, que involucra estados electrónicos alrededor del mismo punto K. [20]. Consecutivamente se encuentra la banda 2D, característica del espectro Raman del grafeno, atribuida a un sobre tono de la banda D que también se debe a una doble resonancia inter-valle entre puntos K no equivalentes [53][50]. Un par electrón–hueco es creado y un fonón de la red con momento $\vec{q}$ interactúa con dicho electrón inelásticamente. Este último, posteriormente se dispersa inelásticamente con otro fonón esta vez con momento $-\vec{q}$. El proceso finaliza con la recombinación del par electrón hueco véase Figura 2.4.4. Por otro lado esta banda es sensible al número de capas. Por ejemplo la intensidad del pico 2D en grafito presenta dos componente $2D_1$ y $2D_2$, las cuales se aproximan a 1/4 y 1/2 de la altura del pico G, respectivamente, en cambio el grafeno mono-capa muestra un sólo pico 2D de alta intensidad ver Figura 2.4.6. Dada la sensibilidad de esta banda, al número de capas, es muy utilizada para estimar su número, como también a través del ancho de altura media (FWMH). Se ha determinado que la razón de intensidades de las bandas 2D y G (2D/G) correspondiente a grafeno mono-capa, es mayor a 2, para bi-capa está en torno a 1 y en grafeno de pocas capas o FLG es menor que 1, Figura 2.4.7 [49]. Por otro lado el ancho de altura media (FWMH) para mono-capa está alrededor de 20 cm^{-1} [52], y en bi-capa cerca de 40 cm^{-1}. En el caso de grafeno multicapa con desorden en la rotación entre las capas (turbostratic) exhibe un intenso pico 2D que es independiente del número de capas, sin embargo el ancho su altura media (FWHM), está entre 45-60 cm^{-1} bastante mayor que el correspondiente a una sola capa [20] [52] [53][50] [55].

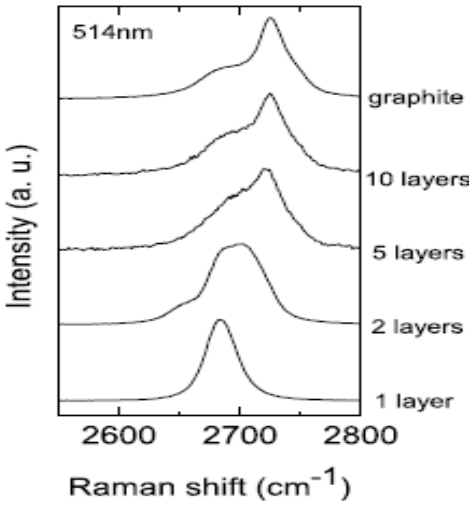


Figura 2.4.6. Dependencia de la banda 2D sobre el número de capas, excitación de 514 nm [52].

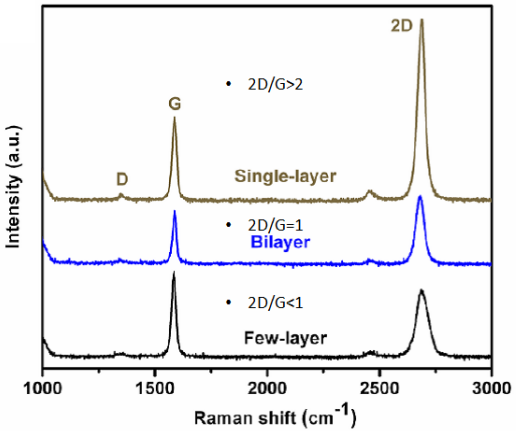


Figura 2.4.7 Espectros Raman característico de mono-capas, bicapas y pocas capas de grafeno [56].

3. DEPOSICIÓN DE VAPORES QUÍMICOS

3.1. Introducción

El CVD es una técnica ampliamente utilizada para el crecimiento de películas delgadas y es el método de deposición más utilizado en la fabricación de circuitos en microelectrónica. Por esta vía también se han sintetizado otros alotropos cristalinos del carbono, tales como diamante, Fullereno y nanotubo [57][58]. En 2009 X. Lie et al, reportaron el crecimiento de grafeno sobre cobre por este método, en condiciones de baja presión (low pressure chemical vapor deposition LP-CVD) usando metano como gas precursor [59].

3.2. Substrato

Como se mencionó en el capítulo anterior, la deposición de vapores químicos es un proceso de catálisis heterogénea [60], donde el catalizador, un metal de transición, descompone el gas precursor en su superficie a temperatura menor a la necesaria en la pirólisis, esto se logra gracias a que los metales de transición, en su configuración electrónica incluyen un orbital d, ello es beneficiosos en la trasferencia de electrones con el hidrocarburo, resultando así una disminución de la energía de activación de este último [60]. Varios metales de transición se han utilizados como substrato para crecimiento de grafeno por CVD, tales como rutenio níquel y cobalto. La alta solubilidad del carbono en estos metales hace que el crecimiento de grafeno este gobernado por proceso de segregación y precipitación [61][62], que resulta ser un obstáculo para alcanzar recubrimiento de una sola capa de grafeno [63][64]. Sin embargo, el cobre un elemento común en los laboratorios ha destacado en el crecimiento de grafeno de una sola capa, debido a que los proceso de crecimiento se desarrollan casi exclusivamente en la superficie, causados por la baja afinidad y solubilidad del carbono con este metal [62]. Permitiendo así que el crecimiento se auto limite a una o pocas capas de grafeno. Por otro lado los precursores de fases gaseosas han mostrado mejor desempeño en el crecimiento de mono-capas de grafeno. La energía del enlace C-H es un parámetro clave para controlar la

temperatura de descomposición y es menor para hidrocarburos más grandes sin embargo estos se descomponen y grafitizan más rápidamente respeto a la moléculas más pequeñas como es el caso del metano [65], la cual es una ventaja en la síntesis de una única capa de grafeno. Además el metano es de bajo costo y se posiciona entre los hidrocarburos más usados en CVD. Dado que la síntesis de grafeno por CVD depende los parámetros de crecimiento tales como presión, temperatura, tipo de precursor y substrato, en la presente tesis se utilizará un substrato de cobre y metano como gas precursor [44].

3.3. Mecanismos de crecimiento de grafeno por CVD

El mecanismo de crecimiento del grafeno por CVD a presión atmosférica (AP-CVD) véase Figura 3.3.1, comienza con el transporte del metano hacia a la cámara de reacción, las especies de carbono (1) se difunden a través de la capa límite sobre el catalizador alcanzando la superficie, las cuales (2) son adsorbida, (3) descomponiéndose para formar especies de carbono activo, (4) las que difunden sobre la superficie del catalizador para formar finalmente la red de grafeno, (5) las especies inactivas tales como hidrógeno, se desorbe de la superficie (6) difundiéndose por la capa límite hacia el flujo principal donde son arrastradas fuera de la cámara. Los procesos que tienen lugar en la capa límite, específicamente difusión (1 y 6) y los que ocurren en la superficie (2 y 4), se pueden clasificar en transporte másico y de reacción superficial respectivamente [66]. Además estos procesos son altamente dependientes de la temperatura, dado que ocurren en las proximidades del substrato. Con lo cual es posible definir dos flujos de especies activas que coexisten: flujo de especies activas a través de la capa límite y el flujo de especies activa que se consumen en la superficie del catalizador para formar la red cristalina de grafeno [66]. Las ecuaciones para estos flujos están dadas por:

$$J_{superficie-reaccion} = k_s C_s \qquad 3\text{-}1)$$

$$J_{gas\ a\ superficie} = h_g (C_g - C_s) \qquad 3\text{-}2)$$

Donde $J_{gas\ superficie}$ es el flujo de especies activas a través de la capa límite, $J_{superficie\ reacción}$ es el flujo de especies activas consumidas en la superficie (asumiendo cinética de primer orden), h_g es el coeficiente de transporte de masa, K_s es la constante de reacción superficial, Cg es la concentración de gas en el flujo principal del reactor, y Cs es la concentración de la especie activa en la superficie. En estado estacionario, estos flujos son iguales y se pueden escribir como $[Ks\ hg\ /\ (Ks\ +\ hg)]\ Cg$. Del cual surgen tres regímenes: hg >> Ks (régimen de reacción superficial), hg ~ Ks (régimen mixto) y hg << Ks (régimen limitada por transporte de masa). Dado que uno de estos flujos alimenta al otro, esto resulta que el más lento limitará la velocidad de reacción durante la síntesis de grafeno. En condiciones de baja presión y ultra baja presión (LP y UHV), la reacción superficial es la limitante de la reacción (hg. Ks) y en condiciones de AP-CVD a altas temperaturas, el transporte de masa a través de la capa límite es el paso limitante (Ks. Hg). Por lo tanto en AP-CVD los efectos geométricos del flujo de gas y de la geometría de la cámara juegan un papel crítico en la síntesis [66]. La variación de la capa limite, puede conducir a cambios en las especies activas que se trasportan a través de ella y hacia el substrato, resultando por ejemplo en el crecimiento no uniforme del grafeno. También las reacciones en fase gaseosa producidas en el flujo principal, pueden precipitar partículas en la superficie del substrato aumentando la densidad de defectos en el grafeno [66].

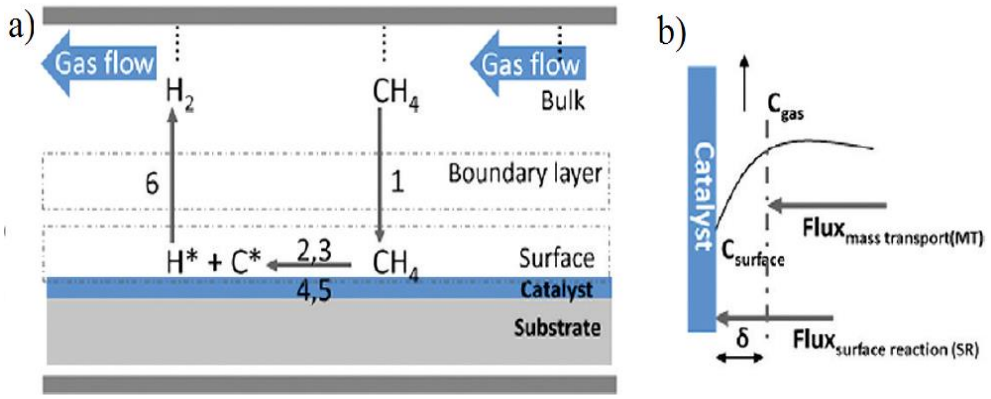


Figura 3.3.1. a) Esquema de los procesos que ocurren en la síntesis de grafeno, b) Transporte másico y flujos de reacción superficial en condiciones de estado estacionario [66].

3.4. Reactor de CVD

Los reactores de CVD estándar están constituido por una cámara de reacción formada por un tubo de cuarzo, dispuesto horizontalmente, el cual se encuentra a presión controlada y en su interior es alojado el substrato, y durante las síntesis se introducen en ella los diferentes gases. La energía necesaria para descomponer el precursor se puede obtener de diversas fuentes tales como plasma, micro onda y térmica. En la presente tesis nos referiremos a la vía térmica donde el sustrato puede ser calentado directa o indirectamente. En el primer tipo, el horno denominado de pared caliente (hot wall), un calefactor eléctrico provee la energía térmica desde el exterior de la cámara y a su vez al substrato, alcanzando temperaturas entorno a los 1000 °C, obteniéndose fácilmente el control de la temperatura y la homogeneidad térmica en toda la cámara. Sin embargo su eficiencia es cuestionable además, requiere de tiempos prolongados de enfriamiento e incluso pueden llegar ser necesario usar la convección forzada como parte del proceso [67]. Por otro lado están los hornos de paredes frías (cool wall), en los cuales el substrato es calentado directamente a través de un susceptor, por vía resistiva o por inducción electromagnética. Donde el control de la temperatura resulta ser más complejo, no obstante, la eficiencia y los tiempos de enfriamiento son mucho mejores que en el horno de paredes calientes [67][68].

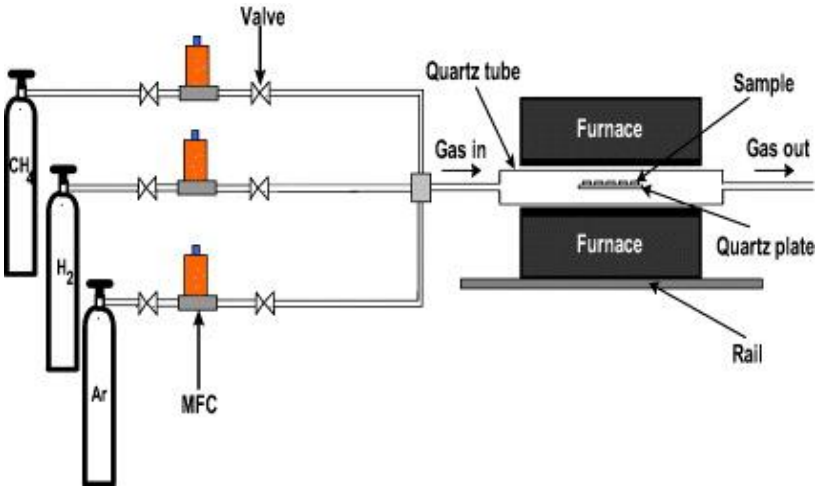


Figura 3.4.1 Reactor CVD estándar para la síntesis de grafeno [69].

3.5. Presión en cámara

Se ha reportado numerosos trabajos sobre crecimiento grafeno por CVD en un amplio rango de presión en cámara, tales como AP-CVD (CVD at atmospheric pressure); HV-CVD (CVD in a high vacuum,) and LP-CVD (CVD at a low pressure). Aunque no queda claro cuál condición presenta reales ventajas en cuanto a la calidad del grafeno obtenido, se puede indicar que la diferencia más notoria es la forma de los dominios obtenidos en LP CVD y AP-CVD [70]. Por otro lado, en LP-CVD los centro de nucleación, se ven reducidos por la baja presión como también los contaminantes como el oxígeno y H_2O, no obstante, la vaporización del substrato de cobre por sublimación puede ser un punto en contra al propiciar defectos en el grafeno [71]. Por otro lado en AP-CVD es una de las vías más atractiva, debido a su bajo costo y simplicidad aunque el crecimiento de una única capa de grafeno esté condicionado a las concentracion del precursor y a la pureza de este, como también los contaminantes de especies oxidativas siempre presente en el reactor [72].

3.5.1. Etapas de la síntesis

En CVD la síntesis se desarrolla en diferentes pasos o fases necesarios para el óptimo recubrimiento del grafeno sobre el substrato de cobre. En la literatura existe consenso que las etapas necesarias para la síntesis de grafeno son: calentamiento y recocido, crecimiento y enfriamiento. Dado que las propiedades del grafeno policristalino dependen del tamaño de sus dominios [73], los cuales crecen aleatoriamente en el substrato, entorno a los centros de nucleación, constituidos principalmente por bordes de grano, impurezas, óxidos y rugosidades del sustrato [74]. Estas singularidades pueden llegar incluso a promover el crecimiento de carbono amorfo, por lo tanto es prioritario poder reducir estos centros de actividad catalítica, mediante la limpieza de la superficie del substrato. Primero con solventes tales acetona para disolver sustancias orgánico y ácido acético que ayuda a quitar en parte el óxido nativo de la lámina [75]. Se debe adicionalmente realizar un tratamiento previo de la lámina en el horno a temperatura del orden de los 1000 °C en atmosfera de H_2/Ar

con la finalidad de reducir aún más el óxido nativo persistente en la superficie del substrato [44]. El recocido del substrato ayuda además a suavizar las rugosidades de la superficie como también aumentar el tamaño de sus dominios cristalino, lo que puede beneficiar el crecimiento de grafeno [44][60]. En la siguiente etapa denominada de crecimiento, se añade a la cámara de reacción el gas precursor, metano, en cierta proporción con el hidrógeno [44][60], este último actúa como co-catalizador el cual promueve especies del tipo CH_x, que son termodinámicamente favorables para ser adsorbidas en el cobre [70]. Respecto de las reacciones superficiales aún no están del todo claras. Se considera que ellas se inician con la deshidrogenizacion del metano y posiblemente termina en CH_2. Por otro lado la formación de grafeno depende del establecimiento de los anillos de benceno los cuales se piensa que se forman a través de dímeros y monómeros que se crean en ciertas direcciones cristalográfica del Cu [76]. Finalmente en la etapa de enfriamiento, la cámara es apagada y el substrato de cobre se mantiene en una atmósfera de hidrógeno-argón hasta alcanzar la temperatura ambiente.

3.6. Rol del hidrógeno en AP- CVD

En CVD el uso de hidrógeno presenta múltiples beneficios para el crecimiento de grafeno sobre cobre. El H_2 reduce el óxido nativo, que es perjudicial para el crecimiento de grafeno, también limpia la superficie del cobre, disminuyendo los centros de nucleación, que implica dominios de mayor tamaño y a una mejora en las propiedades eléctrica [77]. El H_2 actúa como co-catalizador en la formación de especies activas de carbono ligadas a la superficie del tipo $(C_yH_x)_s$ necesarias para el crecimiento del grafeno. Controla la forma y las dimensiones de los granos [70]. Ivan Vlassiouk y colaboradores [70], reportan dependencia de la forma de los granos de grafeno con la concentracion de hidrógeno y metano, por ejemplo para presión parcial de hidrógeno y metano, PH2 / PCH4 entre 200 a 400, los dominios resulta ser de formas variada y a presiones parciales de PH2 / PCH4> 400 las formas de los granos resultan ser hexagonal. Para bicapas las formas de los granos sigue una dependencia similar con el hidrógeno y el apilamiento entre estas ellas tiende a ser AB Bernal [70].

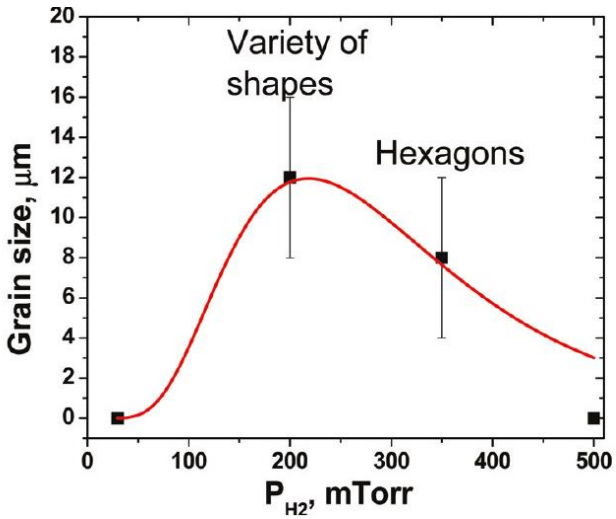


Figura 3.6.1 Dependencia de la forma de los granos de grafeno con la presión parcial de hidrógeno usando 1 mTor de metano en AP-CVD [70].

Se ha reportado que el H_2 en exceso pude degradar los enlaces de carbono más débiles del grafeno, conduciendo así la reacción hacia atrás, es decir produciendo metano [77][78]. algunos autores explican esta supuesta degradación del grafeno a las trazas de contaminación proveniente de la fuente H_2 [79][80]. La contaminación por moléculas de agua y oxígeno no benefician el crecimiento de grafeno [79][81] y pueden estar presente aun cuando se empleen procedimientos de purga el reactor. Estos contaminantes pueden estar incluso en los gases de síntesis. Se ha observado que trazas cercanas a 1pmm de 0_2, es suficientes para degrada el crecimiento de grafeno [79][72]. Por estas razones el hidrógeno es necesario como co-catalizador y agente reductor, sobre todo en la subcategoría de AP-CVD libre de vacío. Reckinger y colaboradores [72] consideran que H_2 debe estar presente a lo largo de todo el proceso para prevenir la re-oxidación de la superficie de cobre durante el crecimiento, como también para proteger el grafeno del ataque químico durante el enfriamientos, se debe considerar el enfriamiento rápido con H_2 como la forma más segura para la integridad del grafeno a fin de alcanzar la temperatura ambiente. En este mismo sentido, Ivan Vlassiouk y

otros [70] no observan crecimiento de grafeno sobre cobre para presiones parciales de hidrógeno menores a 2 torr en substratos de alta pureza. Hay abundantes reportes sobre el rol crítico que juega el hidrógeno en la síntesis de grafeno sobre cobre y se puede resumir que su presencia es una condición *sine qua non* para la formación de grafeno en AP-CVD [72] [70] [77] [79] [80]. No obstante, se ha reportado el crecimiento de grafeno sin la adición de hidrógeno en CVD en ciertas etapas de la síntesis. Por ejemplo Libo Gao y otros [82], crecieron pocas capas de grafeno (FLG) sobre cobre en AP- CVD sin la adición de hidrógeno en la etapa de crecimiento, usando una extremadamente alta concentración de metano como alternativa a la termodinámicamente desfavorable formación de especies (CHx)s no obstante, la eliminación de la segunda capa de grafeno parece ser problemática. Y. S. Kim y colaboradores, utilizando el mismo tipo substrato y fuente de carbon, crecieron mono capas grafeno por CVD - plasma sin la adicion de hidrógeno, demostrando que el metano puede ser una fuente efectiva de hidrógeno para crecimiento de grafeno [83]. Sin embargo ambos autores necesitaron incluir hidrógeno en el pre-tratamiento de sus láminas. Una explicación del por qué es posible excluir el H_2 en ciertas etapas dela síntesis de grafeno puede estar dado por las condiciones de presión que reduce la contaminación relativa de contaminantes de especies oxidativas, como también el uso gases de síntesis de ultra alta pureza [84]. También se considera que el H_2 pude ser absorbido en la etapa de pretratamiento del substrato dada su alta solubilidad en el cobre, que posteriormente es liberado en la etapa de crecimiento [77].

3.7. Termo difusión o efecto Soret

Como se mostró al inicio del presente capítulo, el movimiento de especies desde y hacia el substrato sucede a través de la capa límite y está gobernado por difusión fickiana, que involucra el trasporte de materia, energía y momentum, inducido por gradiente de concentración. Por otro lado existe otro fenómeno de trasporte, con un fuerte acoplamiento de materia y energía que tomará un rol protagónico en el desarrollo de la presente tesis, es la llamada termo difusión o efecto Soret. La termo difusión, es el proceso por el cual una mezcla gaseosa de múltiples componentes desarrolla un gradiente de concentración cuando se la expone a un gradiente de temperatura. En mezclas binarias, una de las especies se

concentra en el lado frío, mientras que la otra lo hace en el lado caliente. Ello resulta en la separación parcial de especies. Este comportamiento es atribuido a fuerzas intermoleculares que son fuertemente dependientes del tamaño, peso y formas de las moléculas. Típicamente una molécula larga y pesada se moverá en la dirección de la región fría y la pequeña y liviana típicamente se desplazará a la región caliente [85].

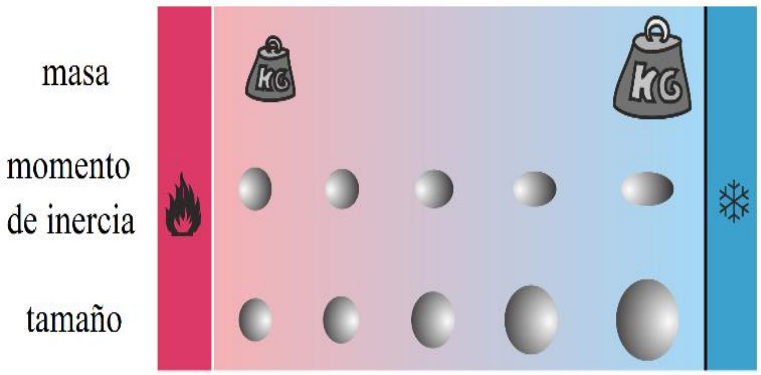


Figura 3.7.1. Esquema del efecto de un gradiente térmico en mezclas de gases. Típicamente una molécula larga y pesada se moverá en la dirección de una región fría y la pequeñas y livianas hacia la región caliente [86].

El desarrollo de la teoría cinética para mezclas de gases no uniformes por Enskog y Chapman condujo a la predicción del efecto de difusión térmica en gases y verificado experimentalmente por el mismo Chapman y Dootson en 1917 [87]. Este fenómeno ha sido ampliamente utilizado en la separación de isótopos, la fabricación de dispositivos semiconductores, la separación de especies poliméricas, la manipulación de macromoléculas como el ADN [88] [89]. La teoría cinética para mezclas no uniformes proporciona las ecuaciones para obtener constantes de difusión térmica (D_T) para mezclas de gases. Se consideran en ella ciertas simplificaciones tales como moléculas esféricas rígidas y elásticas, centros de fuerza puntuales que se repelen entre sí como potencias inversas de su separación, etc [87]. Bajo estas condiciones la ecuación de difusión toma la forma:

$$J = -\rho D_{12}\nabla C - \rho D_T C_1 C_2 \frac{\nabla T}{T} \qquad 3\text{-}3)$$

Donde J corresponde al flujo de unas de las componentes, ρ es la densidad, D_{12} es la velocidad de difusión ordinaria o fickiana, ∇C es el gradiente de concentracion donde C_1 y C_2 son las fracciones molares de las especies en la mezcla, D_T es el coeficiente de difusión térmica y tiene la misma dimensión que D_{12}.

Experimentalmente se encuentra que para un par determinado de gases la razón D_T/D_{12} varía con la composición. De este modo se define la magnitud α:

$$\alpha = \frac{D_T/D_{12}}{C_1 C_2} \qquad 3\text{-}4)$$

Esta es una cantidad independiente de la composición. La magnitud α es llamada coeficiente (o factor) de Soret y normalmente se da con un signo negativo, correspondiente al movimiento del componente ligero de la mezcla hacia la temperatura más elevada [90]. Para una mezcla binaria de gases contenida en un recipiente cerrado en presencia de un gradiente térmico la ecuación de difusión toma la forma según ecuación 3-3 y 3-4.

$$.J = -\rho D\nabla C - \rho D\alpha C_1(1 - C_1)\frac{\nabla T}{T} \qquad 3\text{-}5)$$

En estado estacionario $J = 0$ entonces de acuerdo a la ecuación 3-5, se puede medir el coeficiente de Soret en base a las concentraciones y gradientes térmicos alcanzados.

$$\frac{\nabla C}{C_1(1-C_1)\nabla lnT} = \alpha \qquad 3\text{-}6)$$

3.8. Método de llama

El método de llama o flama es una técnica ampliamente utilizada en la síntesis de óxido de titanio [91], sílice [92], negro de carbón [93] y en la síntesis nanotubos de carbono [94]. Se estima que la producción industrial de *negro de humo* por llamas es del orden de 100 toneladas métricas por día. La clave del método es que proporciona la alta temperatura necesaria junto con un entorno de carbonización u oxidación que da claras ventajas en cuanto costo y escalabilidad [93]. En los últimos años ha habido varios intentos de crecer grafeno por esta vía. Los reportes muestran variaciones según el tipo de llama, (mezcla o difusión) y/o la fase del combustible empleado [93][95][96][97]. El método básicamente consiste en exponer un substrato metálico a una llama generada por la combustión de un hidrocarburo. La producción de grafeno por esta vía aún se encuentra en su etapa inicial y no ha sido tan estudiada como en CVD. Además el proceso de crecimiento es afectado por el tipo de llama, temperatura, la concentración de la especie etc, pero ofrece varias ventajas importantes, tales como escalabilidad y rentabilidad. Presenta ciertas ventajas respecto de CVD, pues es la misma combustión la que entrega las especies y temperatura necesarias para la síntesis, como poder realizarse a presión atmosférica.

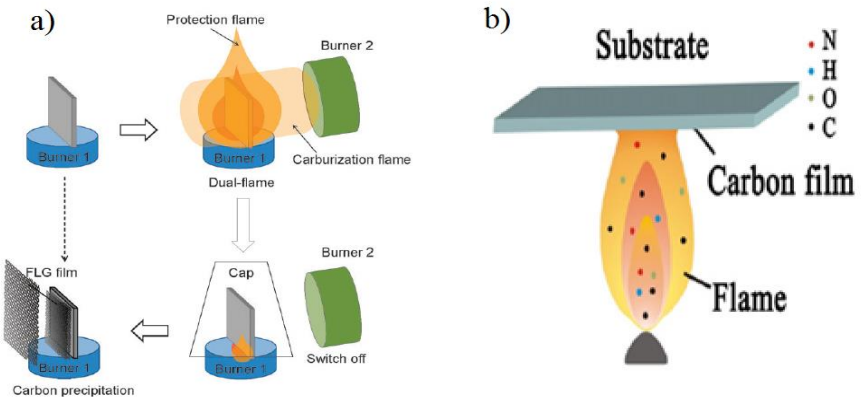


Figura 3.8.1. Esquemas de crecimiento de grafeno por llama, a) llama dual [95], b) llamas de amina y etanol [97].

3.8.1. Método de llama múltiple de difusión inversa

Entre los reportes sobre crecimiento de grafeno por llama se destaca uno por su potencial de producción continua: la llama múltiple de difusión inversa (m-IDFs por sus siglas en inglés) reportada por Menon y colaboradores. Ellos crecieron pocas capas de grafeno sobre cobre. En este tipo de llama, los reactantes arriban separadamente a la zona de combustión donde el oxígeno es rodeado por el combustible, metano, en condición de combustión rica, es decir con exceso de metano respecto de la condición estequiométrica. La reacción ocurre además, bajo una atmosfera de gas noble. Por ello los procesos de pirólisis y oxidación quedaran separados [96]. En m-IDF se utiliza además la combustión de hidrógeno como agente reductor del óxido nativo de la superficie de cobre y como co-catalizador en la síntesis.

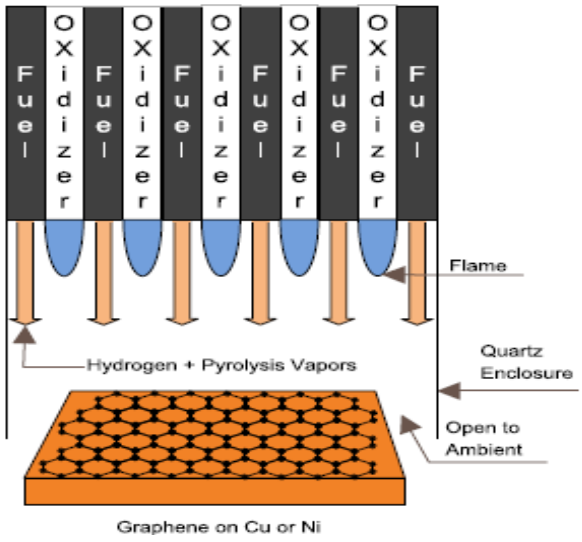


Figura 3.8.2. Método de llama múltiple de difusión inversa para el crecimiento de grafeno [96].

La condición estequiométrica de la llama, puede ser caracterizada por el factor adimensional llamado razón de equivalencia ϕ, correspondiente al cociente combustible versus oxidante en la llama, normalizada por el cociente combustible/oxidante en condiciones estequiométrica (La reacción estequiométrica es una reacción única en la que se consumen todos los reactivos.) ver ecuación 3-7.

$$\phi = \frac{(masafuell/masa\ oxidante)_{actual}}{(masafuell/masa\ oxidante)_{est}} \qquad 3\text{-}7)$$

En condición de combustión estequiométrica $\phi = 1$, si las mezclas presentan exceso de combustible o rica $\phi > 1$. Para el caso específico del metano la ecuación que determina la estequiometría es de la forma

$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$, por lo tanto su razón de equivalencia será:

$$\phi = \frac{(masa\ CH_4/masa\ O_2)_{actual}}{1/4} \qquad 3\text{-}8)$$

3.8.2. Características y morfología de una llama de difusión inversa

Las llamas se pueden clasificar además por la forma en que se entregan los reactantes: separados o perfectamente mezclados en la zona de reacción. Se denomina respectivamente llamas de difusión y pre mezcla. La llamas de difusión normal (NDF) el combustible llega al centro de la llama y el oxidante accede alrededor de esta. Cuando se invierte la posición relativa de combustible y del oxidante, esta se denomina llama de difusión inversa (IDF) y su diferencia más notoria respecto de la NDF es que el hollín y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (por sus siglas en ingles PAH) se forman en el exterior de la corriente de combustible, y escapan sin oxidación ya que no pasan por la zona de reacción de alta temperatura [86], es decir los proceso de oxidación y pirolisis quedar separados ver Figura 3.8.3.

