

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

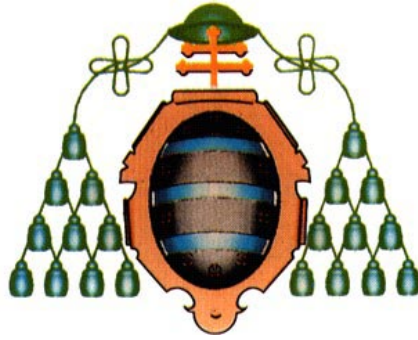
Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de
Materiales

DESARROLLO DE UN PROCESO DE SÍNTESIS,
TRANSFERENCIA Y ESTRUCTURACIÓN DE GRAFENO
DE ALTA CALIDAD ORIENTADO A LA FABRICACIÓN DE
DISPOSITIVOS MULTIPLICADORES DE FRECUENCIA
FLEXIBLES EN LA REGIÓN DE ONDA
SUBMILIMÉTRICA/TERAHERCIOS

TESIS DOCTORAL

Nuria Campos Alfaraz

Mayo 2015



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de
Materiales

DESARROLLO DE UN PROCESO DE SÍNTESIS,
TRANSFERENCIA Y ESTRUCTURACIÓN DE GRAFENO
DE ALTA CALIDAD ORIENTADO A LA FABRICACIÓN DE
DISPOSITIVOS MULTIPLICADORES DE FRECUENCIA
FLEXIBLES EN LA REGIÓN DE ONDA
SUBMILIMÉTRICA/TERAHERCIOS

TESIS DOCTORAL

Patricia Álvarez Rodríguez
David Gómez Plaza



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español: Desarrollo de un proceso de síntesis, transferencia y estructuración de grafeno de alta calidad orientado a la fabricación de dispositivos multiplicadores de frecuencia flexibles en la región de onda submilimétrica/terahercios	Inglés: Development of a synthesis, transfer and patterning process of high-quality graphene for the manufacturing of flexible frequency multiplier devices working in the submillimeter wave/terahertz region
2.- Autora	
Nombre: Nuria Campos Alfaraz	DNI:
Programa de Doctorado: Ciencia y Tecnología de Materiales (Interdepartamental)	
Órgano responsable: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica	

RESUMEN (en español)

Según estudios teóricos, la irradiación de ondas electromagnéticas propagadas por grafeno, estimula la emisión de armónicos de más alta frecuencia, lo que permitiría la fabricación de multiplicadores de frecuencia basados en grafeno para el desarrollo de sistemas de imagen que trabajen en la banda submilimétrica (terahercios). En la actualidad, la obtención de muestras de grafeno adecuadas para esta o aplicaciones similares presenta un importante reto experimental, dado que la implantación de este tipo de sistemas necesita de su preparación con las propiedades óptimas, sobre sustratos determinados y correctamente estructurado. Un requisito adicional es el uso de técnicas que permitan la futura escalabilidad industrial de la solución propuesta.

Con este punto de partida, el objetivo general de la presente tesis reside en el desarrollo y optimización de los procesos necesarios para la preparación de muestras de grafeno que puedan ser integradas de un modo eficiente en un dispositivo multiplicador de frecuencias en la región de onda submilimétrica/terahercios.

Para ello, se ha desarrollado un proceso optimizado de síntesis mediante deposición química en fase vapor que ha dado lugar a muestras de grafeno de alta calidad. Se ha establecido también un novedoso método para transferir estas muestras a un sustrato dieléctrico y flexible adecuado para la aplicación final como es la poliimida, consiguiéndose para las muestras finales conductividades nunca antes alcanzadas para el grafeno sobre este u otros sustratos poliméricos convencionales.

Asimismo, se ha llevado a cabo la estructuración de grafeno con el fin de dotar a las muestras de la geometría adecuada para su integración en el dispositivo final. Para ello se ha probado la viabilidad de la utilización de láseres pulsados de nanosegundos y microsegundos como alternativa rápida y de bajo coste a las técnicas litográficas convencionales más utilizadas hasta la fecha para la microestructuración de muestras de grafeno.

Finalmente, las muestras preparadas siguiendo la secuencia de fabricación establecida en esta tesis fueron integradas en un dispositivo multiplicador quedando demostrada la eficacia de las mismas para esta aplicación.



RESUMEN (en Inglés)

According to theoretical studies, irradiation of electromagnetic waves propagated in graphene, stimulates the release of higher frequency harmonics, enabling the manufacture of frequency multipliers based on graphene for the development of imaging systems operating in the submillimeter wave (terahertz) band. At present, the obtaining of suitable graphene samples for this or other similar applications represents an experimental challenge, since the implementation of such systems requires its preparation with optimal properties, on specific substrates and properly patterned. An additional requirement is the use of techniques which enable future industrial scalability of the proposed solution.

With this starting point, the general objective of this thesis lies in the development and optimization of the processes required for the preparation of graphene samples to be efficiently integrated into a frequency multiplier working in the submillimeter wave/terahertz region.

With this aim, an optimized chemical vapor deposition process has been developed, resulting in high-quality graphene samples. A novel method has also been established to transfer the samples to a flexible dielectric substrate suitable for the final application such as polyimide, achieving the highest values for electrical conductivity reached for graphene on any conventional polymeric substrate.

Graphene patterning has been carried out in order to provide the samples with the suitable geometry for its integration into the final device. The feasibility of using pulsed nanosecond and microsecond lasers has been proved as a rapid and low-cost alternative to conventional lithography techniques used up to the date for the microstructuring of graphene.

Finally, the samples prepared according to the fabrication sequence established in this thesis were integrated into a frequency multiplier device proving their effectiveness for this application.

Resumen

Según estudios teóricos, la irradiación de ondas electromagnéticas propagadas por grafeno, estimula la emisión de armónicos de más alta frecuencia, lo que permitiría la fabricación de multiplicadores de frecuencia basados en grafeno para el desarrollo de sistemas de imagen que trabajen en la banda submilimétrica (terahercios). En la actualidad, la obtención de muestras de grafeno adecuadas para esta o aplicaciones similares presenta un importante reto experimental, dado que la implantación de este tipo de sistemas necesita de su preparación con las propiedades óptimas, sobre sustratos determinados y correctamente estructurado. Un requisito adicional es el uso de técnicas que permitan la futura escalabilidad industrial de la solución propuesta.

Con este punto de partida, el objetivo general de la presente tesis reside en el desarrollo y optimización de los procesos necesarios para la preparación de muestras de grafeno que puedan ser integradas de un modo eficiente en un dispositivo multiplicador de frecuencias en la región de onda submilimétrica/terahercios.

Para ello, se ha desarrollado un proceso optimizado de síntesis mediante deposición química en fase vapor que ha dado lugar a muestras de grafeno de alta calidad. Se ha establecido también un novedoso método para transferir estas muestras a un sustrato dieléctrico y flexible adecuado para la aplicación final como es la poliimida, consiguiéndose para las muestras finales conductividades nunca antes alcanzadas para el grafeno sobre este u otros sustratos poliméricos convencionales.

Asimismo, se ha llevado a cabo la estructuración de grafeno con el fin de dotar a las muestras de la geometría adecuada para su integración en el dispositivo final. Para ello se ha probado la viabilidad de la utilización de láseres

pulsados de nanosegundos y microsegundos como alternativa rápida y de bajo coste a las técnicas litográficas convencionales más utilizadas hasta la fecha para la microestructuración de muestras de grafeno.

Finalmente, las muestras preparadas siguiendo la secuencia de fabricación establecida en esta tesis fueron integradas en un dispositivo multiplicador quedando demostrada la eficacia de las mismas para esta aplicación.

Índice de contenidos

Índice de figuras.....	iv
Índice de tablas.....	x
Lista de abreviaturas.....	xiii
1. Introducción	1
1.1. El átomo de carbono: hibridaciones y alótopos	3
1.2. Grafeno	6
1.2.1. Métodos de síntesis.....	7
1.2.2. Propiedades.....	10
1.2.3. Aplicaciones	13
1.3. Estructuración de grafeno	16
1.4. Tecnología de banda submilimétrica o de terahercios.....	17
1.4.1. Transmisores y receptores de banda submilimétrica	18
1.4.2. Dispositivos de terahercios basados en grafeno.....	20
1.5. Referencias	22
2. Planteamiento y objetivos del presente trabajo.....	33
2.1. Motivación	35
2.2. Objetivos.....	37
2.3. Estructura de la memoria	38
3. Técnicas experimentales y equipamiento.....	41
3.2. Equipos de fabricación	43
3.2.1. Deposición física en fase vapor.....	43

3.2.2. Sistema de deposición física en fase vapor asistida por plasma..	46
3.2.3. Evaporador térmico	47
3.2.1. Microestructuración láser.....	48
3.2. Técnicas de caracterización.....	50
3.3.1. Espectroscopía Raman.....	50
3.3.2. Microscopía de fuerza atómica	52
3.3.3. Microscopía electrónica de barrido	53
3.3.4. Microscopía confocal	55
3.3.5. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	56
3.3.6. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	57
3.3.7. Medida del ángulo de contacto	58
3.3.8. Caracterización eléctrica	59
3.3. Referencias	62
4. Síntesis y transferencia de grafeno.....	65
4.1. Introducción.....	67
4.2. Síntesis de grafeno por CVD	67
4.2.1. Preparación de catalizadores.....	68
4.2.2. Procesos de síntesis.....	71
4.2.3. Caracterización de las muestras obtenidas.....	74
4.3. Transferencia de grafeno a otros sustratos.....	77
4.3.1. Utilización de polímeros auxiliares	77
4.3.2. Eliminación del catalizador	78
4.3.3. Transferencia final al sustrato y eliminación del polímero	79
4.3.4. Caracterización de las muestras transferidas	80
4.4. Conclusiones	87
4.5. Referencias	89

5. Transferencia de grafeno a poliimida y estrategias de mejora de la conductividad.....	93
5.1. Introducción.....	95
5.2. Métodos de transferencia a poliimida.....	96
5.2.1. Transferencia directa de grafeno a contactos metálicos.....	97
5.2.2. Transferencia directa de grafeno a sustratos de PI.....	100
5.3. Estrategias de mejora de la conductividad en las muestras finales	104
5.3.1. Transferencia repetida	105
5.3.2. Tratamientos superficiales de la PI	108
5.3.3. Muestras de grafeno sobre sustratos de PI tratados	116
5.4. Conclusiones.....	120
5.5. Referencias	122
6. Estructuración láser de las muestras de grafeno.....	127
6.1. Introducción.....	129
6.2. Láser de nanosegundos	130
6.3. Láser de microsegundos	149
6.4. Comparación de los resultados obtenidos para ambos láseres.....	152
6.5. Conclusiones.....	155
6.6. Referencias	157
7. Dispositivo multiplicador de frecuencias.....	159
7.1. Introducción.....	161
7.2. Diseño, simulación y fabricación del dispositivo	162
7.3. Caracterización experimental del dispositivo.....	164
7.4. Conclusiones.....	167
7.5. Referencias	168

8. Conclusiones y trabajos futuros.....	169
8.1. Conclusiones	171
8.2. Trabajos futuros	172

Índice de figuras

Figura 1.1: a) Hibridación sp^1 : estructura lineal, b) hibridación sp^2 : estructura trigonal plana y c) hibridación sp^3 estructura tetraédrica tridimensional [1].....	3
Figura 1.2: El grafeno como base de los materiales de carbono [8].....	5
Figura 1.3: Estructura hexagonal del grafeno y enlaces σ y π [9].....	6
Figura 1.4: Exfoliación mecánica. [10].....	7
Figura 1.5: Rutas químicas para la obtención de grafeno a partir de grafito [14].....	8
Figura 1.6: Relación calidad-precio para el grafeno producido según los distintos métodos de síntesis [16].....	10
Figura 1.7: Comparativa de la estructura de bandas para un metal, grafeno, un semiconductor y un aislante. [18].....	11
Figura 1.8: Número de patentes relacionadas con grafeno, anual y acumulado, en los últimos años (la representación para 2013 y 2014 no es completa debido a que una patente puede tardar hasta 18 meses en publicarse desde su solicitud) [33].....	13
Figura 1.9: Distribución por temática principal de las patentes existentes sobre grafeno. [33].....	14
Figura 1.10: Algunas aplicaciones del grafeno: a) circuito impreso sobre sustrato flexible y transparente [44], b) sensor químico basado en grafeno y ADN [45].....	15
Figura 1.11: Proceso de fabricación en grafeno que implica la utilización de una máscara para eliminar solamente el grafeno innecesario mediante ataque por plasma [51].....	16
Figura 1.12: Localización de la banda de terahercios en el espectro electromagnético [56].....	18
Figura 3.1: Esquema de la configuración habitual para realizar la síntesis CVD de grafeno.....	43
Figura 3.2. Sistema de CVD Easy Tube 3000, First Nano.....	44

Figura 3.3: Esquema de conexiones entre los distintos elementos del sistema de CVD [6], análogo al utilizado en este trabajo.....	44
Figura 3.4: Sistema de CVD asistido por plasma.....	46
Figura 3.5: a) Representación esquemática de un evaporador térmico, b) sistema Pfeiffer Classic 500.....	47
Figura 3.6: Láser de nanosegundos empleado en este trabajo.....	48
Figura 3.7: Laser de microsegundos empleado en este trabajo.....	49
Figura 3.8: Espectro Raman correspondiente a grafeno monocapa, bicapa, tricapa y grafito [10].....	50
Figura 3.9: a) Esquema de funcionamiento de un AFM, b) microscopio Cervantes, Nanotec.....	52
Figura 3.10: Microscopio electrónico de barrido, Zeiss modelo Gemini ULTRA Plus.....	53
Figura 3.11: Esquema de la configuración del microscopio confocal.....	54
Figura 3.12: Equipo FTIR modelo Nicolet 8700 de Thermo Scientific.....	56
Figura 3.13: Equipo de medida de ángulo de contacto OCA 15EC (Dataphysics).....	58
Figura 5.14: Geometría de un conductor tridimensional en base a la cual se define resistencia de lámina.....	59
Figura 4.1. Imágenes de FE-SEM del Catalizador 2 (lámina de cobre) (a) antes y (b) después del proceso de recocido.....	68
Figura 4.2: Capa de cobre levantada del sustrato tras el proceso de recocido.....	68
Figura 4.3: Flujos de gases utilizados en las distintas etapas del proceso base.....	70
Figura 4.4: Imágenes de microscopía óptica (derecha) y electrónica (izquierda) de grafeno crecido sobre sustratos de cobre (Catalizador 2) y níquel (Catalizador 3).....	73
Figura 4.5: Espectros Raman para diferentes muestras de grafeno crecidas sobre cobre.....	74
Figura 4.6: Esquema del proceso de transferencia de grafeno.....	75

Figura 4.7: Espectros Raman de muestras de grafeno transferidas mediante TRT (arriba) y GelPak (abajo).....	80
Figura 4.8: Espectros Raman y ratios de intensidad de los picos de grafeno sintetizado mediante el proceso mejorado y transferido a Si/SiO ₂ mediante GelPak.....	82
Figura 4.9: Mapeo Raman sobre muestra obtenida con el proceso de síntesis optimizado.....	83
Figura 4.10: Espectro Raman correspondiente a un film de grafeno crecido sobre lámina de Ni y transferido a Si/SiO ₂ mediante GelPak.....	84
Figura 5.1: Estructura química del Kapton y aspecto en su presentación comercial más habitual.....	96
Figura 5.2: Esquema de los dos procesos desarrollados en los apartados 5.2.1 y 5.2.2.....	97
Figura 5.3: Contactos eléctricos de plata sobre poliimida.....	98
Figura 5.4: Transferencia directa de grafeno a contactos estructurados....	99
Figura 5.5: Intento de fijar el grafeno a PI por mediante presión a alta temperatura (por encima de T _g).....	101
Figura 5.6: (a) Fotografía de una de las muestras con contactos, (b) imagen de microscopía óptica y (c) topografía 3D de la estructura definida, ambas obtenidas a través de microscopio confocal.....	103
Figura 5.7: Imágenes de microscopía óptica de grafeno transferido sobre Si/SiO ₂ una (x1), dos (x2), tres (x3) y cuatro veces (x4).....	106
Figura 5.8: Resistencia eléctrica de las muestras frente al número de transferencias.....	107
Figura 5.9: Espectros FTIR para sustratos de PI sin tratar y tratada mediante los procesos P1, P2, W1 y W2.....	111
Figura 5.10: Ampliación de escala para los espectros correspondientes a los tratamientos por plasma.....	112
Figura 5.11: Ampliación de escala para los espectros correspondientes a los tratamientos químicos.....	113
Figura 5.12: Imágenes AFM de la poliimida sin tratar y tratada mediante los métodos P1, P2, W1 y W2.....	114

Figura 5.13: Ángulos de contacto correspondientes a la poliimida sin tratar y tratada mediante los métodos P1, P2, W1 y W2.....	116
Figura 5.14: Representación gráfica para los valores de resistencia de lámina obtenidos en función del tratamiento superficial y el número de transferencias.....	117
Figura 5.15: Imágenes AFM de grafeno sobre PI tratada mediante KOH para a) uno, b) dos, c) tres y d) cuatro procesos de transferencia sucesivos.....	119
Figura 6.1: Representación de potencia media vs. intensidad para algunas de las distintas frecuencias utilizadas.....	131
Figura 6.2: Curvas de fluencia vs. Intensidad para distintas frecuencias, características del láser utilizado.....	132
Figura 6.3: Imágenes de microscopía óptica para cada uno de los cortes llevados a cabo en las condiciones recogidas en la Tabla 6.I. En cada una de ellas se indica la densidad de energía correspondiente.....	134
Figura 6.4: Esquema de las zonas medidas mediante microscopía óptica/Raman.....	135
Figura 6.5: Anchura del área de grafeno afectada por el láser frente a la fluencia empleada.....	136
Figura 6.6: Espectros Raman adquiridos a distintas distancias del borde del corte D.....	137
Figura 6.7: Ajuste a una función exponencial extendida de los datos I(D)/I(G) vs. distancia al centro del corte para $F=9.27\text{J/cm}^2$	139
Figura 6.8: Ajuste a una función exponencial extendida de los datos I(D)/I(G) vs. distancia al centro del corte para $F=13.04\text{J/cm}^2$	140
Figura 6.9: Ajuste a una función exponencial extendida de los datos I(D)/I(G) vs. distancia al centro del corte para $F=19.62\text{J/cm}^2$	140
Figura 6.10: Ajuste a una función exponencial extendida de los datos I(D)/I(G) vs. distancia al centro del corte para $F=25.36\text{J/cm}^2$	141
Figura 6.11: Ajuste a una función exponencial extendida de los datos I(D)/I(G) vs. distancia al centro del corte para $F=31.29\text{J/cm}^2$	141
Figura 6.12: Ajuste a una función exponencial extendida de los datos I(D)/I(G) vs. distancia al centro del corte para $F=38.16\text{J/cm}^2$	142

Figura 6.13: Valores obtenidos para el parámetro A vs. fluencia.....	143
Figura 6.14: Valores obtenidos para el parámetro B vs. densidad de energía (F).....	144
Figura 6.15: Valores obtenidos para el parámetro D0 vs. densidad de energía (F).....	144
Figura 6.16: Geometría de las muestras estructuradas para el estudio de los efectos del corte láser.....	146
Figura 6.17: Mapeo Raman de una de las esquinas de la muestra estructurada con laser ns: (a) imagen de microscopía óptica, (b) intensidad del pico G, (c) intensidad del pico D y (d) intensidad relativa entre los picos D y G.....	147
Figura 6.18: Espectros XPS correspondientes a: (a) grafeno sobre Si/SiO ₂ y (b) grafeno sobre Si/SiO ₂ cortado con láser ns.....	148
Figura 6.19: Mapeo Raman de una de las esquinas de la muestra estructurada con laser μ s: (a) imagen de microscopía óptica, (b) intensidad del pico G, (c) intensidad del pico D y (d) intensidad relativa entre los picos D y G.....	150
Figura 6.20: Espectros XPS correspondientes a: (a) grafeno sobre Si/SiO ₂ y (b) grafeno sobre Si/SiO ₂ cortado con láser μ s.....	151
Figura 6.21: Imágenes de microscopía óptica correspondientes a la muestra estructurada mediante (a) ns y (b) μ s, con los espectros Raman correspondientes a tres zonas en cada una de ellas.....	153
Figura 7.1: Diseño del dispositivo de tipo microstrip con entrada y salida a través de guía de onda rectangular.....	163
Figura 7.2: (a) Estructura en microstrip fabricada a partir de las muestras de grafeno sobre poliimida y estructurada mediante láser [4], (b) detalle de la imagen anterior en el que se aprecia la ubicación del grafeno.....	164
Figura 7.3: Montaje experimental para la caracterización de los prototipos de multiplicador de frecuencias.....	165
Figura 7.4: Caracterización experimental de un multiplicador de frecuencia x7 basado en grafeno sobre substrato de PI.....	16

Índice de tablas

Tabla 3.I: Tabla resumen de técnicas experimentales y equipamiento utilizado en esta tesis.	61
Tabla 4.I: Características de los distintos catalizadores utilizados.	69
Tabla 4.II: Etapas del proceso base establecido para la síntesis de grafeno.	72
Tabla 4.III: Parámetros de procesos de CVD testados para la síntesis de grafeno.	73
Tabla 4.IV. Etapas del proceso optimizado para la síntesis de grafeno.	83
Tabla 4.V: Ratios de intensidad de los picos característicos del grafeno correspondientes a los espectros de la Figura 4.8.	84
Tabla 5.I. Condiciones utilizadas en los procesos de tratamiento de tratamiento del sustrato mediante plasma.	110
Tabla 5.II. Condiciones utilizadas en los procesos de tratamiento del sustrato por vía química.	110
Tabla 5.III. Medidas de rugosidad obtenidas mediante AFM y microscopía confocal para los sustratos de PI sin tratar y tratados mediante los métodos P1, P2, W1 y W2.	115
Tabla 5.IV. Valores de resistencia de lámina ($k\Omega/\square$) en función del tratamiento superficial del sustrato y del número de transferencias.	117
Tabla 6.I: Condiciones del láser empleadas para cada uno de los cortes. ...	133
Tabla 6.II: Dimensiones de las zonas afectadas por el láser (daño sobre el sustrato y sobre el grafeno).	136
Tabla 6.III: Parámetros obtenidos para el ajuste de las curvas $I(D)/I(G)$ vs. distancia a una función exponencial extendida.	143

Lista de abreviaturas

AFM: microscopía de fuerza atómica, del inglés, *Atomic Force Microscopy*.

Ar: argón.

CH₄: metano.

Cu: cobre.

CF₄/O₂: mezcla de tetrafluorometano y oxígeno

CVD: deposición química en fase vapor, del inglés, *Chemical Vapor Deposition*.

FE-SEM: microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, del inglés, *Field Effect Scanning Electron Microscopy*.

FTIR: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, del inglés, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*.

H₂: hidrógeno.

HCl: ácido clorhídrico.

H₂O₂: peróxido de hidrógeno.

H₂SO₄: ácido sulfúrico.

HOPG: grafito pirolítico altamente orientado, del inglés, *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*.

KOH: hidróxido de potasio.

SiC: carburo de silicio.

μs: microsegundos

Ni: níquel.

ns: nanosegundos

PECVD: deposición química en fase vapor asistida por plasma, del inglés, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*.

PI: poliimida

PMMA: polimetacrilato de metilo, del inglés, *polymethyl methacrylate*.

Si: silicio.

Si/SiO₂: silicio recubierto por dióxido de silicio.

TRT: cinta desprendible térmicamente, del inglés, *thermal release tape*

TSC-Uniovi: Área de Teoría de la Señal y Comunicaciones de la Universidad de Oviedo.

XPS: espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, del inglés, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*.

Ra: rugosidad media

Rz: promedio de las alturas de pico a valle

VNA: analizador vectorial de redes, del inglés, *Vector Network Analyzer*.

1. Introducción

1.1. El átomo de carbono: hibridaciones y alótropos

El carbono puede considerarse el elemento más versátil de la tabla periódica y, es por ello uno de los que han sido más ampliamente estudiados. En cuanto a abundancia, representa sólo el 1% de la materia del universo y el 0.3% de la composición de la corteza terrestre, siendo sin embargo, el principal componente de la materia viva (llegando a formar parte de ella en un 20%). Además, este elemento es la base de la Química Orgánica dando lugar a multitud de compuestos al combinarse con otros átomos (hidrocarburos, polímeros, etc.).

Las propiedades del carbono son una consecuencia directa de la disposición de sus seis electrones alrededor del núcleo ($1s^2 2s^2 2p^2$), repartidos entre los orbitales 1s, 2s y 2p. Debido a que la diferencia energética entre los orbitales 2s y 2p es pequeña, pueden darse cambios en la disposición de los cuatro electrones que los ocupan, dando lugar a hibridaciones sp^n con $n=1, 2, 3$. Cada una de estas hibridaciones conduce a una geometría distinta, como puede verse en la **Figura 1.1**, y que implica una distinta disposición de los átomos de carbono al unirse entre sí por medio de enlaces covalentes.

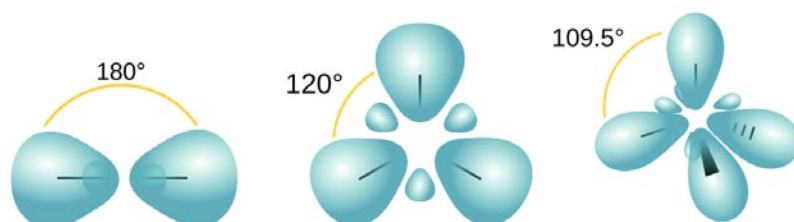


Figura 1.1: a) Hibridación sp^1 : estructura lineal, b) hibridación sp^2 : estructura trigonal plana y c) hibridación sp^3 estructura tetraédrica tridimensional [1].

La forma en que se enlazan los átomos de carbono entre sí da lugar a materiales completamente distintos en sus propiedades, que se conocen por el nombre de alótropos. De ellos, hasta mediados de los años 80, además del carbono amorfo, sólo se conocía el diamante y el grafito. Es a partir de entonces cuando el mayor desarrollo de las técnicas de caracterización de materiales y, especialmente de microscopías avanzadas, permite un mayor conocimiento de la estructura de los materiales a escala nanométrica, que llevará al descubrimiento de una nueva familia de materiales: los nanomateriales de carbono.