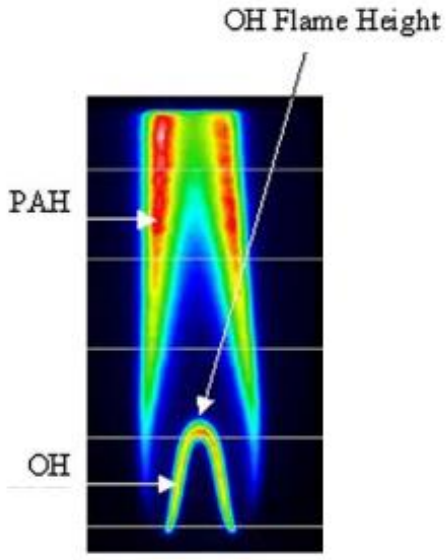


Figura 3.8.3. Estructura de una llama de difusión inversa mostrando dos zonas, la de reacción correspondiente a la base de la llama donde la combustión es estequiométrica y donde hay abundantes especies oxidativas OH y la zona de pirolisis con alta concentracion de PAH [86].

4. SÍNTESIS DE MATERIAL GRAFÍTICO POR LLAMA UNICA DE DIFUSION INVERSA

4.1. Introducción

La adopción del grafeno como un material con influencia en la tecnología y la sociedad dependerá en gran medida de hallar métodos de crecimiento eficientes escalable como también seguros. Por ello la búsqueda de vías de producción que cumplan con estas características se ha intensificado. En el presente capítulo se explora el método de llama para la síntesis de grafeno. Dado que esta vía ha mostrado claras ventajas en la producción de otros materiales nanométricos tales como negro de humo y Titania [96]. Por esto la síntesis de grafeno por esta vía tiene el potencial de competir en los procesos de producción industrial, aunque esta técnica aún se encuentra en etapas iniciales de desarrollo respecto de CVD [93]. En nuestra propuesta se adoptó el procedimiento reportado por Memon y colaboradores [96] para llama múltiple de difusión inversa, que mostró evidencia de crecimiento de pocas capas de grafeno o FLG en substratos de cobre. Esta vía necesita de la combustión de hidrógeno para el tratamiento previo del substrato específicamente en la reducción del óxido nativo y como co-catalizador [96]. Esto tiene desventajas por la producción de H_2O que ha demostrado ser perjudicial en la calidad del grafeno sintetizado, como también por los potenciales riesgos que implica la combustión misma del H_2. No obstante, este método sigue siendo atractivo por su potencial de producción continua y escalabilidad.

En la presente tesis se exploró la producción de material grafítico sobre cobre a través del método de llama única de difusión inversa. Considerando que en la combustión de metano, están presentes especies del tipo CH_x, incluyendo además H_2 [98], es posible que la misma combustión del hidrocarburo pueda proveer del hidrógeno necesario en la síntesis. Similar a lo reportado por L. Gao et al. empleando en su caso CVD [82]. Por ello se consideró investigar el presente método, sin introducir hidrógeno en la síntesis. Se estableció un conjunto de parámetros que pueden intervenir tales como: forma de producir la llama IDF, caudal de gases, posición del substrato a la llama, temperatura y tiempo de exposición. En

resumen se realizó un estudio sistemático a través de espectroscopía Raman del material grafítico depositado sobre cobre por llama única de difusión inversa en función de los parámetros antes mencionados, sin considerar la adición hidrógeno. Ver Figura 4.1.1.

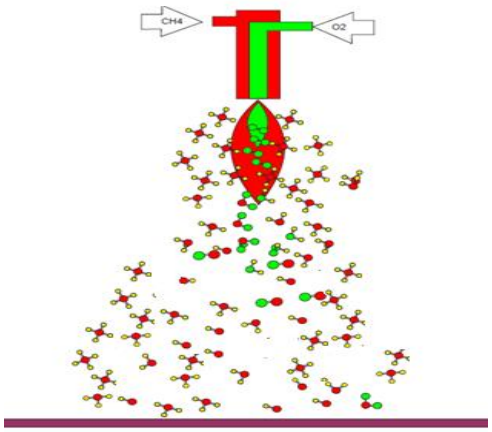


Figura 4.1.1. Esquema de llama única de difusión inversa IDF.

4.2. Materiales

Para la generación de la llama de difusión inversa, es necesario contar con un quemador donde el combustible y oxidante llegan separadamente a la zona de reacción. El quemador está constituido por un conjunto de inyectores por donde emerge el metano los cuales rodean la única salida de oxígeno, conocida como quemador en arreglo circunferencial [99]. La llama se genera en una región semi-cerrada denominada cámara de reacción, por donde fluye argón continuamente, minimizando así el ingreso del aire a la cámara durante la combustión. La Figura 4.2.2 muestra el diseño implementado para el sistema de llama única de difusión inversa. Se diseñó y construyó un quemador IDF en arreglo circunferencial constituido por 6 inyectores para la salida del metano y uno para el oxígeno. Dado el orden de magnitud de los caudales a utilizar y temperatura de la llama que se desea alcanzar, se consideró emplear inyectores de vidrio Pyrex. Las dimensiones de estos inyectores son 100 mm de largo por 5 mm de diámetro con reducción en salida de 1,5 mm para la salida del metano. Los cuales

fueron insertados en un cilindro macizo de dura-aluminio de 50 mm de diámetro por 24 mm de espesor y fijados a él con resina epóxica de alta temperatura ver Figura 4.2.2. El quemador posteriormente fue colocado en el extremo superior de la cámara de reacción, la cual está formada por un cilindro de vidrio pyrex de 50 mm de diámetro por 100 mm de largo. Para el control de flujo de los gases se utilizaron controladores másicos de hilo caliente, marca AALBORG de caudal máximo de 1 l/min y controlados remotamente ver Figura 4.2.2 a).

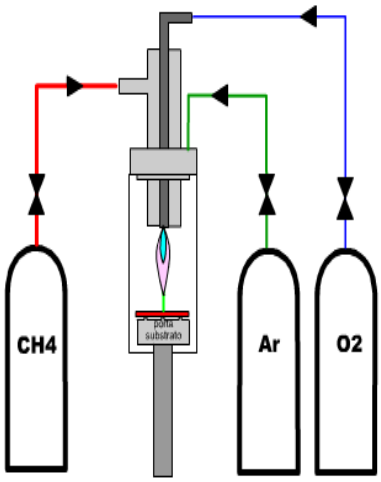


Figura 4.2.1. Esquema experimental del sistema de llama única de difusión inversa.

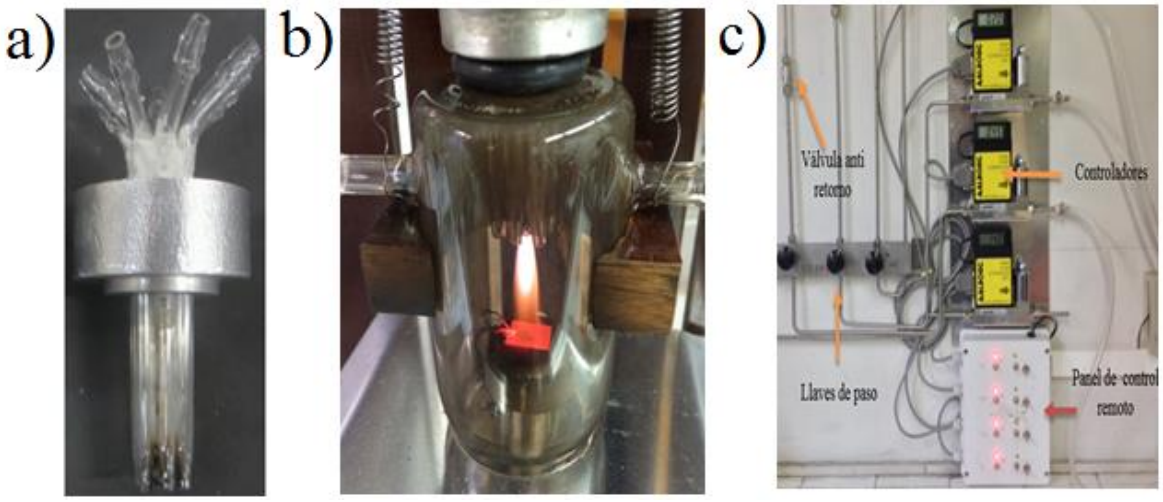


Figura 4.2.2. a) Fotografía de a) quemador IDF en arreglo circunferencial. b) cámara de reacción. c) controladores másicos.

4.2.1. Medición de temperatura y asistencia térmica al substrato

La medición de temperatura en el substrato es un parámetro de gran importancia en la síntesis de grafeno. En el presente estudio se escogió inicialmente utilizar una termocupla tipo K, sin embargo las dimensiones del substrato dificultó el contacto térmico de la termocupla entre sucesivos experimentos. Ello implicó la necesidad de usar un pirómetro de radiación (marca Impac modelo IS 8 plus) que trabaja en el rango 0,60 - 1,1 µm. Este rango es conocido como ventana atmosférica, ya que hay absorción mínima por vapor de agua, dióxido de carbono y oxígeno. Por otro lado, considerando que la intensidad de la radiación de la llama en este rango no es importante, se estimó medir directamente la temperatura del substrato, orientado el instrumento a través de la misma llama IDF e insertando una ventana de cuarzo en el extremo superior del inyector central (véase Figura 4.2.3). Al realizar la correspondiente calibración con una termocupla se observó diferencias menores a 15 °C, lográndose así la medición de temperatura sin ajustes engorrosos por parte del pirómetro. Dado que la temperatura del substrato depende fuertemente de la posición respecto de la llama, como también de la razón de equivalencia, sé consideró la opción de añadir asistencia térmica para el calentamiento del substrato, y estudiar así de forma independiente la influencia de los diferentes parámetros de la síntesis. Así se eligió el calentamiento inductivo, por ser menos invasivo y fácil de implementar. De esta forma se construyó un calentador inductivo con un circuito, tipo convertidor flyback, ver anexo II. Éste consta de un sistema retroalimentados con un circuito L-C que opera a una frecuencia cercana a los 150 kHz. La capacitancia está constituida por un banco de condensadores de baja pérdida resistiva de 0,4 µF. La inductancia es de 2 µH y está formada por una bobina circular de 55 mm de diámetro de cuatro vueltas, donde el conductor está constituido por un tubo de cobre de 4 mm de diámetro por el cual fluye agua en su interior para su refrigeración. Ver Figura 4.2.4.

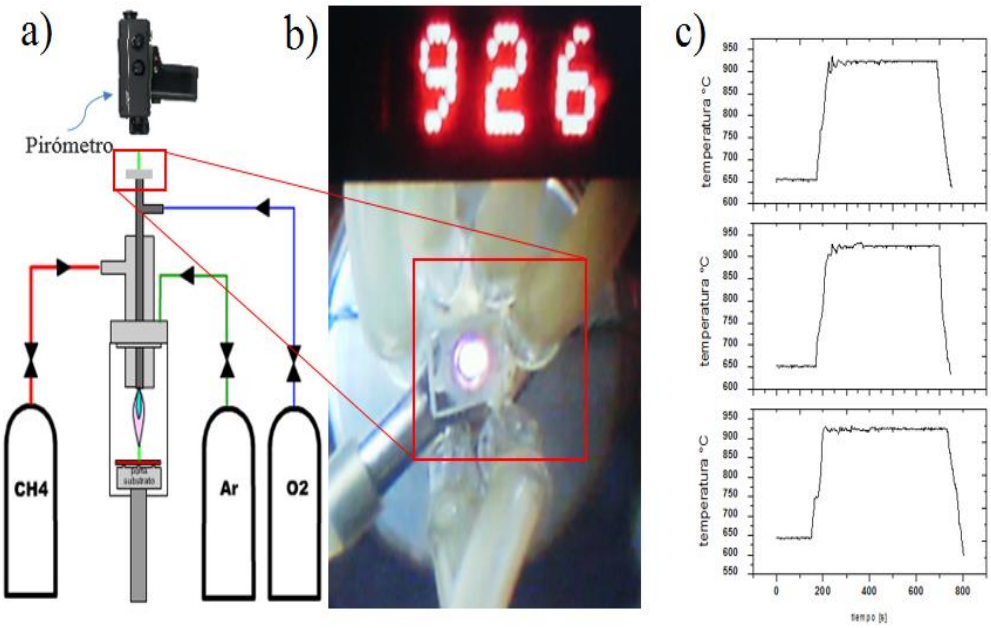


Figura 4.2.3. a) Esquema de medición de la temperatura de substrato con el pirómetro de radiación orientado a través de la llama IDF, b) fotografía del ocular del pirómetro en el instante de la operación del sistema, c) gráficas temperatura v/s tiempo obtenidas por pirómetro en diferentes substratos expuesto a la llama.

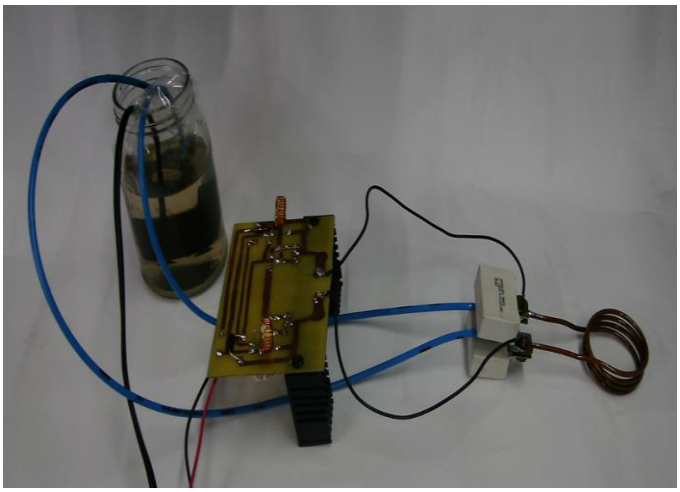


Figura 4.2.4. Fotografía del calefactor inductivo tipo flyback refrigerado por agua.

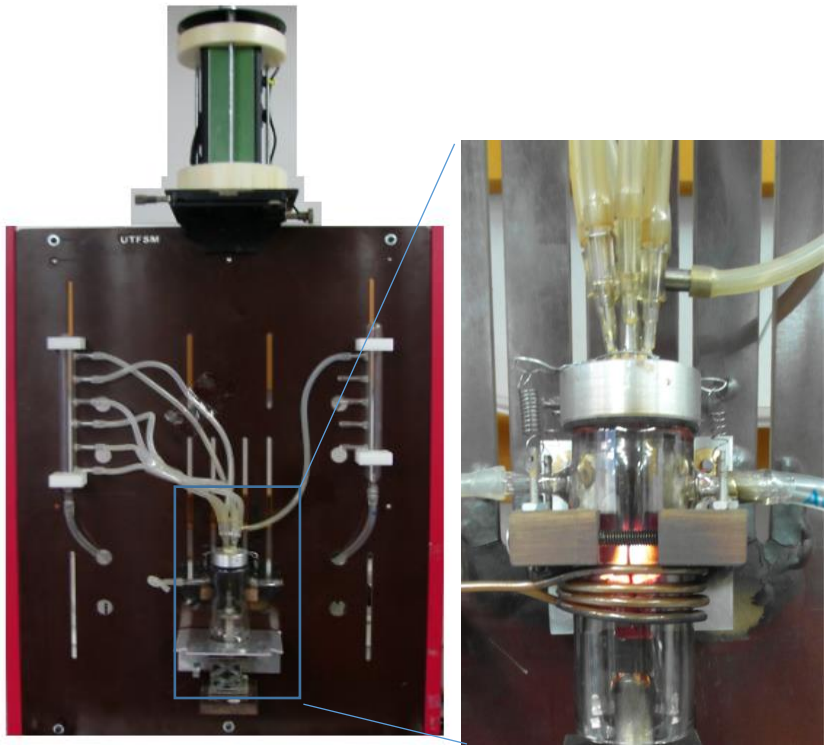


Figura 4.2.5. Fotografía del sistema de llama única asistida con calefacción inductivo y sistema de medición de temperatura.

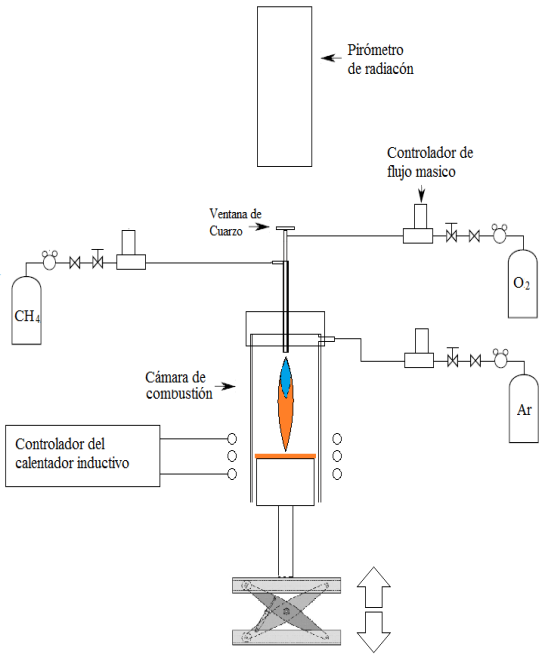


Figura 4.2.6. Esquema experimental de llama única de difusión inversa.

4.3. Método

Se seleccionó un conjunto de parámetros que intervienen en el crecimiento de material grafítico bajo la llama única IDF, tales como razón de equivalencia ϕ, caudal de argón, diámetro de inyectores, temperatura, distancia substrato-llama y tiempo de síntesis. Se realizó una serie de estudios empíricos para determinar los valores óptimos del sistema, en términos del material grafítico obtenido. Los estudios se agruparon en dos series de experimentos

Serie 1: 1a) Razón de equivalencia (ϕ), 1b) caudal de argón, 1c) Diámetro de inyectores.

Serie2: 2a) Temperatura, 2b) distancia del substrato la llama y 2c) tiempo de exposición del substrato.

4.3.1. Protocolo experimental

En todos los experimentos de estas series se efectuaron los siguientes protocolos de limpieza y exposición del substrato a la llama. En primer lugar se utilizó como substrato cobre de 1cm^2 por 125 μm espesor, con pureza del 99.98%. Antes de iniciarse la síntesis, las láminas fueron lavadas con ácido acético (4% en volumen) por 2 min y enjuagado con isopropanol [100] . Previo a la exposición del substrato a la llama, la cámara de combustión fue purgada con argón a 1 l/min durante un par de minutos. Posteriormente la llama fue encendida con un chispero eléctrico y los flujos ajustados a un ϕ determinado. En seguida se espera un tiempo tal que se estabilice la llama y se evapore toda el agua condensada en las paredes de la cámara. Luego la síntesis se inicia cuando el substrato se ubica a cierta distancia de la base de la llama y paralelamente se inicia la operación del calentador inductivo, controlando rápidamente su alimentación de potencia para obtener una temperatura predeterminada. Posteriormente la síntesis finaliza siguiendo la síguete secuencia: primero cierre del suministro de oxígeno, segundo corte de la alimentación del calentador inductivo, dejando enfriar la lámina siempre en una atmósfera de argón y metano, hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Dado que la combustión es rica, es decir razón de equivalencia $\phi > 1$, implica que el oxígeno actúe como el reactivo limitante de la combustión. Se encontró que un valor óptimo está entorno de los 0,6 l/min, el cual es suficiente para alcanzar el rango de temperatura útil en el substrato, sin qué este último tenga que acceder a la zona de reacción ni demasiado para que provoque el desbordamiento de la llama fuera de la cámara. Así para este estudio se fijó este valor y se varió solo el flujo de metano, ver Figura 4.3.2.

La caracterización del substrato fue realizada a través de un microscopio y espectrómetro Raman marca Renishaw modelo inVia con láser de longitud de onda de 532 nm. Todas las mediciones fueron realizadas con intensidad del láser al 5% y 5 acumulaciones. Los espectros obtenidos fueron deconvolucionados a través del software Peak-Fit, definiéndose tres zonas del substrato para su caracterización las cuales se denominaron: centro, medio y borde, ver Figura 4.3.3.

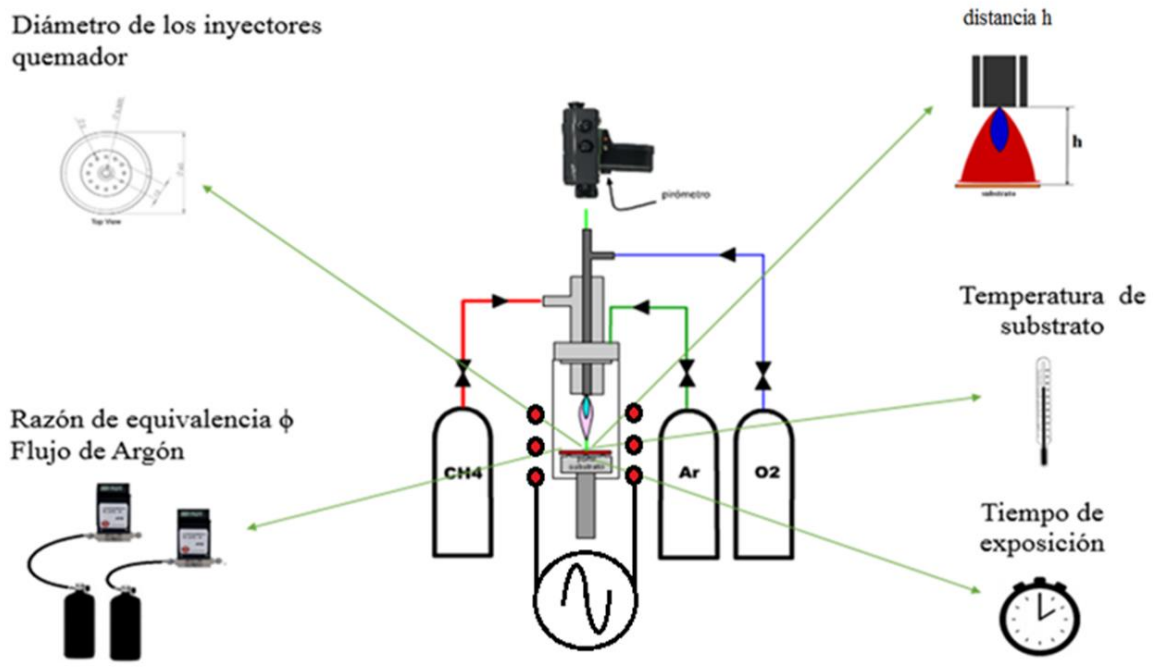


Figura 4.3.1. Representación esquemática de la síntesis de material grafítico por llama única de difusión inversa junto a los parámetros del estudio.

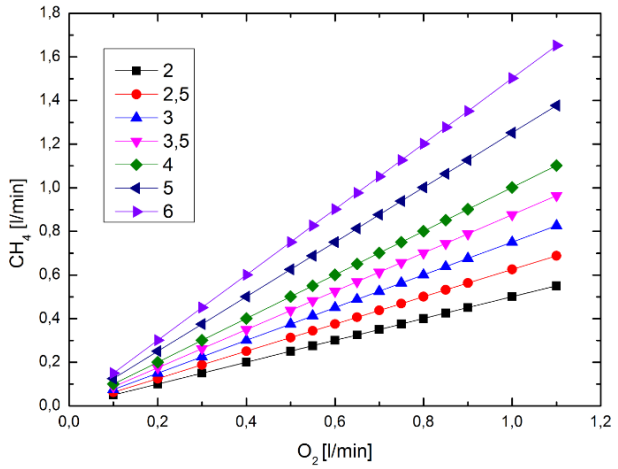


Figura 4.3.2. Relación entre los caudales de metano y oxígeno para un ϕ determinado identificado por los distintos marcadores en el gráfico.

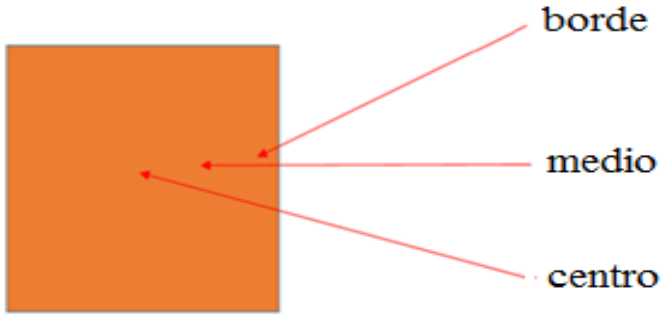


Figura 4.3.3. Esquema del substrato de 10x10 mm, que permite definir las zonas en que se realizó las medidas en centro, medio y borde.

4.3.2. Resultados de la serie de experimentos 1

Estudio del material depositado en el substrato con variación de: 1a) razón de equivalencia ϕ, 1b) caudal de argón y 1c) diámetro de inyector

Para la siguiente serie experimental, las condiciones de síntesis y los rangos de variación de los parámetros de estudio, son resumidos en las Tabla 1, Tabla 2 y Tabla 3. Ellos son correspondientemente a la razón de equivalencia ϕ, caudal de argón y diámetro de inyector. Para identificar y caracterizar el material depositado en el substrato se utilizó espectroscopía Raman donde se comparó las intensidades relativas y los anchos de altura media de las bandas del grafito (banda D ~ 1350 cm^{-1}, D* ~ 1622 cm^{-1}, G ~ 1580 cm^{-1} y 2D ~ 2700 cm^{-1}), con la finalidad de estimar la densidad de defectos como también el número de capas del material grafítico. Los espectros Raman obtenidos (zona centro de los substratos) son presentados verticalmente y ordenados en forma ascendentemente con el parámetro en estudio (razón de equivalencia ϕ, caudal de argón y diámetro de inyector). Además se adjunta el espectro Raman del grafito altamente orientado HOPG, para su correspondiente comparación véase Figura 4.3.6, Figura 4.3.7 y Figura 4.3.8. Posteriormente estos espectros fueron deconvolucionados y obteniéndose las razón de intensidades D/G y 2D/G en función de los paramento en estudio véase Figura 4.3.10, Figura 4.3.11 y Figura 4.3.12. Respecto al estudio de la razón de equivalencia ϕ, la Figura 4.3.6 exhibe los espectros Raman característicos obtenidos de los substratos expuestos a la llama. Para valores de ϕ comprendidos entre 2 y 3 los espectros Raman muestran abultamiento cerca de los 3000 cm^{-1} y picos centrados en 148, 214, 299, 425, 492 y 637 cm^{-1}, asociados la formación de Cu_2O [101][102], para mayor detalle véase la Figura 4.3.9. A medida que el valor de ϕ se incrementa, se observa la aparición de picos entorno a los 1350, 1580 y 2700 cm^{-1}, los cuales son asociados a las bandas D, G y 2D del grafito por lo cual son consistente con la formación de material grafítico [49]. Donde la banda D está ligada al modo de respiración A_{1g}, la banda G es asociada al modo E_{1g} y la banda 2D correspondiente al segundo armónico de la banda D. Para valores ϕ = 3,5 se observa que las razones de intensidades D/G y 2D/G resultan ser, en el presente estudio, la mínima y la máxima respectivamente, véase Figura 4.3.10. Este resultado corresponde a un material con un menor desorden estructural y menor número de capas del material

grafítico [49]. Con valores superiores de ϕ, estas bandas van desapareciendo progresivamente, observándose solamente la fluorescencia correspondiente al cobre [103].

En el estudio correspondiente al flujo de argón se emplearon los parámetros indicados en la tabla 2, página 64. Los espectros Raman característicos de los substratos, ver Figura 4.3.7, exhiben sucesivamente la aparición de bandas entorno a los 1350, 1580 y 2700 cm^{-1} asociadas a material grafítico, es decir las bandas D, G y 2D, respectivamente. Con flujos de 0,55 l/min, su espectro Raman muestran abultamiento cercano a los 3000 cm^{-1} y un conjuntos de picos entre 150 a los 637 cm^{-1}, consistentes con la formación de óxido de cobre en el substrato [101][102][104]. Hacia flujos superiores los espectros presentan pronunciados picos alrededor de 1350, 1580 y 2700 cm^{-1} relacionados a las bandas D, G y 2D del grafito [49], además la razón de intensidades 2D/G no presenta evolución con el caudal. No obstante la razón de intensidades D/G crece con el incremento del flujo de argón.

En cuanto al estudio de la dependencia con el quemador, se diseñaron y construyeron cuatro de estos quemadores, con diferentes diámetros de inyector central, véase Figura 4.3.4. Además la síntesis se desarrolló en condiciones óptimas de razón de equivalencia y del flujo de argón obtenidas de los estudios previos, específicamente se empleó valores de ϕ = 3,5 y caudal Ar de 0,900 l/min. La Figura 4.3.5, muestra la fotografía de las llamas generadas por los cuatro quemadores denominados c1, c2, c3 y c4, con diámetro 1,5-2,0- 2,5 y 3 mm respectivamente, donde los flujo se encuentra en régimen laminar (número de Reynolds entre 250 a 1850). En las fotografías se aprecia que ciertas llamas presentan una zona de reacción (región azul) más localizada que el resto, corresponden a los quemadores de mayor diámetro. Las Figura 4.3.8 se presentan los espectros Raman característicos de la lámina de cobre expuestas a la llama, las cuales muestran un sostenido aumento de tres picos con el incremento del diámetro del inyector, ubicados alrededor de los 1350, 1580 y 2700 cm^{-1}, relacionados las bandas del grafito específicamente D, G y 2D que es coherente con la formación de material grafítico en el substrato [49]. Casi todos los quemadores utilizados en el presente estudio sus espectros exhiben abultamiento alrededor de los 3000 cm^{-1} y/o conjuntos de picos de frecuencia de 148, 214, 299, 425, 492 y 637 cm^{-1} que son consistente con la formación de óxidos de cobre [101][102]. Para las muestras preparadas con el quemador de diámetro mayor (C4), los espectros no se presentan abultamientos ni picos

asociados a óxidos. Por otro lado, la razón de intensidades D/G tiende a disminuir y simultáneamente con el incremento de la razón 2D/G al aumentar el diámetro del inyector véase Figura 4.3.12.

Tabla 1. Variación de la razón de equivalencia ϕ

Parámetros\experimento	1a1	1a2	1a3	1a4	1a5	1a6	1a7
Razón equivalencia ϕ	2	2,5	3	3,5	4	5	5,5
Temperatura substrato °C	950	950	950	950	950	950	950
Tiempo [min]	10	10	10	10	10	10	10
Caudal CH_4 [l/min]	0,250	0,350	0,400	0,500	0,60	0,700	0,800
Caudal 0_2 [l/min]	0,600	0,600	0,600	0,600	0,600	0,600	0,570
Caudal Ar [l/min]	0,800	0,800	0,800	0,800	0,800	0,800	0,800
Distancia del substrato a la base de la llama[mm]	15	15	15	15	15	15	15
Diámetro inyector O_2 [mm]	2,0(2)	1,0(c2)	1,0(c2)	1,0(c2)	1,0(c2)	1,0(c2)	1,0(c2)
Diámetro inyector CH_4 [mm]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Tabla 2. Variación del caudal de argón

Parámetros\experimento	1b1	1b2	1b3	1b4
Razón equivalencia ϕ	3	3	3	3
Temperatura substrato	950	950	950	950
Tiempo [min]	10	10	10	10
Caudal CH_4 [l/min]	0,500	0,500	0,500	0,500
Caudal 02 [l/min]	0,6000	0,600	0,600	0,600
Caudal Ar [l/min]	0,900	0,800	0,700	0,55
Distancia del substrato a la base de la llama [mm]	18	18	18	18
Diámetro inyector O_2 [mm]	1,5 (c2)	1,5 (c2)	1,5 (c2)	1,5 (c2)
Diámetro inyector CH_4 [mm]	1,5	1,5	1,5	1,5

Tabla 3. Variación diámetros de inyectores

Parámetros\experimento	1c1	1c2	1c3	1c4
Razón equivalencia ϕ	3,5	3,5	3,5	3,5
Temperatura substrato °C	950	950	950	950
Tiempo [min]	10	10	10	10
Caudal CH_4 [l/min]	0,550	0,550	0,550	0,550
Caudal 0_2 [l/min]	0,600	0,600	0,600	0,600
Caudal Ar [l/min]	0,900	0,900	0,900	0,900
Distancia del substrato a la llama [mm]	15	15	15	15
Caudal 0_2 [l/min]	0,600	0,600	0,600	0,600
Diámetro inyector O_2 [mm]	0,6 (c1)	1,5(c2)	2,0(c3)	3,0(c4)
Diámetro inyector CH_4 [mm]	1,5	1,5	1,5	1,5

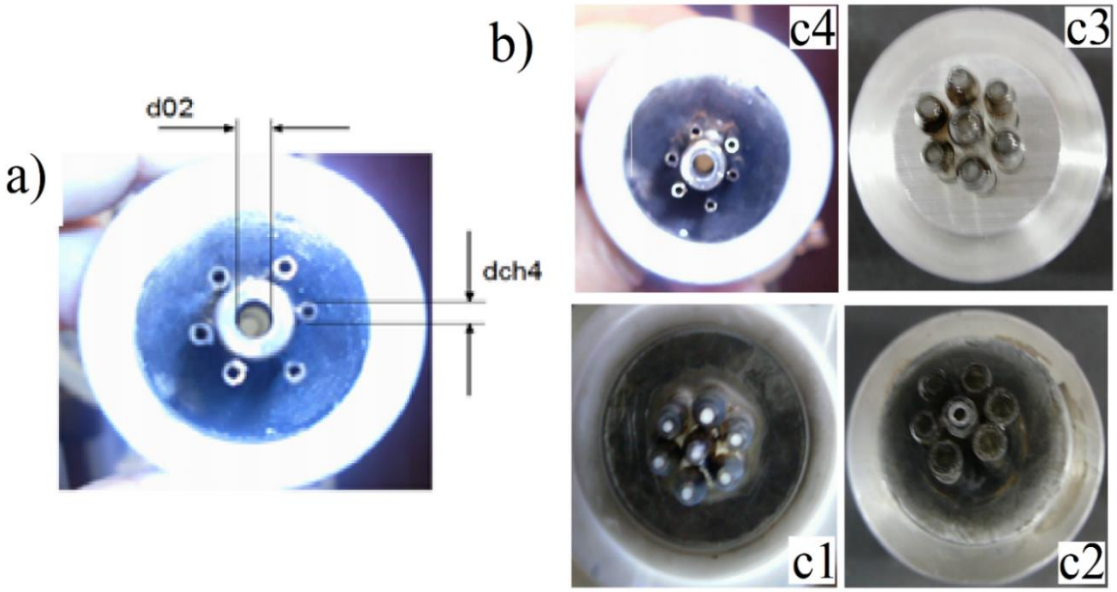


Figura 4.3.4. Fotografía de los quemadores usados en el estudio. a) Identificación de los inyectores, b) quemadores utilizados en el estudio c1, c2, c3 y c4.

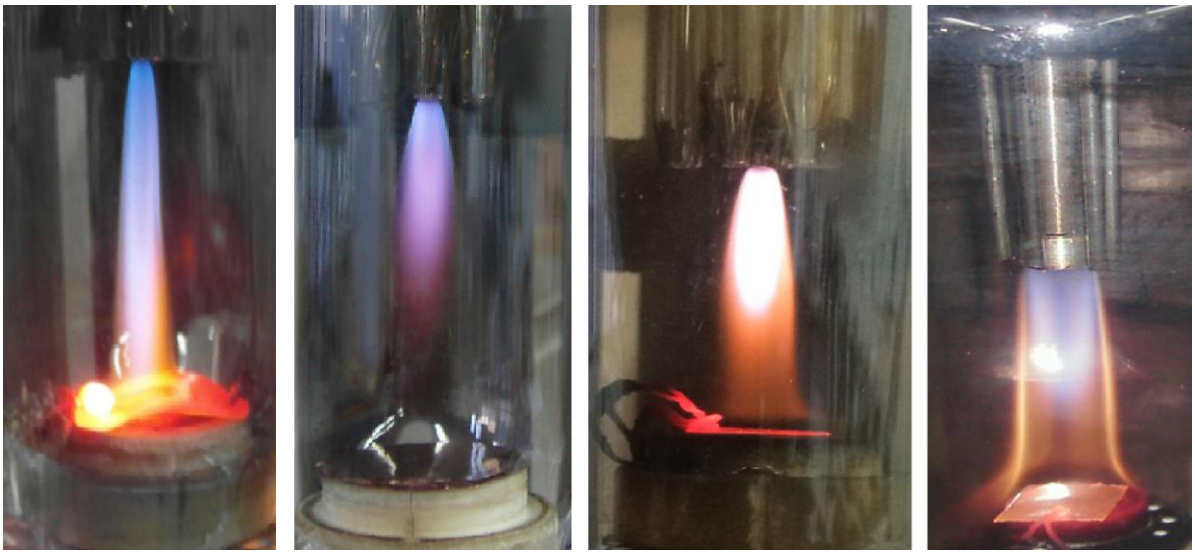


Figura 4.3.5. Fotografía de las llamas de los quemadores usados en el estudio de izquierda a derecha c1, c2, c3 y c4.

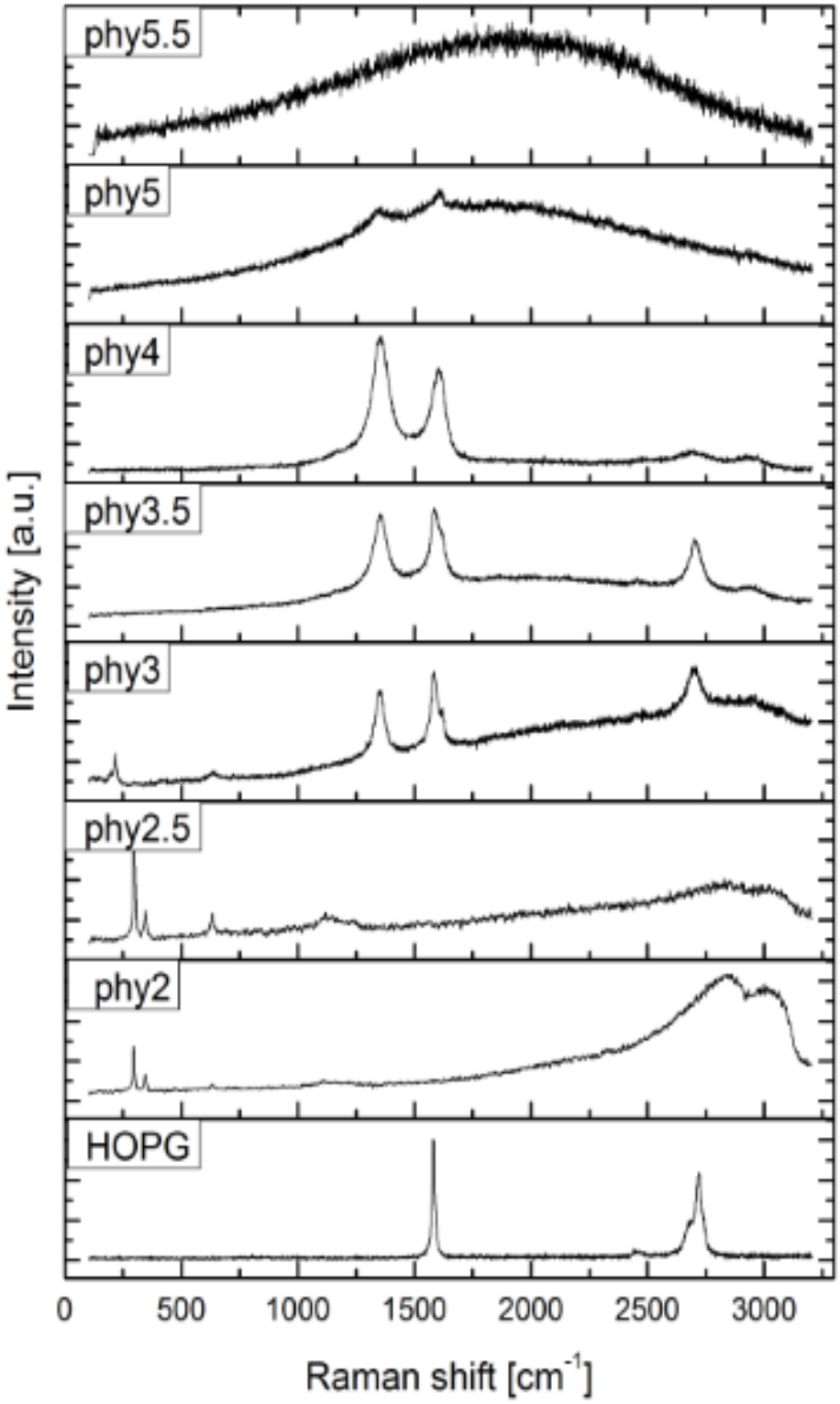


Figura 4.3.6. Espectros Raman del substrato para ϕ variable.

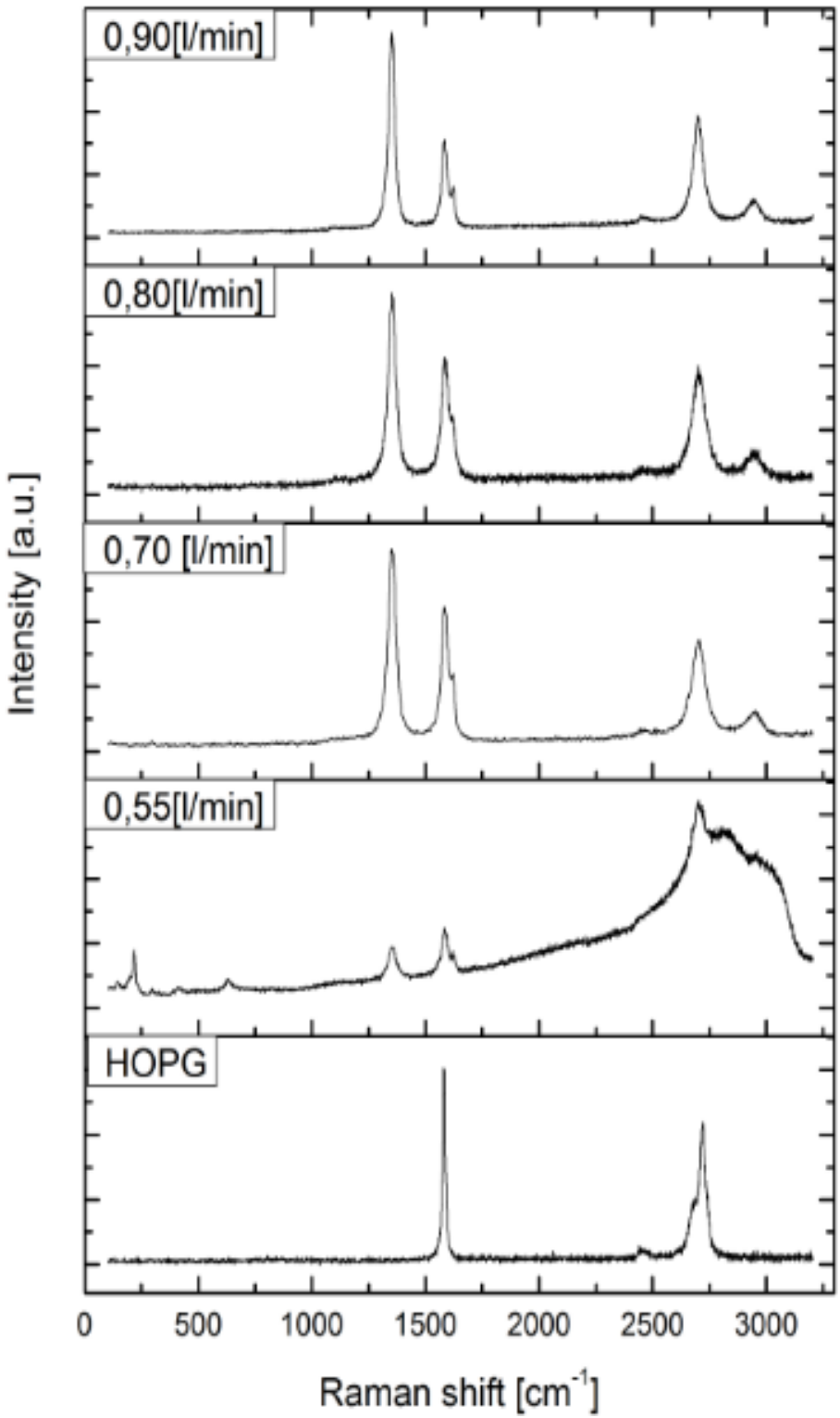


Figura 4.3.7 Espectros Raman del substrato para caudal de argón variable.

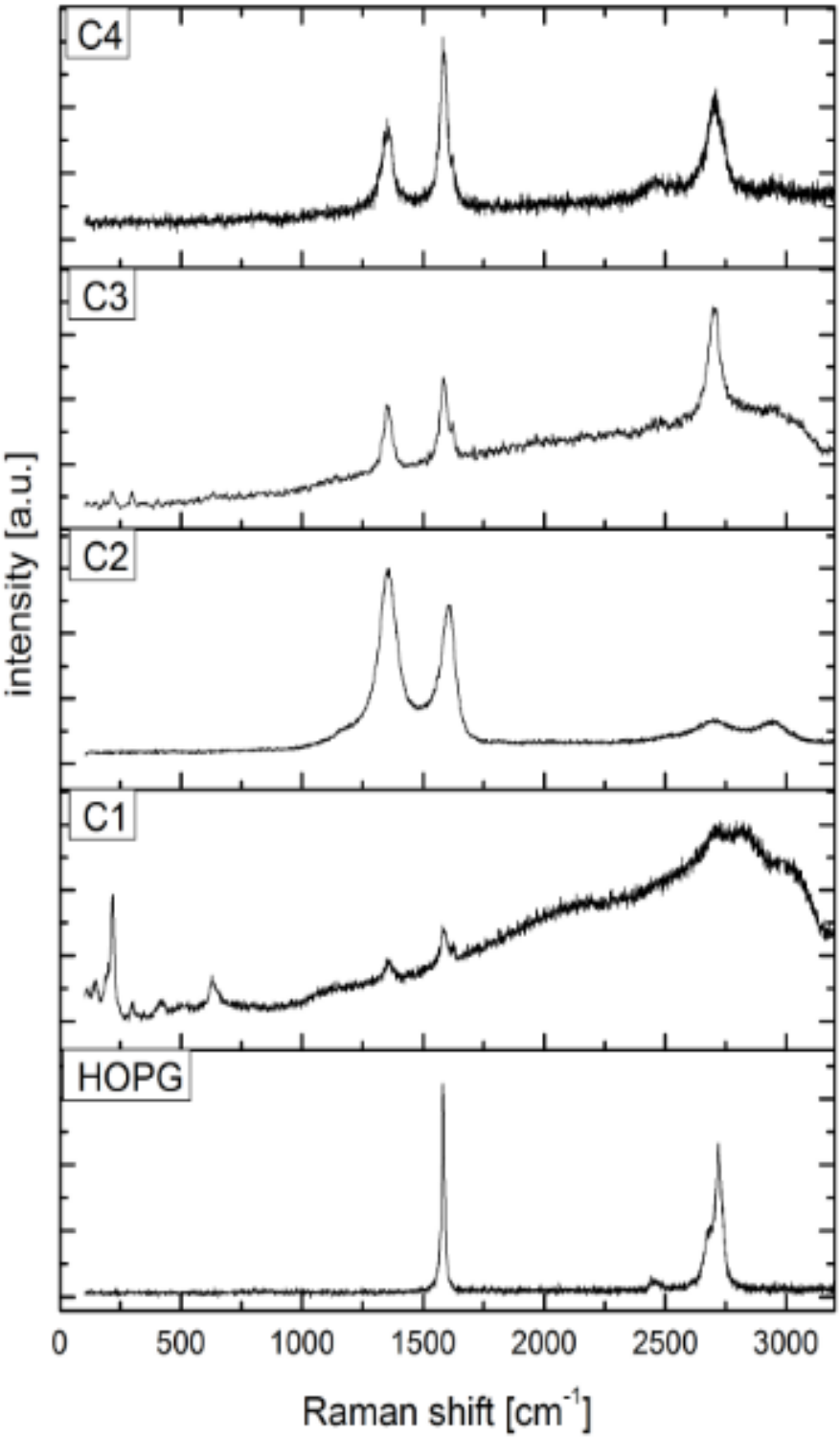


Figura 4.3.8. Espectros Raman del substrato luego de la síntesis para los distintos diámetros del inyector.

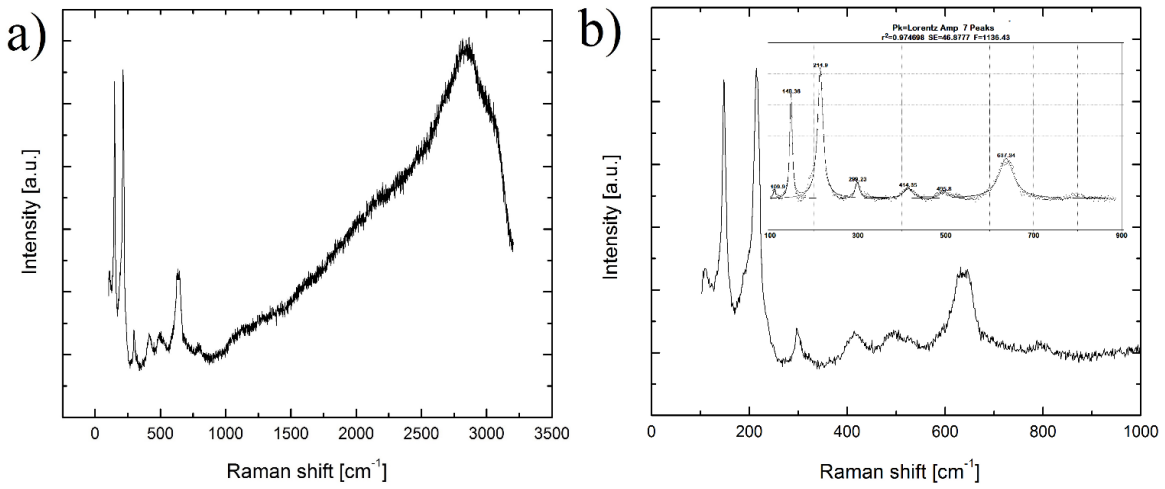


Figura 4.3.9. a) Espectro Raman del substrato obtenidos luego de la síntesis con ϕ = 2,5 mostrando abultamiento del espectro cerca de los 3000 cm^{-1}, b) Detalle del espectro región comprendida entre 0 a 1000 cm^{-1}. El inserto presenta el espectro deconvolucionados mostrando los picos en torno a 148, 214, 299, 415, 492 y 637 cm^{-1} asociados al óxidos de cobre [102].

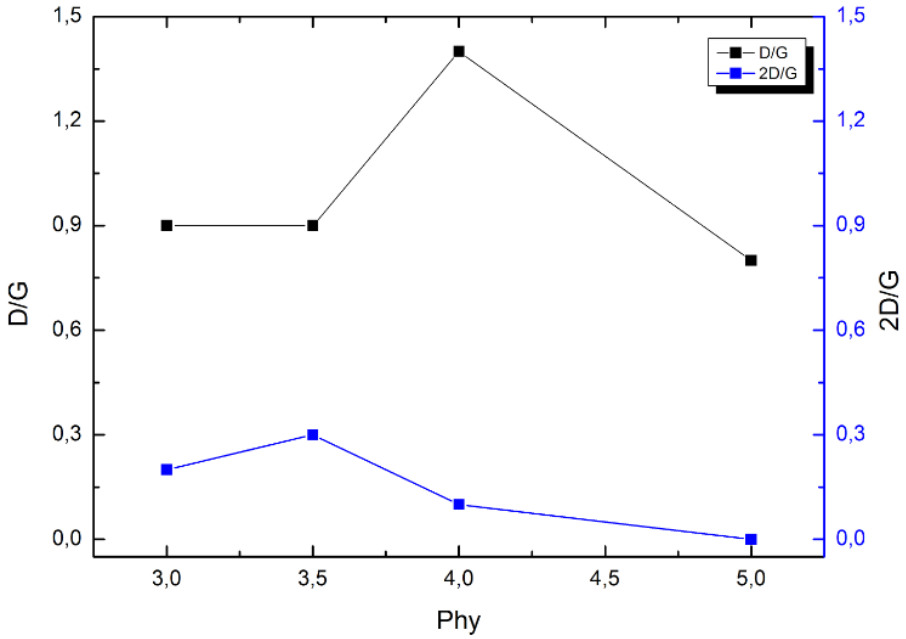


Figura 4.3.10. Gráfica de razón de intensidades D/G, 2D/G en función de razón de equivalencia ϕ.

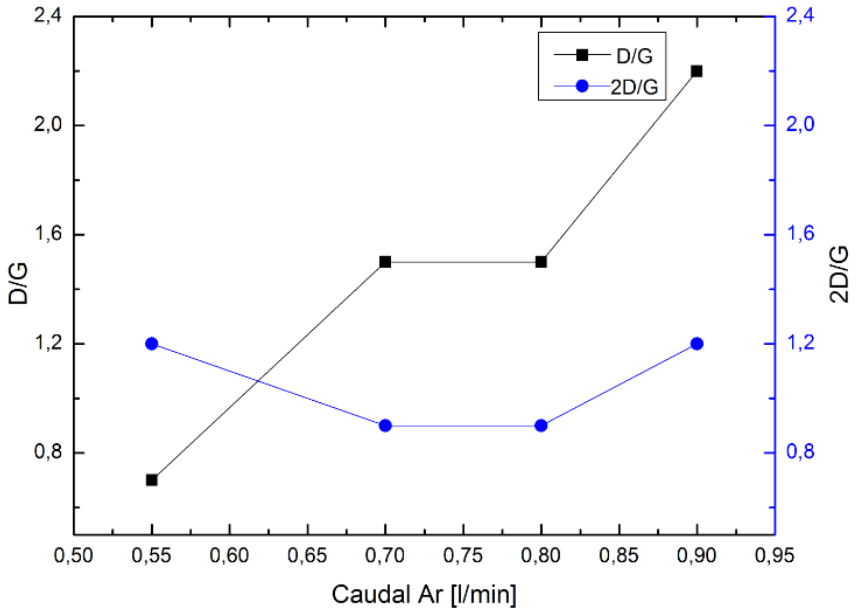


Figura 4.3.11. Gráfica de razón de intensidades D/G, 2D/G, en función del caudal de argón.

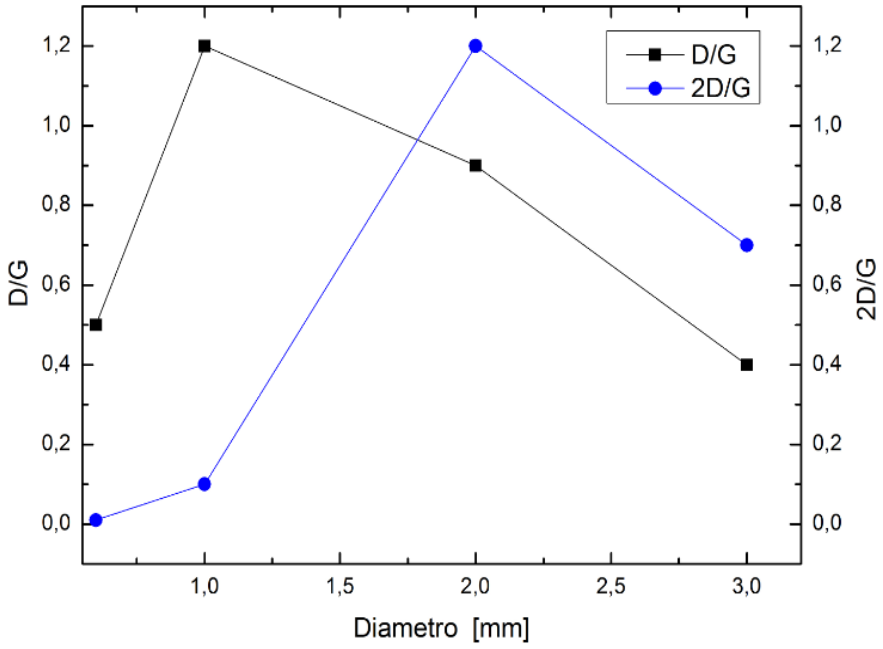


Figura 4.3.12. Gráfica de razón de intensidades D/G, 2D/G, en función del diámetro del inyector de oxígeno.

4.4. Análisis de resultados serie de experimentos 1

Estudio del material depositado en el substrato con la variación de a) razón de equivalencia, b) caudal de argón, c) diámetro de inyector

Los resultados obtenidos en el estudio de la razón de equivalencia, muestran que el óptimo se encuentra con un ϕ = 3,5 dado que su espectro Raman asociado exhibe claramente la presencia de la banda G entorno a los 1580 cm^{-1} con una prominente banda 2D a los 2700 cm^{-1} [49] y una razón de intensidades D/G mínima, la cual es asociada a un menor defecto estructural del material grafítico. Este resultado probablemente esté relacionado con la disponibilidad de metano en la síntesis, correspondiente al doble del necesario para combustión estequiométrica, similar a lo reportado por Memon y colaboradores [96]. Este excedente de metano posiblemente es suficiente para disponer de especies CHx y H_2 que favorecen la síntesis de material grafitico [96], y no demasiado que reduzcan los proceso de pirólisis del metano [99].

En cuanto a la variación del flujo de argón, para todos los substratos expuesto a la llama sus espectros Raman mostraron crecimiento de material grafítico con presencia de bandas asociadas al óxidos de cobre sin embargo, para caudales igual y superior los 0,700 l/min estas bandas disminuye ostensiblemente, sugiriendo que el arrastre del aire fuera de la cámara se hace más efectivo con el aumento del caudal de argón, encontrándose un flujo óptimo entre los 0,80-0,90 l/min. Por otro lado el hecho que la razón de intensidades D/G aumente con el incremento del caudal de argón, implicando que se favorece a la formación de defectos y vacancia en la red sp^2, probablemente se vea afectada la trasferencia de calor desde la llama hacia los gases de la síntesis. Con respecto al estudio de la variación del diámetro de inyectores, todos los substratos bajo la llama de difusión inversa mostraron espectros Raman con presencia de la banda D, G y 2D. Donde quemador c4 fue que mostro mejor desempeño respecto de la formación de material grafitico en este estudio. Estos resultados pueden ser explicados por la optimización de los procesos de pirólisis del metano a través calor trasferido desde la zona de reacción hacia los gases no quemados (inquemados). L.L Dong y colaboradores [99] reportaron que la trasferencia de calor puede depender de los diámetros de los inyectores. Debe considerarse además que el aumento de diámetro del quemador trae

consigo una reducción de la velocidad del flujo de oxígeno produciendo una llama con zona de oxidación de menos extensa véase Figura 4.3.4.

4.5. Resultados serie de experimentos 2

Estudio de material depositado en el substrato con variación de: 2a) distancia, 2b) temperatura 2c) tiempo de exposición

En la presente serie experimental, las condiciones de síntesis y los rangos de variación de los parámetros de estudio, son detallados en las Tabla 4, Tabla 5 y Tabla 6. Estos corresponden a la distancia del sustrato a la llama, temperatura de la lámina y tiempo de síntesis. En la presente serie de experimentos se consideró adoptar los valores óptimos de los parámetros con mejor desempeño del estudio anterior: razón de equivalencia ϕ = 3,5, caudal de argón igual a 0,90 l/min y diámetro de inyector igual 3 mm (c4). Además se consideró procedente incluir los espectros Raman de las caras interiores de los substratos pues se observó a simple vista que el material depositado en esta cara, presento tonalidad más homogénea respecto de la cara exterior. Ver Figura 4.5.1. Las Figura 4.5.2, Figura 4.5.3 y Figura 4.5.4 muestran los espectros Raman en función de los parámetros de estudios y en las diferentes zonas del substrato (centro, medio y borde) para ambas las caras. Además se incluye el espectro Raman del grafito altamente orientado HOPG para su comparación. De estos espectros se realizó la correspondiente deconvolucion, obteniéndose la razón de intensidades D/G y 2D/G en función de las variables de estudios en la zona centro de los substratos ver Figura 4.5.5, Además se presenta el ancho de altura media (FWHM) de las tres bandas de grafito de ambas superficies ver Figura 4.5.6. En todos los espectros de esta serie, se ven claramente tres picos entorno a los 1350 y 1580 y 2700 cm^{-1}, los cuales son consistentes con la formación de material grafítico en la lámina de cobre [49][105]. Además de observar a simple vista diferencia del material depositado en cada cara del substrato, los espectros Raman también exhiben disparidad entre estas superficies.

4.5.1. Cara exterior

Con respecto de la cara exterior, los espectros muestran la banda G alrededor de los 1592,3 cm^{-1} con un ancho de altura media (FWHM) igual a 49,2 cm^{-1} el cual es cuatro veces mayor

que el correspondiente al HOPG. La banda 2D se ubica centrada en torno a los 2685,4 cm^{-1} exhibiendo una intensidad alrededor de la mitad a la banda G, mostrando un pico simétrico con un FWHM ~ 74,5 cm^{-1}, no se diferencian las conocidas componente $2D_1$ y $2D_2$ del grafito, Además los espectros exhiben la banda D entorno a los 1342,9 cm^{-1} que es evidencia de defectos o vacancias de la red sp^2 [52]. El comportamiento de la razón de intensidades D/G con los parámetros del estudio se muestra en la Figura 4.5.5, donde se observa que la dependencia con la distancia es decreciente, con la temperatura y tiempo son prácticamente constante. Por el lado de la razón de intensidades 2D/G ver Figura 4.5.5, esté aumenta con la distancia, con la temperatura y el tiempo se observa una tendencia a decrecer. Por otra parte el comportamiento del ancho de altura media (FWHM) con la temperatura de las tres bandas fue similar, decreciente ver Figura 4.5.6 c). No obstante las tres bandas no presentaron la misma dependencia para los otros parámetros del estudio.

4.5.2. Cara interior

En esta cara los espectros Raman mostraron que el pico G está entorno a los 1583,8 cm^{-1} y su ancho de altura media (FWHM) entorno de ~31,3 cm^{-1} siendo el doble de ancho que en grafito altamente orientado. Además la banda 2D se encuentra alrededor de los 2701,4 cm^{-1} mostrando una forma simétrica de ancho de altura media alrededor de los 64,3 cm^{-1} menor a lo reportado por Memon y colaboradores [96], véase Figura 4.6.2. Por otro lado en todos los espectros se ve claramente la banda D ubicada alrededor de los 1349,4 cm^{-1} consistente con la presencia de desorden y vacancias de la red grafítica. Respecto del comportamiento de la razones de intensidades D/G con los parámetros de estudio, la dependencia con la distancia es creciente y con el tiempo decrecientes sin embargo, con la temperatura del lamina es prácticamente constante. La razón de intensidades 2D/G no mostró variaciones sustantivas con los parámetros del estudio, con excepción del tiempo de síntesis, obteniéndose un valor medio de 0,6 el cual es menor al reportado por otros autores [96]. No obstante, en la zona del borde, los espectros muestran variaciones con un mismo conjunto de parámetros. El ancho de altura media (FWHM) de las tres bandas también resultó ser constante con los parámetros del estudio, véase Figura 4.5.6. Por último, con la razón de intensidades D/G, se calculó el tamaño de grano del material grafítico, a través de la expresión de Tuinstra [20].

En la Tabla 9 y Figura 4.5.7, se muestra este resultado. Su valor medio resultó ser L_a = 30,7 nm donde se puede apreciar que el tamaño de grano de la cara interior es aproximadamente el doble que él de la otra cara.