Se considera un nanomaterial a aquel en el que al menos una de sus dimensiones es menor de 100nm. A esta escala se propicia la aparición de efectos mecanocuánticos que dominan las propiedades de los materiales, provocando que algunas propiedades físicas se vean alteradas en comparación con las correspondientes al material a tamaño macroscópico. En otros casos, es el mero aumento de la relación superficie-volumen la que da lugar a la emergencia de nuevos fenómenos.

Algunos resultados inesperados encontrados en experimentos de vaporización láser de grafito, llevaron al descubrimiento del fullereno en 1985 [2], el primer nanomaterial de carbono conocido.

Aunque los nanotubos de carbono habían sido observados décadas antes [3], fue tras el impacto del descubrimiento de los fullerenos cuando captaron el interés de la comunidad científica, al disponer esta ya de herramientas más adecuadas para su estudio. De este modo, se considera su descubridor a Sumio Iijima, ya que fue un trabajo suyo de 1991 [4] el que originó este creciente interés por el estudio de este material, e hizo que numerosos grupos en todo el mundo centraran sus esfuerzos en la síntesis y aplicaciones de los nanomateriales de carbono.

Fue en este contexto cuando en 2004 Geim y Novoselov lograron aislar por primera vez una capa de grafeno [5], a pesar de la existencia de estudios teóricos publicados décadas atrás que establecían la imposibilidad de aislar un cristal bidimensional [6] al predecir que sería termodinámicamente inestable [7].

Estas nuevas formas de carbono pueden clasificarse en función de su dimensionalidad en cero dimensiones (fullerenos), una dimensión (nanotubos de carbono) y dos dimensiones (grafeno). En la **Figura 1.2**, se muestra cómo el grafeno puede considerarse material de partida para la construcción de otras estructuras de carbono.

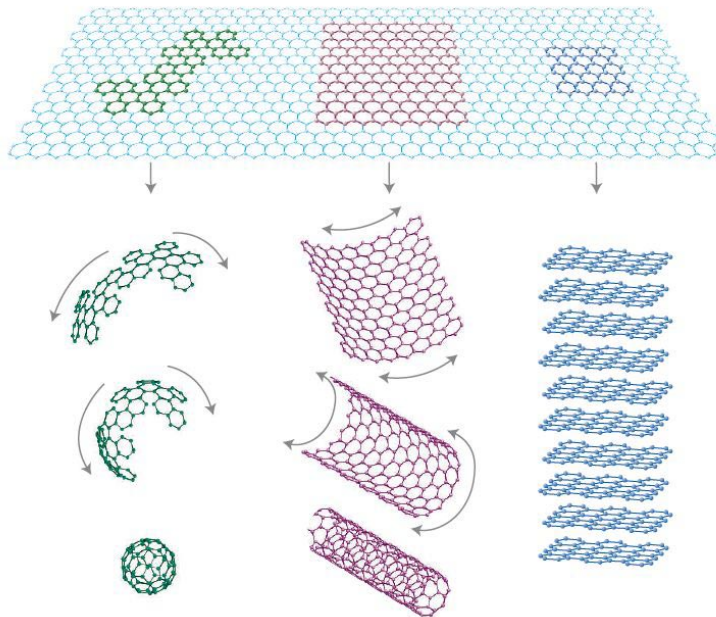


Figura 1.2: El grafeno como base de los materiales de carbono [8].

Así, una lámina de grafeno (2D) puede envolverse en 0D generando el fullereno, enrollarse formando un nanotubo de carbono en 1D o apilarse en 3D para dar lugar al grafito.

1.2. Grafeno

Como ya ha sido presentado anteriormente, el grafeno consiste en una capa monoatómica bidimensional formada por átomos de carbono densamente empaquetados siguiendo una estructura en forma de panal de abeja. La hibridación sp^2 entre un orbital s y dos orbitales p es responsable de una estructura trigonal plana (**Figura 1.1b**) entre los átomos de carbono que están unidos entre sí por tres enlaces de tipo σ en un mismo plano, formando un ángulo de 120° y con una separación entre átomos de 1.42\AA . Fuera del plano, los orbitales p_z incompletos forman débiles enlaces π , que son los responsables de la conductividad eléctrica (ver **Figura 1.3**).

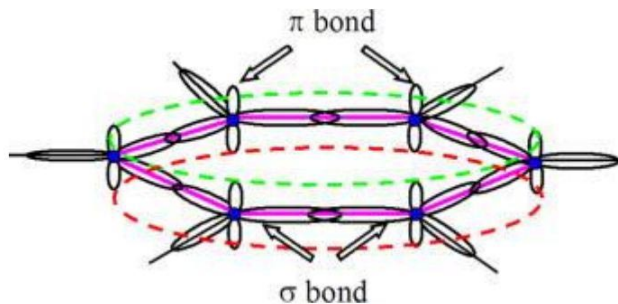


Figura 1.3: Estructura hexagonal del grafeno y enlaces σ y π [9]

En cuanto a su estructura, salta a la vista la similitud con el benceno (estando el grafeno desprovisto de hidrógenos) y, en este sentido, puede también considerarse al grafeno como un hidrocarburo aromático policíclico infinitamente alternante de anillos formados por solo seis átomos de carbono.

1.2.1. Métodos de síntesis

En este apartado se revisan los principales métodos de síntesis de grafeno.

- Exfoliación mecánica

Esta técnica fue la primera desarrollada, siendo utilizada por Geim y Novoselov para obtener por primera vez una monocapa de grafeno [5]. Consiste en aislar una lámina de grafeno mediante la exfoliación sucesiva de láminas de una muestra de grafito pirolítico altamente orientado (*highly oriented pyrolytic graphite*, HOPG). Aunque en inicio se utilizó para ello una cinta adhesiva convencional (**Figura 1.4**) [10], este método se ha ido sofisticando y en la actualidad sigue siendo empleado para obtener muestras de grafeno de alta calidad estructural y muy baja presencia de defectos. Su mayor inconveniente es que se trata de un método laborioso, de bajo rendimiento y poco repetitivo.

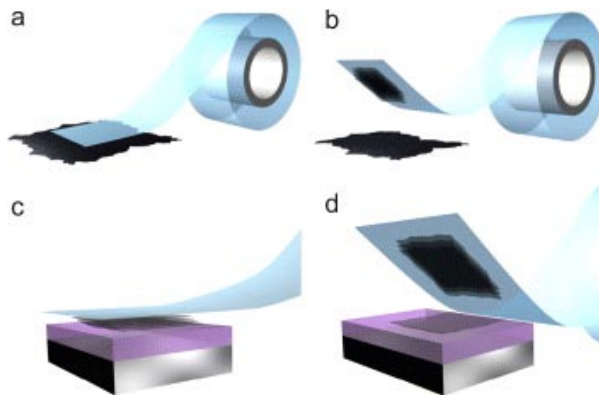


Figura 1.4: Exfoliación mecánica. [10]

- Exfoliación química

Otra vía para la obtención de grafeno es la exfoliación mediante rutas químicas, que consiste básicamente en intercalar un reactivo entre las capas del grafito con el fin de atenuar las fuerzas de van der Waals que las mantienen unidas. Esto se puede hacer mediante distintos métodos (ver **Figura 1.5**), siendo el más común el Método de Hummers [11], así como modificaciones del mismo [12]. Esta técnica se basa en provocar la oxidación del grafito para proceder a su dispersión en una suspensión y obtener óxido de grafeno, que podrá ser transformado en grafeno aplicando un proceso posterior de reducción [13].

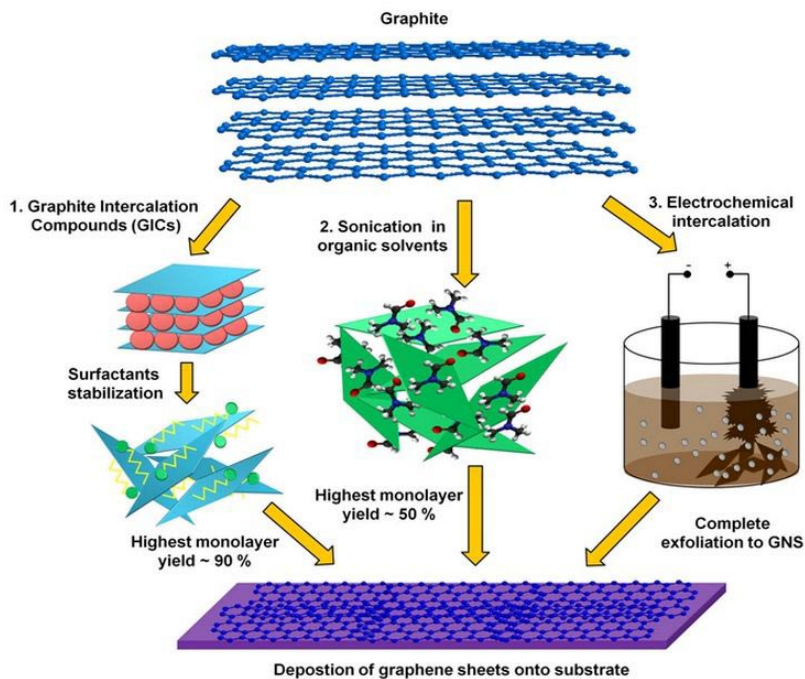


Figura 1.5: Rutas químicas para la obtención de grafeno a partir de grafito [14].

De este modo, pueden obtenerse cantidades grandes de grafeno en suspensión. Su mayor inconveniente es la calidad del mismo, que hace que no sea adecuado para determinadas aplicaciones.

- Sublimación del silicio en carburo de silicio (SiC)

El fundamento de esta técnica reside en conseguir la sublimación del silicio en cristales de carburo de silicio hexagonal crecidos epitaxialmente [15]. Para ello, es necesario exponer el sustrato de SiC a temperaturas muy altas (alrededor de 1300°C) y en condiciones de alto vacío a fin de eliminar de la superficie los átomos de silicio más débilmente ligados. Así, los átomos de carbono que quedan en la superficie forman una capa grafitica, cuyas propiedades físicas dependerán de la superficie de SiC elegida. En el caso de contar con una superficie terminada en silicio con orientación (0001), el proceso de grafitización es lento, pudiéndose controlar el número de capas de grafeno formadas (normalmente una o dos).

Este método de síntesis permite la obtención de grafeno de muy alta calidad, aunque se considera de alto coste al llevarse a cabo en condiciones de alto vacío y muy alta temperatura.

- Deposición química en fase vapor

Este tipo de proceso de síntesis se basa en la descomposición de un hidrocarburo en estado gaseoso a alta temperatura, que libera átomos de carbono. Estos, en presencia de un catalizador apropiado, precipitan sobre su superficie formando una capa de grafeno.

Como principal ventaja, esta técnica permite producir láminas de grafeno de alta calidad en áreas grandes (del orden de centímetros cuadrados), además de ser potencialmente escalable hasta los tamaños necesarios para su producción a nivel industrial [17]. Su principal desventaja es la necesidad de un proceso posterior de transferencia a fin de eliminar el catalizador y depositar el grafeno sobre el sustrato necesario para la aplicación final.

Al ser la técnica empleada en este trabajo, será descrita más detalladamente en la Sección 3.1.

En la **Figura 1.6** se muestra una comparativa gráfica de la calidad esperada del grafeno sintetizado por medio de las diferentes técnicas presentadas en función de su coste de producción.

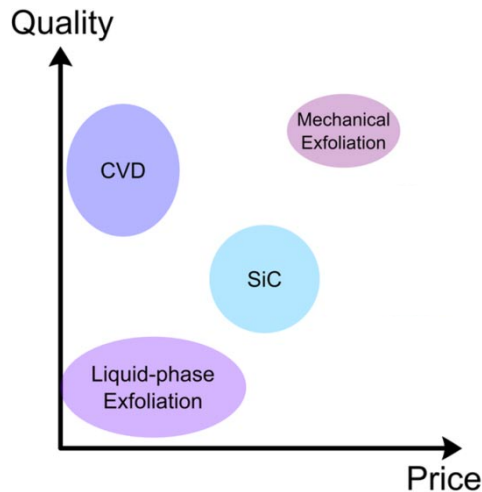


Figura 1.6: Relación calidad-precio para el grafeno producido según los distintos métodos de síntesis [16].

La variedad de técnicas empleadas para producir grafeno da lugar a la obtención de materiales con muy diversas características y propiedades, por lo que la elección de una u otra tendrá que hacerse en función de la aplicación en la que el grafeno va a emplearse, intentando llegar a un compromiso entre la calidad y homogeneidad del mismo y el coste de su producción.

1.2.2. Propiedades

El gran interés generado por el grafeno desde su descubrimiento principalmente en el campo de la física de la materia condensada es debido en buena parte a sus exóticas propiedades electrónicas [17].

Como es bien conocido, las **propiedades electrónicas** de un material vienen dadas por la posición del nivel de Fermi (ϵ_F) y su estructura de bandas electrónicas. De acuerdo a esta estructura, el grafeno se sitúa a caballo entre los metales y los semiconductores, pudiendo ser considerado un “semimetal”: posee un *gap* nulo como los metales (que permite el paso de los electrones de la banda de valencia a la de conducción) y a la vez la densidad de estados es nula en el nivel de Fermi, como ocurre en los semiconductores (ver **Figura 1.7**).

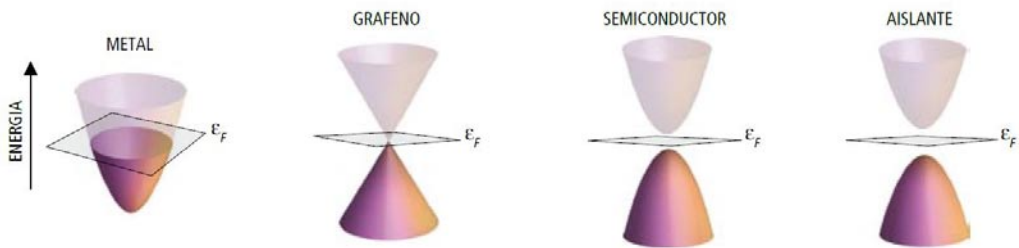


Figura 1.7: Comparativa de la estructura de bandas para un metal, grafeno, un semiconductor y un aislante. [18]

Esta peculiar estructura de bandas hace que los electrones en el grafeno se comporten como fermiones de Dirac (partículas relativistas de masa despreciable) [19], dando lugar a propiedades nunca vistas en los materiales conocidos hasta la fecha de su descubrimiento [20]. A través de la medida de las propiedades electrónicas del grafeno se ha logrado comprobar la validez de varios efectos predichos por la teoría cuántica de campos (como la paradoja de Klein [21], o el efecto Hall cuántico [22]) mediante experimentos relativamente sencillos y de bajo coste.

Como consecuencia de lo anteriormente dicho, los portadores de carga en el grafeno tienen libertad para moverse por toda su superficie sin quedarse aislados en áreas restringidas (Localización de Anderson [23]). Además, presentan una movilidad que llega a alcanzar los $200.000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

para estructuras suspendidas [24], valor superior en dos órdenes de magnitud al del silicio, el semiconductor de uso más extendido en la industria electrónica actual.

Por otro lado, debido a la proximidad entre los átomos de carbono y a los fuertes enlaces σ que los unen, el grafeno presenta una **resistencia mecánica** sin precedentes, con un módulo elástico de alrededor de 1TPa [25]. Esto hace de él un material rígido, que admite tensiones muy altas antes de romperse y, a la vez, altamente flexible, admitiendo deformaciones elásticas reversibles de hasta un 20% [26].

En cuanto a sus propiedades térmicas, cabe destacar su alta **conductividad térmica** (λ). Se han encontrado valores para ella del orden $\lambda=5 \cdot 10^3 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, superando los propios de otros materiales de carbono como el diamante o los nanotubos [27] y solo inferior a la del helio superfluido.

Las **propiedades químicas** del grafeno están condicionadas por su elevada área superficial específica ($\sim 2600 \text{m}^2/\text{g}$ [28]), dado que puede ser considerado como una superficie extendida expuesta por ambos lados siendo de 100 a 1000 veces más extenso que las moléculas orgánicas típicas. Esto lo dota de una gran reactividad intrínseca

La **transmitancia óptica** del grafeno es muy elevada (teóricamente del 97.7%), hecho que junto con su conductividad eléctrica hace de él un buen candidato para ser empleado como conductor transparente. Además, ésta es independiente de la longitud de onda en todo el espectro visible, pudiendo ser expresada únicamente mediante la constante de estructura fina (α) independientemente de cualquier parámetro característico del material [29].

$$T = \left(1 + \frac{\pi\alpha}{2}\right)^{-2} \approx 1 - \pi\alpha \approx 0.977$$

Por último, y de especial interés para este trabajo, existen numerosos estudios teóricos que exploran la **respuesta electromagnética no lineal** del grafeno. Estos predicen la capacidad del grafeno para generar armónicos superiores a frecuencias que incluyen el infrarrojo lejano y los terahercios [30], propiedad que se ha comprobado experimentalmente en algunos trabajos recientes [31] [32].

1.2.3. Aplicaciones

Las propiedades anteriormente descritas hacen del grafeno un material con un enorme potencial para ser introducido en multitud de aplicaciones, despertando el interés de la industria en diversos sectores estratégicos. Este potencial puede verse reflejado en la proliferación de patentes, cuyo número se ha disparado en los últimos años como puede observarse en la **Figura 1.8**.

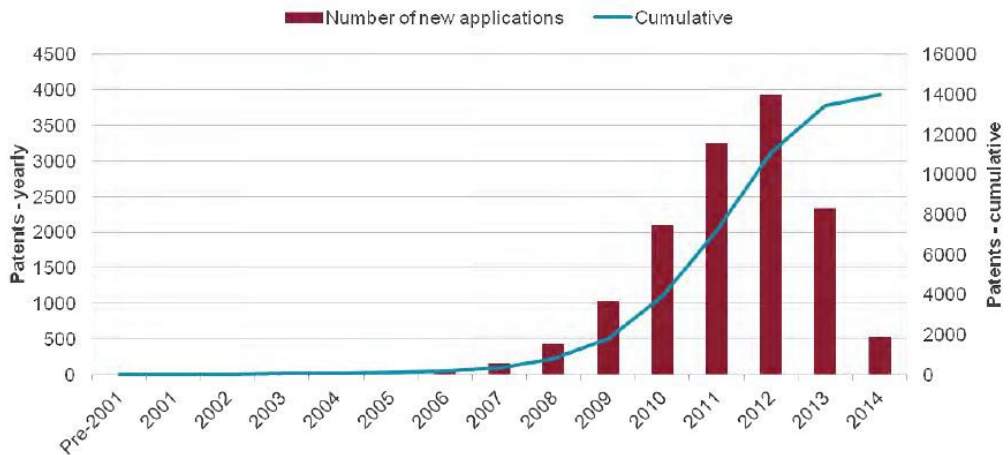


Figura 1.8: Número de patentes relacionadas con grafeno, anual y acumulado, en los últimos años (la representación para 2013 y 2014 no es completa debido a que una patente puede tardar hasta 18 meses en publicarse desde su solicitud) [33].

Del gráfico que aparece en la **Figura 1.9**, en el que se muestra la distribución por temática principal de las patentes sobre grafeno, puede inferirse en qué sectores de la industria la aplicación de este material podría resultar más prometedor.

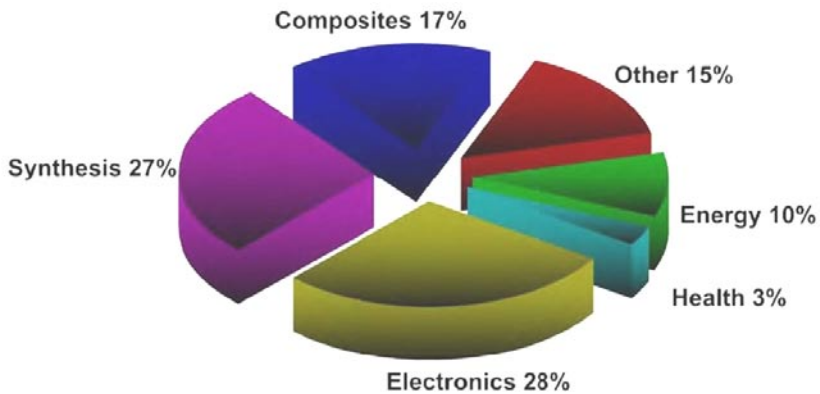


Figura 1.9: Distribución por temática principal de las patentes existentes sobre grafeno. [33]

A continuación se enumeran algunas de las áreas en las que se espera que este material tenga un mayor impacto.

La **industria electrónica** ha mostrado gran interés por el uso de este material en la fabricación de dispositivos. En este sentido, algunas grandes empresas como IBM han sido pioneras en la fabricación de transistores capaces de operar a altas frecuencias [34].

Sus propiedades mecánicas también comienzan a ser explotadas a nivel industrial, principalmente usando el grafeno como **aditivo de refuerzo** en matrices poliméricas [35] o cerámicas [36], siendo cada vez más común su uso comercial en material deportivo con el fin de conseguir productos resistentes y ligeros como raquetas de tenis, esquís [37] o componentes de bicicletas [38].

La conductividad eléctrica del grafeno, unida a su alta transmitancia óptica, hacen de él un buen candidato para ser usado como **conductor transparente** en pantallas táctiles [39], pantallas LCD [40], en células solares [41] o dispositivos emisores de luz (LEDs u OLEDs) [42]. Su resistencia mecánica y flexibilidad hacen que tenga un valor añadido sobre los óxidos conductores transparentes utilizados más habitualmente en la actualidad (**Figura 1.10a**).

La gran superficie específica que presenta el grafeno permite la fabricación de **sensores químicos** (**Figura 1.10b**) con alta capacidad de adsorción molecular, lo que mejora la sensibilidad de los mismos, además su buena conductividad eléctrica permite convertir fácilmente la información química recibida en una señal analítica útil [43].

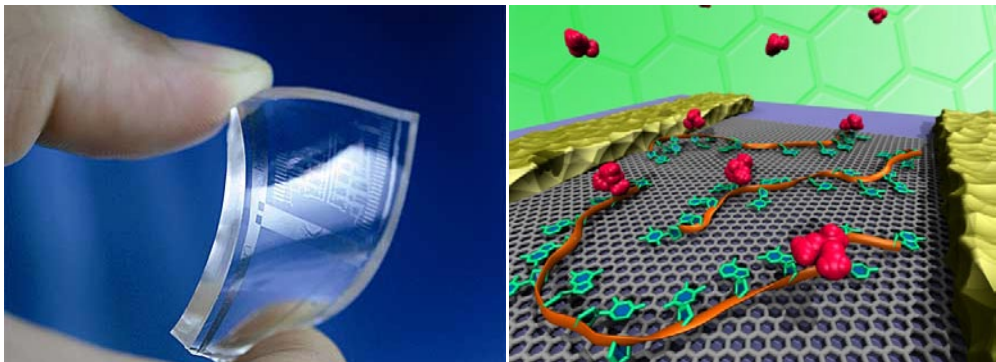


Figura 1.10: Algunas aplicaciones del grafeno: a) circuito impreso sobre sustrato flexible y transparente [44], b) sensor químico basado en grafeno y ADN [45].

Por último, es importante destacar el ámbito de la **medicina**, donde existen varias aplicaciones prometedoras. Entre ellas cabe mencionar su uso como portador de medicamentos de forma guiada hasta las células enfermas [46] o como andamiaje en ingeniería de tejidos para crecer cultivos celulares que puedan ser implantados *in vivo* [47].

1.3. Estructuración de grafeno

De entre las muchas aplicaciones del grafeno, algunas de las anteriormente citadas requieren la estructuración del mismo como parte del proceso de fabricación de dispositivos tales como transistores, fotodetectores, sensores, etc. Para ello es necesario hacer uso de las técnicas de fabricación habituales en la industria de los semiconductores, que permiten dar al grafeno la geometría y las dimensiones adecuadas para sacar el máximo provecho de sus propiedades intrínsecas [48].

Las técnicas litográficas, tanto ópticas como de electrones, han sido las más utilizadas para este fin, seguidas del ataque con plasma de argón o de oxígeno para eliminar las partes innecesarias [49] [50].

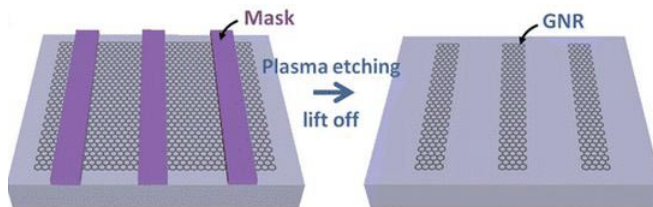


Figura 1.11: Proceso de fabricación en grafeno que implica la utilización de una máscara para eliminar solamente el grafeno innecesario mediante ataque por plasma [51]

Aunque estas técnicas están muy extendidas, su aplicación directa al grafeno provoca la aparición de defectos [52], así como el deterioro del mismo [53]. Además, pueden incrementar significativamente el precio de un dispositivo cuando sea necesaria la estructuración compleja del grafeno con resoluciones del orden de los micrómetros.

Para evitar estas dificultades, varios trabajos recientes (ver, por ejemplo [54], [55]) han demostrado la viabilidad de la estructuración de grafeno mediante ablación láser, lo que supone un bajo coste de procesado y abre el camino a la integración del grafeno en diversos tipos de dispositivos a escala industrial.

1.4. Tecnología de banda submilimétrica o de terahercios

Durante los últimos años ha crecido el interés en la realización de sistemas de visión, basados en la obtención de imágenes a través de la transmisión y recepción de señales en bandas del espectro electromagnético a las cuales la radiación no es ionizante.

En este marco, se ha desarrollado especialmente tecnología fotónica y electrónica operando en las bandas de ondas milimétricas o submilimétricas (correspondiente a frecuencias en la región de los terahercios). Diversas aplicaciones de imagen y espectroscopía se han presentado recientemente en ámbitos de la medicina, seguridad, vigilancia, procesos industriales, farmacéutica, alimentación, etc.

Gran parte del esfuerzo que se realiza actualmente en el desarrollo de esta tecnología se centra en la generación y detección de señales en la banda de terahercios (0.1THz-10THz), utilizando aproximaciones desde las bandas de frecuencias ópticas, o desde las bandas de frecuencias de microondas/ondas milimétricas (ver **Figura 1.12**). La generación de esas señales (i) con una alta eficiencia de potencia y su detección con un alto

rango dinámico, (ii) sin la necesidad de equipamiento de refrigeración y (iii) a bajo coste representa el cuello de botella en el desarrollo de esta tecnología.