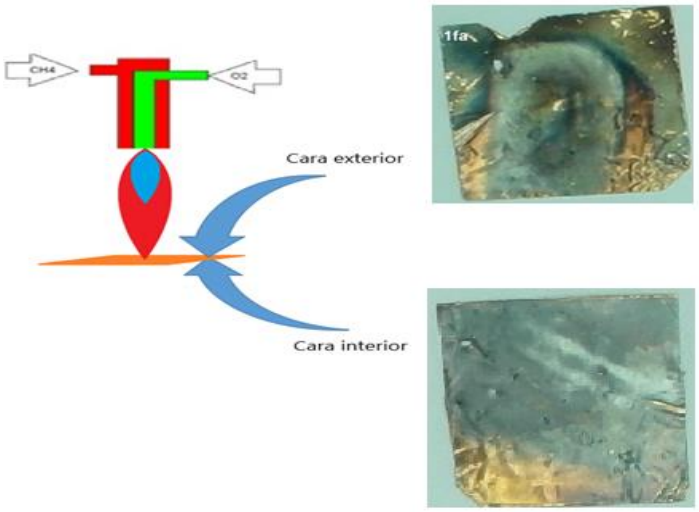


Figura 4.5.1. Esquema que representa a la llama única de difusión inversa que muestra las caras del substrato cara exterior e interior) fotografías de unos de los substratos cara exterior e interior.

Tabla 4. Variación de la distancia del substrato a la base de la llama.

Parámetros \ Experimento	2a1	2a2	2a3
Razón equivalencia ϕ	3,5	3,5	3,5
Temperatura sustrato T [°C]	950	950	950
Tiempo [min]	10	10	10
CH_4 [l/min]	0,550	0,550	0,550
O_2 [l/min]	0,600	0,600	0,600
Ar [l/min]	0,900	0,900	0,900
Distancia [mm]	13	15	18
Diámetro inyector O_2	3,0	3,0	3,0
Diámetro inyector CH_4	1,5	1,5	1,5

Tabla 5. Variación del tiempo de exposición del substrato a la llama

Parámetros \ Experimento	2b1	2b2	2b3
Razón equivalencia ϕ	3,5	3,5	3,5
Temperatura sustrato T [°C]	950	950	950
Tiempo [min]	5	10	15
Caudal CH_4 [L/min]	0,550	0,550	0,550
Caudal O_2[L/min]	0,600	0,600	0,600
Caudal Ar[L/min]	0,900	0,900	0,900
Distancia [mm]	15	15	15
Diámetro inyector O2	3,0	3,0	3,0
Diámetro inyector CH4	1,5	1,5	1,5

Tabla 6. Variación de la temperatura del sustrato

Parámetros \ Experimento	2c1	2c2	2c3
Razón equivalencia ϕ	3,5	3,5	3,5
Temperatura sustrato T [°C]	900	950	980
Tiempo [min]	10	10	10
CH_4 [l/min]	0,550	0,550	0,550
O_2 [l/min]	0,600	0,600	0,600
Ar [l/min]	0,900	0,900	0,900
Distancia [mm]	15	15	15
Diámetro inyector O_2	3,0	3,0	3,0
Diámetro inyector CH_4	1,5	1,5	1,5

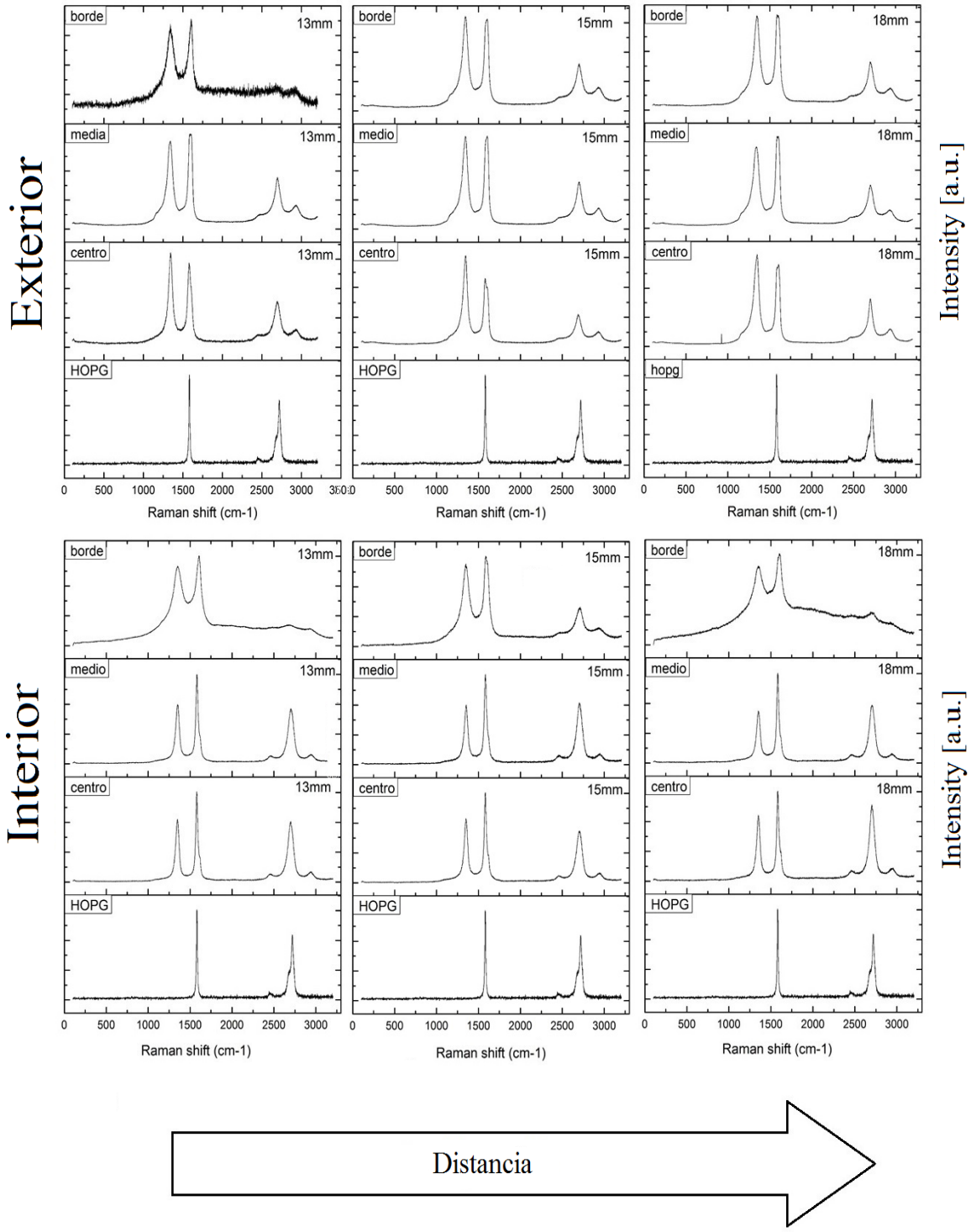


Figura 4.5.2. Espectros Raman correspondientes a las caras exterior e interior ordenadas horizontalmete con distancias del substrato a la base de la llama (13, 15 y 18 mm) y dispuestas verticalmete para diferentes zonas del substrato centro medio y borde junto el espectro del HOPG.

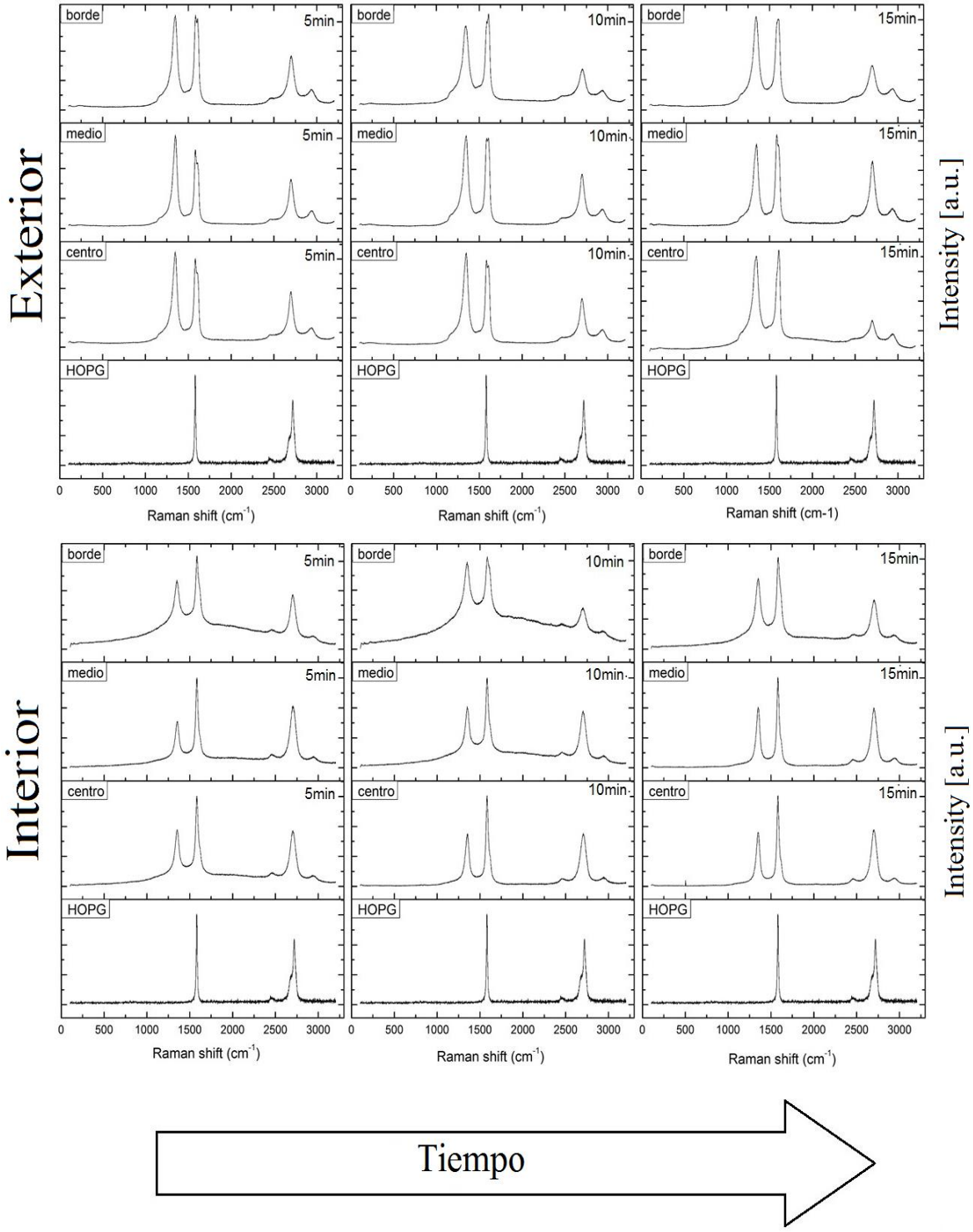


Figura 4.5.3. Espectros Raman correspondientes a las caras exterior e interior ordenadas horizontalmete con tiempos de síntesis (5, 10 y 15 min) y dispuestas verticalmete para diferentes zonas del substrato centro medio y borde junto el espectro del HOPG.

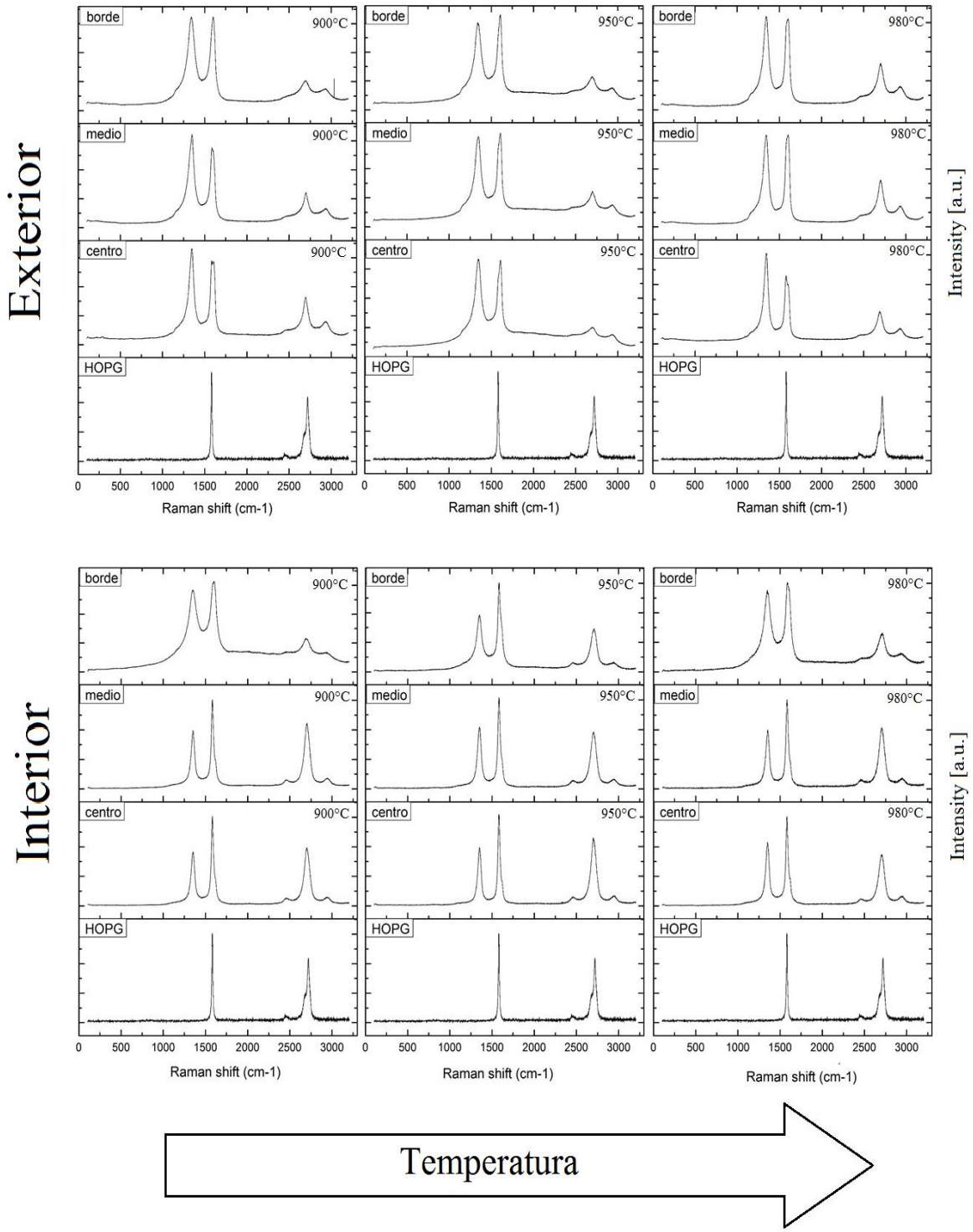


Figura 4.5.4. Espectros Raman correspondientes a las caras exterior e interior ordenadas horizontalmete con temperaturas del substrato (900, 950 y 980 °C) y dispuestas verticalmete para diferentes zonas del substrato centro medio y borde junto el espectro del HOPG.

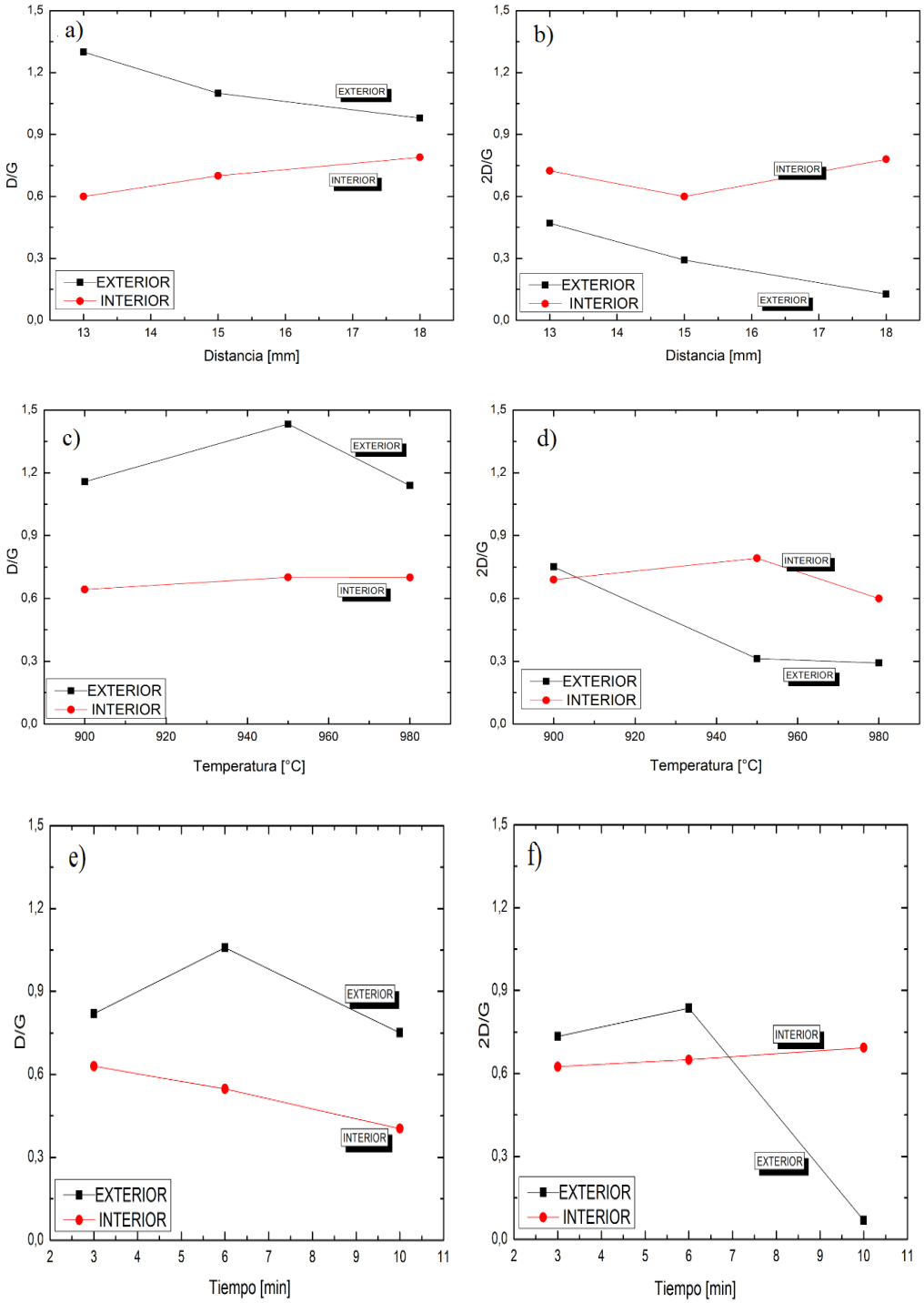


Figura 4.5.5. Gráficos razón de intensidades D/G y 2D/G para las caras interior y exterior del substrato zona centro a) y b) en función de la distancia de la flama, c) y d) en función de la temperatura, e) y f) en función del tiempo.

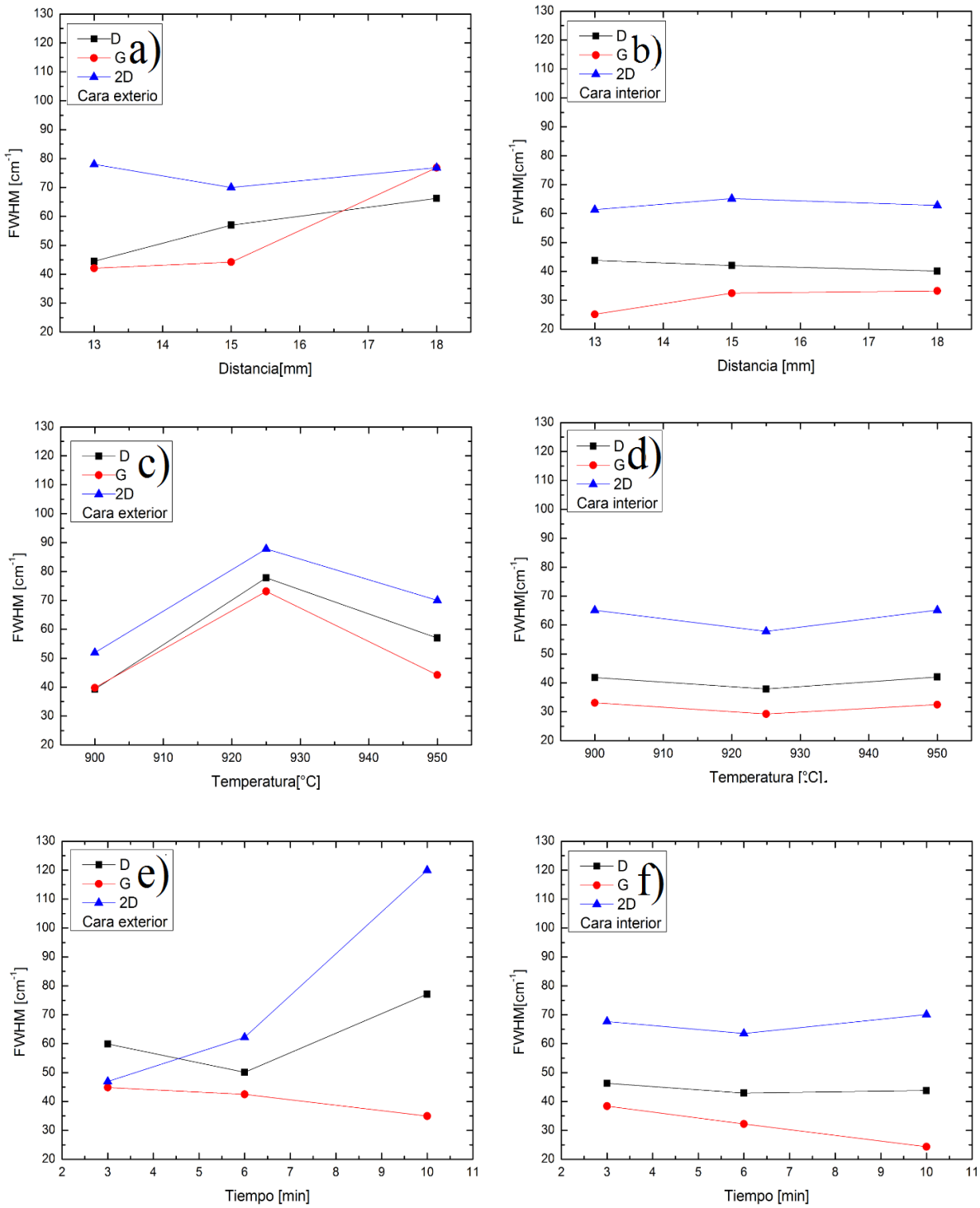


Figura 4.5.6. Gráficas del ancho de altura media (FWHM) de las bandas D, G y 2D en función de los parámetros de estudios cara exterior (izquierda) e interior (derecha) zona centro.

Tabla 7. Resumen de los valores de razón de intensidad D/G y 2D/G para ambas caras

	Exterior	Interior			Exterior	Interior
Distancia [mm]	D/G	D/G		Distancia [mm]	2D/G	2D/G
13	1,31	0,62		13	0,47	0,72
15	1,14	0,70		15	0,29	0,60
18	0,98	0,79		18	0,13	0,78
Prromedio	1,14	0,70		Promedio	0,3	0,70
Temperatura [°C]	D/G	D/G		Temperatura [°C]	2D/G	2D/G
900	1,16	0,64		900	0,75	0,69
950	1,43	0,70		950	0,31	0,79
980	1,14	0,70		980	0,29	0,60
Promedio	1,24	0,68		Promedio	0,5	0,69
Tiempo [min]	D/G	D/G		Tiempo [min]	2D/G	2D/G
3	0,82	0,63		3	0,73	0,62
6	1,06	0,55		6	0,84	0,65
10	0,75	0,40		10	0,07	0,69
Promedio	0,88	0,53		Promedio	0,55	0,66

Tabla 8. Resumen de los datos de ancho de altura media (FWHM) de las dos superficies

Exterior					Interior			
distancia	fwhm(D)	fwhm(G)	fwhm(2D)		distancia	fwhm(D)	fwhm(G)	fwhm(2D)
13	44,5	42,1	80,0		13	43,8	25,2	61,3
15	57,0	44,2	70,0		15	42,1	32,5	65,2
18	66,3	76,9	76,9		18	40,1	33,3	62,8
Temperatura	fwhm(D)	fwhm(G)	fwhm(2D)		Temperatura	fwhm(D)	fwhm(G)	fwhm(2D)
900	39,3	39,8	51,9		900	41,8	33,1	65,1
925	77,8	73,1	87,8		925	37,8	29,2	57,8
950	57,0	44,2	70,0		950	42,1	32,5	65,2
Tiempo	fwhm(D)	fwhm(G)	fwhm(2D)		Tiempo	fwhm(D)	fwhm(G)	fwhm(2D)
3	59,9	44,9	46,9		3,0	46,3	38,4	67,7
6	50,1	42,5	62,2		6,0	42,9	32,2	63,5
10	77,1	34,9	125,0		10,0	43,8	24,4	70,1

Tabla 9. Calculo de los tamaños de cristal (*la*)

Distancia [mm]	D/G	D/G	La exterior [nm]	La interior [nm]	La interior / La Exterior
13	1,31	0,62	14	31	2,1
15	1,14	0,70	17	27	1,6
18	0,98	0,79	19	24	1,2
Promedio			17	27	1,6

Temperatura [°C]	D/G	D/G	La exterior [nm]	La interior [nm]	La interior / La Exterior
900	1,16	0,64	16	30	1,8
950	1,43	0,70	13	27	2,0
980	1,14	0,70	17	27	1,6
Promedio			15	28	1,8

Tiempo [min]	D/G	D/G	La exterior [nm]	La interior [nm]	La interior / La Exterior
3	0,82	0,63	23	30	1,6
6	1,06	0,55	18	35	1,6
10	0,75	0,40	25	47	1,6
Promedio			22	37	1,6

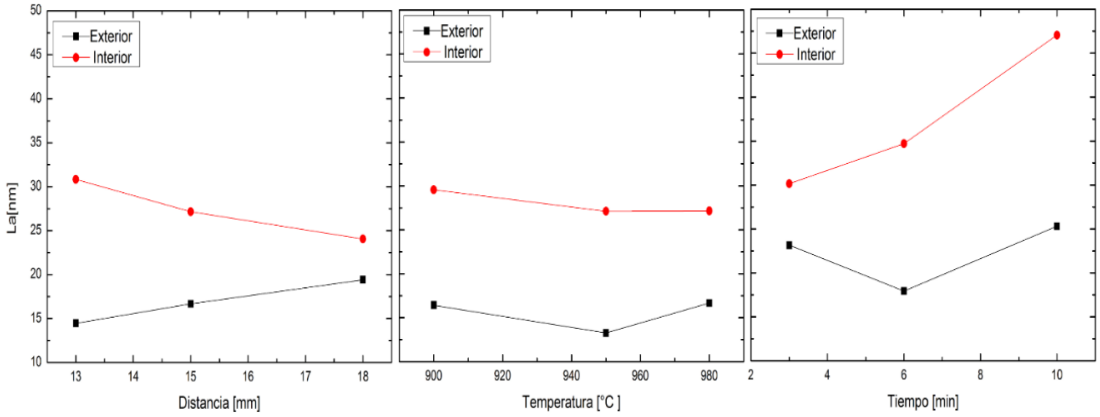


Figura 4.5.7. Gráfico del Tamaño de cristal (*la*) en función de los parámetros de estudio zona centro.

4.6. Análisis de resultados serie de experimentos 2

Estudio de material depositado en el substrato con variación de: 2a) distancia, 2b) temperatura 2c) tiempo de exposición

Los espectros Raman muestran una marcada diferencia en el material grafítico obtenido de ambas caras del substrato. Por ejemplo, en la cara interior su razón de intensidades D/G es casi la mitad que en la otra cara y 2D/G es prácticamente el doble. Con lo cual se sugiere menor desorden de la red y menor número de capas. Además el tamaño de cristal para la cara interior es dos veces mayor que la otra cara. Estos resultados tan distintos entre ambas caras probablemente esté relacionado con los productos de la combustión, dado que estos se distribuyen a lo largo de la llama por su peso [98][106] pueden contribuir a la formación de una fase amorfa en vez de la estructura grafítica. Esto explicaría la dependencia de la razón de intensidades D/G en la cara exterior. No obstante, en la cara interior la dependencia de esta razón es creciente con la distancia. Además la razón de intensidades 2D/G para esta misma cara, no se aprecia cambios significativos con ningún parámetro investigado como tampoco los anchos de altura media (FWHM) de las tres bandas. Por otro lado, los espectros Raman correspondientes de la zona borde presentan una diferencia notoria respecto de las otras zonas estudiadas.

Estos resultados sugirieren que la diferencia encontrada entre las caras del substrato, pudiese estar relacionadas con el gradiente térmico establecido entre la cámara y la cara interior del substrato. Una revisión bibliográfica sobre gases en presencia de un gradiente térmico señala a la termo difusión o efecto Soret como posible explicación de la diferencia observada. Este fenómeno produce un gradiente de concentracion en mezclas de gases que se encuentran bajo un gradiente térmico, tal que las especies más pesadas de la mezcla se dirigen a la zona más fría y las más livianas a la zona caliente, este efecto es más importante si la diferencia en masa entre de los constituyentes de la mezclas es mayor [85][90]. De esta forma la termo difusión puede promueva el enriquecimiento de ciertas especies de la pirolisis en la cara interior, como hidrógeno y especies del tipo CH_x, las cuales han sido reportadas como indispensables en la síntesis de material grafítico a través del métodos de llama [96].

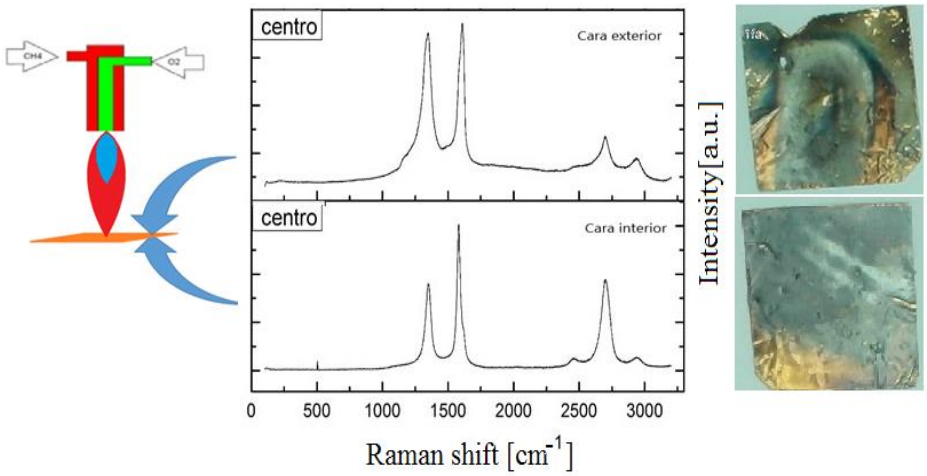


Figura 4.6.1 Esquema que representa la síntesis de llama única que muestra las dos caras del sustrato junto a los espectros Raman característicos para ambas caras, mostrando claramente diferencias en las intensidades relativas de las bandas del grafito.

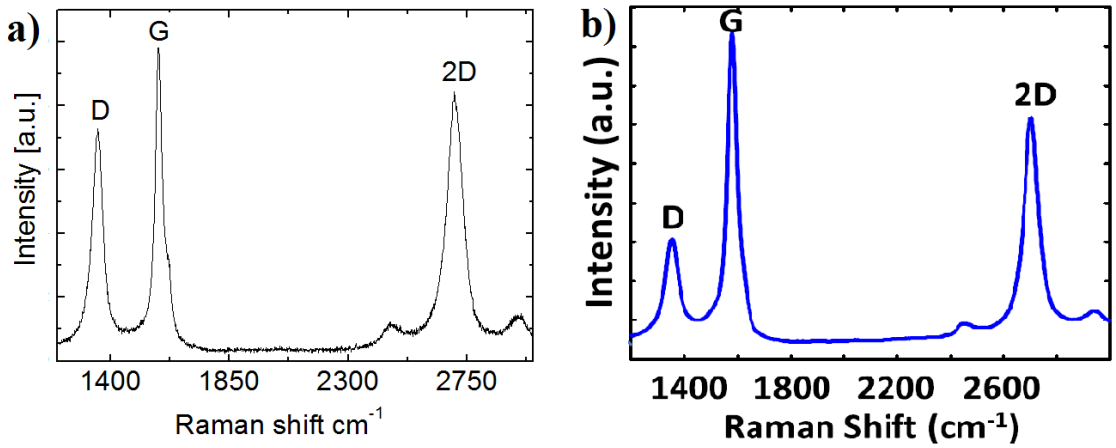


Figura 4.6.2. a) Espectros Raman característico correspondientes a las cara interior zona centro del presente estudio, b) Espectros Raman según llama múltiple de difusión inversa Menon y colaboradores [96].

4.7. CONCLUSIÓN

Se ha estudiado sistemáticamente a través de espectroscopía Raman el crecimiento material grafítico sobre láminas de cobre a través de la llama única de difusión inversa sin la adición de hidrógeno. Se estudiaron los parámetros que intervienen en la síntesis, tales como diámetro de inyector, razón de equivalencia, caudal de argón, temperatura, tiempo de exposición y distancia del substrato a la llama, en resumen se obtuvo un conjunto de parámetros óptimos para el crecimiento de material grafítico. Además se ha observado una importante diferencia del material crecido en ambas caras del substrato, específicamente en la cara no expuesta a la flama (interior) el material crecido presentan menos defectos estructurales y un número de capas menor. La razón de intensidades D/G de la cara interior es menor que en la otra superficie para todas muestras del estudio. La razón de intensidades 2D/G es mayor respecto de la otra cara prácticamente en todos los substratos medidos. Los resultados sugieren que la diferencia observada puede estar relacionada al gradiente térmico que se establece entre la cámara y la cara interior del substrato a través de la termo difusión.

SINTESIS DE GRAFENO POR CVD MODIFICADO DE SUBSTRATO DOBLE

5.1. Introducción

Los resultados presentados en el capítulo anterior, particularmente de la serie 2 muestran que prácticamente todos los espectros Raman obtenidos de las caras interiores de las láminas mostraron presencia de un material grafitico de características superiores que la otra cara. Por ejemplo la razón de intensidades D/G, la cual es una medida del desorden de la red [49], es siempre menor en la presente cara y su la razón de intensidades 2D/G es mayor en casi todos los espectros. Los espectros correspondientes a la zona borde, muestran una diferencia notoria respecto de las otras zonas y se sugiriere así que el gradiente térmico entre la cámara y la cara interior del substrato puede explicar la diferencia a través de la termo difusión, en cuanto a que puede promover el enriquecimiento de ciertas especies en la cara interna del substrato. Considerando que esta diferencia puede tener su origen en el gradiente térmico se redirigió los experimentos y se consideró desestimar la combustión del metano y considerar solo el calentamiento inductivo como única fuente térmica. Por lo cual se realizó experimentos preliminares para corroborar la hipótesis planteada.

5.2. Materiales y método del experimento preliminar

Para lograr el objetivo planteado en términos de alcanzar la temperatura de síntesis en el substrato únicamente con el calefactor inductivo fue necesario introducir un susceptor metálico para ayudar al calentamiento inductivo y conseguir el gradiente térmico entre las caras interior y la cámara, además con el fin de mejorar el desempeño del calentador fue necesario incrementó el acoplamiento inductivo aumentando la superficie del substrato como también el diámetro de la bobina consiguiendo además uniformidad térmica en el mismo substrato. La síntesis se desarrolló en un tiempo de 10 minutos con flujos de argón cerca de los 0,900 l/min. Se empleó en principio caudales de metano similares a los experimentos

anteriores no obstante dado que la cámara está abierta y el substrato se encuentra alrededor de 1000 °C, se utilizaron caudales reducidos para no inducir la combustión del metano fuera de la cámara. La Figura 5.2.1 muestra la disposición experimental propuesta. Se consideró necesario evaluar diferentes materiales como susceptor tales como tántalo, nique, cobre. Los susceptores se fabricaron de forma circular de 30 mm de diámetro y 0,1 mm de espesor. Finalmente se identificó y caracterizó el material sintetizado por espectroscopía Raman donde se compararon las intensidades relativas y el ancho de altura media de las bandas D, G y 2D del grafito en ambas caras del substrato.

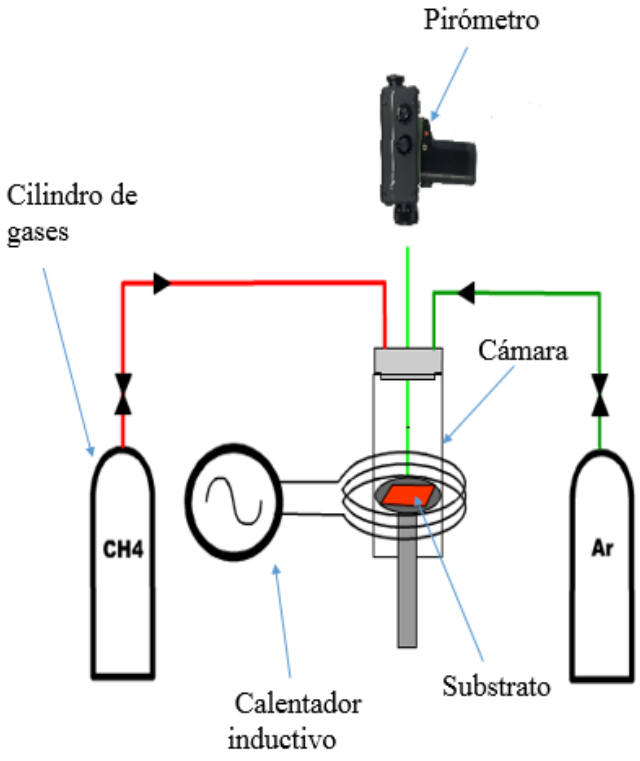


Figura 5.2.1. Esquema del sistema de calentamiento inductivo.

5.3. Resultados serie de experimento 3
Experimento preliminar

En el presente estudio se utilizó espectroscopía Raman para la identificación y caracterización el material sintetizado. Se comparó las intensidades relativas y los anchos de altura media de las bandas del grafito y los espectros fueron obtenidos directamente sobre la superficie de Cu en la cara exterior e interior, utilizando un susceptor de tántalo. La Figura 5.3.1 a) b) y c) muestra la cara exterior del substrato después la síntesis, donde se aprecia una superficie opaca donde sus espectro Raman característico muestra picos asociados a óxidos [102][104]. No obstante en la cara interior ver Figura 5.3.1 d), e) y f), el substrato exhibe a simple vista, una superficie brillante donde en su espectro Raman característico se aprecia la fluorescencia del Cu junto a dos picos, uno entorno de los 1580 cm^{-1} y otro de mayor intensidad entorno a los 2700 cm^{-1} asociados a las bandas G y 2D y la ausencia de la banda D, con lo cual se confirma crecimiento de grafeno de alta cálida en la superficie del cobre [20][50]. Por otro lado Figura 5.3.2 a) se aprecia una fotografía del substrato cara interior después de la síntesis mostrando dos regiones bien definida una de superficie opaca y otra brillante. Esta última, durante la síntesis permaneció sobre el susceptor y la oscura, permaneció descubierta. El espectro Raman de la zona brillante muestra evidencia de crecimiento de grafeno sin embargo la otra zona, presenta bandas asociadas a óxidos de cobre. Posteriormente de estos resultados alentadores se estudiaron tres tipos de susceptores, tántalo, níquel y cobre en iguales condiciones de síntesis y el mismo tipo de substrato. Posteriormente se obtuvieron los espectros Raman sobre estos substratos, la Figura 5.3.2 muestra los estos espectros Raman característicos, observando además de la fluorescencia del cobre y la aparición de las bandas G Y 2D del grafeno. Además se aplicó la deconvolucion de estos espectros y se calculó la razón 2D/G, obteniéndose para el tántalo y níquel 1,3 y 0,47, respectivamente, que es consistente con la formación de bicapa (BLG) y pocas capas de grafeno (FLG). Mientras tanto el susceptor de cobre su razón de intensidades 2D/G fue de 2,1 mostrando crecimiento de mono capa de grafeno sobre el substrato [20][50].

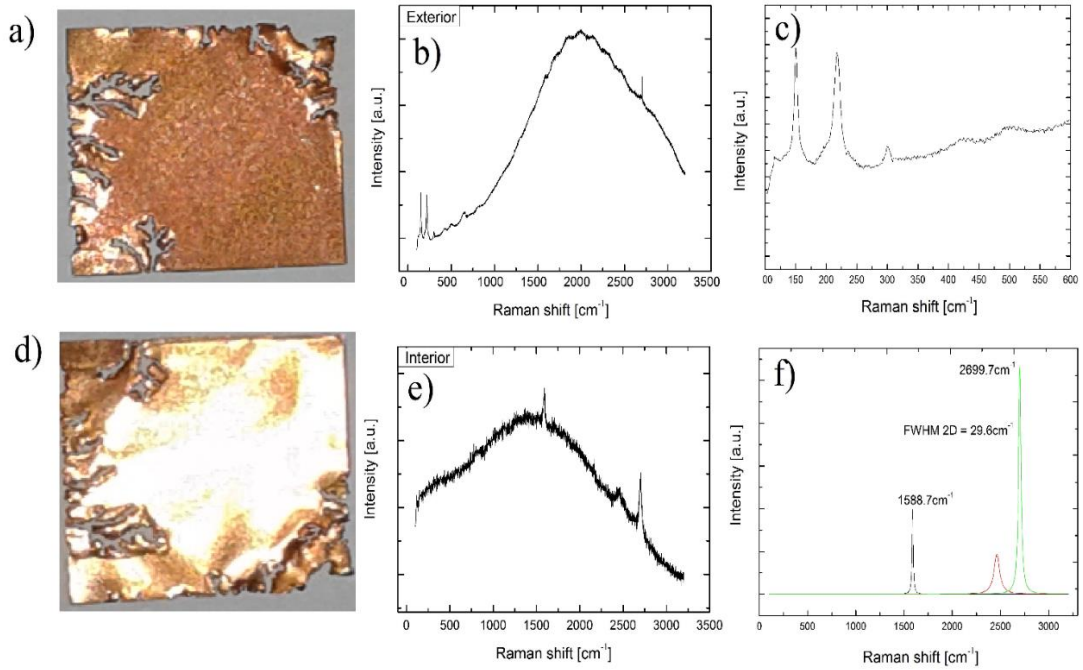


Figura 5.3.1. Fotografía del substrato después de la síntesis, a) cara exterior, c) espectro Raman cara exterior, c) espectro Raman región de baja frecuencia, d) fotografía cara interior, b) espectro Raman característico cara interior, f) deconvolucion del espectro.

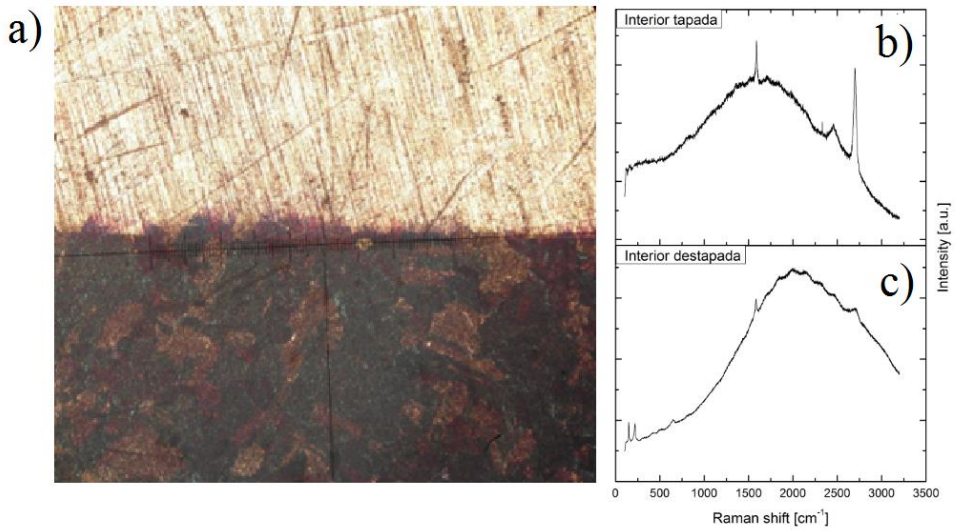


Figura 5.3.2. a) Micrografía del substrato después de la síntesis cara interior, b) espectro Raman característico de la zona clara, c) espectro Raman característico zona opaca.

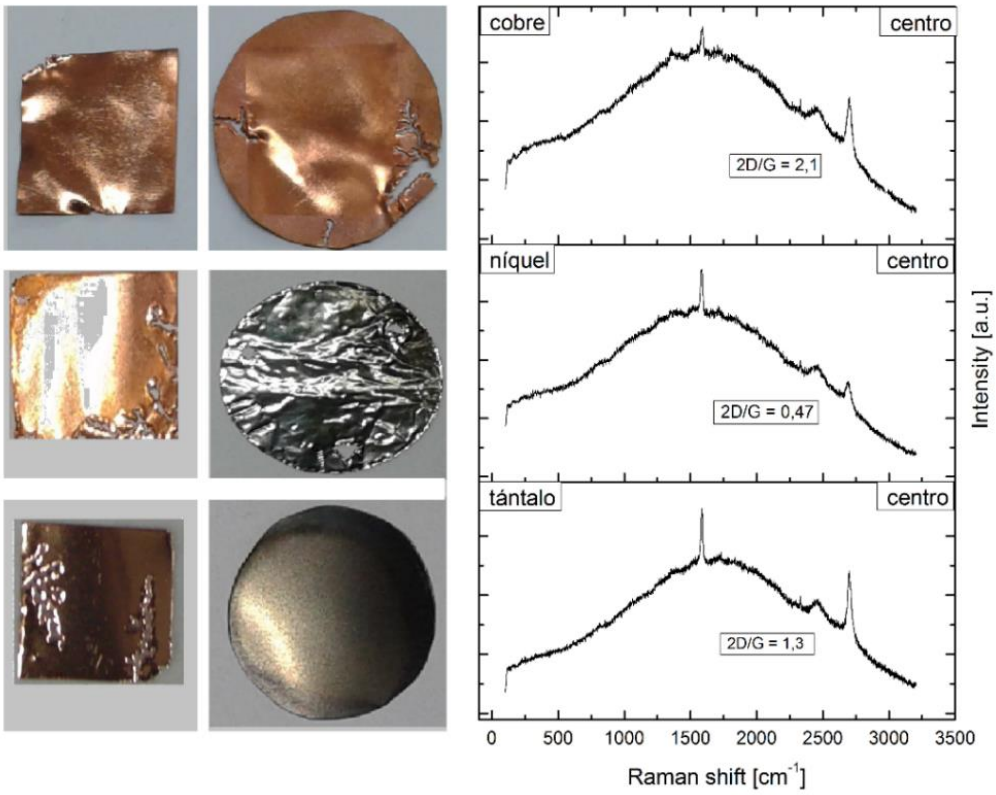


Figura 5.3.3. Espectros Raman del cobre utilizando tres tipos de susceptor de diferentes materiales tántalo, níquel y cobre.

5.4. Analisis de resultados serie de experimento 3

Los espectros Raman en las caras interiores muestran crecimiento de grafeno sobre cobre en condiciones extremadamente desfavorables dado que, la cámara de reacción se encuentra abierta, gases de sintesis de mediana puresa y sin el uso de hidrógeno gaseoso, ademas el proceso ocurre en un único paso. Este resultado se contrapone a lo reportado en ampliamente en la literatura [70] [72], por ejemplo Reckinger y colaboradores aclaran que la utilización de hidrógeno en la sístesis de grafeno sobre cobre por AP-CVD es una condición *sine qua non* para su crecimiento, dado el efecto perjudicial de las especies oxidativas en el interior de los reactores convencionales. Por otro lado la hipótesis del gradiente térmico toma mayor fuerza en explicar los resultados del capítulo anterior y del presente capítulo.

Respecto del estudio de los susceptores, se observó en el cobre presentó mejores desempeño en cuanto al grafeno obtenido, esto puede explicarse ya que el susceptor de cobre no compite por la adsorción de energía electromagnética, dado que tiene la misma conductividad eléctrica del substrato como también su baja actividad catalítica respecto de los otros susceptores del estudio. Finalmente se observó que los parámetros que pueden intervenir en el crecimiento de grafeno sobre el sistema substrato-susceptor son: la distancia de separación entre las láminas, temperatura del substrato y el tiempo de síntesis. Por lo cual se estimó estudiar sistemáticamente estos parámetros y conocer cómo afectan en el crecimiento de grafeno por el presente método que denominaremos AP-CVD de substrato doble.

5.5. Materiales

Se rediseñó la cámara de reacción conservando las dimensiones anteriores, adicionando dos entradas de gas (metano y argón) en la parte superior. La temperatura de las láminas fue continuamente monitorizada por el pirómetro de radiación a través de una ventana de cuarzo de 25 mm, dispuesta en la cara superior de la cámara, así fue posible controlar la temperatura a través de la alimentación del calentador inductivo, donde en este último se incrementó la frecuencia de trabajo dado la alta conductividad eléctrica que exhibe el cobre. En el interior de la cámara, se disponen dos láminas circulares de cobre, de 30 mm de diámetro y 0,1 mm de espesor con una pureza del 99,8 %, ubicadas en forma paralelas, las que se encuentran separadas y soportadas por tres pilares cerámicos (macor®), de 3,5 mm diámetro y 30 mm de largo, que están sujetas a una base también del mismo material. Con lo cual se consigue además enfriamiento de 1000 a 600 °C alrededor de 5 s. Véase Figura 5.5.1, Figura 5.5.2 y Figura 5.5.3.

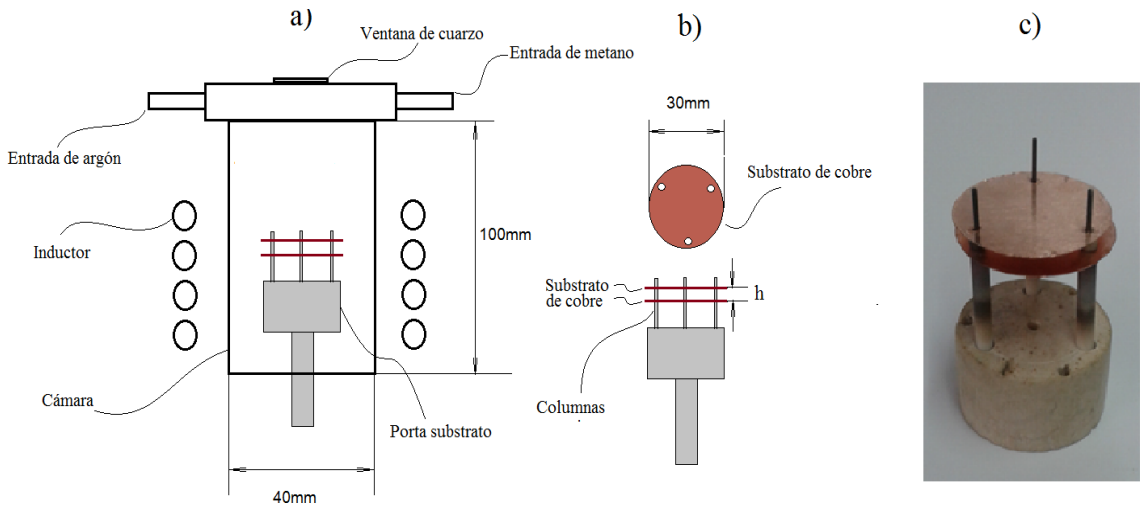


Figura 5.5.1. a) Esquema de la cámara de reacción, b) esquema del porta substrato c) fotografía del porta substrato.

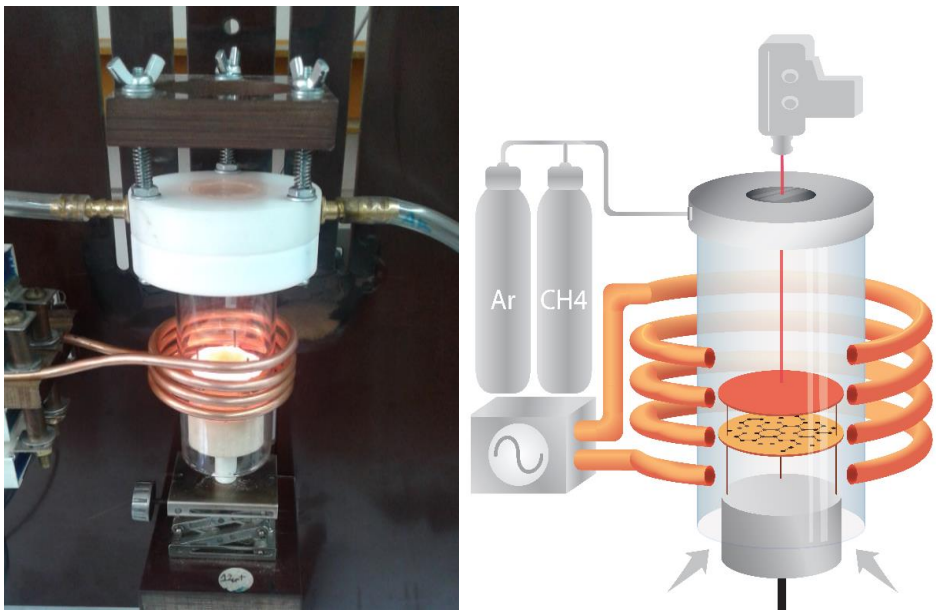


Figura 5.5.2. Fotografía y representación pictórica del sistema de crecimiento de grafeno por AP-CVD de substrato doble.

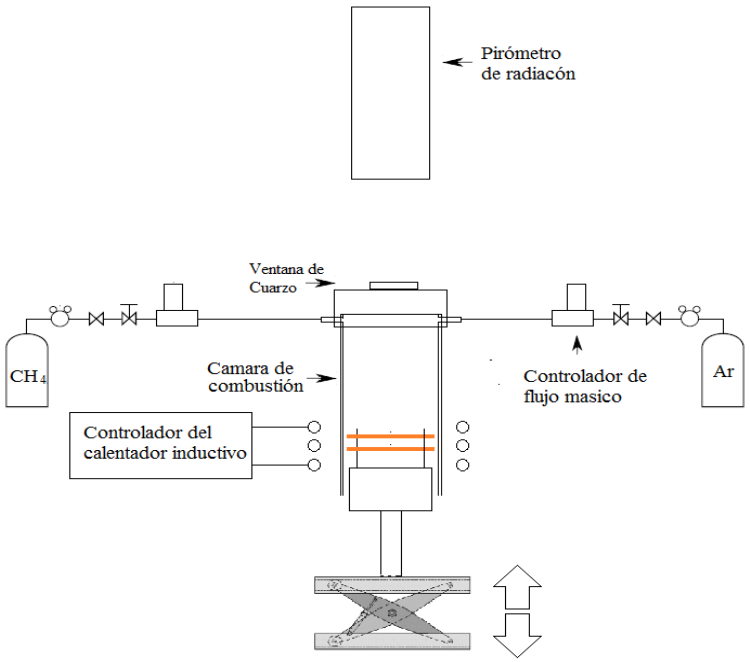


Figura 5.5.3. Esquema experimental del sistema AP-CVD de substrato doble.

En nuestro método AP-CVD-de lámina doble se han identificados tres parámetros críticos en la síntesis de grafeno; temperatura de substrato, tiempo de exposición y distancia separación entre laminas. Se estudió como estos parámetros influyen en el grafeno crecidos en el substrato. Además la caracterización de este material se realizó a través de espectroscopía Raman en las siguientes longitudes de onda 532, 488 y 634 nm. Para la síntesis se siguió el siguiente protocolo experimental. Previo a la introducción de las láminas en la cámara, estas fueron tratadas con ácido acético 4% V/V durante 2 minutos y enjuagadas con etanol. En la cámara, las láminas son mantenidas bajo caudales de argón y metano de 1,00 l/min y 0,100 l/min, respectivamente, durante 2 minutos. Posteriormente la síntesis comienza cuando es enciendo el inductor con una potencia suficiente, para alcanzar temperatura ~ 1000 °C en un par de minutos y propiciar la activación del metano y prevenir la re-oxidación de las láminas que llevaría a una caída irreversible en su conductividad eléctrica y por ende a su temperatura. Posteriormente la síntesis se termina cortando la alimentación del calentador inductivo,

dejándose enfriar con los mismos caudales de argón y metano, hasta llegar a la temperatura ambiente.

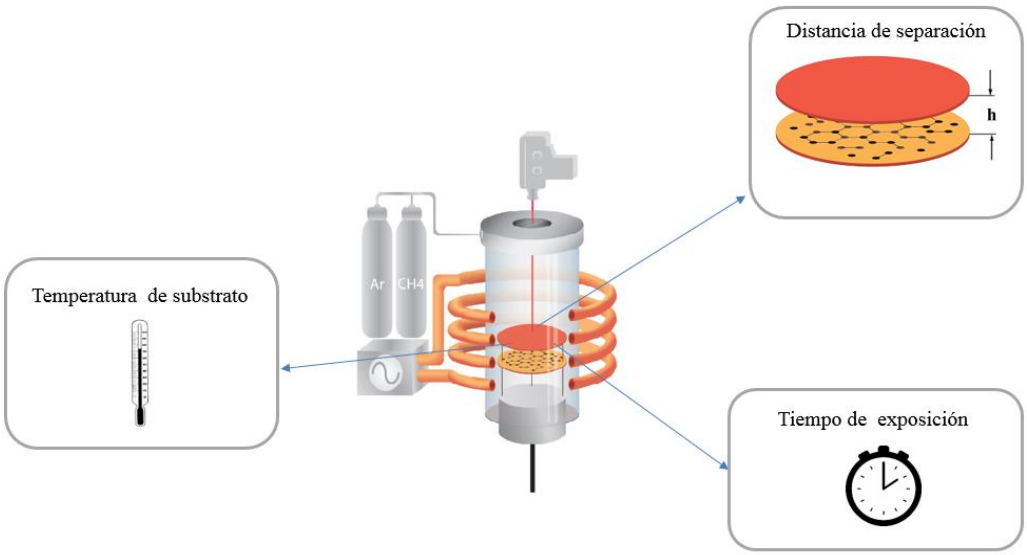


Figura 5.5.4. Representación esquemática del método AP-CVD de substrato doble, junto a los parámetros del estudio, temperatura de las láminas, tiempo de síntesis y distancia de separación entre ellas.

5.5.1. Protocolo de medición y proceso de trasferencia de grafeno a SiO_2/Si

Se obtuvieron los espectros Raman con longitud de onda de 532 nm, directamente sobre las caras de las lámina de cobre [103] en tres zonas del substrato definidas en el capítulo anterior, además en cada zonas se tomaron tres espectros Raman en puntos aleatorios y a través del software Pic Fit se sustrajo la fluorescencia y se ajuste la curva, obteniéndose posteriormente sus respectivas razones de intensidades 2D/G, D/G y ancho de altura media que finalmente fueron promediadas. Posteriormente las láminas que mostraron mejores resultados fueron trasferida a SiO_2 según método estándares en las dependencias del instituto de física de la Universidad Federal Minas Gerais donde también se caracterizaron por espectroscopía Raman en longitudes de onda de 514, 488 and 647 nm con potencia luz láser de 1 mW, 5

veces, tiempo de exposición 120 s. El procedimiento de trasferencia fue el siguiente, ver Figura 5.4.2, las láminas de cobre recubiertas con grafeno fueron cortadas y recubiertas por centrifugación con Polimetilmetacrilato (PMMA) a 2000 rpm por 2 minutos, luego las láminas son tratadas térmicamente y puestas a flotar en ácido nítrico durante 30 s con el objetivo de reducir el óxido nativo de la cara descubierta, a continuación las láminas son puestas a flotar en agua des ionizada y en seguidas vueltas a flotar en una disolución de sulfuro de amonio durante 12 horas, con el propósito de disolver el substrato de cobre. La fina capa de PMMA adherido al grafeno finalmente queda flotando en la disolución que posteriormente es colocada en la superficie del substrato de SiO_2/Si. Luego este substrato es tratado térmicamente a 130 °C por 5 minutos y a 500 °C por un par de segundos con el objeto de retirar la capa de PMMA. Finalmente el grafeno queda trasferido al SiO_2/Si.

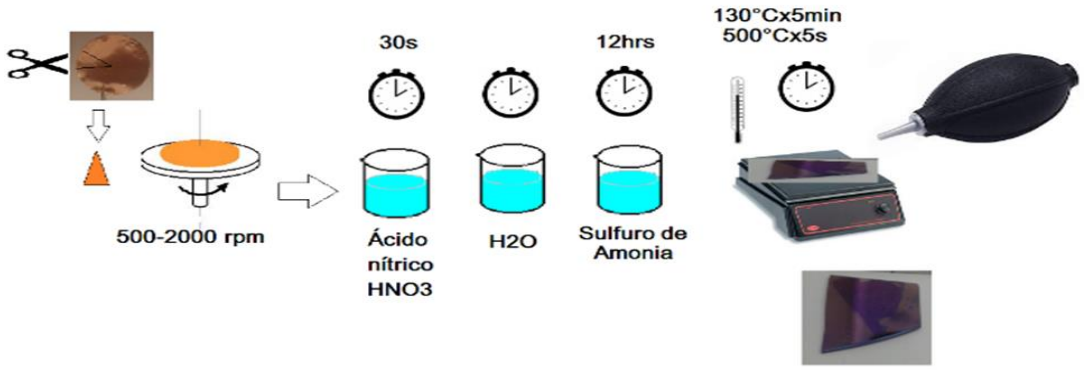


Figura 5.5.5. Procesos de trasferencia de grafeno a SiO_2/Si.