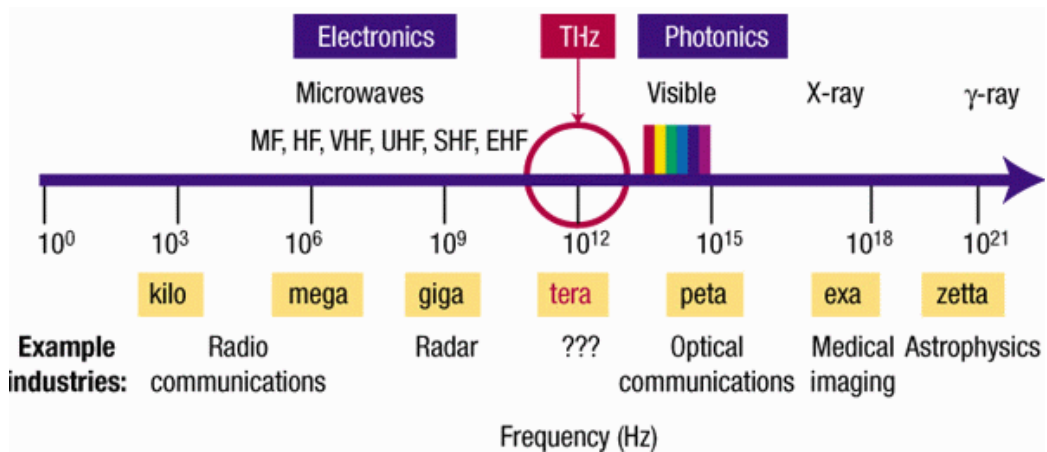


Figura 1.12: Localización de la banda de terahercios en el espectro electromagnético [56].

1.4.1. Transmisores y receptores de banda submilimétrica

La tecnología submilimétrica (100GHz – 3THz) ha recibido mucha atención en los últimos años por su gran número de aplicaciones en el análisis de materiales [57], [58], sistemas de imagen [59] [60] , comunicaciones inalámbricas [61], sistemas de medida ultrarrápidos [62], y radioastronomía [63]. A pesar de este gran interés en el desarrollo de sistemas operando en la banda submilimétrica y de terahercios, la mayoría del equipamiento existente no está adaptado para su uso en situaciones “del mundo real”, debido a que actualmente se requieren dispositivos de gran tamaño para la generación y detección de señales submilimétricas. La generación de señales a frecuencias superiores de 300GHz utilizando

componentes electrónicos convencionales es difícil debido a las limitaciones en la frecuencia a la cual los portadores de carga pueden oscilar (limitaciones en la movilidad de electrones/huecos en semiconductores). Por otro lado, el uso de dispositivos fotónicos también se encuentra limitado en este intervalo, dado que la emisión o absorción de fotones es difícil a frecuencias inferiores a 10THz (las bandas de energía prohibidas (*energy gaps*) que corresponden con estas frecuencias son muy pequeñas). Los dispositivos electrónicos u ópticos existentes para la generación o detección de señales submilimétricas son generalmente muy grandes, tienen una eficiencia de potencia muy baja, y requieren generalmente instalaciones de refrigeración, lo que les hace poco atractivos para aplicaciones del mundo real donde portabilidad, consumo de potencia, tamaño reducido, y flexibilidad en el uso son importantes.

Para la generación de señales de banda submilimétrica o de terahercios se han propuesto soluciones basadas en la conversión inferior desde el dominio óptico [64] [65], la generación directa de terahercios [66], y la conversión superior desde la banda milimétrica. Para la detección de señales submilimétricas en la banda superior a 1THz se utilizan generalmente bolómetros [67], mientras para la banda por debajo de 1THz se han propuesto soluciones prometedoras basadas en dispositivos electrónicos muy rápidos como por ejemplo diodos Schottky [68] o transistores de efecto de campo (FET: *Field Effect Transistor*) utilizados como conversores inferiores de frecuencia [69] (mezcladores de frecuencia).

Con el fin de salvar las dificultades descritas anteriormente, en los últimos se han venido desarrollando nuevas líneas de investigación basadas en el uso de nanomateriales y, en particular, del grafeno. Así, se han propuesto aproximaciones alternativas para la generación y detección de señales, aprovechándose de las propiedades eléctricas excepcionales de este

material. Son de especial aplicación para el presente proyecto los estudios teóricos presentados en los trabajos iniciales de Mikhailov [70] [71], donde se describe la respuesta electromagnética no lineal de capas de grafeno y su capacidad de realizar funciones de multiplicación/mezclado de frecuencia hasta frecuencias de terahercios.

1.4.2. Dispositivos de terahercios basados en grafeno

Entre todas las propiedades del grafeno que se han estudiado (la mayoría de forma teórica) son de especial interés para esta tesis aquellas que predicen que la dispersión de energía lineal inusual de los portadores de carga debería conducir a una fuerte respuesta electromagnética no lineal del grafeno: la irradiación de las ondas electromagnéticas, mediadas por grafeno, estimularía la emisión de armónicos de más alta frecuencia [72] [73]. Esta teoría, desarrollada ampliamente por Mikhailov (entre otros), ya ha sido demostrada con algunos ejemplos prácticos a escala de laboratorio.

Uno de los problemas iniciales en la implantación de este tipo de sistemas a escala industrial es la preparación de dispositivos basados en grafeno con propiedades adecuadas y que puedan ser fabricados a media/gran escala. Para que se obtengan las propiedades electrónicas necesarias para su uso como multiplicadores de frecuencia se requiere grafeno en forma de monocapa con un perfecto orden bidimensional de las estructuras aromáticas de carbono con hibridación sp^2 [74] [75]. Se precisa igualmente que estas estructuras tengan una continuidad en el espacio [76], y que presenten una conductividad eléctrica suficiente para permitir el correcto funcionamiento de los dispositivos. La preparación de ese tipo de grafeno es, hoy en día, uno de los mayores retos de la investigación en este campo.

La generación de armónicos (multiplicación de frecuencia) y la conversión de frecuencia (mezclado) de señales de alta frecuencia utilizando componentes no lineales como transistores, diodos, etc. es una técnica ampliamente extendida. Sin embargo, a medida que la frecuencia de las señales va subiendo, la realización de estas funciones es cada vez más difícil, limitado por la máxima frecuencia de operación de los componentes no lineales. A frecuencias de ondas sub-milimétricas o de terahercios, los dispositivos no lineales disponibles que permiten hacer funciones de multiplicación/mezclado (por ejemplo diodos Schottky) son muy escasos y su implementación en dispositivos puede reducir gravemente sus prestaciones. Los ya citados estudios teóricos demuestran que el grafeno tiene una respuesta electromagnética no lineal que utilizado en la geometría o el componente adecuado puede explotarse hasta frecuencias de terahercios.

1.5. Referencias

- [1] J. A. Key y D. W. Ball, «Valence bond theory and hybrid orbitals,» de *Introductory Chemistry*, BC Open Textbooks, 2011.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl y R. E. Smalley, «C60: Buckminsterfullerene,» *Nature*, vol. 318, pp. 162-163, 1985.
- [3] R. Bacon, «Growth, structure and properties of graphite whiskers,» *Journal of Applied Physics*, vol. 31, n° 2, pp. 283-290, 1960.
- [4] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon,» *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva y A. A. Firsov, «Electric field effect in atomically thin carbon films,» *Science*, vol. 306, n° 5696, pp. 666-669, 2004.
- [6] L. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion*, vol. 11, n° 26, 1937.
- [7] L. Landau y E. Lifshitz, *Statistical Physics, Part I*, Oxford: Pergamon, 1980.
- [8] A. K. Geim y K. S. Novoselov, «The rise of graphene,» *Nature Materials*, vol. 6, 2007.
- [9] D. Quian, M. F. Yu, R. S. Ruoff, G. J. Wagner y W. K. Liu, «Mechanics of carbon nanotubes,» *Applied Mechanics Reviews*, vol. 55, n° 6, pp. 495-533, 2002.
- [10] K. S. Novoselov y A. H. Castro Neto, «Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties,» *Physica Scripta*,

- vol. 2012, p. 014006, 2012.
- [11] W. S. Hummers y R. E. Offeman, «Preparation of graphitic oxide,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, n° 6, pp. 1339-1339, 1958.
- [12] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu y J. M. Tour, «Improved synthesis of graphene oxide,» *ACS Nano*, vol. 4, n° 8, pp. 4806-4814, 2010.
- [13] S. Eigler, S. Grimm, M. Enzelberger-Heim, P. Müller y A. Hirsch, «Graphene oxide: efficiency of reducing agents,» *Chemical Communications*, vol. 49, n° 67, pp. 7391-7393, 2013.
- [14] K. P. Loh, Q. Bao, P. K. Ang y J. Yang, «The chemistry of graphene,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, n° 12, pp. 2277-2289, 2010.
- [15] W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski y G. Martinez, «Epitaxial graphene,» *Solid State Communications*, vol. 143, n° 1-2, pp. 92-100, 2007.
- [16] [En línea]. Available: <http://www.graphenea.com>.
- [17] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov y A. K. Geim, «The electronic properties of graphene,» *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, p. 109, 2009.
- [18] J. González, M. A. Hernández y F. Guinea, «Electrónica del grafeno,» *Investigación y Ciencia*, pp. 42-49, 2010.
- [19] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos y A. A. Firsov, «Two-dimensional gas of

- massless Dirac fermions in graphene,» *Nature*, vol. 438, pp. 197-200, 2005.
- [20] P. R. Wallace, «The band theory of graphite,» *Physical Reviews*, vol. 71, pp. 622-634, 1947.
- [21] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov y A. K. Geim, «Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene,» *Nature Physics*, vol. 2, pp. 620-625, 2006.
- [22] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer y P. Kim, «Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene,» *Nature*, vol. 438, pp. 201-204, 2005.
- [23] Z. Fan, A. Uppstu y A. Harju, «Anderson localization in two-dimensional graphene with short-range disorder: one-parameter scaling and finite-size effects,» *Physical Review B*, vol. 89, n° 24, pp. 24522-24536, 2014.
- [24] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak y A. K. Geim, «Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer,» *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 016602, 2008.
- [25] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar y J. Hone, «Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,» *Science*, vol. 321, n° 5887, pp. 385-388, 2008.
- [26] V. M. Pereira, A. H. Castro y N. M. Peres, «A tight-binding approach to uniaxial strain in graphene,» *Physical Review B*, p. 045401, 2009.
- [27] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao y C. N. Lau, «Superior thermal conductivity of single-layer graphene,»

- Nano Letters*, vol. 8, n° 3, pp. 902-907, 2008.
- [28] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen y R. S. Ruoff, «Graphene-based composite materials,» *Nature*, vol. 442, pp. 282-286, 2006.
- [29] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. Peres y A. K. Geim, «Fine structure constant defines visual transparency of graphene,» *Science*, vol. 320, n° 5881, p. 1308, 2008.
- [30] Z. Liu, X. Zhang, X. Yan, Y. Chen y J. Tian, «Nonlinear optical properties of graphene-based materials,» *Chinese Science Bulletin*, vol. 57, n° 23, pp. 2971-2982, 2012.
- [31] S. Y. Hong, J. I. Dadap, N. Petrone, P. C. Yeh, J. Hone y R. M. Osgood, «Optical third-harmonic generation in graphene,» *Physical Review X*, vol. 3, pp. 021014 1-10, 2013.
- [32] J. J. Dean y H. M. van Driel, «Graphene and few-layer graphite probed by second-harmonic generation: theory and experiment,» *Physical Review B*, vol. 82, pp. 125411 1-10, 2010.
- [33] A. C. Ferrari y a. et, «Science and technology roadmap,» *Nanoscale*, n° 9, pp. 1-343, 2014.
- [34] Y. M. Lin, K. A. Jenkins, A. Valdes-Garcia, J. P. Small, D. B. Farmer y P. Avouris, «Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies,» *Nano Letters*, vol. 9, n° 1, pp. 422-426, 2009.
- [35] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose y J. H. Lee, «Recent advances in graphene based polymer composites,» *Progress in Polymer*

Science, vol. 35, n° 11, pp. 1350-1375, 2010.

- [36] H. Porwal, S. Grasso y M. J. Reece, «Review of graphene-ceramic matrix composites,» *Advances in Applied Ceramics*, vol. 112, n° 8, pp. 443-454, 2013.
- [37] «www.head.com,» [En línea].
- [38] «<http://www.vittoria.com/news/the-revolutionary-g-material/>,» [En línea].
- [39] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J.-. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong y S. Iijima, «Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes,» *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 574-578, 2010.
- [40] G. Jo, M. Choe, S. Lee, W. Park, Y. H. Kahng y T. Lee, «The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices,» *Nanotechnology*, vol. 23, pp. 112001 1-19, 2012.
- [41] H. Park, J. Rowehl, K. K. Kim, V. Bulovic y J. Kong, «Doped graphene electrodes for organic solar cells,» *Nanotechnology*, vol. 21, n° 50, p. 505204, 2010.
- [42] T. H. Han, Y. Lee, M. R. Choi, S. H. Woo, S. H. Bae, B. H. Hong, J. H. Ahn y T. W. Lee, «Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode,» *Nature Photonics*, vol. 6, pp. 105-110, 2012.
- [43] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay y Y. Lin, «Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review,» *Electroanalysis*, vol. 22, n° 10, pp. 1027-1036, 2010.

- [44] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi y B. H. Hong, «Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes,» *Nature*, vol. 457, pp. 706-710, 2009.
- [45] «www.aps.org,» [En línea].
- [46] J. Liu, L. Cui y D. Losic, «Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications,» *Acta Biomaterialia*, vol. 9, n° 12, pp. 9243-9257, 2013.
- [47] S. Ryu y B.-S. Kim, «Culture of neural cells and stem cells on graphene,» *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, vol. 10, n° 2, pp. 39-46, 2013.
- [48] J. Feng, W. Li, X. Qian, J. Qi, L. Qi y J. Li, «Patterning of graphene,» *Nanoscale*, vol. 4, pp. 4883-4899, 2012.
- [49] L. P. Biró, P. Nemes-Incze y P. Lambin, «Graphene: nanoscale processing and recent applications,» *Nanoscale*, vol. 4, pp. 1824-1839, 2012.
- [50] X. Wang y H. Dai, «Etching and narrowing of graphene from the edges,» *Nature Chemistry*, vol. 2, pp. 661-665, 2010.
- [51] X. Wang y Y. Shi, «Fabrication Techniques of Graphene Nanostructures,» de *Nanofabrication and its Application in Renewable Energy*, RSC Nanoscience & Nanotechnology, 2014, pp. 1-30.
- [52] I. Childres, L. A. Jauregui, M. Foxe, J. Tian, R. Jalilian, I. Jovanovich y Y. P. Chen, «Effect of electron-beam irradiation on graphene field effect devices,» *Applied Physics Letters*, vol. 97, n° 17, p. 173109, 2010.

- [53] J. Fan, J. M. Michalik, L. Casado, S. Roddaro, M. R. Ibarra y J. M. De Teresa, «Investigation of the influence on graphene by using electron-beam and photo-lithography,» *Solid State Communications*, n° 151, pp. 1574-1578, 2011.
- [54] G. Kalita, L. Qi, Y. Namba, K. Wakita y M. Umeno, «Femtosecond laser induced micropatterning of graphene films,» *Materials Letters*, vol. 65, pp. 1569-1572, 2011.
- [55] W. Zhang, L. Li, Z. B. Wang, A. A. Pena, D. J. Whitehead, M. L. Zhong, Z. Lin y H. W. Zhu, «Ti:sapphire femtosecond laser direct micro-cutting and profiling of graphene,» *Applied Physics A*, vol. 109, pp. 291-297, 2012.
- [56] [En línea]. Available: www.circe.lbl.gov/THzGap.html.
- [57] M. C. Nuss y J. Orenstein, «Terahertz time-domain spectroscopy,» de *Millimeter and submillimeter wave spectroscopy in solids*, Berlin, Springer, 1998, pp. 7-109.
- [58] F. Huang, «Terahertz study of 1, 3, 5-trinitro-s-triazine by time-domain and Fourier transform infrared spectroscopy,» *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 5535-5537, 2004.
- [59] S. Hadjiloucas, L. S. Karatzas y J. W. Bowen, «Measurement of leaf water content using terahertz radiation,» *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 47, n° 2, pp. 142-149, 1999.
- [60] B. B. Hu y M. C. Nuss, «Imaging with terahertz waves,» *Optical Letters*, vol. 20, n° 16, pp. 1716-17-19, 1995.
- [61] A. Hirata, M. Harada y T. Nagatsuma, «120-GHz wireless link using photonic techniques for generation, modulation, emission of millimeter-

- wave signals,» *Journal of Lightwave Technology*, vol. 21, n° 10, pp. 2145-2153, 2003.
- [62] Q. Wu y X. C. Zhang, «Free-space electro-optics sampling of midinfrared pulses,» *Applied Physics Letters*, vol. 71, n° 10, pp. 1285-1287, 1997.
- [63] J. Payne, B. Shillue y A. Vaccari, «Photonic techniques for use on the Atacama large millimeter array,» *MPW'99 Technical Digest*, pp. 105-108, 1999.
- [64] K. Nerkararyan, S. Hovsepyan, E. Gevorgyan y N. Margaryan, «Coherent terahertz emission from photoconductive antenna,» *Armenian Journal of Physics*, vol. 1, n° 4, pp. 224-234, 2008.
- [65] S. M. Duffy, «Accurate modelling of dual dipole and slot elements used with photomixers for coherent terahertz output power,» *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 49, n° 6, 2001.
- [66] D. F. Filipovi, «Millimeter-wave double-dipole antennas for high-gain integrated reflector illumination,» *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 40, n° 5, 1992.
- [67] A. Luukanen, «An ultra-low noise superconducting antenna-coupled microbolometer with a room-temperature read-out,» *IEEE Microwave Wireless Component Letters*, vol. 16, pp. 464-466, 2006.
- [68] S. M. Hanham, T. S. Bird, B. F. Johnston y R. A. Minasian, «Dielectric rods for terahertz antenna arrays,» de *URSI WARES2008 Applications of Radio Science*, Gold Coast, 2008.
- [69] U. R. Pfeiffer, «A CMOS focal-plane array for heterodyne terahertz imaging,» de *RFIC 2009 IEEE Radio Frequency Integrated Circuits*

Symposium, Boston, 2009.

- [70] S. A. Mikhailov, «Non-linear electromagnetic response of graphene,» *A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics, EPL*, vol. 79, p. 27002, 2007.
- [71] S. A. Mikhailov, «Nonlinear electromagnetic response of graphene: frequency multiplication and the self-consistent field effects,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 384204, 2008.
- [72] S. A. Mikhailov, «Theory of the nonlinear optical frequency mixing effect in graphene,» *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 44, n° 6, pp. 924-927, 2012.
- [73] S. A. Mikhailov, «Electromagnetic response of electrons in graphene: non-linear effects,» *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 40, n° 7, pp. 2626-2629, 2008.
- [74] M. Terrones, A. R. Botello-Mendez, J. Campos-Delgado, F. Lopez-Urias, Y. I. Vega-Cantu, F. J. Rodriguez-Macias, A. L. Elias, E. Munoz-Sandoval, A. G. Cano-Marquez, J. C. Charlier y H. Terrones, «Graphene and graphite nanoribbons: morphology, properties, synthesis, defects and applications,» *Nano Today*, vol. 5, n° 4, pp. 351-372, 2010.
- [75] H. Terrones, R. Lv, M. Terrones y M. S. Dresselhaus, «The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons,» *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, n° 6, p. 062501, 2012.
- [76] C. O. Girit, J. C. Meyer, R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yang, C. H. Park, M. F. Crommie, M. L. Cohen, S. G. Louie y A. Zettl, «Graphene at the edge: stability and dynamics,» *Science*, vol. 323, pp.

1705-1708, 2009.

- [77] H. P. Boehm, R. Setton y E. Stumpp, «Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds,» *Carbon*, vol. 24, n° 2, pp. 241-245, 1986.

2. Planteamiento y objetivos del presente trabajo

2.1. Motivación

La mayor parte de los trabajos que conforman la presente tesis doctoral fueron llevados a cabo en el marco de dos proyectos.

Por un lado, el proyecto INSIDDE (*INtegration of cost-effective Solutions for Imaging, Detection and Digitisation of hidden Elements in artworks*), financiado por la Comisión Europea a través del Séptimo Programa Marco, se presenta como una solución innovadora para la captura y digitalización de imágenes de elementos ocultos en obras pictóricas o tridimensionales mediante tecnología de terahercios (ver www.insidde-fp7.eu). En este proyecto, actualmente en curso, se propone el desarrollo de un escáner de terahercios versátil, eficiente y de bajo coste, sirviéndose del grafeno para superar las limitaciones a las que actualmente se enfrenta esta tecnología, ya comentadas en el capítulo anterior.

Por otro lado, en el proyecto TECNIGRAF (*TECNología de Imagen de banda submilimétrica/terahercios basada en GRAFeno para sistemas de seguridad*, financiado a través de la convocatoria Innpacto 2011 por el Ministerio de Economía y Competitividad), a partir del mismo concepto, el dispositivo final se encuentra orientado al desarrollo de arcos de seguridad avanzados para aeropuertos.

La realización de dispositivos multiplicadores de frecuencia capaces de trabajar en la banda 220-325 GHz, con elevada eficiencia en la multiplicación de frecuencia, constituye un hito importante para ambos proyectos, siendo estos dispositivos muy innovadores no solamente por el uso de grafeno para la realización de funciones de multiplicación de frecuencias, sino también por la frecuencia de trabajo para la cual se desarrollan.

Uno de los problemas fundamentales para la implementación de este tipo de sistemas a escala industrial está en la dificultad de preparación de dispositivos basados en grafeno con propiedades adecuadas y que puedan ser fabricados a media o gran escala. Para superarlo, en esta tesis se han planificado una serie de estudios y tareas dirigidas principalmente a la optimización de cada uno de los procesos necesarios para la fabricación de uno de estos dispositivos.

Se ha abarcado la síntesis de grafeno de alta calidad y con propiedades adecuadas para la aplicación final, su transferencia a sustratos óptimos para sacar provecho de las propiedades no lineales que permitan generar señales en las frecuencias deseadas y la estructuración del mismo para conseguir integrar las muestras preparadas en el dispositivo final. En cada una de las etapas mencionadas se ha prestado especial importancia a la necesidad de que pudieran ser llevadas a cabo de un modo simple y económicamente viable, teniendo siempre en mente la posibilidad de escalar el proceso a nivel industrial.

De los trabajos llevados a cabo para optimizar cada uno los pasos del proceso de fabricación, se han obtenido valiosas conclusiones que pueden extrapolarse a otras aplicaciones de carácter diverso, así como a un conocimiento más profundo del comportamiento de un material novedoso como es el grafeno.

2.2. Objetivos

Conforme a las consideraciones expuestas en la sección anterior, se plantea en esta tesis como objetivo general el **desarrollo y optimización de los procesos necesarios para la preparación de muestras de grafeno que puedan ser integradas de un modo eficiente en un dispositivo multiplicador de frecuencias en la región de onda submilimétrica/terahercios.**

Como objetivos específicos se definen los siguientes:

- Establecer un **proceso de CVD** optimizado para la obtención de grafeno de alta calidad y adecuado para la aplicación final.

- Desarrollar un **proceso de transferencia** del mismo a un sustrato adecuado, de modo que el conjunto grafeno-sustrato cumpla con las especificaciones requeridas para formar parte del dispositivo multiplicador de frecuencias.

- Llevar a cabo un **proceso de estructuración** del grafeno rápido y de bajo coste para poder dotar a las muestras de la geometría necesaria para su integración en el dispositivo final.

- Demostrar la viabilidad de la secuencia de fabricación desarrollada (síntesis, transferencia y estructuración) mediante la integración del dispositivo final en un sistema multiplicador de frecuencias capaz de operar en la banda submilimétrica/terahercios.

2.3. Estructura de la memoria

Esta memoria se ha organizado en ocho capítulos cuyo contenido se describe a continuación:

- **Capítulo 1. Introducción.** Incluye una revisión del estado del arte de los temas tratados en esta tesis: el grafeno (los principales métodos de síntesis, propiedades y aplicaciones), las técnicas de estructuración de grafeno y la tecnología de terahercios.

- **Capítulo 2. Planteamiento y objetivos del presente trabajo.** Este capítulo pretende dar una visión general del contexto en el que surge esta tesis, presenta los principales objetivos de la misma y la estructura de la memoria.

- **Capítulo 3. Técnicas experimentales y equipamiento.** Presenta los fundamentos de las principales técnicas experimentales, así como los detalles de los equipos utilizados.

- **Capítulo 4. Síntesis y transferencia de grafeno.** Recoge los trabajos de optimización del proceso de síntesis CVD de grafeno, así como las pruebas realizadas para transferirlo a sustratos de Si/SiO₂.

- **Capítulo 5. Transferencia a poliimida y estrategias de mejora de la conductividad.** Describe en detalle el proceso de transferencia a sustratos flexibles de poliimida y las estrategias probadas para mejorar este proceso y lograr una mayor conductividad eléctrica de las muestras.

- **Capítulo 6. Estructuración de las muestras de grafeno.** Comprende el estudio de la viabilidad de estructurar grafeno mediante

ablación láser utilizando dos láseres de distinto tipo (nanosegundos y microsegundos), así como del efecto de los mismos sobre el grafeno.

- **Capítulo 7. Dispositivo multiplicador de frecuencias.** Se describe la fabricación del dispositivo final y se recogen los resultados experimentales que muestran el funcionamiento del mismo.

- **Capítulo 8. Conclusiones y trabajos futuros.** Se recogen las principales conclusiones extraídas en este trabajo y las líneas de investigación de interés que surgen del mismo.

3. Técnicas experimentales y equipamiento utilizado

3.1. Introducción

La descripción del equipamiento experimental empleado para la ejecución de los trabajos desarrollados en esta tesis y al que se hará referencia en los capítulos siguientes, comprende el objeto del presente capítulo.

En primer lugar, se expone en la Sección 3.1 una descripción de las técnicas experimentales empleadas para la preparación de muestras de grafeno sobre los distintos sustratos empleados. Éstas comprenden las utilizadas para la síntesis del grafeno, para el tratamiento de los sustratos, para la deposición de contactos eléctricos y para la microestructuración de las muestras finales.

Dado que se ha requerido dedicar un importante esfuerzo en lo que a caracterización se refiere, se detallan también en la Sección 3.2 la fundamentación de las principales técnicas y las características de los equipos utilizados para caracterizar muestras de grafeno.