5.6. Resultados serie de experimentos 4

Estudio del grafeno crecido con variación a) temperatura del substrato, b) tiempo de exposición y c) distancia de separación entre las láminas

Como se mencionó en el apartado anterior, se uso espectroscopía Raman para la identificación y caracterización los productos de síntesis del método AP-CVD por substrato doble. Se comparó las intensidades relativas y los anchos de altura media de las bandas del grafeno (banda D ~ 1350 cm^{-1}, D* ~ 1622 cm^{-1}, G ~ 1580 cm^{-1} y 2D ~ 2700 cm^{-1}), para estimar el número de capas de grafeno, densidad de defectos de las muestras de grafeno crecidas [107][108][109]. Se utilizaron para la espectroscopía Raman diferentes longitudes de onda del haz primario (514, 532 y 647 nm) las cuales fueron medidos directamente sobre la superficie de Cu [103] y sobre muestras transferidas a SiO_2/Si, las cuales fueron trasferidas por a través de procedimientos estándar [44]. La Figura 5.6.2 muestra una representación esquemática de la configuración de substrato doble, junto con un conjunto de espectros de Raman recogidos de las superficies correspondientes después de la síntesis junto a la micrografía de aquellas superficies. Las dos caras exteriores exhiben cierta evidencia de materiales grafíticos al observase un tenue pico G por encima del fondo de fluorescencia del Cu, junto con una banda de baja energía muy intensa, que se ha asociado a la oxidación de la superficie [102]. Por otro lado, las caras interior de las láminas de Cu muestran los espectros Raman característicos de una superficie de Cu cubierta principalmente con grafeno mono capa (SLG) y en algunos puntos con grafeno bi capa (BLG) [20] [50]. En el apartado anterior se han identificado tres parámetros experimentales que tienen una mayor influencia en la calidad del material depositado: temperatura de las láminas durante la síntesis (T), tiempo de síntesis (t) y distancia de separación entre láminas (h). Así para las láminas expuestas a la síntesis los parámetros se variaron en torno a un conjunto de condiciones, véase Tabla 10, Tabla 11 y Tabla 12. Posteriormente se obtuvieron sus espectros Raman (utilizando longitud de onda de 532 nm) directamente sobre las láminas de cobre específicamente en las caras internas, Figura 5.6.3, Figura 5.6.4 y Figura 5.6.5. Cada figura sus espectros son ordenados horizontalmente según la variación del parámetro en estudio de izquierda a derecha de menor a mayor y verticalmente según la zona del substrato de forma ascendentemente centro medio y borde. La Figura 5.6.6, Figura 5.6.7 y Figura 5.6.8 se muestran las gráficas de las razones

de intensidad 2D/G y D/G y FWHM. Estos valores corresponden al promedio obtenido de los espectros recogidos en nueve puntos diferentes del sustrato. En resumen, este conjunto de datos indica que la condición óptima ocurre a temperatura 970 °C, separación 1mm y duración de 15 minutos aproximadamente. La Figura 5.6.10 y Figura 5.6.11 muestra espectros Raman característicos de una muestra crecidas por el presente método sintetizada con parámetro óptimos y posteriormente transferidos a SiO_2/Si. Los espectros Raman obtenidos muestran que la razón de intensidades D/G es ~ 0,1 esto probablemente se deba a defectos de la red producto de la trasferencia al substrato de SiO_2, La razón de intensidades 2D/G es ligeramente mayor que 4, el ancho de altura media (FWHM) del pico 2D está alrededor de 24 cm^{-1}. Por lo tanto, estos resultados son consistentes con la formación de SLG [20][50]. Utilizando la relación de Tuinstra a través de razón de intensidades D/G para la longitud de onda de 647 nm ver Figura 5.6.11, se estimó el tamaño de los cristales de grafeno obteniéndose un valor de 441 nm. La resistencia de hoja de la lámina de grafeno fue medida por método de línea de trasmisión [110], véase Figura 5.6.12, obteniéndose un valor de 1,4 kΩ/sq, el cual es comparable a la resistencia de hoja de grafeno obtenidos por AP-CVD [67][77][111]. La Figura 5.6.13 muestra una micrografía del grafeno trasferido a SiO_2/Si junto a espectros Raman en diferentes puntos de interés, específicamente en las zonas más oscuras de forma poligonal, donde los espectros Raman son consistentes con la formación de bicapas de grafeno [70]. Además se evaluó las características del grafeno crecido sobre la lámina de cobre como función de la distancia radial, por lo cual se transfirió a un sustrato de SiO_2/Si. La Figura 5.6.14 se observa una imagen del material grafítico trasferido al sustrato junto a los espectros Raman a lo largo de la dirección radial alternada por 1 mm de distancia. Donde se aprecia ciertas fluctuaciones en las intensidades relativas de los picos sin embargo, los espectros son consistentes con la presencia de SLG [20].

Tabla 10. Variación de la temperatura del substrato.

Parámetros\experimento	3a1	3a2	3a3	3a4
Tiempo de síntesis [min]	15	15	15	15
Temperatura substrato °C	900	925	950	970
CH_4 [l/min]	0,100	0,100	0,100	0,100
Ar [l/min]	0,900	0,900	0,900	0,900
Separación [mm]	1,0	1,0	1,0	1,0

Tabla 11. Variación del tiempo de exposición.

Parámetros\experimento	3b1	3b2	3b3	3b4
Tiempo de síntesis [min]	5	10	15	25
Temperatura substrato °C	970	970	970	970
CH_4 [l/min]	0,100	0,100	0,100	0,100
Ar [l/min]	0,900	0,900	0,900	0,900
Separación [mm]	1,0	1,0	1,0	1,0

Tabla 12. Variación de la distancia de separación

Parámetros\experimento	3c1	3c2	3c3	3c4
Tiempo de síntesis [min]	15	15	15	15
Temperatura substrato °C	970	970	970	970
CH_4 [l/min]	0,100	0,100	0,100	0,100
Ar [l/min]	0,900	0,900	0,900	0,900
Separación [mm]	0,5	1,0.	3,0	6,0

Figura 5.6.1. Fotografía de unas de las láminas de cobre de izquierda a derecha cara exterior e interior, posterior a la síntesis por AP-CVD de substrato doble.

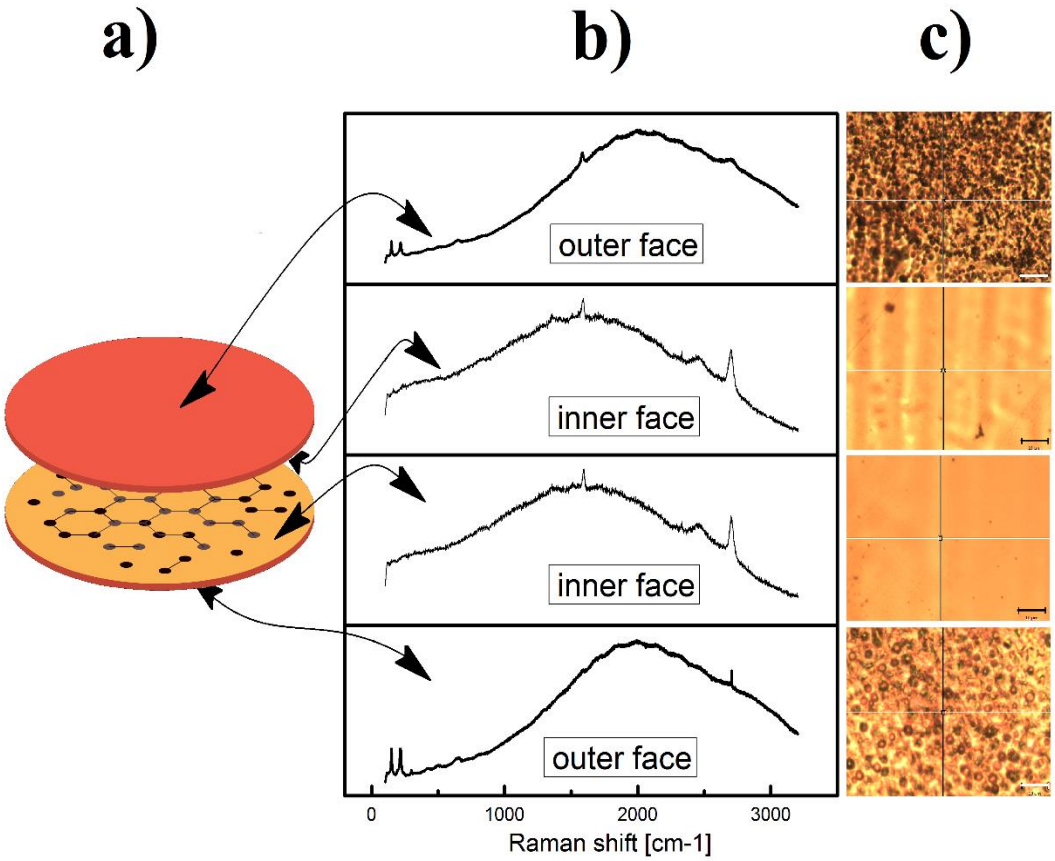


Figura 5.6.2. a) Esquema que representa la disposición de las láminas en la síntesis por AP-CVD de substrato doble, b) espectros Raman (532 nm) obtenidos directamente sobre cobre, caras interiores y exteriores, c) Micrografía de las respectivas caras.

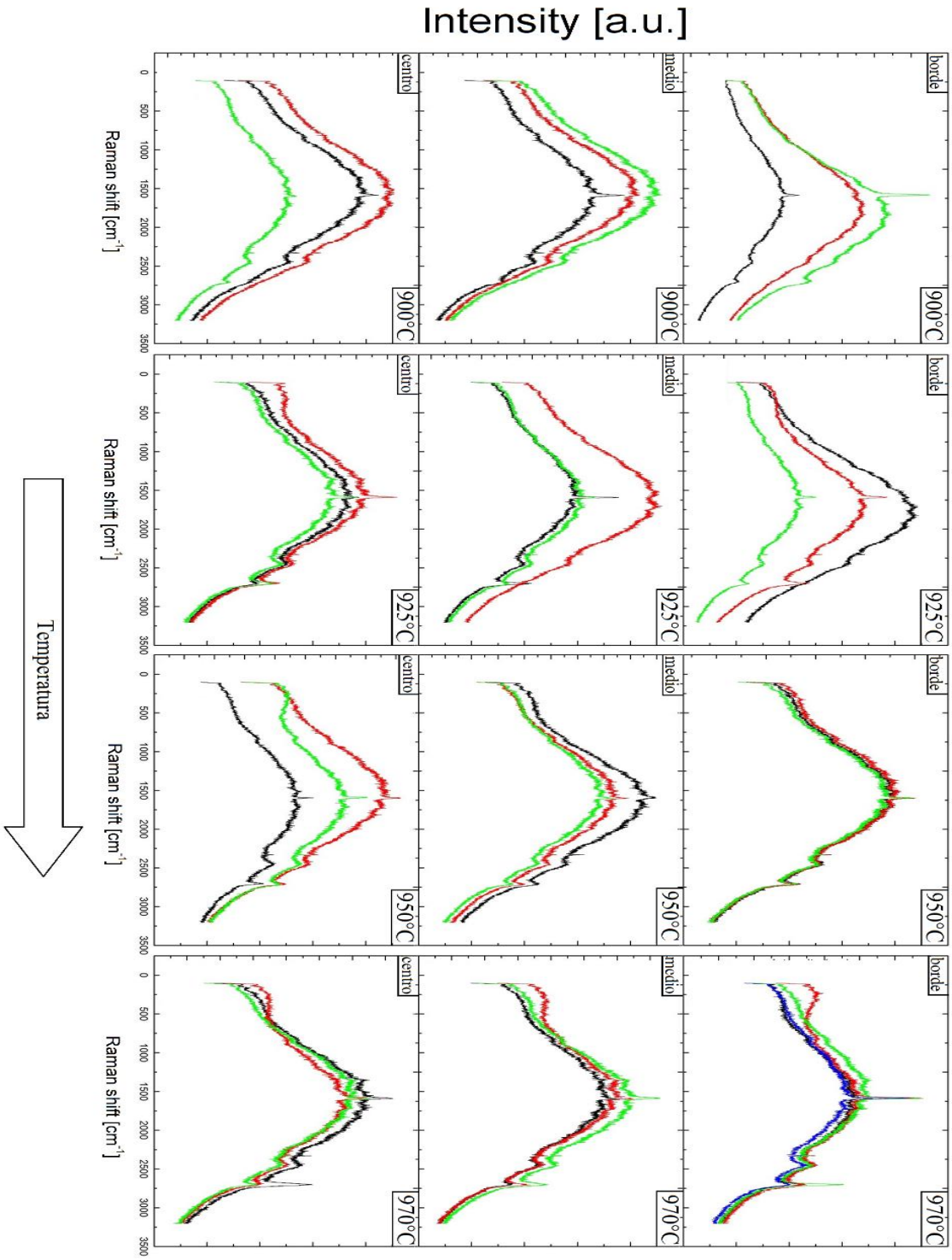


Figura 5.6.3. Espectros Raman correspondientes a las caras exterior e interior ordenadas horizontalmete con temperaturas del substrato (900, 925, 950 y 970 °C) y dispuestas verticalmete para diferentes zonas del substrato centro medio y borde.

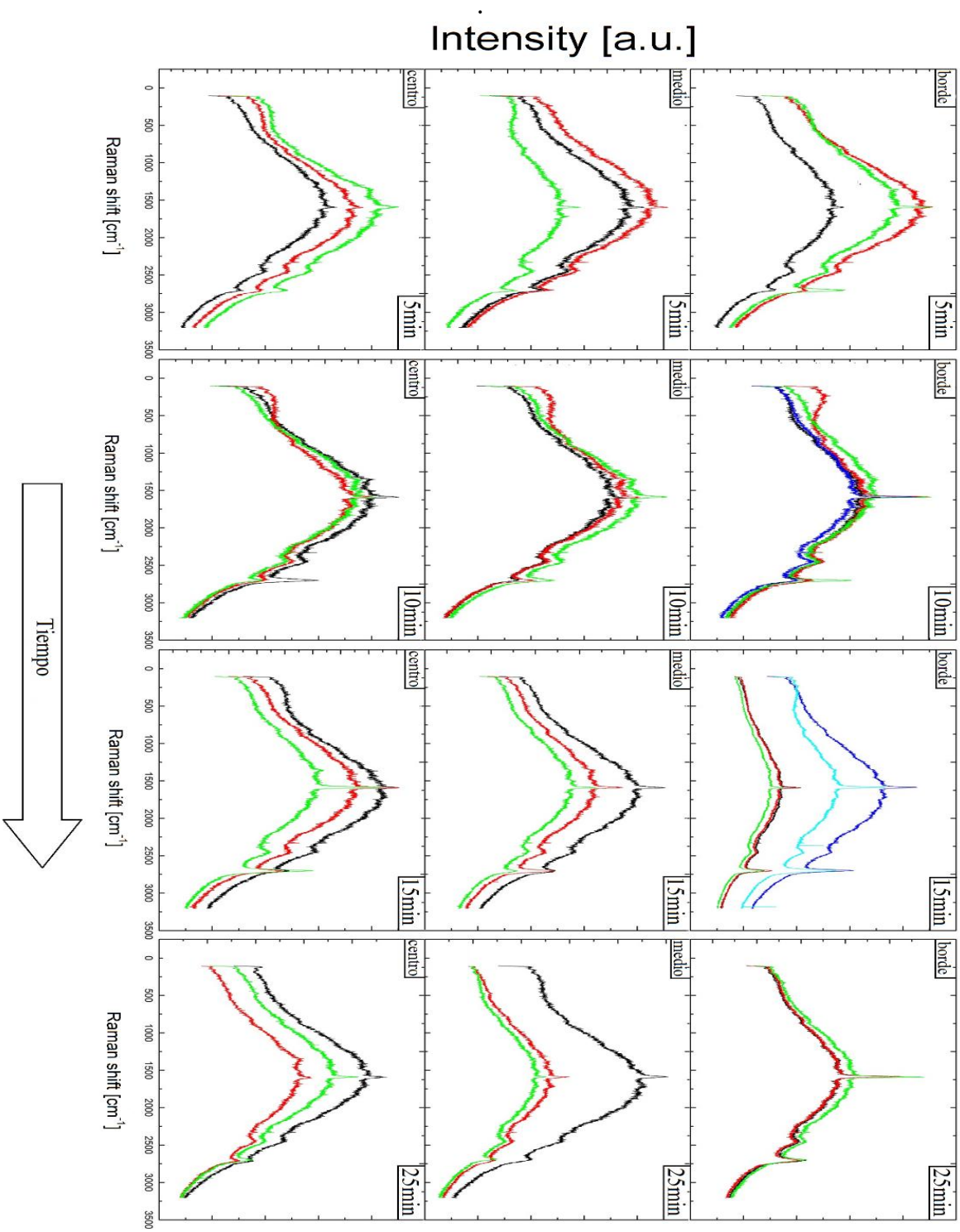


Figura 5.6.4. Espectros Raman correspondientes a las caras exterior e interior ordenadas horizontalmete con tiempos de síntesis (5, 10, 15 y 25 min) y dispuestas verticalmete para diferentes zonas del substrato (centro medio y borde).

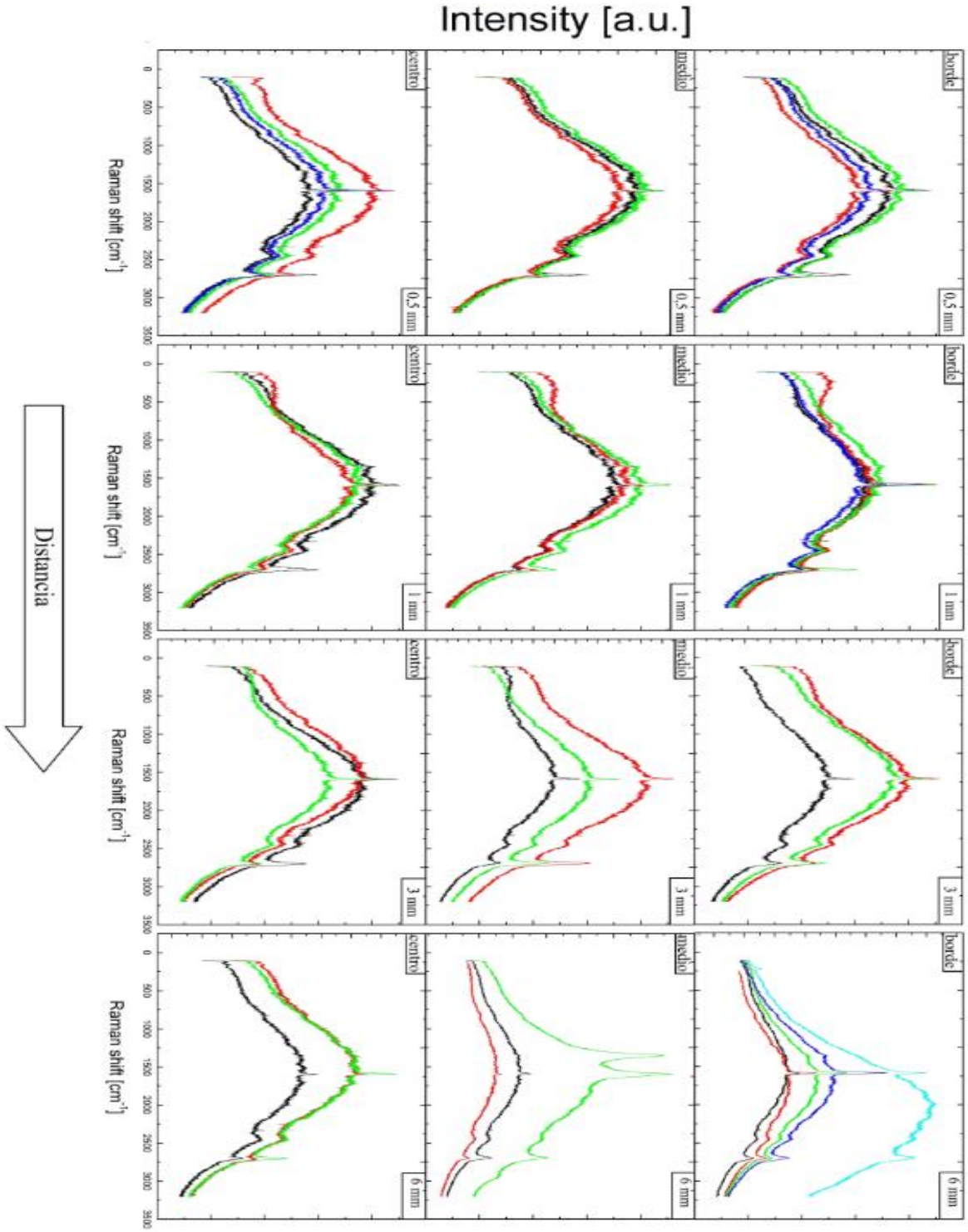


Figura 5.6.5. Espectros Raman correspondientes a las caras exterior e interior ordenadas horizontalmete con la distancia de separacion entre los substratos (0,5, 1, 3 y 6 mm) y dispuestas verticalmete para diferentes zonas de la superficie (centro medio y borde).

.

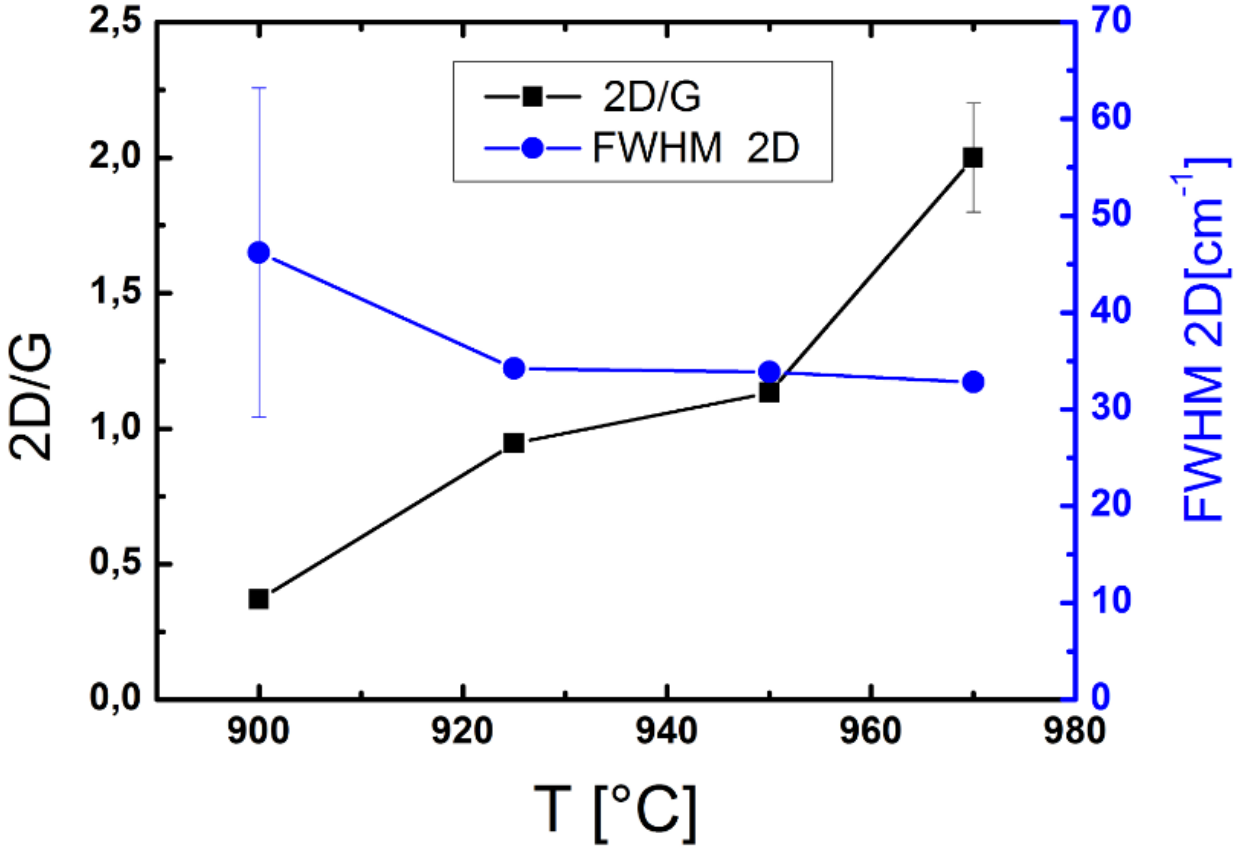


Figura 5.6.6. Razón de intensidades 2D/G y FWHM en función de la temperatura del substrato, cara interior.

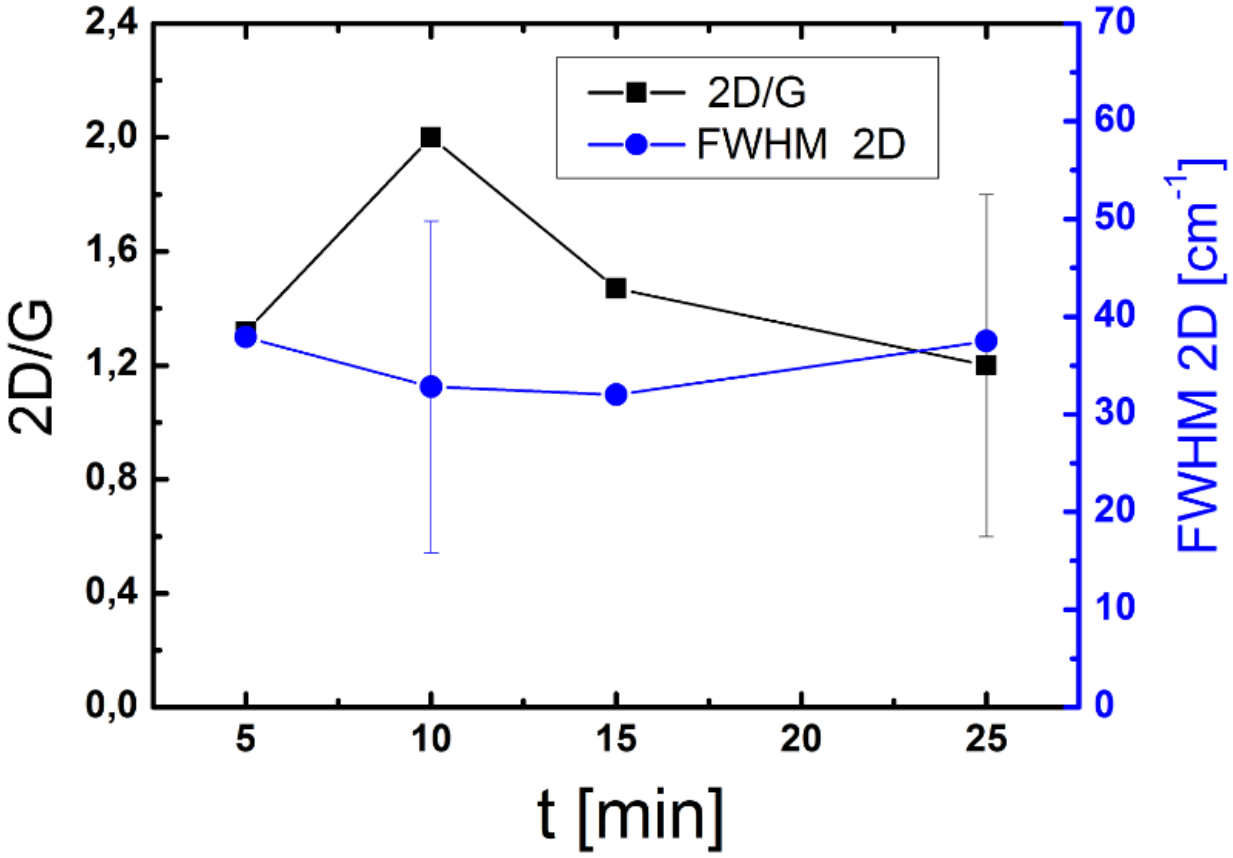


Figura 5.6.7. Razón de intensidades 2D/G y FWHM en función tiempo de exposición, cara interior.

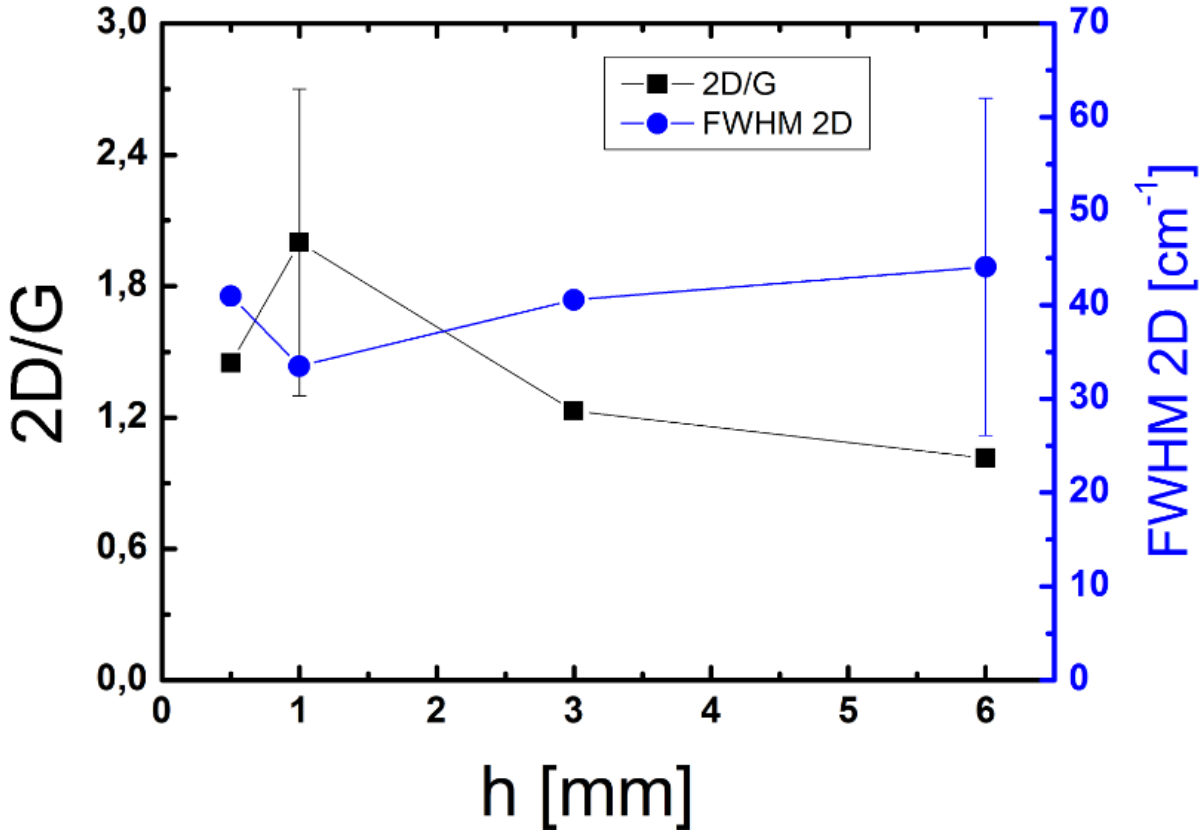


Figura 5.6.8: Razón de intensidades 2D/G, D/G y FWHM en función de la distancia de separación entre los substratos, cara interior.

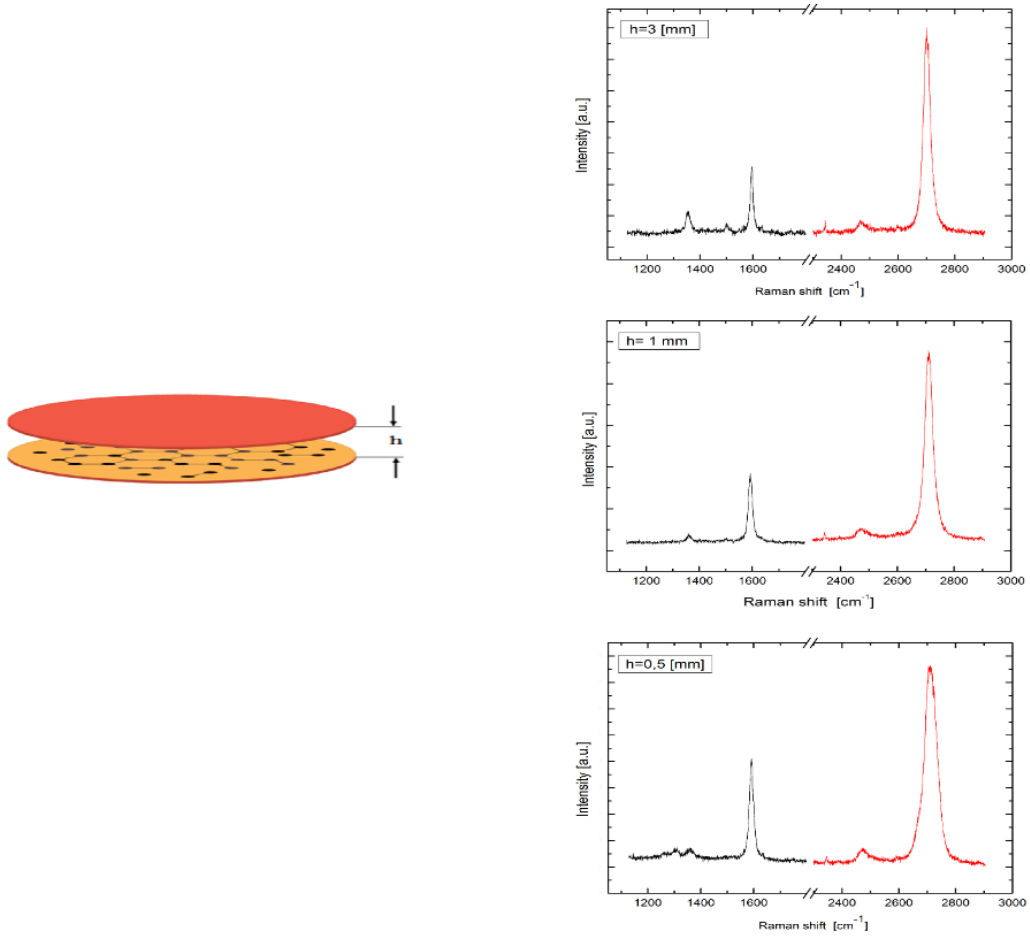


Figura 5.6.9. Espectros Raman (514 nm) de grafeno transferido a substrato SiO_2/Si zona centro, para diferentes distancias de separación entre substratos.