3.2. Equipos de fabricación

3.2.1. Deposición química en fase vapor

La deposición química en fase vapor (CVD, del inglés *chemical vapor deposition*) es un proceso de síntesis en el que las especies químicas involucradas, en fase gaseosa, reaccionan en un sustrato a temperatura o en su proximidad [1]. Esta técnica ha sido utilizada para multitud de

aplicaciones, siendo las principales la deposición de recubrimientos [2] tanto metálicos como dieléctricos y la fabricación de dispositivos semiconductores y optoelectrónicos [3], cobrando especial importancia en la última década la síntesis de nanomateriales [4] [5].

Esta técnica ha sido utilizada en este trabajo para la síntesis del grafeno, siguiendo una configuración comúnmente empleada y que aparece esquematizada en la **Figura 3.1**. De manera muy resumida, los elementos principales que componen esta configuración básica son (i) las entradas de los gases de proceso con sus respectivos controladores de flujo, (ii) una cámara de cuarzo alojada en el interior de un horno y (iii) un sistema de regulación de la presión (que incluye una bomba de vacío y un sistema de extracción) así como de la temperatura. El control de los parámetros fundamentales del proceso (composición química de la mezcla de gases, presión, temperatura y tiempo) se realiza generalmente a través de un PC o PLC que asegura la repetitividad del proceso.

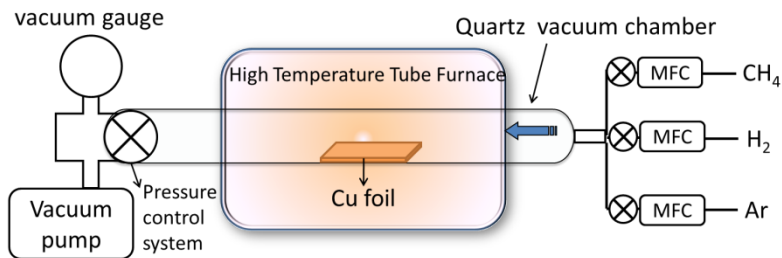


Figura 3.1: Esquema de la configuración habitual para realizar la síntesis CVD de grafeno.

En particular, todos los procesos de síntesis de grafeno por deposición química en fase vapor (CVD) necesarios para la preparación de las muestras utilizadas en el presente trabajo, fueron llevados a cabo en un equipo comercial EasyTube 300, First Nano (**Figura 3.2**).

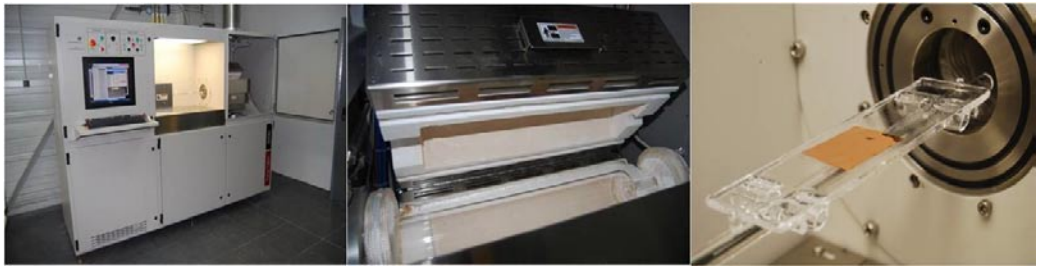


Figura 3.2. Sistema de CVD Easy Tube 3000, First Nano.

Este equipo consta, en esencia, de un horno capaz de alcanzar 1.100°C de temperatura, en el interior del cual se aloja un tubo de cuarzo en el que los gases de proceso se introducen de forma controlada. Los gases utilizados en el proceso de síntesis de grafeno han sido metano (CH_4), argón (Ar) e hidrógeno (H_2). Éstos se mezclan en el sistema previamente a su introducción a fin de conseguir un flujo uniforme sobre la muestra. El sistema cuenta con herramientas de *software* que permiten la automatización, la monitorización y el registro de los parámetros más importantes de los procesos ejecutados, lo que facilita la repetitividad de los mismos.

En la **Figura 3.3** se muestra de forma esquemática la conexión entre los distintos elementos fundamentales del sistema: instalación, paneles y líneas de gases, equipo y extracción.

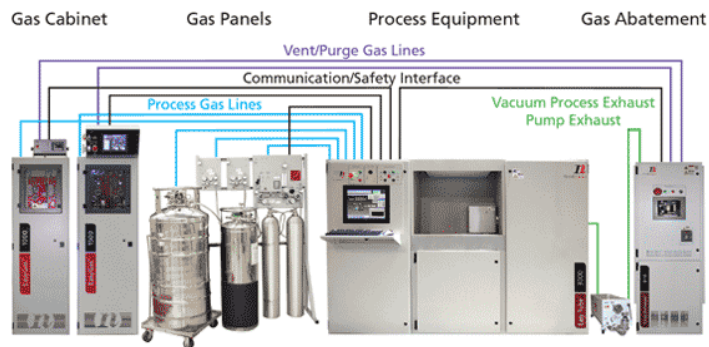


Figura 3.3: Esquema de conexiones entre los distintos elementos del sistema de CVD [6], análogo al utilizado en este trabajo.

Aunque el equipo cuenta con una bomba de vacío para trabajar a bajas presiones, todos los procesos se han llevado a cabo a presión atmosférica, lo que representa una ventaja al simplificar y, como consecuencia, abaratar la obtención de grafeno.

3.2.2. Sistema de deposición química en fase vapor asistida por plasma

La deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD, del inglés *plasma enhanced chemical vapor deposition*) constituye un caso particular de la tecnología CVD en la que los gases de reacción son ionizados mediante la aplicación de un campo electromagnético. Esto permite, en algunos casos, la obtención de materiales con propiedades mejoradas. En otros casos, los procesos se llevan a cabo de manera más rápida o, incluso, la generación del plasma da lugar a nuevos materiales no obtenibles a través de un proceso CVD convencional.

En este trabajo, la tecnología PECVD no ha sido utilizada como tal (i.e. para la síntesis de materiales), sino para tratar mediante plasma los sustratos flexibles de poliimida considerados en los siguientes capítulos, a fin de mejorar sus propiedades de cara a la transferencia del grafeno sintetizado mediante CVD.

El equipo de deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD) utilizado ha sido diseñado y fabricado por la empresa Elettrorava (modelo V0714, Italia). En él, el gas o mezcla de gases adecuados se introducen en una de sus cámaras a presión controlada y el plasma es generado por una fuente de radiofrecuencia (13.56MHz). Como se muestra en la **Figura 3.4**, se trata de un sistema en configuración *cluster*, con una cámara de carga y un brazo-robot que distribuye la muestra a las cámaras

de proceso. En nuestro caso, se utilizó la Cámara 1, pues es ésta la que está conectada a los gases generadores de los plasmas considerados en este trabajo.



Figura 3.4: Sistema de CVD asistido por plasma.

3.2.3. Evaporador térmico

La evaporación térmica es una técnica de deposición que consiste en el calentamiento hasta su evaporación del material que se pretende depositar. El calentamiento del material por encima de su punto de fusión se consigue por efecto Joule al hacer pasar una corriente (controlando la potencia empleada) a través de una navecilla donde se coloca el material de partida, generalmente en forma de polvo o granulado. El material evaporado a alta temperatura se condensa sobre el sustrato formando una capa fina al alcanzar la superficie fría del mismo, como puede verse esquematizado en la **Figura 3.5a**.

Este proceso se lleva a cabo en el interior de una cámara en condiciones de alto vacío, normalmente a presiones base del orden 10^{-5} Torr, para evitar la interacción del vapor del material a depositar con la

atmósfera presente en la cámara. El espesor de capa se mide en tiempo real mediante la monitorización de la frecuencia de un cristal de cuarzo, que cambia al ir recubriéndose su superficie por el material evaporado.

La evaporación térmica fue utilizada en este trabajo para la colocación de contactos metálicos de plata en los dispositivos fabricados, tal y como será descrito en los siguientes capítulos. Para ello, se ha utilizado el sistema Classic 500 (Pfeiffer, Alemania) que se presenta en la **Figura 3.5b**.

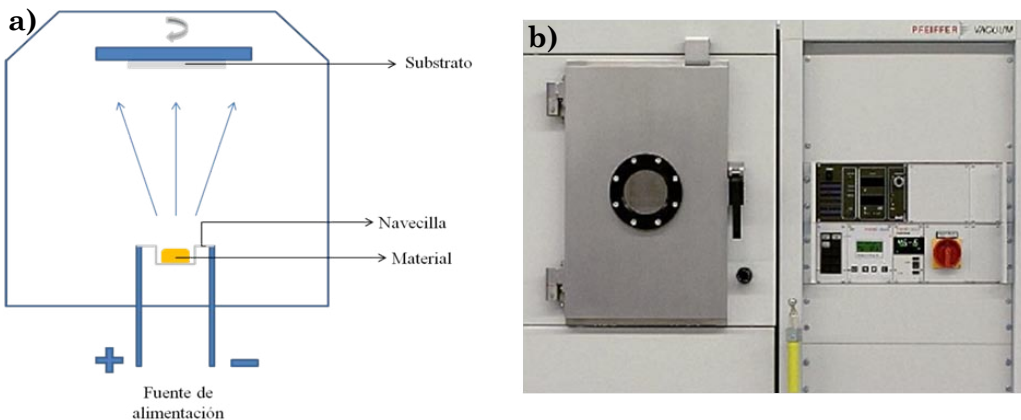


Figura 3.5: a) Representación esquemática de un evaporador térmico, b) sistema Pfeiffer Classic 500.

3.2.4. Microestructuración láser

El uso de radiación láser para el procesamiento de materiales es una estrategia bien conocida desde hace más de 30 años, siendo utilizada actualmente de manera industrial para procesos como el corte, la soldadura, el recargue (*cladding*) o el mecanizado. Muchos de estos procesos se basan en la utilización de la alta densidad de energía de los sistemas láser y su conversión térmica, generando amplias zonas afectadas por el calor en el material procesado. La estrategia más utilizada con el fin de evitar esto es

el uso de láseres pulsados, dado que, para una misma potencia media, la alta potencia pico de los pulsos conduce a la ionización parcial evitando las pérdidas por calor. El uso de este tipo de láseres se hace más necesario en procesos de micromecanizado, donde láseres continuos conducirían a zonas afectadas por el calor del tamaño de las dimensiones del mecanizado.

En este trabajo se han utilizado dos estaciones láser para la estructuración de las muestras de grafeno.

Para la estructuración con láser de nanosegundos, se ha empleado un sistema de procesamiento láser Power Line E 20 (Rofin), mostrado en la **Figura 3.6**. En este láser, el medio de ganancia activo consiste en un cristal de ortovanadato de itrio dopado con neodimio (Nd:YVO₄), y es bombeado por diodos. Emite una longitud de onda de 532nm y la frecuencia de pulso es regulable entre 15kHz y 200kHz y anchura de pulso de 15ns. La utilización de espejos galvanométricos permite dirigir el haz sobre el sustrato de acuerdo al diseño seleccionado.

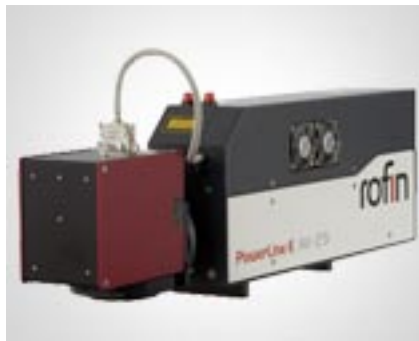


Figura 3.6: Láser de nanosegundos empleado en este trabajo.

En el caso de las pruebas con láser de microsegundos se ha utilizado un sistema LPKF ProtoLaser S (**Figura 3.7**), diseñado para el

prototipado de circuitos impresos. Trabaja con una longitud de onda de 1064nm y frecuencia regulable entre 15kHz y 200kHz y cuenta con capacidad de estructurar con una anchura de línea mínima de 50 μ m.



Figura 3.7: Laser de microsegundos empleado en este trabajo.

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son

característicos de los materiales analizados e independientes de la frecuencia de la luz incidente.

Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que en general no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es una técnica no-destructiva.

En el caso del grafeno, la espectroscopía Raman se ha establecido como la técnica de caracterización de referencia de la que se puede extraer mayor información [7] [8] acerca de la calidad del material sintetizado. En particular, mediante el análisis de los espectros Raman se puede determinar el número de capas del grafeno (ver, por ejemplo, **Figura 3.8**) y la cantidad de defectos presentes en su estructura cristalina, así como la presencia de tensiones que afecten a su estructura o de elementos dopantes [9] [10].

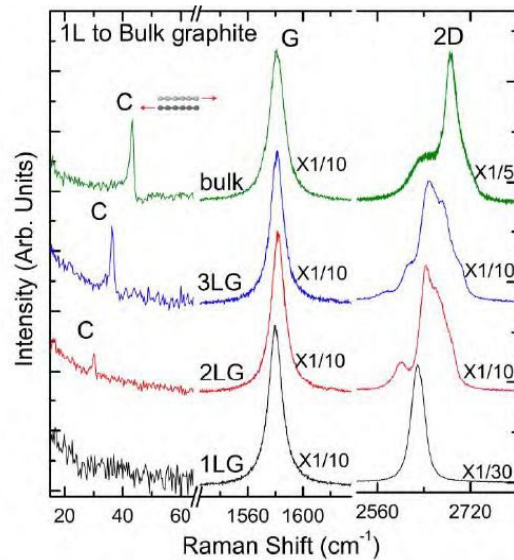


Figura 3.8: Espectro Raman correspondiente a grafeno monocapa, bicapa, tricapa y grafito [10].

Los espectros Raman que aparecen en este trabajo se obtuvieron en un microscopio confocal *Raman Renishaw 2000 Microprobe* equipado un objetivo de 100 x, lo que proporciona un área de observación de 1-2 μm^2 . Como fuente de excitación se utilizó un láser de argón modelo *Spectra-Physics 265*, trabajando en la longitud de onda de 514.5 nm, mientras que, como detector se usó una cámara CCD. Se realizaron 8 mediciones de cada muestra. Para ello, se realizaron 5 acumulaciones de 5 segundos en el intervalo 800 – 3500 cm^{-1} , región del espectro donde aparecen las señales de primer y segundo orden.

3.3.2. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica se basa en la medición de la fuerza existente entre la superficie de la muestra y una punta situada a muy corta distancia de la misma. Las puntas utilizadas consisten normalmente en una pirámide invertida con radio de curvatura del orden de unos pocos nanómetros. Esta punta se coloca en el extremo de un *cantilever* flexible sensible a las pequeñas variaciones de la fuerza de interacción entre la punta y la superficie de la muestra. Los cambios en la flexión del *cantilever* se registran a través de un haz láser que se refleja en la parte posterior del mismo y es detectado después en un fotodiodo (Ver **Figura 3.9a**). Haciendo que la punta realice un escaneo de un área determinada de la superficie, puede hacerse una reconstrucción línea a línea de la topografía de la misma con gran resolución.

Las imágenes de AFM que aparecen en este trabajo fueron adquiridas por medio de un microscopio modelo Cervantes de Nanotec Electrónica (**Figura 3.9b**) funcionando bajo condiciones ambientales. Se utilizó un *microcantilever* de constante elástica $k=40\text{N/m}$ y frecuencia de

resonancia 300KHz. El control del sistema de microscopía fue llevado a cabo por medio del software WSxM, que también fue empleado para el procesamiento de datos y el tratamiento de las imágenes adquiridas.

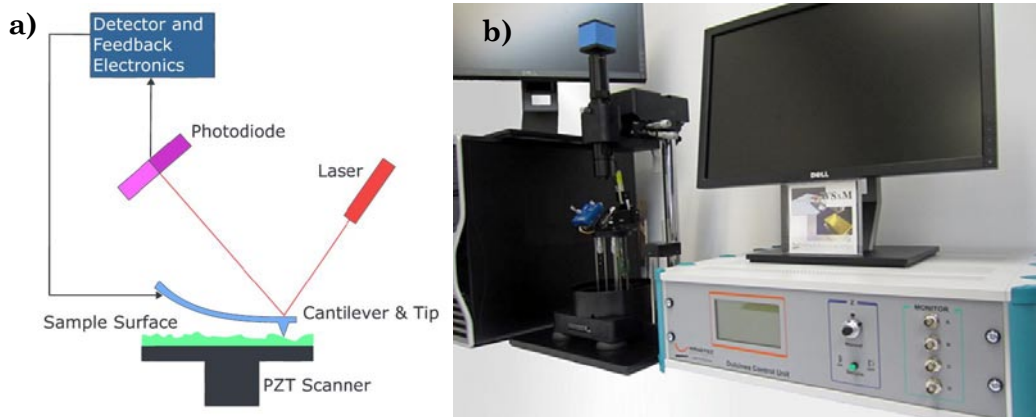


Figura 3.9: a) Esquema de funcionamiento de un AFM, b) microscopio Cervantes, Nanotec.

3.3.3. Microscopía electrónica de barrido

En la microscopía electrónica de barrido, a diferencia de en la óptica, se usan electrones en lugar de fotones para irradiar la muestra a observar. Estos electrones interactúan con la muestra de diversas formas, y son devueltos para ser recogidos en distintos detectores que proporcionarán una información diferente dependiendo de la interacción de origen. Cabe destacar que mediante esta técnica la resolución alcanzada para la observación de una muestra es mucho mayor que la que se puede lograr mediante microscopía óptica, al estar esta última limitada por efectos difractivos a la longitud de onda de la luz visible, varios órdenes de magnitud superior a la de los electrones utilizados en un microscopio electrónico.

Todo microscopio electrónico está compuesto por tres elementos fundamentales: una fuente de electrones para iluminar la muestra, un sistema de lentes electromagnéticas para dirigir el haz de electrones y un sistema de detectores para captar los efectos de dicho haz al incidir sobre la muestra a analizar. Las fuentes empleadas habitualmente para la emisión de los electrones pueden ser un filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano o un emisor de efecto campo que es capaz de ofrecer un haz de electrones más fino.

Para la caracterización de las muestras preparadas en esta tesis se ha empleado un microscopio electrónico de barrido con emisor de efecto campo (FE-SEM, del inglés *Field Emission Scanning Electron Microscopy*) modelo Gemini ULTRA plus (Zeiss, Alemania), como el que aparece en la **Figura 3.10**. Esta forma de emisión de los electrones, permite que el microscopio tenga más resolución y que las muestras presenten una menor carga electrostática al ser observadas, permitiendo incluso la observación de muestras dieléctricas sin la necesidad de un tratamiento previo para hacerlas conductoras.



Figura 3.10: Microscopio electrónico de barrido, Zeiss modelo Gemini ULTRA Plus.

3.3.4. Microscopía confocal

El principio de funcionamiento de la microscopía confocal reside en eliminar la luz reflejada que no proviene del plano focal. Para ello, se coloca una pequeña abertura o “*pinhole*” circular que impide su paso, evitándose así que la imagen que llega al observador presente áreas borrosas debido a la luz procedente de zonas fuera del plano de enfoque, como ocurre en la microscopía óptica convencional. Esta minimización de la profundidad de campo nos brinda la posibilidad de obtener secciones ópticas de la muestra, permitiendo su estudio tridimensional, además de permitir obtener imágenes con más nitidez y contraste, y de mayor resolución horizontal y vertical.

La **Figura 3.11** muestra el esquema de funcionamiento de un microscopio confocal convencional, en el que se incluyen dos fuentes de luz (LED blanca y láser).



Figura 3.11: Esquema de la configuración del microscopio confocal.

Las imágenes de microscopía confocal que se incluyen en este trabajo han sido obtenidas en un equipo Olympus-OLS 3100. Este microscopio permite la observación de la muestra en tiempo real como un microscopio óptico tradicional y la adquisición de imágenes tridimensionales mediante microscopía confocal con luz blanca o un láser de barrido. Cuenta con un potente software que permite el tratamiento digital, así como el análisis de las imágenes adquiridas. Este software ha sido utilizado en el presente trabajo para determinar la rugosidad de los sustratos empleados.

Como datos adicionales hay que señalar que se utiliza un láser violeta con una longitud de onda de 408 nm, que previene la aparición de aberraciones asociadas al uso de longitudes de onda cortas. Tiene una resolución en altura de 10 nm que permite la medida de perfiles superficiales de tamaño nanométrico y una resolución plana de 0,12 μm .

3.3.5. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que se utiliza para la detección de compuestos químicos y la determinación de la estructura de los mismos a través del análisis de las vibraciones moleculares. Resulta muy útil para identificar los grupos funcionales presentes en la muestra, así como los cambios experimentados por un material tras ser sometido a un tratamiento.

El fundamento de la técnica se basa, fundamentalmente, en el análisis del comportamiento de la luz proveniente de una fuente de infrarrojo al irradiar una muestra. Esta interacciona con los fotones incidentes, produciéndose transiciones electrónicas entre sus distintos estados vibracionales y rotacionales. La radiación IR residual (no absorbida

por la muestra) es recogida en un detector y transformada en un espectro. Cada grupo funcional tiene asociadas una o varias bandas de absorción características que permiten su identificación a través del análisis del espectro obtenido.

En la presente tesis doctoral esta técnica ha sido empleada para detectar cambios en la estructura química de la superficie de los substratos al ser tratados mediante distintos procesos.

Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos a temperatura ambiente usando un accesorio de reflexión total atenuada (ATR) acoplado a un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier como el que se puede ver en la **Figura 3.12** (Nicolet 8700 FTIR, Thermo Scientific) con un detector DFT (sulfato de triglicina deuterado)



Figura 3.12: Equipo FTIR modelo Nicolet 8700 de Thermo Scientific.

3.3.6. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, en inglés, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), también conocida como espectroscopía de electrones para análisis químico (ESCA, en inglés,

Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), se basa en el análisis de la energía de los electrones emitidos por un material al ser irradiado por rayos X monoenergéticos. Mediante el análisis del número de electrones emitidos y su energía cinética, se puede determinar la composición elemental de la superficie del material (entre 0nm y 10nm), así como los estados electrónicos y químicos de dichos elementos.

Los espectros XPS se obtuvieron en un equipo *Specs* equipado con un analizador de electrones hemiesférico con 9 multiplicadores de electrones (con energía de paso de 10–50 eV) y una fuente de radiación de rayos X con ánodos de magnesio y aluminio. Se empleó radiación Mg-K α (1253,6 eV). Tras una corrección de línea base tipo Shirley, las bandas de los espectros de alta resolución fueron ajustadas a funciones mixtas Gaussiana/Lorentziana (80/20) mediante minimización del error cuadrático medio.

3.3.7. Medida del ángulo de contacto

El ángulo que forma un líquido al entrar en contacto con un sólido depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido. Es una medida comúnmente utilizada para determinar el carácter hidrófobo o hidrófilo de una superficie.

Las medidas de ángulo de contacto se han llevado a cabo mediante un equipo OCA 15EC (Dataphysics) como el que se muestra en la **Figura 3.13**, consistente en un sistema óptico, una unidad de dosificación automática y un software que permite medir ángulos de contacto (estáticos y dinámicos) entre líquidos y sólidos, así como calcular la energía libre superficial de un sólido y la tensión superficial e interfacial de un líquido.

En este trabajo estas medidas se han realizado sobre los sustratos utilizados para la transferencia del grafeno puesto que, como se verá más adelante, el carácter hidrófobo/hidrófilo de los mismos condiciona la calidad del proceso de transferencia. En todos los casos se han llevado a cabo mediante el ajuste geométrico de una gota de agua desionizada de 5 μ l.

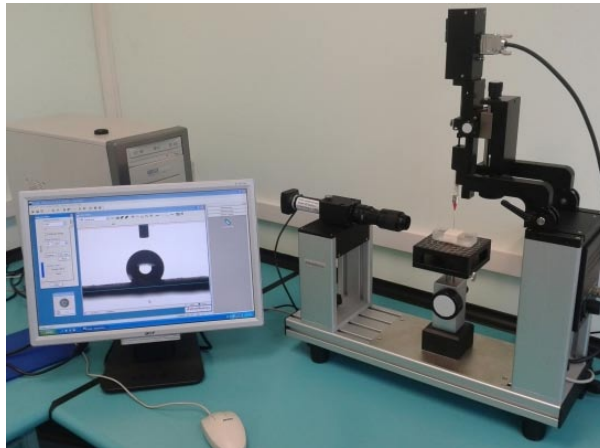


Figura 3.13: Equipo de medida de ángulo de contacto OCA 15EC (Dataphysics)

3.3.8. Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica básica que se ha llevado a cabo para poder comparar la conductividad de las muestras preparadas, consistió en la medida de la resistencia entre unos electrodos de plata colocados sobre el grafeno siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 5. Para realizar estas medidas se utilizó un multímetro digital modelo 28-II de Fluke.

La resistencia de lámina es una medida común para la resistencia de capas finas uniformes en espesor que puedan considerarse como sistemas bidimensionales, lo que la hace adecuada especialmente adecuada para comparar las muestras de grafeno con las que se ha trabajado en esta tesis.

En un conductor tridimensional típico, la resistencia puede escribirse como sigue:

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{Wt}$$

Donde ρ representa la resistividad, L la longitud y A el área transversal, que a su vez puede expresarse en función de W (anchura) y t (espesor), como se muestra en la **Figura 5.14**.

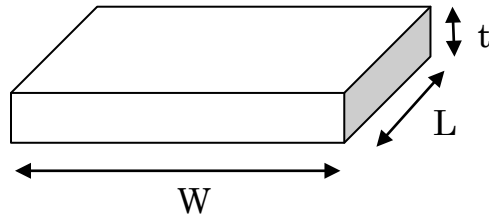


Figura 5.14: Geometría de un conductor tridimensional en base a la cual se define resistencia de lámina.

Combinando la resistividad con el espesor, la resistencia puede escribirse de la siguiente forma:

$$R = \frac{\rho L}{t W} = R_s \frac{L}{W}$$

Donde R_s queda definida como la resistencia de lámina. Ésta se expresará en la unidad ohm por cuadrado (Ω/\square), que es dimensionalmente equivalente a un ohm (Ω), dado que la resistencia de un cuadrado de resistencia de lámina $1\Omega/\square$ será 1Ω , independientemente de las dimensiones del mismo.

A modo de resumen, la **Tabla 3.I** presenta todas las técnicas descritas en este capítulo, mostrando las referencias comerciales de los equipos utilizados y su aplicación al presente trabajo.

Tabla 3.I: Tabla resumen de técnicas experimentales y equipamiento utilizado en esta tesis.