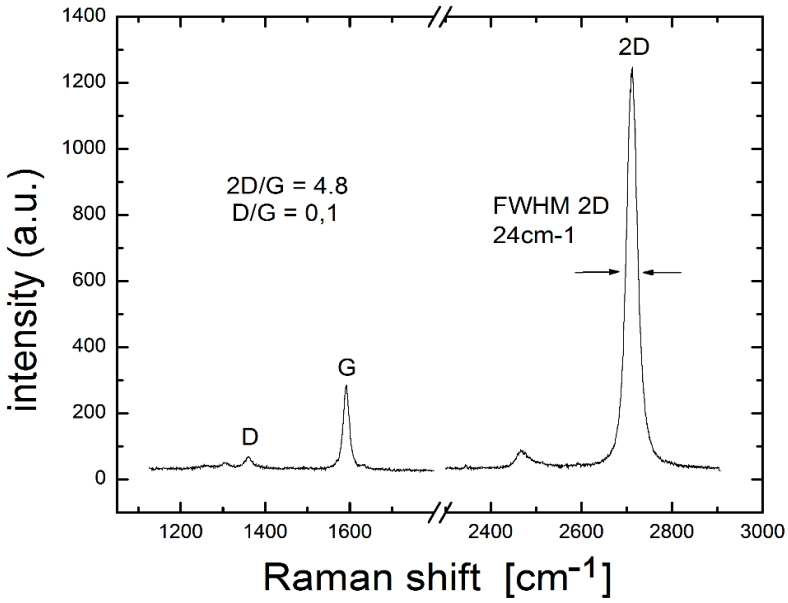


Figura 5.6.10. Espectro Raman 514 nm de grafeno trasferido a substrato aislante de SiO_2/Si zona centro. (Condiciones de síntesis: h = 1 mm, T = 970 °C, t = 15 min).

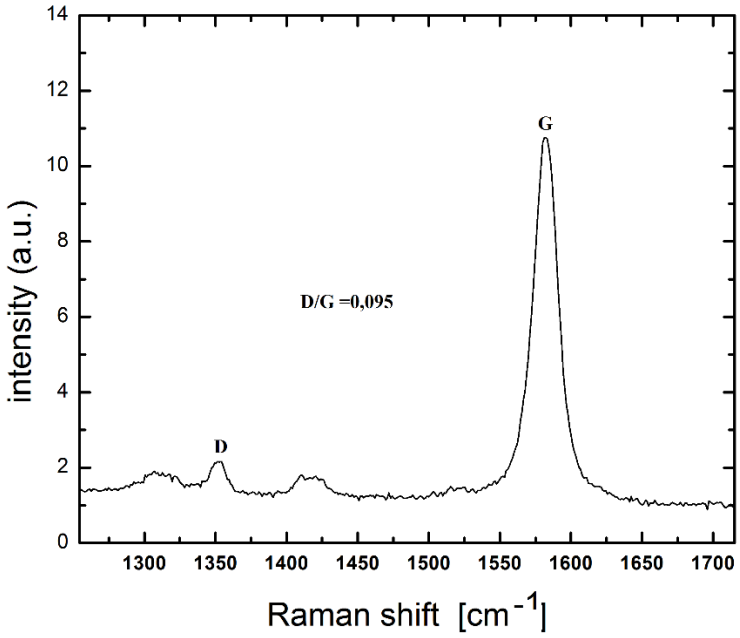


Figura 5.6.11. Espectro Raman 647 nm de grafeno trasferido a SiO_2/Si zona centro (Condiciones de síntesis: h = 1 mm, T = 970 °C, t = 15 min).

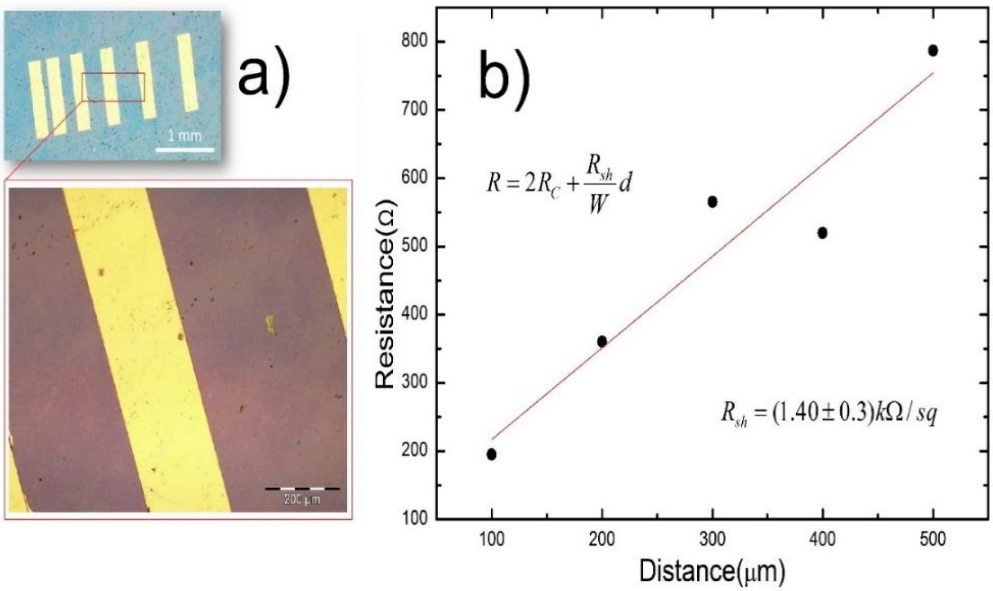


Figura 5.6.12. Micrografía de los electrodos para la medición de la resistencia de hoja, b) resistencia entre electrodo en función de la separación de estos (Condiciones de síntesis: h = 1 mm, T = 970 °C, t = 15 min).

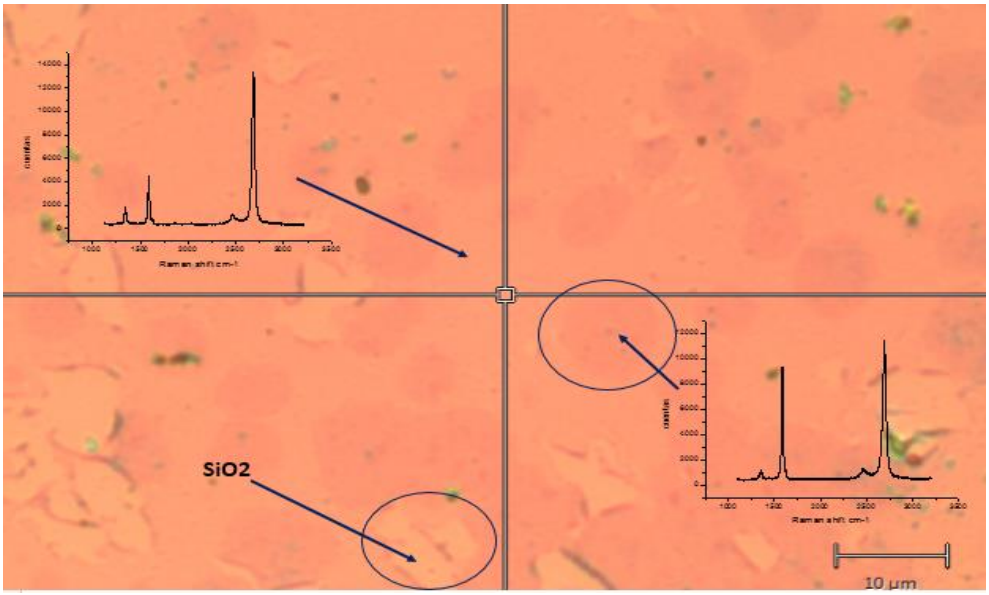


Figura 5.6.13. Micrografía a color y en blanco/negro de grafeno trasferido a oxido de silicio donde se observan regiones de mono y bicapas de grafeno, esta última con forma poligonal, según espectros Raman a 532 nm (Condiciones de síntesis: h = 3 mm, T = 970 °C, t = 15 min).

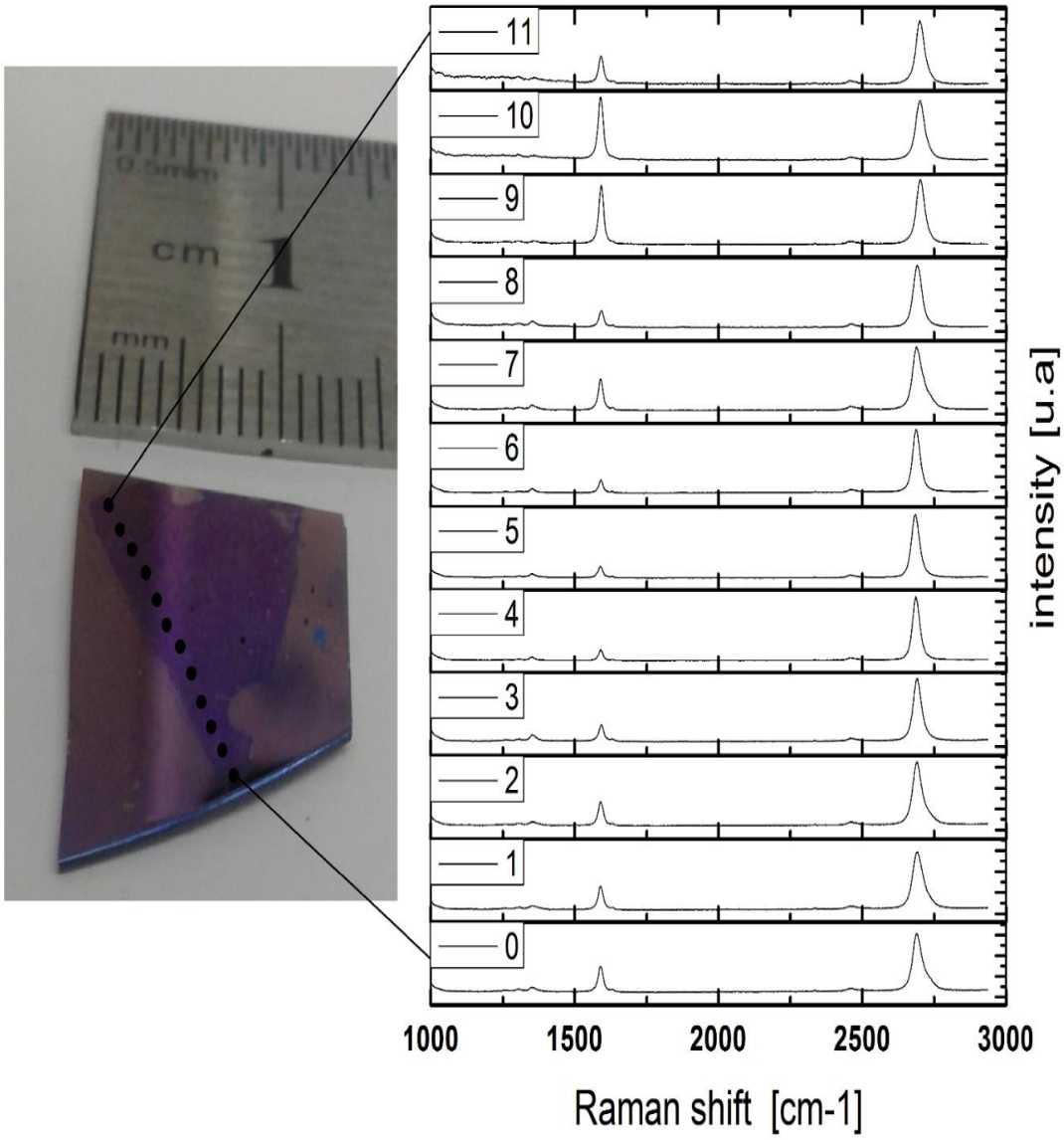


Figura 5.6.14. Micrografía de grafeno trasferido a oxido de silicio donde se observan regiones de mono y bicapas de grafeno según espectros Raman a 514 nm (Condiciones de síntesis: h=1 mm, T = 970 °C, t = 15 min.).

Análisis de resultados de serie de experimento 4

Estudio del grafeno crecido con variación a) temperatura del substrato, b) tiempo de exposición y c) distancia de separación entre las láminas

De los resultados obtenidos del método AP-CVD por substrato doble, se aprecia que todos los espectros Raman de las caras interiores muestran evidencia de grafeno mono-capa como también bi-capa. El estudio muestra claramente que las condiciones óptimas para el crecimiento de grafeno son: tiempo de síntesis 15 minutos, temperatura de substrato entorno a los 970 °C y separación entre láminas de 1mm. La Figura 5.6.10 muestra una micrografía de la superficie de grafeno sobre SiO_2/Si, el cual fue crecido con las condiciones óptimas. Su razón de intensidades 2D/G fue ~ 4,5 y su ancho de altura media (FWHM) ~24 cm^{-1}, con lo cual se confirma la formación de mono-capa de grafeno [20] [50]. Además su razón D /G ~ 0,2 indica que el grafeno sufrió defectos en el proceso de trasferencia, por otro lado su la resistencia de hoja está en torno a 1,4 kΩ/sq similar a lo obtenidos por CVD convencional, incluso es menor a lo reportados por otros autores [112].

La energía de activación calculada para el metano en óxido de cobre se ha estimado en cerca de 70 $KJmol^{-1}$ [113], incluso más baja que para Cu limpio. Eventualmente, después de la eliminación de la capa de óxido, la descomposición del metano en hidrógeno y otras especies intermedias tiene lugar sobre el cobre metálico. Podemos decir que el oxígeno residual presente en la región inter-facial no interfiere con el crecimiento del grafeno. Esto es evidente ya que en los espectros Raman del substrato correspondientes a las caras interiores, no muestran aumento sustancial de las bandas D y D* [114][115]. Ni tampoco grabado por parte de las especies oxidativas. Hay muchas referencias sobre el papel importante del hidrógeno en la síntesis de grafeno, véase por ejemplo [116][66][70]. Reckinger y colaboradores [72] consideran que las especies oxidativas de la cámara inhiben el crecimiento de grafeno si no se adiciona hidrógeno en todas las etapas del proceso AP-CVD. Estos resultados singulares en la zona inter-facial, bajo condiciones extremadamente desfavorables para el crecimiento de grafeno, pueden deberse a un enriquecimiento de hidrógeno proveniente de la descomposición catalítica del metano. Existen indicios de enriquecimiento en aquella zona; primero el mismo crecimiento de grafeno en estas condiciones [72][77], segundo la forma

poligonal de la segunda capa de grafeno, véase Figura 5.6.13. la cual es típico del grafeno bicapa crecido en altas concentracion de hidrógeno en AP-CVD [70][71][117]. Tercero el tiempo de síntesis de 15 min, el cual es pequeño si se considera que este proceso ocurre en ausencia de un flujo de H_2 [118]. Como se indicó en inicio del capítulo, la termo difusión o efecto Soret [119][120][121] es un potente candidato para explicar el enriquecimiento de hidrógeno, pues las condiciones para que se exprese son óptimas [122][123]. Primero, un fuerte gradiente térmico entre la zona inter-facial y la cámara, cercana de los 10^5 K/m [123] segundo, la importante diferencia entre las masas del argón (42 g/mol) y del hidrógeno molecular (2,01 g/mol), por último este gas se encuentra diluido en el argón, haciéndose más importante este efecto [121]. La relevancia del efecto de Soret en CVD ha sido abordada en varios estudios, particularmente en aquellos relacionados con el crecimiento de materiales de carbono. A. Lysaght y otros [124], utilizaron la teoría molecular para predecir el efecto de la difusión térmica en las concentraciones de los gases de síntesis tales como hidrógeno e hidrocarburos en los reactores de CVD, durante el crecimiento de los nanotubos de carbono de una sola pared. Por otro lado J. Camarero [123] modeló la síntesis de fibras de carbono a través de CVD inducida por láser, incluyendo el efecto Soret. Sus resultados indican que H_2 se enriquece cerca de los puntos calientes del reactor. De forma similar, Wu y colaboradores, midieron enriquecimiento sustancial de H_2 alrededor de la zona de reacción de un reactor de filamento caliente, utilizados en la preparación de películas de diamante por CVD [121]. En su explicación de este hallazgo, los autores han identificado el efecto Soret como la causa de la este gradiente de concentración. Podemos estimar el efecto de termo-difusión sobre el hidrógeno producido por la pirolisis de CH_4. En este modelo simple, se supone un flujo laminar de la mezcla CH_4 / Ar / H_2 y dado que el flujo de CH_4 es diez veces menor que el de Ar, los componentes gaseosos pueden aproximarse como una mezcla binaria Ar / H_2. Bajo estas suposiciones, el flujo difusivo de hidrógeno en el límite del volumen confinado entre las dos láminas de Cu está dado por [88]:

$$J_{Hydrogen} = -\rho D_{12}\nabla C - \rho D_{12}\alpha C_o(1 - C_o)\nabla lnT \qquad 5\text{-}1)$$

Donde ρ es la densidad del fluido, D_{12} es el coeficiente difusión fickiana, α es el factor Soret y es negativo para las especies más ligeras [88] [122], ∇C es el gradiente de concentracion concentración de H_2 y C_o es el contenido de hidrógeno en la mezcla. El primer término en el lado derecho de la ecuación 5-1, describe la difusión fickiana estándar y el segundo se debe a la termo-difusión. Dado las condicione de la zona inter-facial este término es despreciable y podemos comparar los términos de difusión de Fick y el término de Soret es aproximadamente:

$$\frac{\nabla C}{C_0(1-C_0)\alpha\nabla lnT} \sim \frac{\Delta C/l}{C_0\alpha\Delta lnT/l} \qquad 5\text{-}2)$$

Donde l es una longitud característica sobre la cual se producen los gradientes. Para las especies diluidas, $C_0 << 1$, por lo tanto $C_0(1-C_0) \approx C_0$. Además, dado que H_2 se genera dentro del volumen definido por las láminas de Cu, entonces se puede asumir que fuera de este volumen el contenido de hidrógeno es cercano a cero, es decir $C_0^{out} \sim 0$. Entonces, $\Delta C = C_0 - C_0^{out} \approx C_0$, Sustituyendo estas aproximaciones en la ecuación (5-2), obtenemos que:

$$1/\alpha\Delta lnT \sim 0.6 \qquad 5\text{-}3)$$

Donde hemos adoptado el valor absoluto de α = 0,45 para una mezcla de Ar / H2 [125] y se asumió que la temperatura de la zona inter-facial (volumen definido por las láminas Cu) es 1253 K mientras que en su entorno es sólo 300 K, es decir, ΔlnT = 1,4. Esta estimación aproximada indica que ambos mecanismos de difusión tienen el mismo orden de magnitud. Por lo tanto los fragmentos de baja masa se enriquecen en las zonas de alta temperatura y las masas moleculares más elevadas se segregan a las regiones más frías. El hidrógeno generado por la descomposición térmica del metano se enriquece dentro de la zona de reacción inter-facial, siempre que se mantenga el gradiente de temperatura. La distancia optima entre los substratos (h = 1mm), se explica por la razón hidrógeno/metano en la zona inter facial, una distancia menor a la óptima puede aumentar la concentración de hidrógeno. El H_2 en exceso es capaz de degradar los enlaces de carbono más débiles del grafeno, conduciendo así la reacción hacia atrás, es decir produciendo metano [77][78], esto puede estar relacionado con

el aumento del ancho de altura media (FWHM) de la banda 2D, véase Figura 5.6.8. Ademas una distancia mayor a la óptima reduce la concentración de hidrógeno, ya que el gradiente térmico entre los substrato disminuye, y la termo difusión toma menor protagonismo, reduciéndose la relación hidrógeno /metano. Esto está en concordancia con la disminución de la razón de intensidades 2D/G véase Figura 5.6.8, ya que un aumento en la concentración de metano respecto del hidrógeno en AP-CVD induce crecimiento de bicapas de grafeno [70]. Por otro lado si la distancia entre los substrato es mucho mayor a la óptima es inminente el ataque químico por parte de las especies oxidativas presentes en la cámara. Las láminas de cobre calentadas por inducción en atmosfera de argón de pureza media no pueden alcanzar temperatura de síntesis (1000 °C) sin que se produzca la oxidación y la caída de su temperatura. Por lo cual es necesario contar con una fracción de metano que mediante su descomposición provee del hidrógeno necesario para, inhibir las especies oxidativas existentes, es claro que el enriquecimiento de hidrógeno ocurre en todas las superficies de las láminas por termo-difusión sin embargo, en la etapa de enfriamiento es donde ocurre la diferencia más notoria entre las caras de las láminas, ya que, la caída de la temperatura reduce la taza de descomposición del hidrocarburo y la disminución del gradiente térmico entre la cámara y las láminas, que conlleva a una reducción del efecto Soret, tomando mayor importancia la difusión Fickiana y el inminente ataque químico de las especies oxidativas. Sin embargo, las caras interiores de los substratos se ven menos propensa a este ataque dada su configuración geométrica.

5.7. Simulación

Se ha realizado una simulación de la cámara del reactor AP-CVD de substrato doble, en términos de los flujos y concentraciones de especies de las síntesis, a través del Software ANSYS. Para los detalles de la simulación véase anexo III. La Figura 5.8.1 muestra los resultados correspondientes a la fracción másica de Ar en toda la cámara, observándose una disminución apreciable en la zona entre las láminas, sin embargo la fracción másica de H_2, producto de la descomposición del metano, véase Figura 5.7.2 se aprecia un enriquecimiento en la misma en zona.

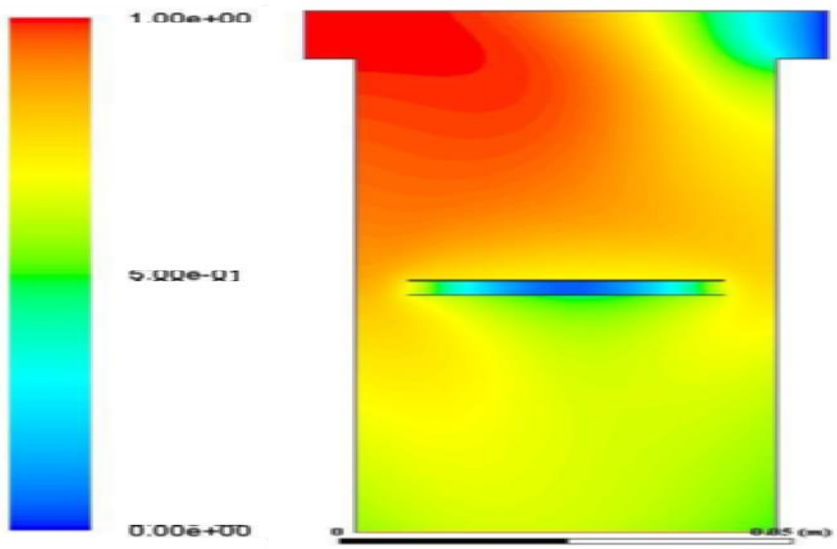


Figura 5.7.1. Imagen obtenida de la simulación del reactor AP-CVD de substrato doble mostrando la fracción másica de Ar en toda la camara. Simulación desarrollada por Felipe Costa alumno de magíster en ingeniería química UTFSM.

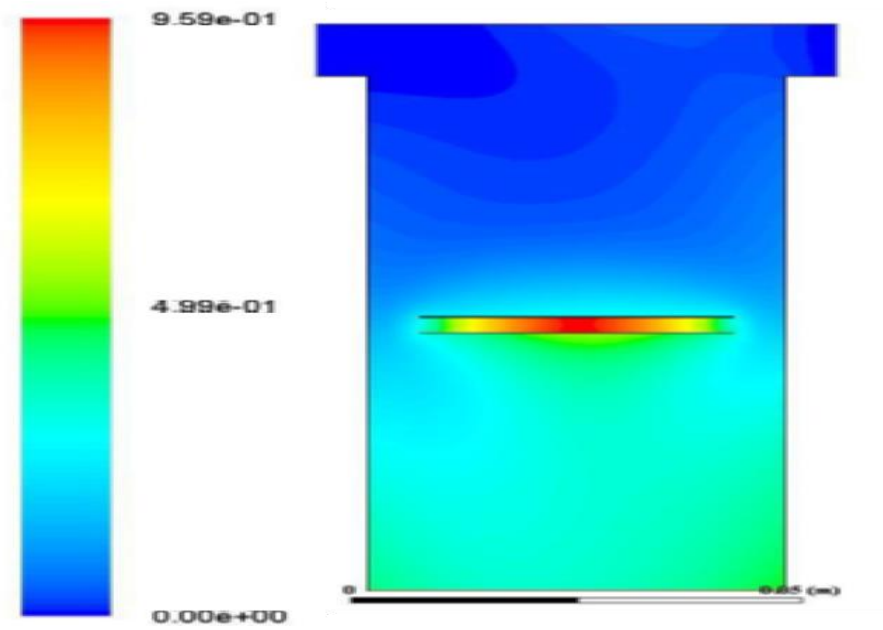


Figura 5.7.2. Imagen obtenida de la simulación del reactor AP-CVD de substrato doble, mostrando la fracción másica de H_2 en toda la camara. Simulación desarrollada por Felipe Costa alumno de magíster en ingeniería química UTFSM.

5. CONCLUSIONES

En la presente tesis se han estudiado vías producción alternativas de grafeno sobre substrato de cobre, iniciándose la investigación con el método de llama de difusión inversa asistida por calentamiento inductivo. Obteniendo pocas capas de grafeno (FLG) similar a lo reportado en la literatura con el mismo método, con la diferencia de no incluir en la síntesis la combustión del hidrógeno. Además el material grafítico crecido en las caras del substrato que no se expuso directo a la llama, presentaron menor desorden estructural, menor número de capas, alcanzado un tamaño de grano el doble que la otra cara. Los espectros Raman de estos substratos sugirieron que el gradiente térmico establecido entre la cara interior del substrato y la cámara puede ser el responsable de esta diferencia a través de la termo difusión o efecto Soret. Nuestra investigación posterior se centró en el crecimiento de material grafitico sobre cobre solo por calentamiento inductivo, abandonando la combustión del metano. De esto resultó en el desarrollo de un nuevo método de crecimiento de mono y bi-capas de grafeno de alta calidad sobre láminas de cobre basado en la deposición de vapores químicos donde la síntesis se realizó en un único paso y en condiciones extremadamente desfavorables para la obtención de grafeno tales como cámara abierta, gases de síntesis de mediana pureza y sin la adición de hidrógeno. El nuevo método denominado AP-CVD de substrato doble, se caracteriza por su novedosa disposición del substrato, calentado vía inducción electromagnética. Donde el número de capas de grafeno queda dependiente de la distancia de separación entre los sustratos. Se evidencia el enriquecimiento de hidrógeno en la zona entre los substratos dado el crecimiento mismo de grafeno de alta calidad, como también las formas poligonales de la segunda capa de grafeno y el reducido tiempo de síntesis. Se planteó la hipótesis de termo-difusión como mecanismo de enriquecimiento de hidrógeno dado el fuerte gradiente térmico entre la cámara y la zona inter-facial ~10^5 K/m como también una importante diferencia en masa entre el argón (42gr/mol) y el hidrógeno molecular (2,01 gr/mol). Los flujos de Soret y Fickiano para esta mezcla en la zona inter-facial, son del mismo orden de magnitud, por lo cual se justifica considerar la termo difusión como mecanismo responsable del enriquecimiento de hidrógeno en la zona inter-facial. Por lo anterior el nuevo método AP-CVD de substrato doble, reduce los costos de síntesis, riesgos debido a la manipulación del hidrógeno y además, los intervalos de restauración para realizar una nueva síntesis son claramente menores que en AP-CVD estándar. Lo que implica que el nuevo método facilita la escalabilidad en la producción de grafeno en forma industrial.

6. REFERENCIAS

[1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science (80-.). 306 (2004) 666 LP-669. doi:10.1126/science.1102896.

[2] C. Orellana, T. Cunha, C. Fantini, A. Jaques, P. Häberle, Single step vacuum-free and hydrogen-free synthesis of graphene, AIP Adv. 7 (2017) 85301. doi:10.1063/1.4985751.

[3] I.M. Ross, The foundation of the silicon age, Bell Labs Tech. J. 2 (1997) 3–14. doi:10.1002/bltj.2080.

[4] G.E. Moore, C.I. Corporation, Cramming more components onto integrated circuits, Reprinted from Electronics, volume 38, number 8, April 19, 1965, pp.114 ff., 38 (2006) 33–35.

[5] I.L. Markov, Limits on fundamental limits to computation, Nature. 512 (2014) 147–154. http://dx.doi.org/10.1038/nature13570.

[6] Y.-M. Lin, A. Valdes-Garcia, S.-J. Han, D.B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, Y. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris, K.A. Jenkins, Wafer-Scale Graphene Integrated Circuit, Science (80-.). 332 (2011) 1294 LP-1297. http://science.sciencemag.org/content/332/6035/1294.abstract.

[7] K.S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A.H.C. Neto, O. Road, 2D materials and van der Waals heterostructures, (n.d.). doi:10.1126/science.aac9439.

[8] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, Nano Lett. 8 (2008) 902–907. doi:10.1021/nl0731872.

[9] A.K. Geim, I. V Grigorieva, Van der Waals heterostructures., Nature. 499 (2013) 419–25. doi:10.1038/nature12385.

[10] I. Levchenko, K. (Ken) Ostrikov, J. Zheng, X. Li, M. Keidar, K. B. K. Teo, Scalable graphene production: perspectives and challenges of plasma applications, Nanoscale. 8 (2016) 10511–10527. doi:10.1039/C5NR06537B.

[11] S. Bae, S.J. Kim, D. Shin, J.-H. Ahn, B.H. Hong, Towards industrial applications of graphene electrodes, Phys. Scr. T146 (2012) 014024. doi:10.1088/0031-8949/2012/T146/014024.

[12] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, The sp 2 Nanocarbons : Prototypes for Nanoscience and Nanotechnology, in: Raman Spectrosc. Graphene Relat. Syst., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011: pp. 3–16.

[13] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Electrons in sp 2 Nanocarbons,

in: Raman Spectrosc. Graphene Relat. Syst., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011: pp. 17–51.

[14] S.D. Littlejohn, Electrical Properties of Graphite Nanoparticles in Silicone, 2014. doi:10.1007/978-3-319-00741-0.

[15] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature. 354 (1991) 56–58. http://dx.doi.org/10.1038/354056a0.

[16] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C 60: buckminsterfullerene, Nature. 318 (1985) 162. doi:10.1038/318162a0.

[17] J. Zhang, M. Terrones, C.R. Park, R. Mukherjee, M. Monthioux, N. Koratkar, Y.S. Kim, R. Hurt, E. Frackowiak, T. Enoki, Y. Chen, Y. Chen, A. Bianco, Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives, Carbon N. Y. 98 (2016) 708–732. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.060.

[18] H. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, INTERNATIONAL UNION OF PURE AND SOLID STATE CHEMISTRY * NOMENCLATURE AND TERMINOLOGY Nomenclature and terminology of graphite, 66 (1994) 1893–1901.

[19] J.C. Meyer, The structure of suspended graphene sheets, Nature. (n.d.). http://dx.doi.org/10.1038/nature05545.

[20] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, Phys. Rep. 473 (2009) 51–87. doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003.

[21] P.R. Wallace, The band theory of graphite, Phys. Rev. 71 (1947) 622–634. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.71.622.

[22] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, Science (80-.). 321 (2008) 385–388. http://science.sciencemag.org/content/321/5887/385.abstract.

[23] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, Rev. Mod. Phys. 81 (2009) 109–162. doi:10.1103/RevModPhys.81.109.

[24] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E.Y. Andrei, Approaching ballistic transport in suspended graphene, Nat Nano. 3 (2008) 491–495. http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.199.

[25] Y.B. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, Nature. 438 (2005) 201–204. doi:10.1038/nature04235.