	Técnica/ equipo	Sistema utilizado	En esta tesis, esta técnica ha sido utilizada para
Procesado	CVD	EasyTube 3000, First Nano	Sintetizar muestras de grafeno.
	PECVD	V0714, Elettrorava	Realizar tratamientos por plasma de la superficie de los sustratos.
	Evaporación	Classic 500, Pfeiffer	Depositar contactos eléctricos sobre las muestras.
	Láser	- ns: PowerLineE, Rofin - μs: ProtoLaserS, LPKF	Microestructurar muestras de grafeno.
Caracterización	Raman	2000 Microprobe, Renishaw	Caracterizar las muestras de grafeno.
	AFM	Cervantes, Nanotec	Observar la morfología superficial y determinar la rugosidad de los sustratos tratados.
	SEM	Gemini ULTRA plus, Zeiss	Observar la morfología superficial de las muestras.
	Confocal	OLS-3100, Olympus	Observar la morfología superficial y determinar la rugosidad de los sustratos tratados.
	FTIR	Nicolet 8700, Thermo Scientific	Detectar cambios químicos en los sustratos de PI tratados.
	XPS	Specs	Determinar la naturaleza de los defectos inducidos en el grafeno por el procesado láser.
	Ángulo de contacto	OCA15EC, Dataphysics	Determinar el carácter hidrofóbico/hidrofílico de los sustratos tratados.
	Caracterización eléctrica	28-II, Fluke	Determinar la resistencia eléctrica de las muestras.

3.3. Referencias

- [1] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*, New Jersey: Noyes Publications, 1992.
- [2] A. Matthews y K. Holmberg, «PVD and CVD coatings,» de *Encyclopedia of tribology*, New York, Springer, 2013, pp. 2705-2711.
- [3] J. J. Coleman, «Metalorganic chemical vapor deposition for optoelectronic devices,» *Proceedings of the IEEE*, vol. 85, n° 11, pp. 1715-1729, 1997.
- [4] H. Suzuki, H. Araki, M. Tosa y T. Noda, «Formation of silicon nanowires by CVD using gold catalysts at low temperatures,» *Materials Transactions*, vol. 48, n° 8, pp. 2202-2206, 2007.
- [5] C. R. Bhattacharjee y A. Nath, «Chemical vapour deposition technique and the synthesis of carbon nanomaterials,» *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 4, n° 1, pp. 706-713, 2012.
- [6] «<http://www.nanomat.com.tr/kimyasal-buhar-biriktirme/>,» [En línea].
- [7] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, «Raman spectroscopy in graphene,» *Physics Reports*, vol. 473, n° 5-6, pp. 51-87, 2009.
- [8] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, *Raman spectroscopy in graphene related systems*, Weinheim: Willey-VCH, 2011.
- [9] Y. H. Wu, T. Yu y Z. X. Shen, «Two-dimensional carbon nanostructures: fundamental properties, synthesis, characterization and potential

- applications,» *Applied Physics Reviews*, vol. 108, p. 071301, 2010.
- [10] F. Bonaccorso, P. H. Tan y A. C. Ferrari, «Multiwall nanotubes, multilayers, and hybrid nanostructures: new frontiers for technology and Raman spectroscopy,» *ACS Nano*, vol. 7, pp. 1838-1844, 2013.

4. Síntesis y transferencia de grafeno

4.1. Introducción

En el presente capítulo se describen en detalle los trabajos llevados a cabo con el fin de optimizar los procesos involucrados en la preparación de muestras de grafeno, principalmente la síntesis del mismo mediante deposición química en fase vapor y su transferencia. Este proceso de optimización, se ha llevado a cabo teniendo en cuenta la necesidad de obtener grafeno homogéneo y de alta calidad a fin de asegurar sus propiedades ópticas no lineales.

Para ello, durante el proceso de síntesis (i) se han probado distintos catalizadores compatibles con el crecimiento de grafeno de alta calidad y (ii) se han variado los parámetros fundamentales que gobiernan este proceso. Por otro lado, ha diseñado un proceso de transferencia de grafeno basado en el uso de un polímero auxiliar, seleccionado a partir de la evaluación de distintas opciones.

4.2. Síntesis de grafeno por CVD

De acuerdo a lo presentado en el Capítulo 3, en el caso particular de los procesos CVD para la síntesis de grafeno, el crecimiento de éste tiene lugar debido a la descomposición térmica de un gas hidrocarburo (metano, etileno, propano, acetileno...) liberando átomos de carbono que precipitan en presencia de una superficie metálica que actúa como catalizador [1] [2]. Al igual que para la síntesis de otros alótropos de carbono como los nanotubos de carbono, los catalizadores utilizados para este fin son principalmente

metales de transición (rutenio, iridio, cobalto, cobre, níquel, renio, platino y paladio) [3]. El factor clave para que estos metales sean adecuados como catalizadores es la alta solubilidad del carbono en los mismos, que permite su difusión a las altas temperaturas a las que se lleva a cabo el proceso de síntesis (típicamente alrededor de 1000°C). Así, cuando la temperatura desciende, la solubilidad disminuye y el carbono precipita en la superficie formando una capa cristalina de estructura sp^2 .

Para que este proceso tenga éxito y se pueda obtener grafeno de alta calidad juegan un papel importante los parámetros del proceso, tales como la temperatura, la presión y los flujos de gases utilizados, considerados igualmente en esta sección.

4.2.1. Preparación de catalizadores

Como ya ha sido comentado anteriormente, para llevar a cabo la síntesis de grafeno por CVD es necesario el uso un substrato metálico con un doble fin: el de actuar como catalizador para provocar la cristalización de los átomos de carbono sobre su superficie además de como soporte para el *film* de grafeno finalmente obtenido.

De acuerdo con la abundante literatura disponible (ver, por ejemplo, las referencias [1] [4], [5]), los catalizadores más utilizados son el cobre y el níquel, bien en forma de lámina o de capa fina depositada sobre otro substrato rígido auxiliar, como puede ser una oblea de silicio.

Con el fin de estudiar el catalizador adecuado, este trabajo ha considerado dos materiales, cobre y níquel. En el primer caso, se ha utilizado tanto una lámina de cobre como una capa fina de cobre sobre silicio. Para el níquel, únicamente se ha considerado una lámina comercial

(ver **Tabla 4.I**). De este modo, se persigue conocer tanto la influencia del catalizador como su naturaleza en el proceso de síntesis

Tabla 4.I: Características de los distintos catalizadores utilizados.

Catalizador	Material	Naturaleza	Características
Catalizador 1	Cobre	Capa fina	Capa de 500nm depositada por evaporación térmica sobre una oblea de silicio
Catalizador 2	Cobre	Lámina comercial	Alfa Aesar, de 25µm de espesor y 99.8% de pureza
Catalizador 3	Níquel	Lámina comercial	Alfa Aesar, de 25µm de espesor y 99.8% de pureza

En primer lugar, todos los substratos fueron sometidos a un proceso de limpieza para eliminar posibles residuos orgánicos (inmersión en acetona y etanol) u óxidos formados en su superficie (ácido clorhídrico diluido) antes de ser introducidos en el sistema de CVD.

A continuación, se programó un proceso de recocido como parte inicial del proceso de síntesis CVD (a 1000°C durante una hora en atmósfera de hidrógeno). Éste constituye una parte esencial del proceso de síntesis, resultando en un crecimiento del tamaño de grano del metal desde unos pocos nanómetros hasta cientos de micras. En la **Figura 4.1**, se muestran como ejemplo dos imágenes de FE-SEM correspondientes a una lámina de cobre (Catalizador 2) antes y después de este proceso.

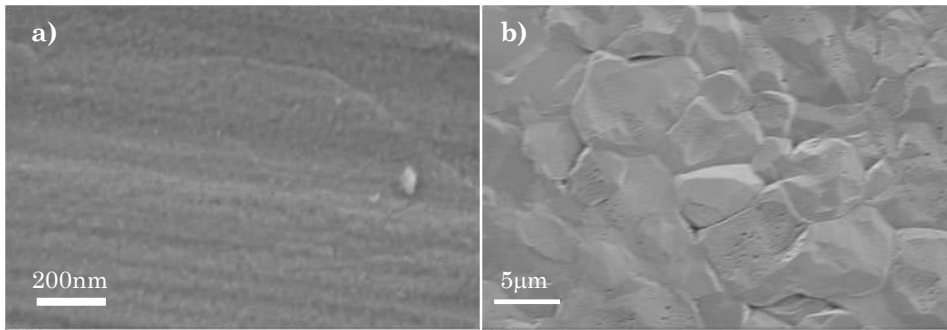


Figura 4.1. Imágenes de FE-SEM del Catalizador 2 (lámina de cobre) (a) antes y (b) después del proceso de recocido.

Cabe señalar en este punto que el uso del primer catalizador considerado (Catalizador 1, capa de cobre depositada sobre sustrato de silicio), quedó descartado después de esta prueba. Esto fue debido a los problemas de adherencia de la capa de cobre, que se desprendió localmente del sustrato tras ser sometida a este proceso de recocido, como se muestra en la **Figura 4.2**.



Figura 4.2: Capa de cobre levantada del sustrato tras el proceso de recocido.

Los problemas de adherencia del cobre sobre distintos sustratos han sido estudiados por varios autores [6], [7] y resuelto mediante la introducción de pasos adicionales en el proceso de deposición, que en todo caso lo complican y encarecen. La resolución de este tipo de problemas

habría requerido un estudio exhaustivo de las condiciones de deposición del cobre, así como recurrir a otras técnicas de deposición (por ejemplo, *sputtering*), tratamientos superficiales del sustrato o la introducción de capas intermedias. Al considerarse que el desarrollo de estos procesos queda fuera del alcance de esta tesis, se decidió continuar con el trabajo empleando catalizadores comerciales.

4.2.2. Procesos de síntesis

Los procesos CVD de síntesis de grafeno fueron diseñados e implementados tomando como punto de partida los descritos en la amplia bibliografía disponible sobre el tema y teniendo en cuenta que el resultado final de estos procesos es fuertemente dependiente de las particularidades del equipamiento utilizado. Esto hace que las recetas no sean directamente transferibles de un sistema de CVD a otro, debiendo ser diseñadas teniendo en cuenta las características específicas de cada equipo.

Se programaron procesos a presión atmosférica y alta temperatura (por encima de 1000°C) usando metano (CH₄) como fuente de carbono. Las condiciones utilizadas en cada una de las distintas etapas que comprenden un proceso completo se detallan en la **Tabla 4.II**. Este proceso se ha definido como proceso “base”.

Tabla 4.II: Etapas del proceso base establecido para la síntesis de grafeno.

Etapa	Tiempo (min)	CH ₄ (sccm)	H ₂ (sccm)	Ar (slpm)
Calentamiento hasta 1000°C	~60	0	12	0.49
Recocido a 1000°C	60	0	12	0.49
Crecimiento a 1000°C	60	1	12	0.49
Enfriamiento hasta 300°C	~30	0	0	1.5
Enfriamiento hasta 200°C	~20	0	0	2
Descarga	-	0	0	0

En la **Figura 4.3**.se representa la evolución en el tiempo de los flujos de gases utilizados en este proceso.

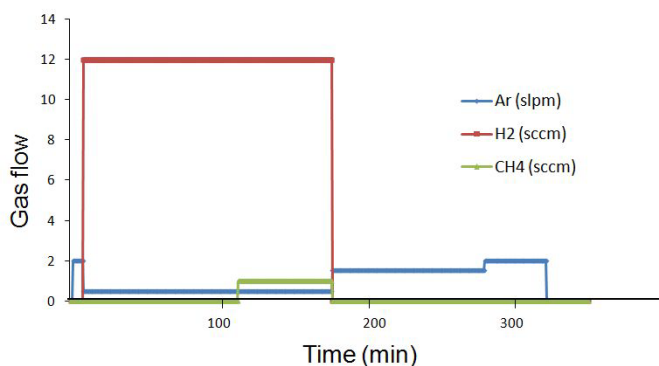


Figura 4.3: Flujos de gases utilizados en las distintas etapas del proceso base.

Tomando este proceso como punto de partida, las primeras muestras fueron sintetizadas sobre dos de los catalizadores descritos en 4.2.1., láminas comerciales de cobre (Catalizador 2) y níquel (Catalizador 3), habiendo sido descartado el cobre depositado sobre silicio por problemas de adherencia, como ya ha sido comentado.

En base a los primeros resultados, se decidió modificar los procesos para obtener una receta optimizada por medio de la cual conseguir muestras de características óptimas para la aplicación final. Si bien las etapas de calentamiento, recocido y enfriamiento son imprescindibles para la síntesis de grafeno, la etapa más crítica es la de crecimiento dado que es en esta en la que se pueden modificar en mayor grado las características del grafeno obtenido.

En la **Tabla 4.III** se recogen los valores utilizados para los principales parámetros que rigen los procesos de síntesis.

Tabla 4.III: Parámetros de procesos de CVD testados para la síntesis de grafeno.

Duración (min)	Temperatura (°C)	Flujo deCH₄ (sccm)	FlujoH₂ (sccm)	Flujo de Ar (slpm)
30	1000	7	70	0.5
40	1000	7	70	0.5
50	1000	7	70	0.5
60	1000	7	70	0.5
90	1000	7	70	0.5
120	1000	7	70	0.5
150	1000	7	70	0.5
60	1000	30	70	0.5
60	1000	60	70	0.5
60	1000	90	70	0.5
60	1035	7	70	0.5
60	1050	7	70	0.5

En la **Tabla 4.III** el denominado proceso base aparece destacado y puede verse cómo, tomándolo como punto de partida, se testaron distintos valores de tiempo de crecimiento y flujo de CH_4 con el objetivo de encontrar los valores óptimos para estos parámetros.

Además, dado que es un problema común encontrar áreas del cobre que no están totalmente cubiertas por grafeno, se subió ligeramente la temperatura en algunos de los procesos en base a los resultados presentados por Reina y colaboradores en [8], según los cuales un aumento de la temperatura ayudaría a obtener una cobertura completa de la superficie del catalizador.

4.2.3. Caracterización de las muestras obtenidas

Todas las muestras obtenidas por medio de los procesos descritos han sido inspeccionadas mediante microscopía óptica y electrónica. La microscopía óptica permite la observación rápida y directa de la superficie de las muestras, mientras que la electrónica ofrece imágenes a mayores aumentos y de más alta resolución, aunque en nuestro caso, esta técnica ha sido utilizada únicamente para observación directa de la superficie de las muestras. En la **Figura 4.4** se pueden ver imágenes obtenidas por ambas técnicas de dos muestras sintetizadas siguiendo el proceso base anteriormente descrito y usando como catalizador substratos de lámina cobre y níquel.

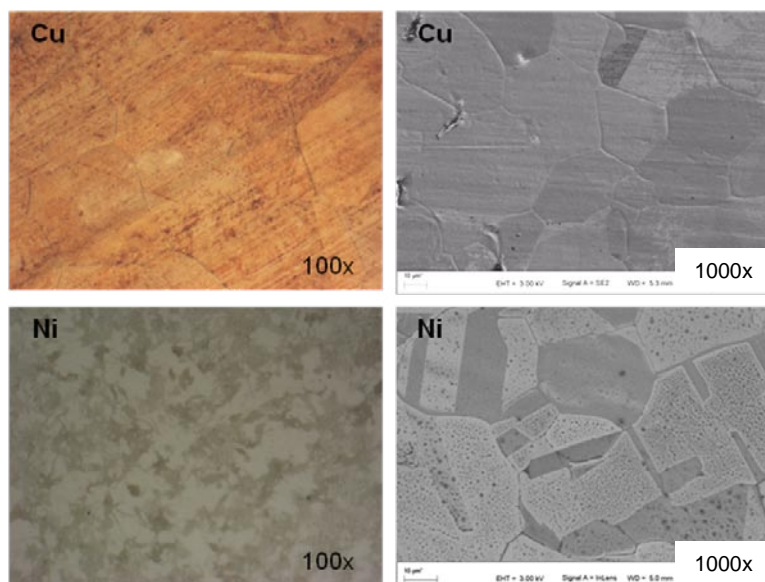


Figura 4.4: Imágenes de microscopía óptica (derecha) y electrónica (izquierda) de grafeno crecido sobre sustratos de cobre (Catalizador 2) y níquel (Catalizador 3).

Estas técnicas puede decirse que han sido utilizadas como un método básico de control de calidad, para así poder eliminar las muestras dañadas como resultado de un proceso fallido. Aun así, no proporcionan información suficiente respecto a la calidad final del grafeno sintetizado y, por tanto, no pueden ser utilizadas para comparar las muestras resultantes de pequeñas modificaciones en los parámetros de proceso.

Sin embargo, la espectroscopía Raman es una técnica mucho más potente para la caracterización del grafeno, constituyendo la herramienta más versátil y útil para el análisis de este material [9] [10], al permitir la comparación de muestras de grafeno atendiendo a sus propiedades estructurales y electrónicas. Los picos característicos que aparecen en un espectro Raman de grafeno proporcionan información directa sobre la cantidad de defectos presentes en la red cristalina (banda D), la vibración en el plano de los átomos sp^2 de carbono (banda G), así como del orden en el apilamiento en el caso de muestras con varias capas (banda 2D). Para tener

una primera aproximación a las propiedades de las muestras obtenidas tras el proceso de síntesis, las capas de grafeno crecidas directamente sobre la superficie del catalizador fueron analizadas mediante esta técnica.

En la **Figura 4.5** se muestran los espectros correspondientes a una tanda de muestras sintetizadas utilizando distintos flujos de CH_4 .

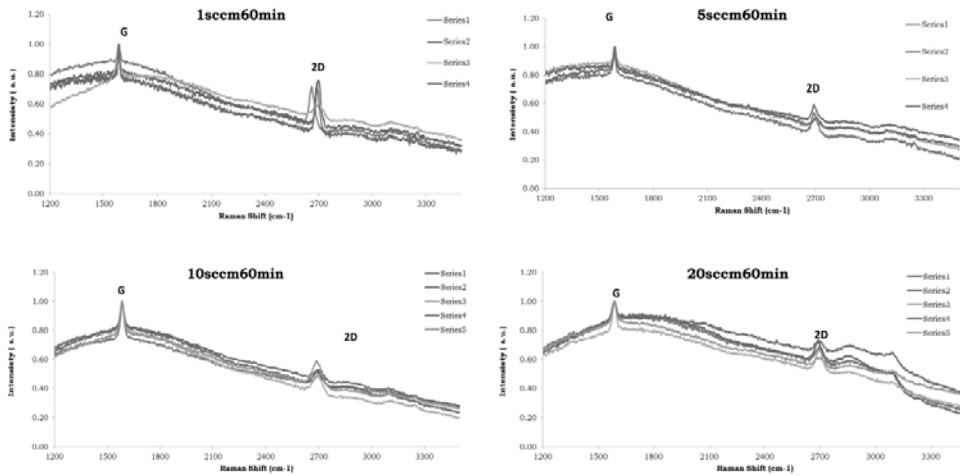


Figura 4.5: Espectros Raman para diferentes muestras de grafeno crecidas sobre cobre.

En estos espectros Raman, los picos G y 2D se pueden ver claramente situados en las posiciones esperadas de acuerdo con la bibliografía [10].

Debe puntualizarse que estos espectros aparecen modificados debido a la emisión de fluorescencia propia del cobre subyacente. Aun así, en base a la relación de intensidades de los picos 2D y G, así como gracias a la repetitividad en los resultados medidos en diferentes puntos, se pueden extraer conclusiones sobre la calidad y homogeneidad de las muestras. Para obtener espectros más precisos de los que poder extraer el máximo de información de las muestras, los *films* de grafeno deberán ser transferidos a otros sustratos que faciliten su caracterización, como se verá posteriormente.

4.3. Transferencia de grafeno a otros sustratos

En esencia, la transferencia del grafeno a otros sustratos se ha llevado a cabo por medio de un proceso como el que aparece esquematizado en la **Figura 4.6**, que comprende cuatro etapas básicas: (i) la deposición de un polímero auxiliar, (ii) el ataque químico para la eliminación del catalizador metálico [4], la transferencia final al sustrato deseado y (iv) la eliminación del polímero auxiliar.

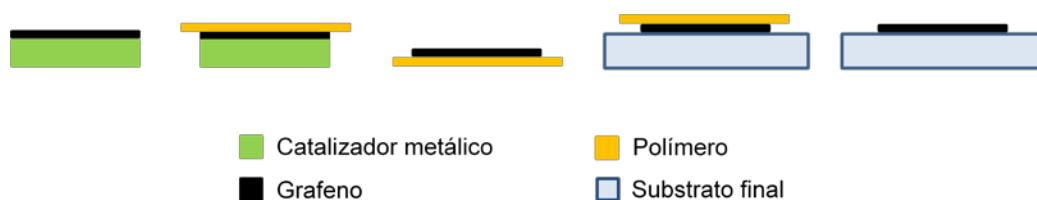


Figura 4.6: Esquema del proceso de transferencia de grafeno.

Dentro de esta secuencia, el uso de una capa polimérica adecuada resulta de vital importancia en la obtención de resultados satisfactorios. Esta capa es clave en el proceso al tener dos funciones, por un lado la de proteger el grafeno durante el ataque químico del catalizador y, por el otro, actuar como soporte del mismo, una vez que el catalizador ha sido disuelto.

4.3.1. Utilización de polímeros auxiliares

En este trabajo se han probado tres polímeros distintos:

- ***Thermal release tape (TRT)***. Es un producto comercial adquirido a Nitto Denko. Consiste en un *film* polimérico recubierto de un adhesivo que

funciona normalmente a temperatura ambiente, pero que se retira fácilmente con tan solo calentar la muestra a temperaturas superiores a 100°C.

- **GelPak**. Es un polímero comercial comúnmente empleado en el embalaje de muestras de laboratorio, pero también adecuado para la transferencia de grafeno exfoliado mecánicamente [11]. Tiene la capacidad de adherirse directamente a la superficie de la muestra y está presente en varios espesores y niveles de retención. El producto empleado es el referencia DGL-20-X4.

- **Polimetacrilato de metilo (PMMA)**. También se ha utilizado un polímero comercial (950A2, MicroResist Technology), que se presenta en forma líquida disuelto en anisol ($\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$). Se ha depositado sobre la superficie de las muestras mediante *spin-coating* [12] durante 40s a 4000rpm, para así conseguir una capa de $400\text{nm}\pm 10\text{nm}$.

4.3.2. Eliminación del catalizador

El siguiente paso a la aplicación del polímero es la eliminación del catalizador mediante ataque químico del metal. Tanto para el cobre como para el níquel, fue utilizada una disolución de cloruro férrico (FeCl_3) con concentración 1M. Las muestras fueron inmersas en la disolución hasta la total eliminación del metal. Para el caso particular del cobre, también se probó un atacador comercial (APS-100, Transene), consiguiéndose acelerar el proceso de ataque y obteniéndose muestras más limpias tras el proceso. En consecuencia, este fue el atacador seleccionado para ser utilizado en adelante para la eliminación de este material.

Tras conseguir la total eliminación del metal, las muestras resultantes consisten en un *film* polimérico adherido a la capa de grafeno.

Así, uno de los diferentes polímeros empleados, actuando como soporte, permitirá la colocación del grafeno sobre la superficie del sustrato deseado.

Las muestras preparadas de la forma anteriormente descrita, permanecen flotando en la disolución tras el ataque, y los polímeros les confieren la consistencia suficiente para que puedan ser manipuladas. Éstas deben ser sometidas a un proceso intensivo de limpieza con agua desionizada. Posteriormente, tras su secado con nitrógeno, la capa de grafeno puede ponerse en contacto con la superficie del sustrato final ejerciendo una ligera presión, y el polímero ser eliminado como última etapa del proceso de transferencia.

4.3.3. Transferencia final al sustrato y eliminación del polímero

Una vez eliminado el catalizador se procedió a la colocación del grafeno y del polímero auxiliar sobre el sustrato final, previamente pretratado.

En esta primera fase de preparación de muestras, el material elegido como sustrato fueron obleas de silicio (Si) cubiertas por una capa de dióxido de silicio (SiO_2) de 300nm de espesor (University Wafer), para facilitar la caracterización de las capas de grafeno. La razón principal de esta elección es que este es el sustrato más común al que transferir el grafeno ya que, a diferencia de otros materiales, permite su observación directa mediante microscopía óptica y haciéndolo discernible incluso a simple vista [13].

Todos los sustratos utilizados fueron preparados previamente mediante su inmersión durante una hora en una disolución comúnmente conocida como “piraña” y consistente en la mezcla de ácido sulfúrico (H_2SO_4)

y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en una proporción 3:1. Este tratamiento superficial se llevó a cabo con un doble propósito, la limpieza de la superficie a través de la eliminación de residuos orgánicos y la activación de la misma, mediante el incremento del número de grupos silanol presentes en la superficie [14].

El proceso de eliminación de los polímeros será distinto para cada uno de los empleados. En el caso de TRT, las muestras sobre el sustrato final fueron introducidas en una estufa a 100°C durante media hora, tiempo tras el cual el *film* se desprende fácilmente quedando el grafeno sobre el sustrato final. El GelPak puede desprenderse directamente levantando uno de los extremos y tirando suavemente mediante pinzas. Por último, la eliminación del PMMA requiere la repetida inmersión de las muestras en acetona y alcohol isopropílico sucesivamente hasta que queden completamente limpias.

4.3.4. Caracterización de las muestras transferidas

La caracterización de las capas de grafeno sobre sustratos de Si/SiO₂ es de particular importancia al poder dar una idea de las propiedades del grafeno en el dispositivo final.

La inspección óptica de las mismas y las medidas de espectroscopía Raman, permitirán la selección de los procesos más adecuados (tanto de síntesis como de transferencia) para la aplicación final que nos ocupa.

A través de la observación sistemática (inspección visual y microscopía óptica) de todas las muestras transferidas se pudieron extraer las siguientes conclusiones.

En primer lugar, las muestras transferidas mediante TRT presentaron bastante suciedad en la forma de residuos que formaron parte

del adhesivo. También en las muestras transferidas mediante PMMA quedaron restos del polímero aunque, en general, en menor grado, siendo **las muestras transferidas con GelPak las más limpias**. Este último presenta de este modo una importante ventaja frente a los anteriores, debido a los efectos que los residuos de los polímeros pueden tener en el funcionamiento del dispositivo final [15]. Generalmente, la presencia de estas impurezas en la muestra deriva en un incremento del nivel de dopaje tipo p [16], que sería perjudicial para la aplicación perseguida.

Por otro lado, en cuanto al grado de cobertura de la superficie transferida, pudieron observarse en algunas muestras pequeñas islas no cubiertas por grafeno, siendo esta superficie total mayor para el TRT, seguido del GelPak, mientras que eran prácticamente inexistentes en las muestras transferidas mediante PMMA.

La principal técnica utilizada para el estudio y comparación de muestras de grafeno es la espectroscopía Raman, como ya se había visto en la sección anterior. Como se puede observar en la **Figura 4.7** también la influencia del proceso de transferencia se evidencia a través del análisis de los espectros Raman de las muestras.

En la **Figura 4.7** se muestra a modo de ejemplo de la importancia del proceso de transferencia la evolución en la calidad de las muestras al introducir algunas mejoras en el mismo. Ambos espectros corresponden a capas de grafeno obtenidas utilizando el mismo catalizador (lámina de cobre comercial) y el mismo proceso de síntesis de modo que, las diferencias entre las dos muestras residen en el método utilizado para transferir el mismo a los substratos de Si/SiO₂.

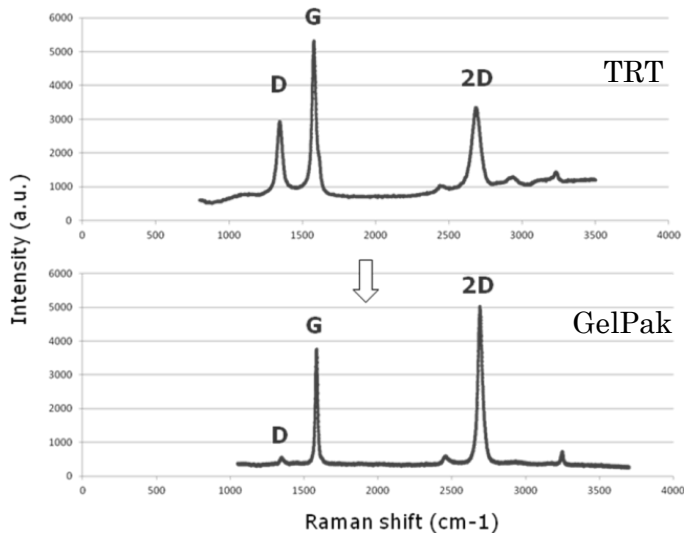


Figura 4.7: Espectros Raman de muestras de grafeno transferidas mediante TRT (arriba) y GelPak (abajo)

En el primer caso, el grafeno fue transferido mediante TRT. El segundo corresponde a la misma muestra de grafeno transferida esta vez utilizando GelPak. En el espectro se puede apreciar claramente la mejora en la calidad de la muestra. La reducción en la intensidad del pico D es indicativa de un importante descenso el número de defectos en la red cristalina del grafeno. Por otro lado, el incremento en el ratio de intensidades $I(2D)/I(G)$, además del estrechamiento del pico 2D, se puede interpretar como un aumento de homogeneidad, dado que el segundo espectro es el característico de una monocapa de grafeno de alta calidad muy homogénea.

Espectros similares a este último fueron adquiridos para distintas muestras de grafeno transferido mediante PMMA y GelPak, mostrando en todos los casos que el uso de estos dos conduce a una mejor calidad de las muestras que el del TRT, cuyo uso fue en consecuencia descartado.

Todas las muestras sintetizadas de acuerdo con las condiciones recogidas en la **Tabla 4.III** fueron analizadas tras ser transferidas a sustratos de Si/SiO₂. En base a los resultados observados en los espectros adquiridos, se estableció un proceso de síntesis para proporcionar las muestras de grafeno óptimas en cuanto a calidad y homogeneidad.

Los parámetros de este proceso mejorado, establecido como definitivo, se recogen en la **Tabla 4.IV**.

Tabla 4.IV. Etapas del proceso optimizado para la síntesis de grafeno.

Etapas	Temperatura	Tiempo (min)	CH₄ (sccm)	H₂ (sccm)	Ar (slpm)
Calentamiento	↑1000°C	~60	0	12	0.49
Recocido	1000°C	60	0	12	0.49
Crecimiento	1035°C	60	7	70	0.49
Enfriamiento	↓300°C	~30	0	0	1.5
Enfriamiento	↓200°C	~20	0	0	2
Descarga	ambiente	-	0	0	0

Su espectro Raman y los ratios de intensidad de los picos característicos se muestran en la **Figura 4.8** y en la **Tabla 4.V**, respectivamente.

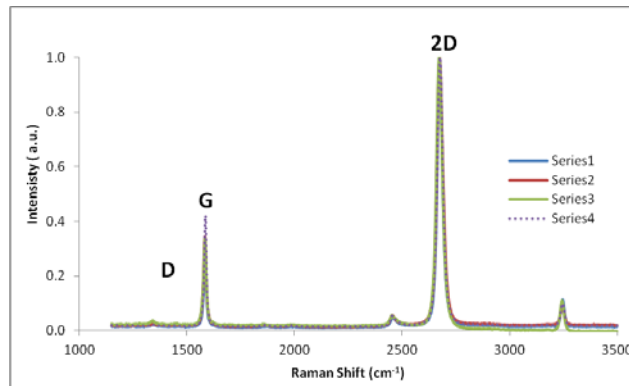


Figura 4.8: Espectros Raman y ratios de intensidad de los picos de grafeno sintetizado mediante el proceso mejorado y transferido a Si/SiO₂ mediante GelPak.

Tabla 4.V: Ratios de intensidad de los picos característicos del grafeno correspondientes a los espectros de la Figura 4.8.

	Series 1	Series 2	Series 3	Series 4
I(D)/I(G)	0.08	0.07	0.11	0.05
I(2D)/I(G)	3.5051	2.9135	2.9707	2.3782

En primer lugar, se han hecho medidas en cuatro puntos distintos para poder comprobar la homogeneidad de la muestra en base a la superposición de los espectros. En vista de los resultados obtenidos puede decirse que las medidas son muy repetitivas.

Puede observarse que el pico D, relacionado con el número de defectos es prácticamente despreciable y que el ratio entre las intensidades de los picos 2D y G es mayor que para las muestras obtenidas por medio del proceso base, e indica la presencia de una monocapa de grafeno de alta calidad [17].

Para tener una visión más exhaustiva de las muestras obtenidas, se ha realizado también un mapeo Raman sobre una escama aislada de grafeno de aproximadamente $10\mu\text{m}$ de diámetro **Figura 4.9**.

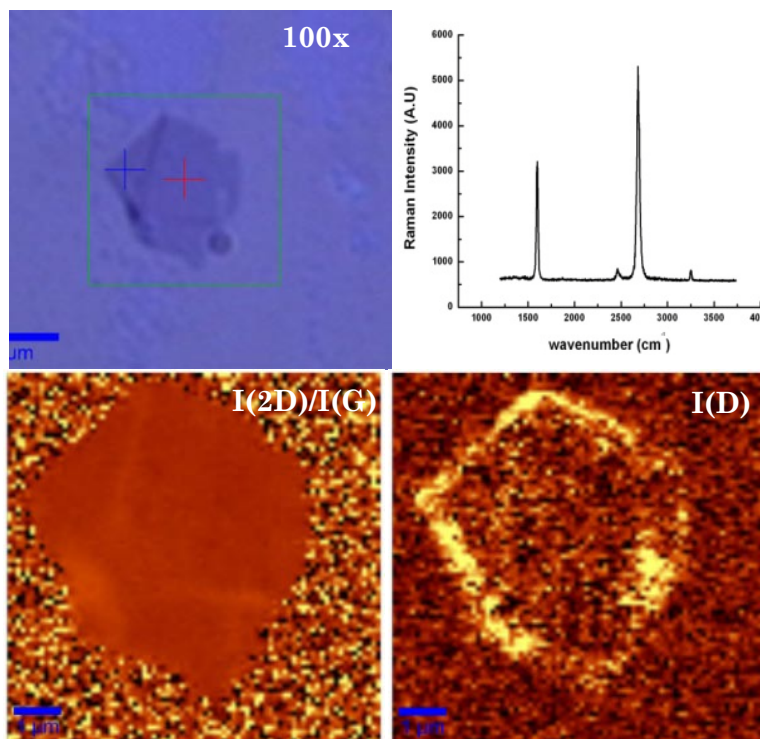


Figura 4.9: Mapeo Raman sobre muestra obtenida con el proceso de síntesis optimizado.

En la imagen correspondiente al ratio $I(2D)/I(G)$, puede verse que el grafeno es muy homogéneo en cuanto a número de capas, manteniéndose el valor de este cociente prácticamente constante en toda el área analizada.

De la imagen que muestra el valor de $I(D)$ se puede concluir que la presencia de defectos es despreciable salvo en los bordes de la muestra, que aparecen muy bien definidos. La presencia de estos defectos en los bordes es habitual en el grafeno e incluso beneficiosa para algunas aplicaciones [18].

Finalmente, se incluyen los resultados obtenidos para una muestra obtenida mediante el proceso base utilizando como catalizador lámina de níquel. Este metal es una opción interesante que se valora para intentar superar las dificultades encontradas para cubrir de grafeno por completo la superficie del sustrato [19].

La síntesis sobre los sustratos comerciales de níquel se ha llevado a cabo mediante la ejecución del proceso CVD mejorado (**Tabla 4.IV**).

La muestra fue caracterizada una vez transferida a Si/SiO₂ utilizando GelPak como polímero auxiliar siguiendo un proceso completamente análogo al del cobre, y se ha obtenido el espectro Raman que aparece en la **Figura 4.10**.

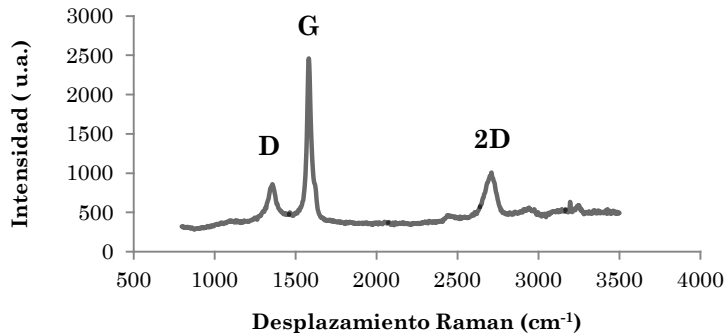


Figura 4.10: Espectro Raman correspondiente a un *film* de grafeno crecido sobre lámina de Ni y transferido a Si/SiO₂ mediante GelPak.

De acuerdo con la teoría desarrollada para la interpretación de los picos Raman del grafeno [9], este espectro muestra las características típicas del grafeno multicapa. El bajo valor que adquiere el cociente $I(2D)/I(G)$ es este caso, indica un alto número de capas de grafeno, estando este resultado relacionado con la alta eficiencia del catalizador para

capturar átomos de carbono en su superficie [20]. Sin embargo, el incremento del valor de la intensidad que muestra el pico I(D) con respecto a los correspondientes a las muestras sintetizadas sobre cobre, hace patente una mayor presencia de defectos que en aquéllas, lo que hace descartar el níquel como un buen catalizador para obtener muestras optimizadas para esta aplicación, que requiere una alta homogeneidad y calidad del grafeno.

4.4. Conclusiones

En este capítulo se han revisado los distintos procesos de optimización llevados a cabo para la preparación de muestras de grafeno mediante deposición química en fase vapor, centrándose en la síntesis, caracterización y transferencia del grafeno a otros sustratos.

Como principal conclusión, puede decirse que se ha cumplido con el principal cometido de los trabajos recogidos en este capítulo, consistente en el establecimiento de **un proceso optimizado para la fabricación de muestras de grafeno de alta calidad y homogeneidad**. Esto ha sido necesario de cara a la producción de muestras de un modo repetitivo y con las propiedades adecuadas para la aplicación final que se persigue en esta tesis.

En concreto, se ha llegado a los siguientes resultados:

- De entre los tres probados, se ha seleccionado **la lámina de cobre comercial como catalizador más adecuado** para la obtención de muestras de grafeno para esta aplicación.

- Se ha establecido **un proceso CVD de síntesis optimizado** en base a la caracterización de las muestras obtenidas. Este proceso se lleva a cabo a presión atmosférica y una temperatura de 1000°C, utilizando en la etapa de crecimiento una mezcla de metano/hidrógeno con un ratio 1/10.

- Se ha establecido un método de transferencia de grafeno a substratos de Si/SiO₂, eligiendo **el Gelpak como polímero auxiliar** más efectivo para el mismo. Este polímero muestra el mejor compromiso limpieza/área cubierta, además de una mayor simplicidad de utilización frente a los otros probados. Cabe destacar en este punto que este polímero, aunque utilizado para la exfoliación mecánica de grafeno a partir de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) [11], hasta la fecha nunca había sido utilizado para la transferencia de grafeno CVD.

4.5. Referencias

- [1] C. Mattevi, H. Kim y M. Chhowalla, «A review of chemical vapour deposition of graphene on copper,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 3324-3334, 2011.
- [2] J. K. Wassei, M. Mecklenburg, J. A. Torres, J. D. Fowler, B. C. Regan, R. B. Kaner y B. H. Weiller, «Chemical vapor deposition of graphene on copper from methane, ethane and propane: evidence for bilayer selectivity,» *Small*, vol. 8, n° 9, pp. 1415-1422, 2012.
- [3] X. Zhang, H. Li y F. Ding, «Self-assembly of carbon atoms on transition metal surfaces-chemical vapor deposition growth mechanism of graphene,» *Advanced Materials*, vol. 26, n° 31, pp. 5488-5495, 2014.
- [4] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus y J. Kong, «Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition,» *Nano Letters*, vol. 9, n° 1, pp. 30-35, 2009.
- [5] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo y R. S. Ruoff, «Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes,» *Nano Letters*, vol. 9, n° 12, pp. 4359-4363, 2009.
- [6] L. Magagnin, R. Maboudian y C. Carraro, «Adhesion evaluation of immersion plating copper films on silicon by microindentation measurements,» *Thin Solid Films*, vol. 434, pp. 100-105, 2003.
- [7] S. W. Russell, S. A. Rafalski, R. L. Spreitzer, J. Li, M. Moinpour, F. Moghadam y T. L. Alford, «Enhanced adhesion of copper to dielectrics

via titanium and chromium additions and sacrificial reactions,» *Thin Solid Films*, vol. 262, pp. 154-167, 1995.

- [8] A. Reina, S. Thiele, X. Jia, S. Bhaviripudi, M. S. Dresselhaus, J. A. Schaefer y J. Kong, «Growth of large-area single- and bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces,» *Nano Research*, vol. 2, pp. 509-516, 2009.
- [9] A. C. Ferrari y D. M. Basko, «Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,» *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 235-246, 2013.
- [10] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, *Raman spectroscopy in graphene related systems*, Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [11] A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, R. Molenaar, V. Singh, L. Janssen, H. S. van der Zant y G. A. Steele, «Deterministic transfer of two-dimensional materials by all dry viscoelastic stamping,» *2D Materials*, vol. 1, p. 011002, 2014.
- [12] D. B. Hall, P. Underhill y J. M. Torkelson, «Spin coating of thin and ultrathin polymer films,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 38, n° 12, pp. 2039-2045, 1998.
- [13] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth y A. K. Geim, «Making graphene visible,» *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 063124, 2007.
- [14] K. J. Seu, A. P. Pandey, F. Haque, E. A. Proctor, E. R. A. y J. S. Hovis, «Effect of surface treatment on diffusion and domain formation in supported lipid bilayers,» *Biophysical Journal*, vol. 92, n° 7, pp. 2445-

- 2450, 2007.
- [15] M. Kratzer, B. C. Bayer, P. R. Kidambi, A. Matkovic, R. Gajic, A. Cabrero-Vilatela, R. S. Weatherup, S. Hofmann y C. Teichert, «Effects of polymethylmethacrylate-transfer residues on the growth of organic semiconductor molecules on chemical vapor deposited graphene,» *Applied Physics Letters*, vol. 106, p. 103101, 2015.
- [16] A. Pirkle, J. Chan, A. Venugopal, D. Hinojos, C. W. Magnuson, S. McDonnell, L. Colombo, E. M. Vogel, R. S. Ruoff y R. M. Wallace, «The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO₂,» *Applied Physics Letters*, vol. 99, p. 122108, 2011.
- [17] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold y L. Wirtz, «Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene,» *Nano Letters*, vol. 7, n° 2, pp. 238-242, 2007.
- [18] M. Acik y Y. J. Chabal, «Nature of graphene edges: a review,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, n° 7R, p. 070101, 2011.
- [19] R. M. Watwe, H. S. Bengaard, J. R. Rostrup-Nielsen, J. A. Dumesic y J. K. Norskov, «Theoretical studies of stability and reactivity of CH_x species on Ni(111),» *Journal of Catalysis*, vol. 189, n° 1, pp. 16-30, 2000.
- [20] L. Baraton, Z. He, S. LeeC., J. Maurice, C. S. Cojocar, A. Gourgues-Lorenzon, Y. H. Lee y D. Pribat, «Synthesis of few-layered graphene by ion implantation of carbon in nickel thin films,» *Nanotechnology*, vol. 22, n° 8, p. 085601, 2011.
- [21] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*, New Jersey: Noyes Publications, 1992.

- [22] A. Matthews y K. Holmberg, «PVD and CVD coatings,» de *Encyclopedia of tribology*, New York, Springer, 2013, pp. 2705-2711.
- [23] J. J. Coleman, «Metalorganic chemical vapor deposition for optoelectronic devices,» *Proceedings of the IEEE*, vol. 85, n° 11, pp. 1715-1729, 1997.
- [24] H. Suzuki, H. Araki, M. Tosa y T. Noda, «Formation of silicon nanowires by CVD using gold catalysts at low temperatures,» *Materials Transactions*, vol. 48, n° 8, pp. 2202-2206, 2007.
- [25] C. R. Bhattacharjee y A. Nath, «Chemical vapour deposition technique and the synthesis of carbon nanomaterials,» *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 4, n° 1, pp. 706-713, 2012.

5. Transferencia de grafeno a poliimida y estrategias de mejora de la conductividad

5.1. Introducción

La poliimida (PI) es un material ligero, flexible, térmicamente estable y resistente a la mayoría de los atacantes químicos utilizados en los procesos de fabricación [1]. Por estas razones, además de por sus buenas propiedades dieléctricas, ha sido ampliamente empleado como sustrato en la fabricación de sensores y dispositivos electrónicos u ópticos flexibles [2].

En nuestro caso, estas excelentes propiedades hacen que este material haya sido seleccionado para ser usado como sustrato, al cumplir con los requerimientos del dispositivo final, de acuerdo con simulaciones llevadas a cabo por TSC-Uniovi. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, la selección de este material presenta importantes retos como la consecución de (i) una adecuada adherencia del grafeno al sustrato y (ii) una elevada área recubierta. En el primer caso, la falta de adherencia deriva en un mal comportamiento mecánico (delaminación o desprendimiento del grafeno), mientras que el segundo conduce a una baja conductividad eléctrica, muy por debajo de la conductividad intrínseca del grafeno.

En este capítulo se presentan las estrategias exploradas para superar estas dificultades, y que han llevado a la consecución de las muestras de grafeno sobre PI con los contactos eléctricos adecuados para ser integradas en los dispositivos finales.

5.2 Métodos de transferencia a poliimida.

Se ha seleccionado una PI comercializada por Dupont bajo el nombre comercial de Kapton [3], con la estructura química que se muestra en la **Figura 5.1**.

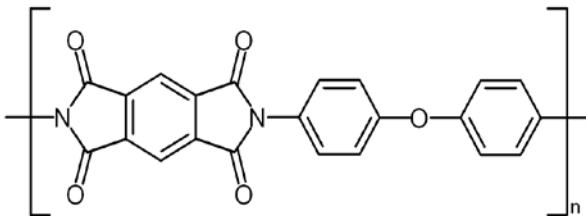


Figura 5.1: Estructura química del Kapton y aspecto en su presentación comercial más habitual.

Se utilizará en el formato de cinta con $50\mu\text{m}$ de espesor y 2cm de anchura. Presenta estabilidad térmica entre -269°C y 400°C , con constante dieléctrica $\epsilon=3.4$ y resistividad $\rho=1.5 \cdot 10^{17}\Omega \cdot \text{cm}$.

Además, será necesario colocar contactos metálicos tanto de cara a la citada integración, como para poder evaluar correctamente la conductividad eléctrica de las muestras, que será determinante para el correcto funcionamiento del dispositivo. Con este propósito, se han diseñado dos procesos distintos para preparar las muestras de grafeno sobre PI entre contactos metálicos, que aparecen esquematizados en la **Figura 5.2**.

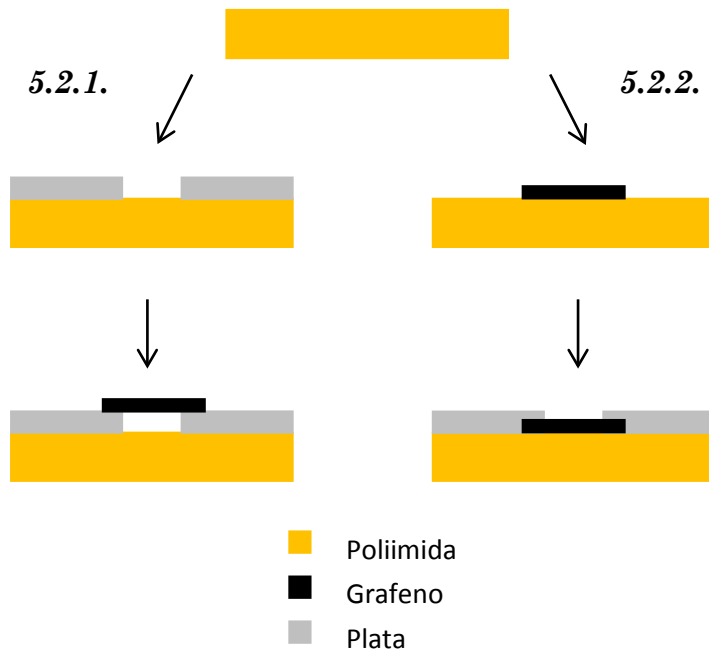


Figura 5.2: Esquema de los dos procesos desarrollados en los apartados 5.2.1 y 5.2.2.

En primer lugar, se llevará a cabo la transferencia del grafeno a la PI con contactos previamente depositados sobre la misma. La segunda estrategia consistirá en transferir el grafeno a la PI para posteriormente colocar los contactos. Estos dos procesos son descritos en detalle a continuación.

5.2.1. Transferencia directa de grafeno a contactos metálicos

Una primera aproximación a esta tarea se realizó mediante la colocación directa de muestras de grafeno sobre contactos metálicos previamente depositados y estructurados, pero también teniendo en cuenta la necesidad de contar con un sustrato de PI para cumplir con las necesidades previamente expuestas.

Los contactos eléctricos que aparecen en la **Figura 5.3** fueron fabricados mediante la deposición de una capa de plata de 800nm de espesor por evaporación térmica y estructurados mediante *shadow mask*. Esta técnica bien establecida para la estructuración de capas depositadas por técnicas de vacío [4], consiste básicamente en la utilización de una máscara para evitar que el material se deposite en las zonas del sustrato ocultas por la misma.

Las máscaras utilizadas para llevar a cabo esta técnica fueron preparadas mediante el corte láser de Kapton adhesivo colocado sobre el sustrato final previamente a la deposición de la plata. Éste fue retirado posteriormente para conseguir los contactos estructurados mediante un proceso conocido como *lift-off*, tal y como se muestra en la Figura 5.3.

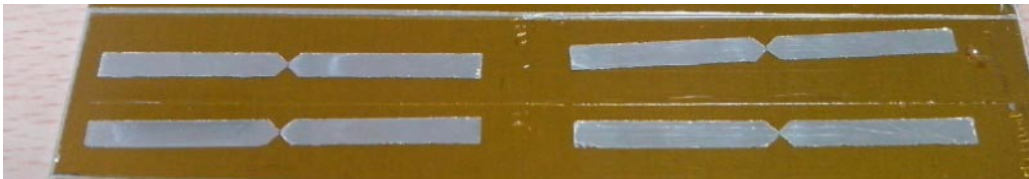


Figura 5.3: Contactos eléctricos de plata sobre poliimida

La colocación de las muestras de grafeno sobre estos contactos, partió del proceso habitual de transferencia mediante GelPak, ya descrito con anterioridad.

Una vez llevado a cabo este proceso, se procedió a verificar la conductividad eléctrica de las muestras preparadas midiendo la resistencia eléctrica entre los contactos con un multímetro, previamente a la eliminación del film de GelPak, en una configuración como la que se muestra en la **Figura 5.4**.

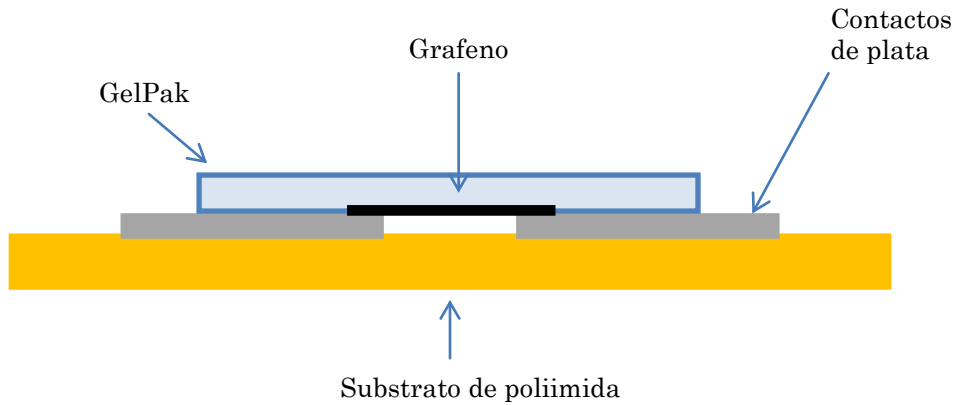


Figura 5.4: Transferencia directa de grafeno a contactos estructurados.

En esta configuración, el grafeno se apoya sobre los dos contactos de plata aún adherida al film de GelPak, siendo éste el que soporta mecánicamente el sistema sustrato-contactos-grafeno, y de este modo, pudieron ser detectadas resistencias eléctricas del orden de los $k\Omega$ en las muestras preparadas.

Sin embargo, al retirar el polímero intentando lograr una capa de grafeno suspendida sobre los contactos eléctricos, se comprobó que este proceso no fue exitoso, ya que no se pudo detectar conducción eléctrica entre los contactos.

En cualquier caso, esta estrategia fue descartada por motivos de integración, dado que el grafeno deberá ser estructurado con unas dimensiones y geometría específicas para su integración en el dispositivo final y, el hecho de estar adherido al GelPak, dificultaría este necesario proceso.

5.2.2. **Transferencia directa de grafeno a sustratos de PI.**

Dadas las dificultades que presenta la transferencia de grafeno a sustratos de PI reflejadas en la literatura [5], se han explorado diferentes caminos con el fin de encontrar un procedimiento adecuado para preparar las muestras finales de grafeno directamente sobre este sustrato. Éstos se describen en detalle en este apartado, así como los resultados correspondientes obtenidos para las pruebas realizadas.