[26] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, Solid State Commun.

146 (2008) 351–355. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024.

[27] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M.S. Fuhrer, Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO2, Nat Nano. 3 (2008) 206–209. http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.58.

[28] S. V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, A.K. Geim, Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 11–14. doi:10.1103/PhysRevLett.100.016602.

[29] K.S. Novoselov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, Nature. 438 (2005) 197–200. http://dx.doi.org/10.1038/nature04233.

[30] R.R. Nair, P. Blake, a. N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, a. K. Geim, Fine Structure Constant Defines Visual Transperency of Graphene, Science (80-.). 320 (2008) 2008. doi:10.1126/science.1156965.

[31] C. Si, Z. Sun, F. Liu, Strain engineering of graphene: a review, Nanoscale. 8 (2016) 3207–3217. doi:10.1039/C5NR07755A.

[32] M.D. Stoller, S. Park, Z. Yanwu, J. An, R.S. Ruoff, Graphene-Based ultracapacitors, Nano Lett. 8 (2008) 3498–3502. doi:10.1021/nl802558y.

[33] Q. Ke, J. Wang, Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review, J. Mater. 2 (2016) 37–54. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.01.001.

[34] F. Schedin, A.K. Geim, S. V Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, Nat Mater. 6 (2007) 652–655. http://dx.doi.org/10.1038/nmat1967.

[35] S. Stankovich, Graphene-based composite materials, Nature. 442 (2006) 282–286. http://dx.doi.org/10.1038/nature04969.

[36] A.C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Falko, K.S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. a. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J.N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G.F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, C. Galiotis, A. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, C.W.J. Beenakker, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G.M. Williams, B.H. Hong, J.H. Ahn, J.M. Kim, H. Zirath, B.J. van Wees, H. van der Zant, L. Occhipinti, A. Di Matteo, I. a. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S.R.T. Neil, Q. Tannock, T. Löfwander, J. Kinaret, Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems, Nanoscale. 7 (2014) 4598–4810. doi:10.1039/C4NR01600A.

[37] K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, Nature. 490 (2012) 192–200. doi:10.1038/nature11458.

[38] X. Cui, C. Zhang, R. Hao, Y. Hou, Liquid-phase exfoliation{,} functionalization and applications of graphene, Nanoscale. 3 (2011) 2118–2126. doi:10.1039/C1NR10127G.

[39] D. Li, M.B. Muller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, Nat Nano. 3 (2008) 101–105. http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2007.451.

[40] S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, Nat Nano. 4 (2009) 217–224. http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2009.58.

[41] S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, 4 (2009) 45–47. doi:10.1038/nnano.2009.58.

[42] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene, Science (80-.). 312 (2006) 1191–1196. doi:10.1126/science.1125925.

[43] K. V Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, Nat Mater. 8 (2009) 203–207. http://dx.doi.org/10.1038/nmat2382.

[44] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, J. Mater. Chem. 21 (2011) 3324–3334. doi:10.1039/C0JM02126A.

[45] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. Il Song, Y.-J. Kim, K.S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B.H. Hong, S. Iijima, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, Nat Nano. 5 (2010) 574–578. http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.132.

[46] J. Li, X.-Y. Wang, X.-R. Liu, Z. Jin, D. Wang, L.-J. Wan, Facile growth of centimeter-sized single-crystal graphene on copper foil at atmospheric pressure, J. Mater. Chem. C. 3 (2015) 3530–3535. doi:10.1039/C5TC00235D.

[47] T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umezu, K. Miyahara, S. Hayazaki, S. Nagai, Y. Mizuguchi, Y. Murakami, D. Hobara, Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 1–5. doi:10.1063/1.4776707.

[48] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman Spectroscopy: from Graphite to sp2 Nanocarbons, in: Raman Spectrosc. Graphene Relat. Syst., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011: pp. 73–101. doi:10.1002/9783527632695.ch2.

[49] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 1276–1291. doi:10.1039/b613962k.

[50] A. Ferrari, D. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, Nat. Nanotechnol. 8 (2013) 235–46. doi:10.1038/nnano.2013.46.

[51] B. Lorenz, C. Wichmann, S. Stöckel, P. Rösch, J. Popp, Cultivation-Free Raman Spectroscopic Investigations of Bacteria, Trends Microbiol. 25 (2018) 413–424. doi:10.1016/j.tim.2017.01.002.

[52] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, Solid State Commun. 143 (2007) 47–57. doi:10.1016/j.ssc.2007.03.052.

[53] R. Beams, L.G. Canç Ado, L. Novotny, Raman characterization of defects and dopants in graphene, J. Phys. Condens. Matter J. Phys. Condens. Matter. 27 (2015) 83002–26. doi:10.1088/0953-8984/27/8/083002.

[54] R.J. Nemanich, G. Lucovsky, S.A. Solin, Infrared active optical vibrations of graphite, Solid State Commun. 23 (1977) 117–120. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(77)90663-9.

[55] A.K. Ferrari, A. C. and Meyer, J. C. and Scardaci, V. and Casiraghi, C. and Lazzeri, M. and Mauri, F. and Piscanec, S. and Jiang, D. and Novoselov, K. S. and Roth, S. and Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 187401. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401.

[56] W. Wu, Q. Yu, P. Peng, Z. Liu, J. Bao, S.-S. Pei, Control of thickness uniformity and grain size in graphene films for transparent conductive electrodes, Nanotechnology. 23 (2012) 35603. http://stacks.iop.org/0957-4484/23/i=3/a=035603.

[57] L. Chow, H. Wang, S. Kleckley, T.K. Daly, P.R. Buseck, Fullerene formation during production of chemical vapor deposited diamond, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 430–432. doi:10.1063/1.114046.

[58] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, H.W. Kroto, The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs), J. Phys. Chem. Solids. 54 (1993) 1841–1848. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(93)90297-5.

[59] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, Science (80-.). 324 (2009) 1312 LP-1314. http://science.sciencemag.org/content/324/5932/1312.abstract.

[60] W. Liu, H. Li, C. Xu, Y. Khatami, K. Banerjee, Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition, Carbon N. Y. 49

(2011) 4122–4130. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.05.047.

[61] X. Li, W. Cai, L. Colombo, R.S. Ruoff, Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling, Nano Lett. 9 (2009) 4268–4272. doi:10.1021/nl902515k.

[62] Controlled Chemical Synthesis in CVD Graphene, Phys. Sci. Rev. 2 (2017). doi:10.1515/psr-2016-0107.

[63] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, K. Jing, Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, Nano Lett. 9 (2009) 30–35. doi:10.1021/nl801827v.

[64] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B.H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, Nature. 457 (2009) 706–710. http://dx.doi.org/10.1038/nature07719.

[65] J.K. Wassei, M. Mecklenburg, J.A. Torres, J.D. Fowler, B.C. Regan, R.B. Kaner, B.H. Weiller, Chemical Vapor Deposition of Graphene on Copper from Methane , Ethane and Propane : Evidence for Bilayer Selectivity, (2012) 1415–1422. doi:10.1002/smll.201102276.

[66] S. Bhaviripudi, X. Jia, M.S. Dresselhaus, J. Kong, Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst, Nano Lett. 10 (2010) 4128–4133. doi:10.1021/nl102355e.

[67] T.H. Bointon, M.D. Barnes, S. Russo, M.F. Craciun, High Quality Monolayer Graphene Synthesized by Resistive Heating Cold Wall Chemical Vapor Deposition., Adv. Mater. 27 (2015) 4200–6. doi:10.1002/adma.201501600.

[68] R. Piner, H. Li, X. Kong, L. Tao, I.N. Kholmanov, H. Ji, W.H. Lee, J.W. Suk, J. Ye, Y. Hao, S. Chen, C.W. Magnuson, A.F. Ismach, D. Akinwande, R.S. Ruoff, Graphene synthesis via magnetic inductive heating of copper substrates, ACS Nano. 7 (2013) 7495–7499. doi:10.1021/nn4031564.

[69] H.B. Nguyen, V.C. Nguyen, V.T. Nguyen, T.T.T. Ngo, N.T. Nguyen, T.T.H. Dang, D.L. Tran, P.Q. Do, X.N. Nguyen, X.P. Nguyen, H.K. Phan, N.M. Phan, Graphene patterned polyaniline-based biosensor for glucose detection, Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 3 (2012) 25011. http://stacks.iop.org/2043-6262/3/i=2/a=025011.

[70] I. Vlassiouk, M. Regmi, P. Fulvio, S. Dai, P. Datskos, G. Eres, S. Smirnov, Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene, ACS Nano. 5 (2011) 6069–6076. doi:10.1021/nn201978y.

[71] I. Vlassiouk, S. Smirnov, M. Regmi, S.P. Surwade, N. Srivastava, R. Feenstra, G. Eres, C. Parish, N. Lavrik, P. Datskos, S. Dai, P. Fulvio, Graphene Nucleation Density on Copper: Fundamental Role of Background Pressure, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 18919–18926. doi:10.1021/jp4047648.

[72] N. Reckinger, A. Felten, C.N. Santos, B. Hackens, J.F. Colomer, The influence of residual oxidizing impurities on the synthesis of graphene by atmospheric pressure chemical vapor deposition, Carbon N. Y. 63 (2013) 84–91. doi:10.1016/j.carbon.2013.06.042.

[73] D. Van Tuan, J. Kotakoski, T. Louvet, F. Ortmann, J.C. Meyer, S. Roche, Scaling Properties of Charge Transport in Polycrystalline Graphene, Nano Lett. 13 (2013) 1730–1735. doi:10.1021/nl400321r.

[74] Z. Luo, Y. Lu, D.W. Singer, M.E. Berck, L.A. Somers, B.R. Goldsmith, A.T.C. Johnson, Effect of substrate roughness and feedstock concentration on growth of wafer-scale graphene at atmospheric pressure, Chem. Mater. 23 (2011) 1441–1447. doi:10.1021/cm1028854.

[75] S.M. Kim, A. Hsu, Y.-H. Lee, M. Dresselhaus, T. Palacios, K.K. Kim, J. Kong, The effect of copper pre-cleaning on graphene synthesis, Nanotechnology. 24 (2013) 365602. doi:10.1088/0957-4484/24/36/365602.

[76] W. Zhang, P. Wu, Z. Li, J. Yang, First-Principles Thermodynamics of Graphene Growth on Cu Surfaces, (2011) 17782–17787.

[77] Y. Jin, B. Hu, Z. Wei, Z. Luo, D. Wei, Y. Xi, Y. Zhang, Y. Liu, Roles of H 2 in annealing and growth times of graphene CVD synthesis over copper foil, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 16208–16216. doi:10.1039/C4TA02557A.

[78] Y. Zhang, Z. Li, P. Kim, L. Zhang, C. Zhou, Anisotropic Hydrogen Etching of Chemical Vapor Deposited Graphene, ACS Nano. 6 (2012) 126–132. doi:10.1021/nn202996r.

[79] S. Choubak, M. Biron, P.L. Levesque, R. Martel, P. Desjardins, No graphene etching in purified hydrogen, J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 1100–1103. doi:10.1021/jz400400u.

[80] S. Choubak, P.L. Levesque, E. Gaufres, M. Biron, P. Desjardins, R. Martel, Graphene CVD: Interplay Between Growth and Etching on Morphology and Stacking by Hydrogen and Oxidizing Impurities, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 21532–21540. doi:10.1021/jp5070215.

[81] J. Jang, M. Son, S. Chung, K. Kim, C. Cho, B.H. Lee, M. Ham, Low-temperature-grown continuous graphene films from benzene by chemical vapor deposition at ambient pressure, Nat. Publ. Gr. (2015) 1–7. doi:10.1038/srep17955.

[82] L. Gao, W. Ren, J. Zhao, L.P. Ma, Z. Chen, H.M. Cheng, Efficient growth of high-quality graphene films on Cu foils by ambient pressure chemical vapor deposition, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 1–4. doi:10.1063/1.3512865.

[83] Y.S. Kim, J.H. Lee, Y.D. Kim, S.-K. Jerng, K. Joo, E. Kim, J. Jung, E. Yoon, Y.D. Park, S. Seo, S.-H. Chun, Methane as an effective hydrogen source for single-layer graphene synthesis on Cu foil by plasma enhanced chemical vapor deposition.,

Nanoscale. 5 (2013) 1221–6. doi:10.1039/c2nr33034b.

[84] J. Ryu, Y. Kim, D. Won, N. Kim, J.S. Park, E.-K. Lee, D. Cho, S.-P. Cho, S.J. Kim, G.H. Ryu, H.-A.-S. Shin, Z. Lee, B.H. Hong, S. Cho, Fast Synthesis of High-Performance Graphene Films by Hydrogen-Free Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition, ACS Nano. 8 (2014) 950–956. doi:10.1021/nn405754d.

[85] A.C. Lysaght, W.K.S. Chiu, Impact of Thermodiffusion on Carbon Nanotube Growth by Chemical Vapor Deposition, J. Heat Transfer. 132 (2010) 084501. doi:10.1115/1.4001099.

[86] M.A. Mikofski, T.C. Williams, C.R. Shaddix, L.G. Blevins, Flame height measurement of laminar inverse diffusion flames, Combust. Flame. 146 (2006) 63–72. doi:https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.04.006.

[87] B. Leaf, F.T. Wall, Separation of gas mixtures by thermal diffusion, J. Phys. Chem. 46 (1942) 820–826.

[88] H. Davarzani, M. Marcoux, P. Costeseque, M. Quintard, Experimental measurement of the effective diffusion and thermodiffusion coefficients for binary gas mixture in porous media, Chem. Eng. Sci. 65 (2010) 5092–5104. doi:10.1016/j.ces.2010.06.007.

[89] F. Huang, P. Chakraborty, C.C. Lundstrom, C. Holmden, J.J.G. Glessner, S.W. Kieffer, C.E. Lesher, Isotope fractionation in silicate melts by thermal diffusion, Nature. 464 (2010) 396–400. doi:10.1038/nature08840.

[90] S. Wiegand, S. Wiegand, Introduction to thermal gradient related effects , in Functional Soft Matter F4 Introduction to thermal gradient related effects, (2015).

[91] W.Y. Teoh, A Perspective on the Flame Spray Synthesis of Photocatalyst Nanoparticles, Materials (Basel). 6 (2013) 3194–3212. doi:10.3390/ma6083194.

[92] R. Yue, D. Meng, Y. Ni, Y. Jia, G. Liu, J. Yang, H. Liu, X. Wu, Y. Chen, One-step flame synthesis of hydrophobic silica nanoparticles, Powder Technol. 235 (2013) 909–913. doi:https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.10.021.

[93] B. Aïssa, N.K. Memon, A. Ali, M.K. Khraisheh, Recent Progress in the Growth and Applications of Graphene as a Smart Material: A Review, Front. Mater. 2 (2015) 58. doi:10.3389/fmats.2015.00058.

[94] N. Hamzah, M.F.M. Yasin, M.Z.M. Yusop, A. Saat, N.A.M. Subha, Rapid production of carbon nanotubes: a review on advancement in growth control and morphology manipulations of flame synthesis, J. Mater. Chem. A. 5 (2017) 25144–25170. doi:10.1039/C7TA08668G.

[95] Z. Li, H. Zhu, D. Xie, K. Wang, A. Cao, J. Wei, X. Li, L. Fan, D. Wu, Flame synthesis of few-layered graphene/graphite films, Chem. Commun. 47 (2011) 3520–3522. doi:10.1039/C0CC05139J.

[96] N.K. Memon, S.D. Tse, J.F. Al-Sharab, H. Yamaguchi, A.-M.B. Goncalves, B.H. Kear, Y. Jaluria, E.Y. Andrei, M. Chhowalla, Flame synthesis of graphene films in open environments, Carbon N. Y. 49 (2011) 5064–5070. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.024.

[97] Y. Zhang, B. Cao, B. Zhang, X. Qi, C. Pan, The production of nitrogen-doped graphene from mixed amine plus ethanol flames, Thin Solid Films. 520 (2012) 6850–6855. doi:https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.07.085.

[98] F. Xu, X. Liu, S.D. Tse, F. Cosandey, B.H. Kear, Flame synthesis of zinc oxide nanowires, Chem. Phys. Lett. 449 (2007) 175–181. doi:https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.10.045.

[99] L.L. Dong, C.S. Cheung, C.W. Leung, Heat transfer characteristics of an impinging inverse diffusion flame jet – Part I: Free flame structure, Int. J. Heat Mass Transf. 50 (2007) 5108–5123. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.07.018.

[100] J. Sun, N. Lindvall, M.T. Cole, K.T.T. Angel, T. Wang, K.B.K. Teo, D.H.C. Chua, J. Liu, A. Yurgens, Low Partial Pressure Chemical Vapor Deposition of Graphene on Copper, IEEE Trans. Nanotechnol. 11 (2012) 255–260. doi:10.1109/TNANO.2011.2160729.

[101] S. Chaurasiya, J. Udaya Bhanu, P. Thangadurai, Precursor Dependent Structural Phase Evolution in Hydrothermally Prepared Cu2O Octahedrons and Cu Micro-Flakes and Their Structural and Optical Properties, Trans. Indian Inst. Met. (2017). doi:10.1007/s12666-017-1254-z.

[102] S. Rackauskas, A.G. Nasibulin, H. Jiang, Y. Tian, V.I. Kleshch, J. Sainio, E.D. Obraztsova, S.N. Bokova, A.N. Obraztsov, E.I. Kauppinen, A novel method for metal oxide nanowire synthesis., Nanotechnology. 20 (2009) 165603. doi:10.1088/0957-4484/20/16/165603.

[103] S.D. Costa, A. Righi, C. Fantini, Y. Hao, C. Magnuson, L. Colombo, R.S. Ruoff, M.A. Pimenta, Resonant Raman spectroscopy of graphene grown on copper substrates, Solid State Commun. 152 (2012) 1317–1320. doi:10.1016/j.ssc.2012.05.001.

[104] H. Solache-Carranco and G. Juarez-Diaz and M. Galvan-Arellano and J. Martinez-Juarez and G. Romero-Paredes R. and R. Pena-Sierra, Raman scattering and photoluminescence studies on Cu 2 O, Electr. Eng. Comput. Sci. Autom. Control. 2008. CCE 2008. 5th Int. Conf. (2008) 421–424. doi:10.1109/ICEEE.2008.4723375.

[105] A. Merlen, J.G. Buijnsters, C. Pardanaud, A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons, Coatings. 7 (2017).

[106] F. Xu, X. Liu, S.D. Tse, Synthesis of carbon nanotubes on metal alloy substrates with voltage bias in methane inverse diffusion flames, Carbon N. Y. 44 (2006) 570–

577. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.043.

[107] A. Jorio, Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology, ISRN Nanotechnol. 2012 (2012) 1–16. doi:10.5402/2012/234216.

[108] P.K. Chu, L. Li, Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films, Mater. Chem. Phys. 96 (2006) 253–277. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.07.048.

[109] L.G. Caṇado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M.A. Pimenta, General equation for the determination of the crystallite size la of nanographite by Raman spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 1–4. doi:10.1063/1.2196057.

[110] G.K. Reeves, P.W. Leech, H.B. Harrison, Understanding the sheet resistance parameter of alloyed ohmic contacts using a transmission line model, Solid. State. Electron. 38 (1995) 745–751. doi:https://doi.org/10.1016/0038-1101(94)00234-7.

[111] G. Fisichella, S. Di Franco, P. Fiorenza, R. Lo Nigro, F. Roccaforte, C. Tudisco, G.G. Condorelli, N. Piluso, N. Spart??, S. Lo Verso, C. Accardi, C. Tringali, S. Ravesi, F. Giannazzo, Micro- and nanoscale electrical characterization of large-area graphene transferred to functional substrates, Beilstein J. Nanotechnol. 4 (2013) 234–242. doi:10.3762/bjnano.4.24.

[112] S.-M. Kim, J.-H. Kim, K.-S. Kim, Y. Hwangbo, J.-H. Yoon, E.-K. Lee, J. Ryu, H.-J. Lee, S. Cho, S.-M. Lee, Synthesis of CVD-graphene on rapidly heated copper foils., Nanoscale. 6 (2014) 4728–34. doi:10.1039/c3nr06434d.

[113] J.J. Varghese, Q.T. Trinh, S.H. Mushrif, Insights into the synergistic role of metal–lattice oxygen site pairs in four-centered C–H bond activation of methane: the case of CuO, Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 3984–3996. doi:10.1039/C5CY01784J.

[114] I. Childres, L.A. Jauregui, J. Tian, Y.P. Chen, Effect of oxygen plasma etching on graphene studied using Raman spectroscopy and electronic transport measurements, New J. Phys. 13 (2011) 25008. http://stacks.iop.org/1367-2630/13/i=2/a=025008.

[115] H. Al-Mumen, F. Rao, W. Li, L. Dong, Singular Sheet Etching of Graphene with Oxygen Plasma, Nano-Micro Lett. 6 (2014) 116–124. doi:10.1007/BF03353775.

[116] H. Zhang, Y. Zhang, B.I.N. Wang, Z. Chen, Y. Sui, Y. Zhang, C. Tang, B.O. Zhu, X. Xie, G. Yu, Z.H.I. Jin, X. Liu, Effect of Hydrogen in Size-Limited Growth of Graphene by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition, 44 (2015). doi:10.1007/s11664-014-3415-8.

[117] Y. Li, B. Wu, W. Guo, L. Wang, J. Li, Tailoring graphene layer-to-layer growth, Nanotechnology. (n.d.).

[118] S. Chen, M. Gao, L. Zhao, Z. Ma, Hydrogen-free synthesis of few-layer graphene film on different substrates by plasma enhanced chemical vapor deposition, J. Mater.

Sci. Mater. Electron. 26 (2015) 6961–6969. doi:10.1007/s10854-015-3315-6.

[119] W. Han, Z. Chen, Effects of Soret diffusion on spherical flame initiation and propagation, Int. J. Heat Mass Transf. 82 (2015) 309–315. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.11.062.

[120] P.J. Dunlop, C.M. Bignell, Diffusion and thermal diffusion in binary mixtures of methane with noble gases and of argon with krypton, Phys. A Stat. Mech. Its Appl. 145 (1987) 584–596. doi:10.1016/0378-4371(87)90009-4.

[121] C.H. Wu, M.A. Tamor, T.J. Potter, E.W. Kaiser, A study of gas chemistry during hot-filament vapor deposition of diamond films using methane/hydrogen and acetylene/hydrogen gas mixtures, J. Appl. Phys. 68 (1990) 4825–4829. doi:10.1063/1.346141.

[122] W. Han, Z. Chen, Effects of Soret Diffusion on Premixed Counterflow Flames, Combust. Sci. Technol. 187 (2015) 1195–1207. doi:10.1080/00102202.2015.1019623.

[123] J. Yu, R. Camarero, A study of the Soret effect in laser-induced chemical vapor deposition, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 95 (2009) 601–611. doi:10.1007/s00339-008-4964-6.

[124] A.C. Lysaght, W.K.S. Chiu, Impact of Thermodiffusion on Carbon Nanotube Growth by Chemical Vapor Deposition, 132 (2014) 2–5. doi:10.1115/1.4001099.

[125] A.G. Shashkov, A.F. Zolotukhina, L.P. Fokin, A.N. Kalashnikov, Transfer properties of mixtures of rarefied neutral gases. Hydrogen-argon system, J. Eng. Phys. Thermophys. 83 (2010) 188–208. doi:10.1007/s10891-010-0334-2.

[126] F. Rull, F. Gázquez, arte rupestre de la Cueva de Altamira Caracterización de pigmentos utilizados en el arte rupestre de la Cueva de Altamira, (2014) 3–5.

[127] E. Lo, Identification of plant cells in black pigments of prehistoric Spanish Levantine rock art by means of a multi-analytical approach . A new method for social identity materialization ´ ratoire ˆ using chaı ne ope, (2017) 1–27. doi:10.1371/journal.pone.0172225.

7. ANEXO

7.1. ANEXO I

INAPI
Ministerio de Economía, Fomento y Turismo
Gobierno de Chile

N° Solicitud: 201601858.

Fecha Presentación: **21/07/2016 14:12:06.**

Folio Pago Electrónico: 237337.

N° Atención: 160721140832535.

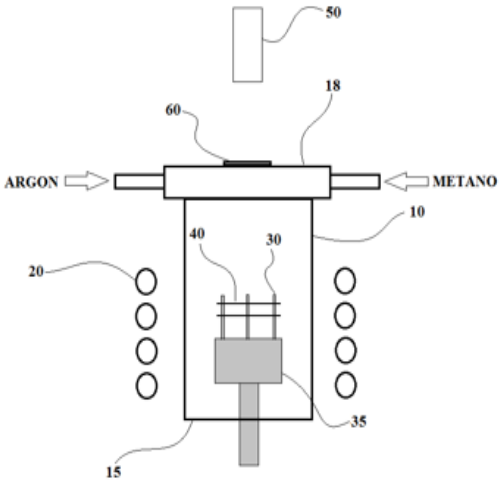
Nueva Solicitud de Patente - Patente Invención

Solicitante(s)

Nombre/Razón Social:	UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MAR+IA
Domicilio:	AVENIDA ESPAÑA 1680
Comuna:	Valparaíso
Pais:	CHILE
Email:	director.dgip@usm.cl
Telefono:	(56)322654000

Inventor(es)

Nombre/Razón Social:	Patricio HABERLE TAPIA
Nombre/Razón Social:	Christian ORELLANA GÓMEZ
Domicilio:	Av. España 1680
Comuna:	Valparaíso
Pais:	CHILE



7.2. ANEXO II

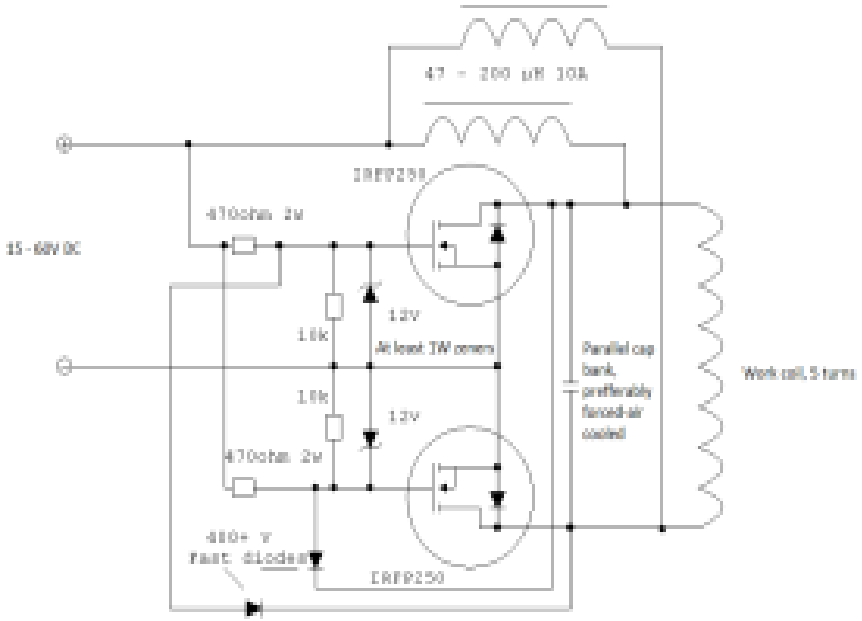


Figura 7.2.1. Esquema del circuito calentador inductivo tipo flyback

7.3. ANEXO III

Simulación del reactor

El modelado del reactor de CVD involucra problema de mecánica de fluidos (masa y transferencia de momento) con efectos de temperatura con la producción de sustancia química problema de cinética junto a complejo los fenómenos de transporte. Se utilizó la plataforma de Fluido dinámica Computacional ANSYS, mediante su módulo Fluent. La cámara del reactor CVD se ha modelado como un corte cilíndrico 2D de altura 100 mm y diámetro 40 mm. Con entrada de gases en la zona superior del cilindro para el hidrocarburo y gas de arrastre, donde se asumen mezclado completo, y en el extremo inferior de la camara abierta.

La zona de síntesis se configura en 2 láminas paralelas de diámetro 30 mm y espesor despreciable, ubicadas en el centro de la camara, cuya distancia entre ellas se adaptó entre 0.5 a 6 mm.

Suposiciones de la modelación

- Densidad: Ley de mezcla para flujo compresible,
- Viscosidad dinámica, conductividad térmica y capacidad calorífica: Ley de mezclado, a partir de teoría cinético-molecular de gases para cada especie.
- Difusividad másica: Teoría cinético-molecular de gases en una mezcla multi-componente.
- Con supuestos principales de aportes de fuente (gravedad) despreciables dentro de la cámara, y ausencia de vórtices. Se considerarán, por lo tanto, efectos de acumulación, convectivos, hidrostáticos y viscosos de momentum.
- Sin reacciones volumétricas.
- Considerando efectos de acumulación, conductivos, convectivos y de disipación viscosa.
- El aporte energético por fuente (bobina) se considerará con temperatura fija según condiciones de borde, y el aporte energético por difusión másica (Efecto Dufoir) se considera despreciable.

Ecuaciones del modelo

La descripción fenomenológica del problema consistirá en las siguientes ecuaciones de conservación y modelos de propiedades fisicoquímicas dentro de la cámara

- Conservación de Masa: Ecuación de Continuidad

$$\frac{\partial[\rho_{mix}(x,y)v_x(x,y)]}{\partial x} + \frac{\partial[\rho_{mix}(x,y)v_y(x,y)]}{\partial y} = 0 \quad \text{7-1)}$$

- Conservación de Momentum: Navier-Stokes para flujo laminar en todas las direcciones.

$$\frac{D[\rho_{mix} v_i]}{Dt} = -\frac{\partial P}{\partial i} + \frac{\partial \tau_{ij\,lam}}{\partial j} \qquad 7\text{-}2)$$

- Conservación de Energía:

$$\frac{D[(\rho_{mix} E + p) v_i]}{Dt} = \frac{\partial}{\partial j}\left(k_{mix}\frac{\partial T}{\partial j} + v_i \tau_{ij\,lam}\right) \qquad 7\text{-}3)$$

- Conservación de materia para una especie: Segunda ley de Fick, la que incluye balances para especies volumétricas, especies de sitio y especies sólidas.

- Especies volumétricas: el balance de conservación para las especies CH_4, Ar y H_2 consideran efectos de convección, difusión másica y termo difusión.

$$\frac{D[\rho_{mix} X_i]}{Dt} = -(\nabla \cdot \vec{J_i}) \qquad 7\text{-}4)$$

$$\vec{J_i} = -\nabla\left(\rho_{mix} D_{i,m} Y_i\right) - \frac{1}{T}\nabla(Dt_i T) \qquad 7\text{-}5)$$

$$Dt_i = -2.59 * 10^{-7} * T^{0.659} * \left[\frac{{M_{w,i}}^{0.511} X_i}{\sum_i {M_{w,i}}^{0.511} X_i} - Y_i\right] * \left[\frac{\sum_i {M_{w,i}}^{0.511} X_i}{\sum_i {M_{w,i}}^{0.489} X_i}\right] \qquad 7\text{-}6)$$

- Especies de sitio y sólidas, modeladas por una reacción de adsorción (deposición), dada por

$$CH_4(g) + C(site) \rightarrow C(s) + C(site) + 2H_2(g) \qquad 7\text{-}7)$$

El gas de síntesis se distribuye por la cámara siendo arrastrado por el gas inerte, llegando a la superficie catalítica (placas paralelas) y reaccionando. Esta superficie está rodeada de sitios (o fracciones de sitio), los cuales serán ocupados por especies sólidas al ocurrir la reacción. Inicialmente la fracción de sitio que determina la especie $C(site)$ será nula, hasta que ya no queden sitios libres y la simulación alcance el estado estacionario en esta variable.

La cinética de deposición puede modelarse con parámetros de Arrhenius (rescatados de biblioteca ANSYS Chemkin). Para este caso

$$k = AT^b\, exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) * X \qquad 7\text{-}8)$$

Donde $A = 1 * 10^6$ factor preexponencial (en unidades consistentes), b = -0,5 exponente de la temperatura (sistema no isotérmico), y E_a es la energía de activación de la deposición igual 2500 J/mol. X es la función de recubrimiento de la superficie para una reacción superficial en particular.