(i) *Uso de Kapton adhesivo*

Una primera prueba consistió en probar la cinta de Kapton adhesiva con objeto de aprovechar la capa de adhesivo para la transferencia de grafeno, poniendo en contacto con la misma el grafeno sintetizado sobre el cobre para posteriormente eliminarlo mediante el proceso establecido de ataque químico. En esta prueba no se obtuvo un resultado exitoso dado que, tras dicho proceso de ataque del cobre, no fue detectada conductividad sobre la superficie del Kapton. La causa más probable puede ser que la propia rugosidad del adhesivo dificulte el buen contacto del mismo con el grafeno, impidiendo la transferencia de una capa homogénea del mismo.

(ii) *Transferencia térmica*

Esta prueba se llevó a cabo con el objetivo de buscar un método escalable de transferencia de grafeno como los establecidos para otros polímeros como el tereftalato de polietileno (ver por ejemplo [6]), que involucran la adhesión del grafeno al polímero por medio de presión a alta temperatura. Para ello se planificó calentar la muestra por encima de la temperatura de transición vítrea del Kapton ($T_g=365^\circ\text{C}$) a fin de conseguir adherir el grafeno al mismo por medio del efecto combinado de presión y temperatura.

A continuación, la muestra de grafeno sintetizada sobre lámina de cobre se puso en contacto con la superficie de la PI y se colocó entre dos portaobjetos para microscopía. El conjunto se dispuso en la superficie un *hot plate* a 400°C y se aplicó una carga uniforme, ejerciendo una presión de 10 kg/m².

Tras retirar la muestra transcurridos distintos tiempos (se realizaron varias pruebas con tiempos entre 15 minutos y 3 horas), el resultado obtenido fue que las dos muestras no se adhirieron, como puede verse en la **Figura 5.5**.

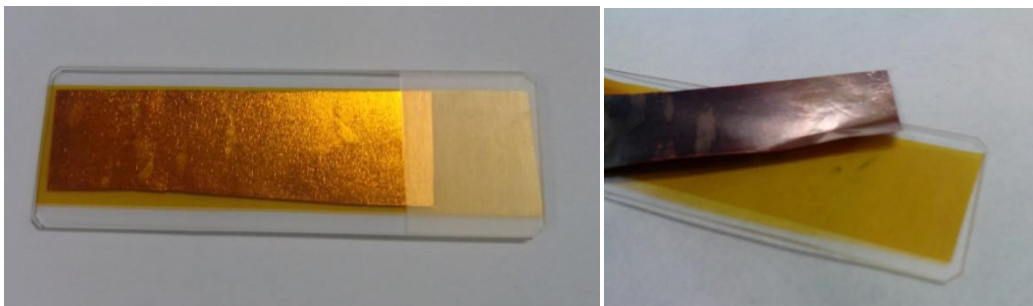


Figura 5.5: Intento de fijar el grafeno a PI por mediante presión a alta temperatura (por encima de T_g)

Puede decirse entonces que este método no es válido para la transferencia de grafeno, debido a las propiedades de la PI, distintas a las de polímeros que presentan un comportamiento termoplástico puro como el PET.

(iii) *Transferencia mediante GelPak*

Por último, se optó por repetir el proceso de transferencia de grafeno tal y como había sido diseñado y probado con éxito para la transferencia del mismo a sustratos de Si/SiO₂ y detallado en el capítulo anterior. De este

modo, se utilizó GelPak como polímero auxiliar para realizar la transferencia a sustrato de PI.

Como ya se describió en el capítulo anterior, el grafeno sintetizado sobre el cobre fue cubierto por una lámina de GelPak. A continuación, el cobre fue eliminado mediante ataque químico y, posteriormente, la lámina de GelPak con el grafeno fijado a su cara inferior se colocó sobre el sustrato de PI. Por último, el GelPak se retiró cuidadosamente para dejar la capa de grafeno sobre la superficie de la PI.

En este caso, la caracterización llevada a cabo para las muestras de grafeno sobre Si/SiO₂ no fue posible ya que este nuevo sustrato no presenta contraste óptico con el grafeno que permita su observación mediante microscopía. Igualmente, tampoco pudo obtenerse información sobre la estructura del grafeno mediante espectroscopía Raman debido a que la fluorescencia generada por el sustrato de PI ocultó los picos característicos del mismo.

De este modo, la caracterización de las muestras se realizó a partir de (i) medidas directas realizadas al grafeno no transferido (sobre el sustrato de cobre) y procesos llevados a cabo sobre Si/SiO₂ (por ejemplo, para la observación mediante microscopía óptica) y (ii) medidas de conductividad eléctrica del grafeno transferido a la PI.

Una vez transferidas las muestras a los sustratos, la colocación de contactos metálicos fue necesaria para poder evaluar las propiedades eléctricas de las mismas, uno de los requerimientos clave para el buen funcionamiento de los dispositivos finales. Estos contactos fueron fabricados sobre las muestras mediante un recubrimiento de plata de 450nm de espesor depositado por evaporación térmica, bajo condiciones de alto vacío (10⁻⁵mbar) y usando plata granulada (0.7mm-1.5mm) de pureza 99.99% suministrada por Umicore.

La estructuración de esta capa metálica se llevó a cabo mediante *wire shadow masking* [7] [8] con el fin de definir un canal entre los contactos. Esta técnica consiste en la colocación sobre la muestra de un cable que actúa como máscara, evitando que la plata se deposite sobre la superficie que cubre. Retirando éste una vez finalizado el proceso de deposición, se logra una línea bien definida en la que el grafeno queda al descubierto. Ha sido necesario probar líneas de diferentes anchuras para lograr una buena definición de los bordes y una anchura óptima para la realización de las medidas, de forma que pueda asegurarse el aislamiento eléctrico entre la plata y pueda medirse la conductividad correspondiente al grafeno subyacente.

La **Figura 5.6** muestra el aspecto final de las muestras con contactos eléctricos, así como el espacio definido entre dichos contactos, de $350\mu\text{m}$ de anchura.

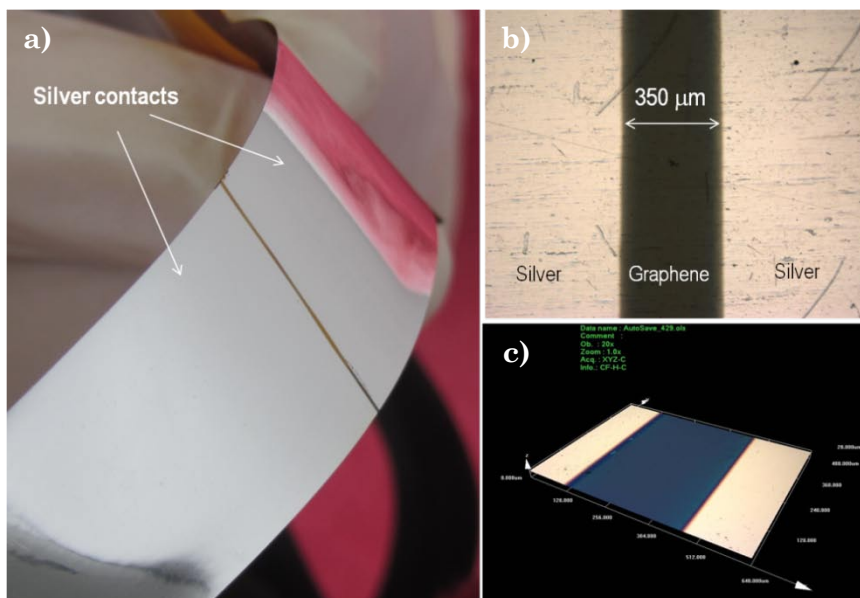


Figura 5.6: (a) Fotografía de una de las muestras con contactos, (b) imagen de microscopía óptica y (c) topografía 3D de la estructura definida, ambas obtenidas a través de microscopio confocal.

La resistencia media obtenida para cuatro muestras preparadas como se ha descrito antes, es de $770\Omega \pm 140\Omega$, correspondiente a una resistencia de lámina de $33.04\text{k}\Omega/\square \pm 5.93\text{k}\Omega/\square$ (calculada según la definición establecida en el apartado “3.3.8. *Caracterización eléctrica*” del Capítulo 3).

5.3. Estrategias de mejora de la conductividad en las muestras finales

A pesar del buen resultado obtenido en la sección anterior, que muestra la viabilidad de la transferencia de grafeno a un sustrato de PI mediante el diseño y desarrollo de un nuevo proceso de fabricación basado en la utilización de GelPak como polímero auxiliar, la resistencia eléctrica alcanzada ($33\text{k}\Omega/\square$) resulta demasiado alta para la aplicación propuesta en esta tesis. Así, las simulaciones iniciales llevadas a cabo predicen que es necesario obtener resistencias de lámina por debajo de $3\text{k}\Omega/\square$ de cara al funcionamiento óptimo del dispositivo final.

Dada la importancia de conseguir muestras con una conductividad eléctrica suficiente de cara a la aplicación final, se probaron distintas estrategias para aumentar la misma mediante la introducción de modificaciones en el proceso de fabricación de las muestras. La propuesta de estas estrategias obedece a un análisis previo en el que se han estudiado los motivos que pueden explicar la baja conductividad de las muestras. Este análisis concluye que esta puede deberse, por un lado, a la cobertura parcial del sustrato por el grafeno, dado que en el proceso de transferencia pueden quedar islas en las que el sustrato no está totalmente cubierto,

repercutiendo esto en una menor conductividad de la muestra. Esto ya ha sido observado y comentado en el capítulo anterior, en el que este fenómeno se observaba en el proceso de transferencia a Si/SiO₂. Para resolver este problema se probó la transferencia repetida de grafeno (Sección 5.3.1.) para intentar mejorar el grado de cobertura y con ello la conductividad de las muestras.

Por otro lado, la baja conductividad eléctrica puede asociarse igualmente a problemas de adherencia en la interfase poliimida/grafeno. En general, una baja adherencia en un recubrimiento puede ser asociada a una disminución de la conductividad, siendo esto especialmente claro en recubrimientos basados en nanomateriales de carbono [9].

En nuestro caso, se propone el desarrollo de distintos tratamientos superficiales, previos a la transferencia de grafeno, tal y como se detalla en la Sección 5.3.2.

5.3.1. Transferencia repetida

El método, consistente en repetir el proceso de transferencia del grafeno para conseguir apilar sobre el substrato varias capas y así conseguir una mayor cobertura del mismo, ha sido ya explorado anteriormente con este fin sobre otro tipo de substratos [10] [11]. Además, en la aplicación que nos ocupa, este método parece especialmente adecuado, ya que el apilamiento de capas adicionales de grafeno puede por sí mismo derivar en una mejora del rendimiento de los dispositivos [12], dado que los efectos no lineales perseguidos en la aplicación final están fundamentados más en las propiedades intrínsecas del material que en efectos geométricos. En este sentido, merece señalarse que una mejora de este tipo ha sido demostrada experimentalmente para una aplicación similar en la que nanotubos de carbono son utilizados como polarizador de terahercios [13].

Con este propósito, se prepararon muestras de grafeno sobre PI utilizando el método de transferencia mediante GelPak ya descrito y llevando a cabo sucesivas iteraciones sobre una misma área del sustrato. De este modo, se obtuvieron muestras con apilamientos de una (x1), dos (x2), tres (x3) y cuatro (x4) capas de grafeno. Se realizaron cuatro series de muestras de las cuatro repeticiones, resultando un total de 16 muestras que involucran 40 procesos de transferencia.

Con el objetivo de poder evaluar el resultado de esta actuación mediante inspección óptica, esta serie de muestras fue también realizada sobre los habituales sustratos de Si/SiO₂, que permiten la observación directa mediante microscopía óptica [14]. Las imágenes obtenidas con un objetivo 50x, se presentan en la **Figura 5.7** para una de las muestras.

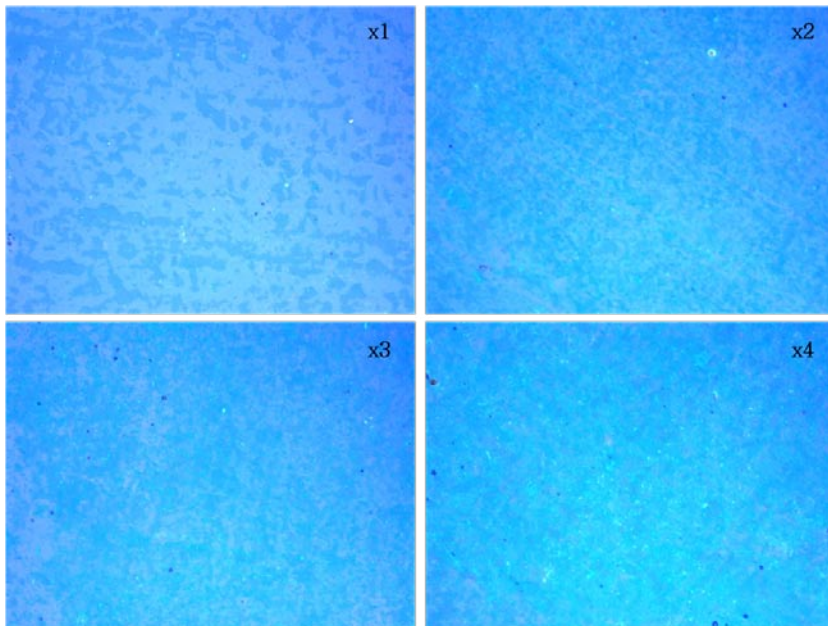


Figura 5.7: Imágenes de microscopía óptica de grafeno transferido sobre Si/SiO₂ una (x1), dos (x2), tres (x3) y cuatro veces (x4).

En estas imágenes puede observarse cómo a través de la repetición del proceso de transferencia se puede llegar a cubrir una mayor superficie del sustrato, pasando de una estructura del grafeno en forma de islas (x1) hasta otra prácticamente continua (x4).

Volviendo a las muestras realizadas sobre PI, sobre las cuatro series de muestras preparadas, se colocaron contactos metálicos del modo anteriormente descrito y se midió la resistencia eléctrica entre los contactos utilizando un multímetro digital (28-II, Fluke). Los resultados obtenidos se recogen en la gráfica de la **Figura 5.8**, en la que cada punto representa la media de los valores medidos sobre las cuatro muestras con su correspondiente barra de error.

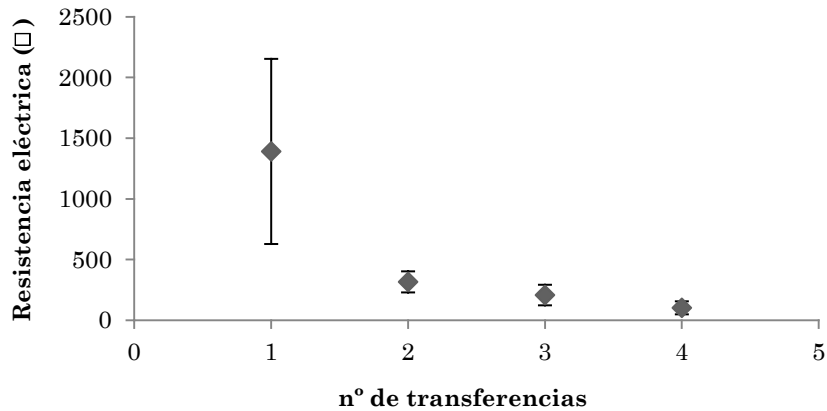


Figura 5.8: Resistencia eléctrica de las muestras frente al número de transferencias.

Como era de esperar, la resistencia eléctrica de las muestras disminuye con el apilamiento repetido de capas de grafeno transferidas una sobre la otra. Esto puede explicarse fácilmente como consecuencia de un aumento de la superficie conductora, estando correlacionado claramente este efecto con las observaciones extraídas de la **Figura 5.7**, en la que se

muestra claramente que el grado de cobertura del sustrato aumenta con el número de transferencias realizadas.

Como conclusión final a este apartado cabe destacar que mediante este método de transferencia sucesiva, se ha conseguido fabricar muestras con resistencias inferiores a 50Ω tras cuatro procesos (x4), y disminuir la misma en un 91% respecto a uno (x1). Teniendo en cuenta la geometría de las muestras, que han sido fabricadas utilizando films de grafeno de $15\text{mm}\times 15\text{mm}$, y con un *gap* entre contactos de $350\mu\text{m}$ de espesor, este valor puede considerarse válido para las especificaciones requeridas por la aplicación final, dado que $R_s=2.93\text{k}\Omega/\square$ aunque aún sea deseable disminuir la resistencia de cara a la fabricación de muestras óptimas

5.3.2. Tratamientos superficiales de la PI

Como ya ha sido comentado, el tratamiento superficial de la poliimida persigue mejorar la adhesión PI-grafeno con el fin de aumentar la conductividad eléctrica del dispositivo final. A continuación, se describen los tratamientos seleccionados, así como los resultados obtenidos.

a) Realización de los tratamientos

Con el objetivo de mejorar los valores recogidos en la sección anterior para la conductividad eléctrica de las muestras, el sustrato original de PI ha sido sometido a cuatro tratamientos superficiales, que se pueden dividir en dos tratamientos mediante plasma (P1 y P2) y dos tratamientos químicos húmedos (W1 y W2).

a.1) Tratamientos por plasma

La generación de un plasma implica el uso de un voltaje de alta frecuencia para ionizar las moléculas de un gas a baja presión. Así, los átomos del gas se excitan a niveles energéticos más altos y emiten fotones al relajarse de nuevo a su estado fundamental. La tecnología de plasma es ampliamente utilizada para la limpieza y activación de superficies. La superficie del sustrato es tratada mediante el bombardeo con iones acelerados si el gas plasmógeno reacciona con la misma. También puede conseguirse la activación de la superficie tratada cuando los iones del plasma interaccionan químicamente creando radicales. Los tratamientos por plasma se utilizan en el campo de los recubrimientos para modificar la superficie de los sustratos y así mejorar la adherencia entre capas depositadas [15] [16]. Seleccionando un plasma adecuado, puede conseguirse una efectiva modificación química de la superficie del sustrato sin modificar significativamente su rugosidad.

Los gases seleccionados para generar los plasmas utilizados en este estudio fueron hidrógeno (H_2 , P1) y una mezcla de tetrafluorometano y oxígeno (CF_4/O_2 , P2), debido a los buenos resultados reportados en la literatura para el tratamiento de polímeros [17] [18]. Otras posibilidades más comunes como el argón fueron descartadas al ser conocido que uno de sus principales efectos sobre el sustrato es el de aumentar notablemente la rugosidad [19], lo que en el caso que nos ocupa, podría ser perjudicial para lograr la máxima superficie cubierta de grafeno [11].

Las condiciones utilizadas en los procesos llevados a cabo se muestran en la **Tabla 5.I**

Tabla 5.I. Condiciones utilizadas en los procesos de tratamiento de tratamiento del sustrato mediante plasma.

Condiciones del tratamiento	P1	P2
Gas	H ₂	CF ₄ /O ₂
Densidad de potencia RF (mW/cm ²)	20	70
Presión (mtorr)	1000	600
Flujo (sccm)	30	30
Tiempo (min)	3	20

a.2) Tratamientos por vía química

Al igual que en el caso anterior, los tratamientos químicos son comúnmente utilizados para conseguir la limpieza o la modificación superficial de sustratos. En consecuencia, se han probado dos tratamientos químicos por vía húmeda, que aportan además su sencilla escalabilidad industrial. En este caso se han elegido el hidróxido de potasio (KOH, W1) y el ácido clorhídrico (HCl, W2) por su probada efectividad en la modificación química de la superficie de la PI [20].

Los procesos húmedos (W1 y W2) fueron realizados de acuerdo con las condiciones experimentales recogidas en la **Tabla 5.II**. En este caso, los tratamientos de la PI fueron seguidos de un proceso de limpieza por inmersión en agua desionizada y secado mediante nitrógeno.

Tabla 5.II. Condiciones utilizadas en los procesos de tratamiento del sustrato por vía química.

Condiciones tratamiento húmedo	W1	W2
Atacador químico	KOH	HCl
Concentración (wt %)	10	10
Tiempo (min)	60	5

b) Caracterización de los sustratos tratados

Una vez llevados a cabo estos procesos sobre los sustratos, éstos fueron caracterizados para ver su efecto, previamente a la transferencia del grafeno.

En primer lugar, la modificación química de la superficie de los sustratos ha sido analizada mediante **espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)**. Los espectros adquiridos para la PI sin tratar y tras ser sometida a los cuatro tratamientos realizados pueden verse en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Se registraron 64 escaneos (de 4cm^{-1} de resolución) por muestra, entre 3500cm^{-1} y 500cm^{-1} .

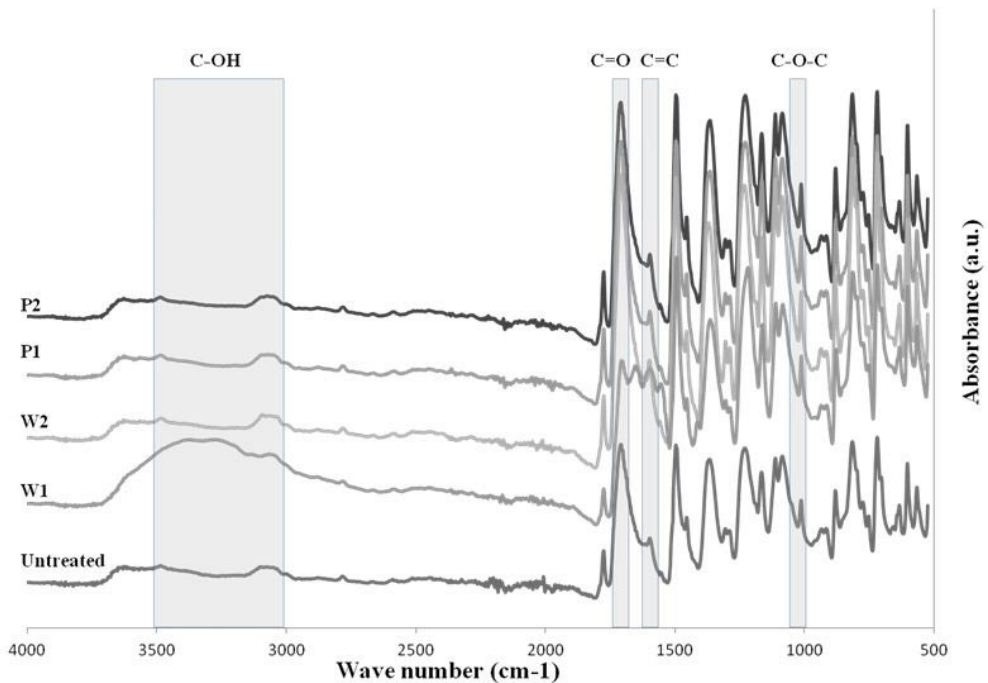


Figura 5.9: Espectros FTIR para sustratos de PI sin tratar y tratada mediante los procesos P1, P2, W1 y W2.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** puede verse que para los tratamientos por plasma P1 y P2, las bandas típicas de la PI pura situadas a 1780cm^{-1} (C=O en fase), 1720cm^{-1} (C=O fuera de fase), 1513cm^{-1} (C=C en C₆H₆), 1370cm^{-1} (C=O en imida), 1100cm^{-1} ((OC) 2NC en imida), y 720 cm^{-1} (deformación de anillo imida) [20], siguen estando presentes sin sufrir ningún desplazamiento (ver **Figura 5.10**), lo que parece indicar que no existen diferencias significativas en el estado químico de la superficie debidas a estos tratamientos.

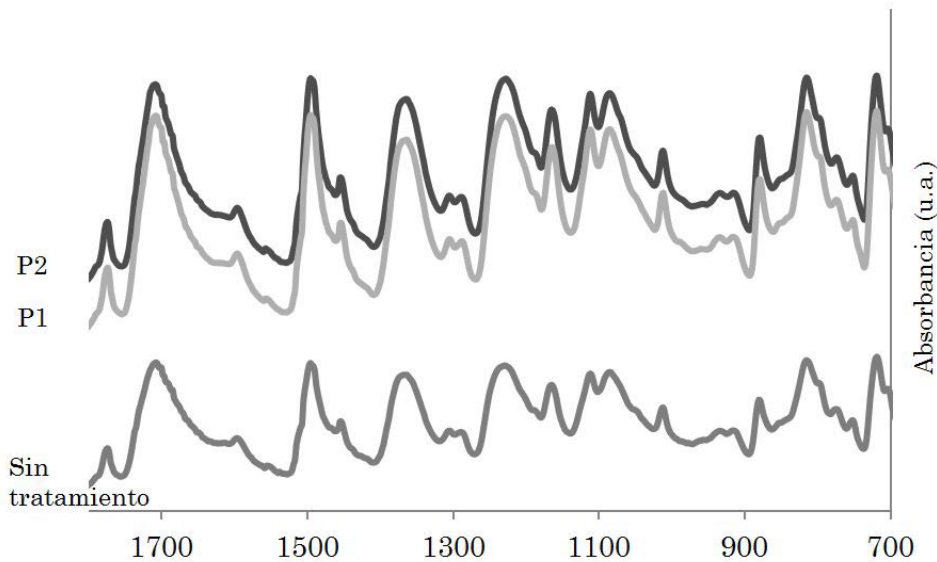


Figura 5.10: Ampliación de escala para los espectros correspondientes a los tratamientos por plasma.

En el caso de los tratamientos húmedos puede observarse en la **Figura 5.11** que W1 apenas modifica el desplazamiento químico de los enlaces de la PI, pudiendo apreciarse solo un pequeño desplazamiento hacia la izquierda en la banda a 1370cm^{-1} , que indica la hidrólisis de las estructuras imida a estructuras amida y la acidificación de la superficie.

En contraste con estos resultados, el tratamiento W2 modifica significativamente el espectro FTIR de la PI sin tratar. La aparición de una banda en 1595 cm^{-1} se asocia a la formación de enlaces carboxilato. Esto también se refleja en el incremento de intensidad de las bandas correspondientes a 1418 cm^{-1} (C-OH en $-\text{COOH}$ y C=O en $-\text{COO}-$) y 1720 cm^{-1} (C=O fuera del plano), que están a su vez relacionada con la hidrólisis de los grupos imino al ser sometida la PI a este tratamiento [21]. Puede concluirse, por tanto, que el proceso W2 parece el único que conduce a una modificación superficial de manera significativa.

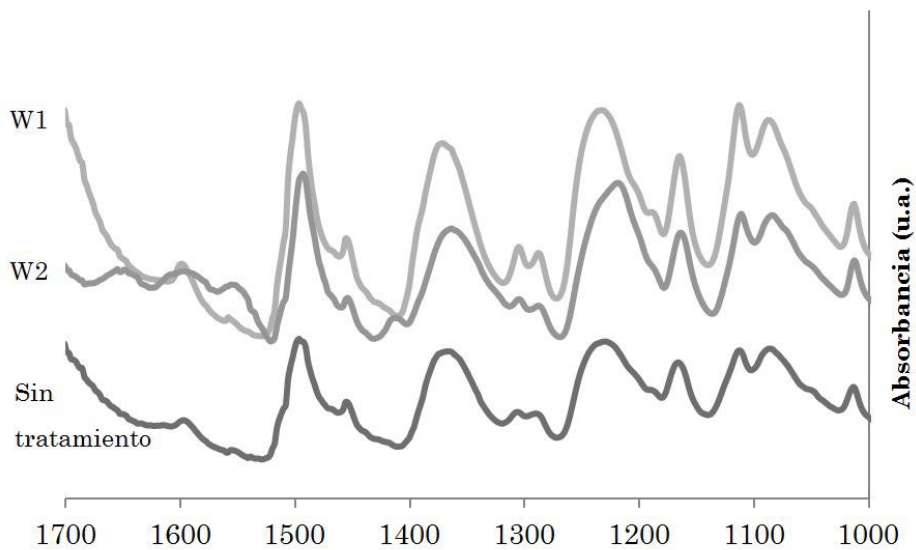


Figura 5.11: Ampliación de escala para los espectros correspondientes a los tratamientos químicos.

Como elemento principal a estudiar en cuanto a la morfología de los substratos, se determinó la rugosidad de los mismos antes y después de ser sometidos a los tratamientos. Las técnicas empleadas fueron la **microscopía de fuerza atómica (AFM)** y la microscopía confocal.

En la **Figura 5.12** se muestran imágenes de AFM del sustrato original y después de ser sometido a cada uno de los cuatro tratamientos seleccionados.

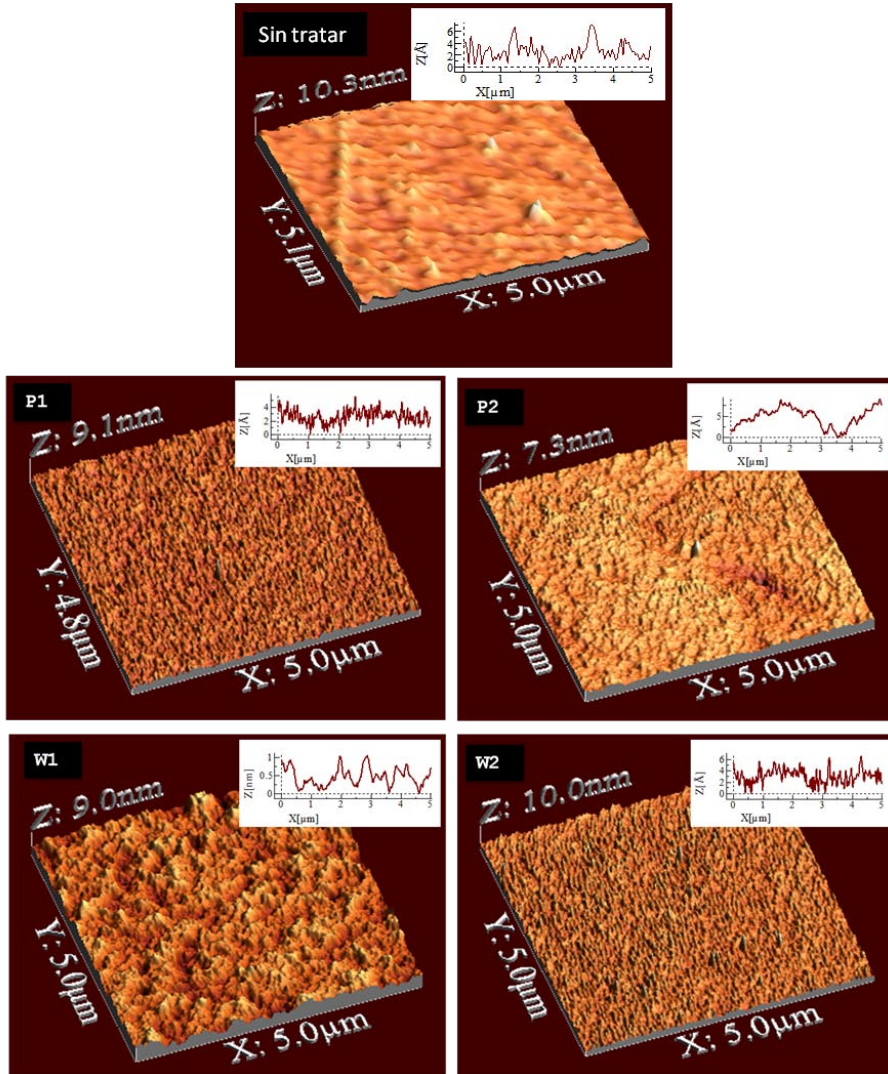


Figura 5.12: Imágenes AFM de la poliimida sin tratar y tratada mediante los métodos P1, P2, W1 y W2.

Los valores de R_a (rugosidad media) y R_z (promedio de las alturas de pico a valle) fueron obtenidos a través del software del equipo y aparecen

reflejados en la **Tabla 5.III**. Puede verse cómo el tratamiento P2, con plasma de CF₄/O₂ produce la mínima rugosidad en la PI. Por el contrario, la rugosidad máxima se obtiene para el tratamiento W1, con KOH.

Hay que señalar, que las imágenes de AFM son de gran valor en cuanto a que permiten visualizar con gran detalle la superficie de los substratos, aunque están tomadas sobre áreas pequeñas (5µm x 5µm). Estas dimensiones hacen que los valores de rugosidad puedan no ser representativos de la morfología del substrato. Por ello, los valores R_a y R_z fueron determinados también mediante otra técnica, la **microscopía confocal**, empleando esta vez un objetivo 50x para adquirir imágenes de 75µm x 75µm. Estos valores están también recogidos en la **Tabla 5.III** y se puede observar que son superiores a los obtenidos mediante AFM al considerarse una superficie mayor.

Tabla 5.III. Medidas de rugosidad obtenidas mediante AFM y microscopía confocal para los substratos de PI sin tratar y tratados mediante los métodos P1, P2, W1 y W2.

Tratamiento	AFM		Confocal	
	Ra (nm)	Rz (nm)	Ra (nm)	Rz (nm)
Sin tratamiento	0.70	10.25	36	1091
P1	0.47	2.69	48	1847
P2	0.37	2.98	36	1852
W1	0.89	2.58	79	1426
W2	0.60	4.56	38	1031

Otra técnica de caracterización empleada para evaluar la influencia de los tratamientos en el carácter hidrófobo / hidrófilo de la superficie de los substratos ha sido la **determinación del ángulo de contacto**, mediante

el ajuste geométrico de una gota de agua desionizada de 5 μ l de volumen. Estas medidas se representan en el gráfico de barras de la **Figura 5.13**.

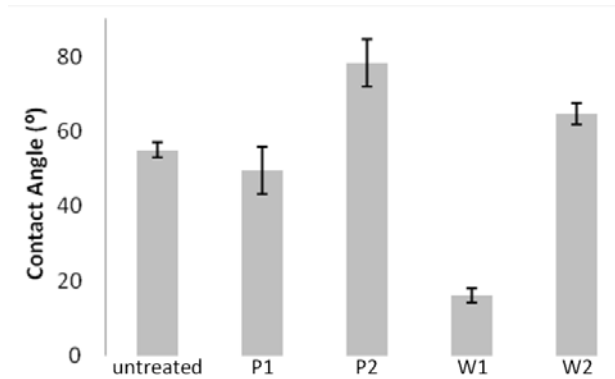


Figura 5.13: Ángulos de contacto correspondientes a la poliimida sin tratar y tratada mediante los métodos P1, P2, W1 y W2.

Estos resultados indican que, con respecto a la PI sin tratar, el ángulo de contacto aumenta tras los tratamientos P2 y W2, mientras que disminuye en el caso del P1 y, en particular, en el del tratamiento W2. Esto significa que el tratamiento W2 y, especialmente el P2, hacen que la superficie de la PI sea más hidrófoba, mientras que el tratamiento W1 aumenta considerablemente la hidrofiliidad de la superficie.

5.3.3. Muestras de grafeno sobre sustratos de PI tratados

La transferencia del grafeno a los sustratos tratados se realizó exactamente de la misma forma que en el apartado 5.3.1. (transferencia sobre el sustrato no tratado).

De nuevo, se han realizado cuatro series de las cuatro repeticiones, esta vez para cada uno de los sustratos, resultando esta vez un total de 64

muestras (240 procesos de transferencia) sobre las que realizar medidas eléctricas para ser comparadas con las anteriores. Asimismo, con este fin se colocaron contactos de plata como se ha descrito anteriormente.

Se han realizado medidas de **resistividad eléctrica** entre los contactos de cada una de las muestras y, teniendo en cuenta la geometría de las mismas, estos valores han sido convertidos a resistencia de lámina y aparecen recogidos en la **Tabla 5.IV** y representados de forma más visual en el gráfico de barras de la **Figura 5.14**.

Tabla 5.IV. Valores de resistencia de lámina ($k\Omega/\square$) en función del tratamiento superficial del sustrato y del número de transferencias.

Nº de capas	Sin tratamiento	P1	P2	W1	W2
1	33.04±5.93	27.43±3.29	18.36±2.80	23.20±6.71	18.05±4.05
2	9.04±2.48	13.04±3.43	3.49±1.51	7.43±3.15	2.56±1.47
3	5.94±2.92	5.69±0.74	2.24±1.06	2.44±0.76	1.19±0.30
4	2.93±1.53	4.14±0.20	1.31±0.60	1.86±0.28	0.82±0.30

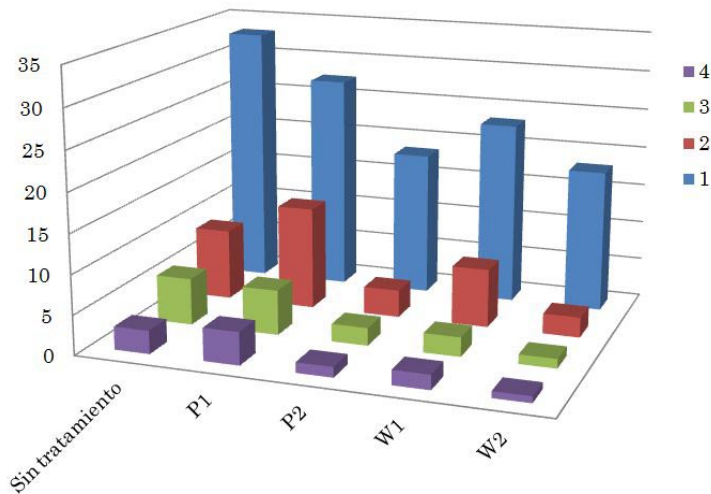


Figura 5.14: Representación gráfica para los valores de resistencia de lámina obtenidos en función del tratamiento superficial y el número de transferencias.

Estos resultados muestran que todos los tratamientos estudiados (procesos P1, P2, W1 y W2) mejoran en alguna medida la conductividad eléctrica de las respectivas muestras con respecto a las preparadas sobre sustratos sin tratar. De estos cuatro tratamientos, el plasma de tetrafluorometano/oxígeno (proceso P2) y la inmersión en ácido clorhídrico (proceso W2) conducen a resultados más satisfactorios dentro del error experimental. En concreto, este segundo es el que produce un mayor descenso de la resistencia en un proceso de una única transferencia, de $33.04\text{k}\Omega/\square \pm 5.93\text{k}\Omega/\square$ para la PI sin tratar hasta $18.05\text{k}\Omega/\square \pm 4.05\text{k}\Omega/\square$, para un único proceso de transferencia, lo que representa una reducción del 46%.

Los mejores resultados obtenidos para las muestras así preparadas (mediante los procesos P2 y W2) están en concordancia con las conclusiones presentadas por Martins y colaboradores en [11], según las cuales la hidrofobicidad del sustrato es un factor clave para lograr una transferencia del grafeno de buena calidad.

Por otro lado, los resultados obtenidos para las muestras tratadas mediante plasma de hidrógeno (proceso P1) e hidróxido de potasio (proceso W1) no muestran un efecto significativo en el valor de la resistencia de lámina en comparación con los anteriores.

En la **Tabla 5.IV** puede observarse que la resistencia se reduce también con el sucesivo apilamiento de capas de grafeno para todos los tratamientos estudiados. Este efecto es más pronunciado para el caso del primer proceso de transferencia. Esto se atribuye a una mejor cobertura del sustrato por parte del grafeno tras varios procesos de transferencia sucesivos (**Figura 5.15**). Mediante un único proceso de transferencia, la presencia de grafeno roto sobre la superficie se hace visible (**Figura 5.14a**). Estas zonas no cubiertas por grafeno serán sucesivamente cubiertas con el

número de procesos de transferencia realizados para crear finalmente una capa de mayor continuidad que mejore la conductividad (**Figura 5.14b-d**). Un comportamiento similar se ha presentado anteriormente para la transferencia repetida de grafeno sobre otros sustratos [11] [10].

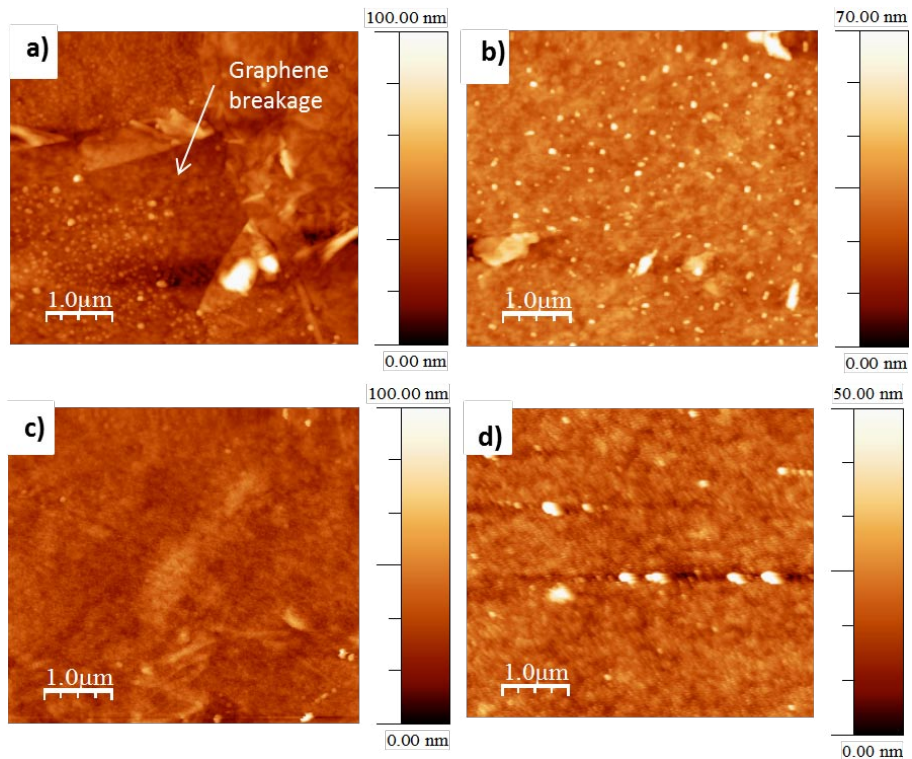


Figura 5.15: Imágenes AFM de grafeno sobre PI tratada mediante KOH para a) uno, b) dos, c) tres y d) cuatro procesos de transferencia sucesivos.

Finalmente, la combinación del pretratamiento de la PI más adecuado (en este caso la inmersión en ácido clorhídrico) con las sucesivas repeticiones del proceso de transferencia del grafeno, dio lugar a la consecución de muestras con una resistencia superficial de $800\Omega/\square$. **Este valor es el más bajo reportado hasta la fecha de redacción de esta tesis en la literatura disponible para muestras de grafeno sobre**

substratos poliméricos flexibles convencionales [22], [23], [24] y, en particular sobre PI, establecido como el material más comúnmente utilizado en aplicaciones de electrónica flexible.

5.4. Conclusiones

En este capítulo se han explorado distintas vías para transferir grafeno a poliimida, **seleccionándose el uso de GelPak como polímero auxiliar nuevamente como el método de transferencia más adecuado.**

Se presentan cuatro pretratamientos de la PI mediante plasma (H_2 y CF_4/O_2) y por vía química húmeda (HCl y KOH) que permiten que este sustrato convencional sea utilizado para el desarrollo de dispositivos flexibles basados en grafeno. El grafeno fue transferido a los sustratos de poliimida tratados y sin tratar para posteriormente colocar sobre él unos electrodos de plata necesarios para el estudio de la resistividad de las muestras, así como para su posterior integración en los dispositivos finales.

La resistividad se redujo mediante la iteración del proceso de transferencia incrementando la superficie cubierta de grafeno. **Tras cuatro procesos de transferencia, la resistividad se redujo alrededor de un 90%.**

De los tratamientos estudiados, **el proceso basado en una disolución de HCl (Proceso W2) mostró ser el más efectivo, reduciendo la resistividad de las muestras en un 46% para la transferencia de una única capa de grafeno.** Este resultado se

relaciona con el incremento de la hidrofobicidad de la superficie del sustrato producido por este tratamiento. Este resultado se relaciona con la modificación superficial del sustrato, dando lugar a un aumento de la hidrofobicidad manteniendo la rugosidad inicial.

El efecto combinado de la transferencia repetida de grafeno (cuatro veces) y el uso de un sustrato tratado químicamente ha dado lugar a una importante reducción de la resistencia de lámina, pasando del valor inicial (una transferencia, sustrato no tratado) de $33.04\text{k}\Omega/\square$ a $0.82\text{k}\Omega/\square$. Este valor es el más bajo de los reportados en la literatura disponible para grafeno sobre sustratos poliméricos convencionales [22] [23] [24].

5.5. Referencias

- [1] M. Z. Pakhuruddin, K. Ibrahim y A. A. Aziz, «Properties of polyimide substrate for aplicaciones in flexible solar cells,» *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 7, n° 5-6, pp. 377-380, 2013.
- [2] A. Y. Xiao, L. F. Che, X. X. Li y Y. L. Wang, «A novel fabrication process of MEMS devices on polyimide flexible substrates,» *Microelectronic Engineering*, vol. 85, n° 2, pp. 452-457, 2008.
- [3] «<http://www.dupont.com/products-and-services/membranes-films/polyimide-films/brands/kapton-polyimide-film.html>,» [En línea].
- [4] T. Schallenberg, C. Schumacher, S. Gundel y W. Faschinger, «Shadow mask technology,» *Thin Solid Films*, vol. 412, n° 1, pp. 24-29, 2002.
- [5] W. Zhu, D. B. Farmer, K. A. Jenkins, B. Ek, S. Oida, X. Li, J. Bucchignano, S. Dawes, E. A. Duch y P. Avouris, «Graphene radio frequency devices on flexible substrate,» *Applied Physics Letters*, vol. 102, p. 233102, 2013.
- [6] I. Vlassiuk, P. Fulvio, H. Meyer, N. Lavrik, S. Dai, P. Datskos y S. Smirnov, «Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene,» *Carbon*, vol. 54, pp. 58-67, 2013.
- [7] P. J. De Pablo, E. Graugnard, B. Walsh, R. P. Andres, S. Datta y R. Reifenberger, «A simple, reliable technique for making electrical contact to multiwalled carbon nanotubes,» *Applied Physics Letters*, vol. 74, n° 2, pp. 323-325, 1999.

- [8] S. D. Kim, W. J. Kim y C. W. Lee, «Vibration analysis of the tension shadow mask with wire impact damping,» *Journal of Sound and Vibration*, vol. 265, n° 5, pp. 1003-1023, 2003.
- [9] Y. Wang, H. J. Yang, H. Z. Geng, Z. C. Zhang, E. X. Ding, Y. Meng, Z. J. Luo, J. Wang, X. M. Su y S. X. Da, «Fabrication and evaluation of adhesion enhanced flexible carbon nanotube transparent conducting films,» *Journal Of Materials Chemistry C*, vol. 3, n° 15, pp. 3796-3802, 2015.
- [10] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo y R. S. Ruoff, «Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes,» *Nano Letters*, vol. 9, n° 12, pp. 4359-4363, 2009.
- [11] L. G. P. Martins, Y. Song, T. Zeng, M. S. Dresselhaus, J. Kong y P. T. Araujo, «Direct transfer of graphene onto flexible substrates,» *Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A.*, n° <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1306508110>, 2013.
- [12] R. R. Hartmann, J. Kono y M. E. Portnoi, «Terahertz science and technology of carbon nanomaterials,» *Nanotechnology*, vol. 25, pp. 322001-16, 2014.
- [13] L. Ren, C. L. Pint, L. G. Booshehri, W. D. Rice, X. Wang, D. J. Hilton, K. Takeya, I. Kawayama, M. Tonouchi, R. H. Hauge y J. Kono, «Carbon nanotube terahertz polarizer,» *Nano Letters*, vol. 9, n° 7, pp. 2610-2613, 2009.
- [14] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth y A. K. Geim, «Making graphene visible,» *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 063124, 2007.

- [15] D. Bhusari, H. Hayden, R. Tanikella, S. A. Allen y P. A. Kohl, «Plasma treatment and surface analysis of polyimide films for electroless copper buildup process,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, n° 10, pp. F162-F170, 2005.
- [16] W. S. Wang, M. Hur, J. O. Lee y Y. H. Song, «Controlling hidrophilicity of polymer film by altering gas flow rate in atmospheric-pressure homogeneous plasma,» *Applied Surface Science*, vol. 295, pp. 198-202, 2014.
- [17] F. Arefi, V. Andre, P. Montazer-Rahmati y J. Amoroux, «Plasma polymerization and surface treatment of polymers,» *Pure and Applied Chemistry*, vol. 64, n° 5, pp. 715-723, 1992.
- [18] L. L. Tezani, R. S. Pessoa, H. S. Maciel y G. Petraconi, «Chemistry studies of SF₆/CF₄, SF₆/O₂ and CF₄/O₂ gas phase during hollow cathode reactive ion etching plasma,» *Vacuum*, vol. 106, pp. 64-68, 2014.
- [19] C. Kim, D. Jeong, J. Hwang y H. Chae, «Argon and nitrogen plasma surface treatments of polyimide films for electroless copper plating,» *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 54, n° 2, pp. 621-627, 2009.
- [20] S. J. Park, E. J. Lee y S. H. Kwon, «Influence of surface treatment of polyimide film on adhesion enhancement between polyimide and metal films,» *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 28, n° 2, pp. 188-192, 2007.
- [21] J. Coates, Interpretation of infrared spectra, a practical approach, R. A. Meyers, Ed., Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000, pp. 10815-10837.

- [22] G. Fisichella, S. Di Franco, P. Fiorenza, R. Lo Nigro, F. Roccaforte, C. Tudisco, G. G. Condorelli, N. Piluso, N. Spartà, S. Lo Verso, C. Accardi, C. Tringali, S. Ravesi y F. Giannazzo, «Micro- and nanoscale electrical characterization of large-area graphene transferred to functional substrates,» *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 4, pp. 234-242, 2013.
- [23] Y.-J. Kim, S. J. Kim, M. H. Jung, K. Y. Choi, S. Bae, S.-K. Lee, Y. Lee, D. Shin, B. Lee, H. Shin, M. Choi, K. Park, J.-H. Ahn y B. H. Hong, «Low-temperature growth and direct transfer of graphene-graphitic carbon films on flexible substrates,» *Nanotechnology*, vol. 23, p. 344016, 2012.
- [24] E. H. Lock, M. Baraket, M. Laskoski, S. P. Mulvaney, W. K. Lee, P. E. Sheehan, D. R. Hines, J. T. Robinson, J. Tosado, M. S. Fuhrer, S. C. Hernández y S. G. Walton, «High-quality uniform dry transfer of graphene to polymers,» *Nano Letters*, vol. 12, pp. 102-107, 2012.
- [25] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus y J. Kong, «Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition,» *Nano Letters*, vol. 9, n° 1, pp. 30-35, 2009.
- [26] C. Mattevi, H. Kim y M. Chhowalla, «A review of chemical vapour deposition of graphene on copper,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 3324-3334, 2011.
- [27] A. Reina, S. Thiele, X. Jia, S. Bhaviripudi, M. S. Dresselhaus, J. A. Schaefer y J. Kong, «Growth of large-area single- and bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces,» *Nano Research*, vol. 2, pp. 509-516, 2009.

- [28] A. C. Ferrari y D. M. Basko, «Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,» *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 235-246, 2013.
- [29] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, *Raman spectroscopy in graphene related systems*, Weinheim: Willey-VCH, 2011.
- [30] K. J. Seu, A. P. Pandey, F. Haque, E. A. Proctor, E. R. A. y J. S. Hovis, «Effect of surface treatment on diffusion and domain formation in supported lipid bilayers,» *Biophysical Journal*, vol. 92, n° 7, pp. 2445-2450, 2007.
- [31] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold y L. Wirtz, «Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene,» *Nano Letters*, vol. 7, n° 2, pp. 238-242, 2007.
- [32] A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, R. Molenaar, V. Singh, L. Janssen, H. S. van der Zant y G. A. Steele, «Deterministic transfer of two-dimensional materials by all dry viscoelastic stamping,» *2D Materials*, vol. 1, p. 011002, 2014.

6. Estructuración láser de las muestras de grafeno

6.1. Introducción

La ablación láser es un proceso mediante el cual un material sólido es eliminado superficialmente debido a la incidencia de un haz láser con una densidad de energía por encima de un determinado umbral (umbral de ablación). Este fenómeno es producido por (i) efectos térmicos (fusión y vaporización del material) e (ii) ionización directa (generación de un plasma), preponderando cada uno de ellos en función de la anchura de pulso de la radiación utilizada. Así, láseres con pulsos anchos ($>1\text{ms}$) producen importantes zonas afectadas por el calor, siendo estas prácticamente nulas para láseres de pulsos ultracortos ($<100\text{fs}=10^{-15}\text{s}$)

La ablación láser de grafeno viene siendo utilizada en los últimos años como una técnica alternativa a las técnicas litográficas permitiendo la estructuración compleja de capas de grafeno con una resolución de ancho de línea en el rango de las micras. Además de sus propiedades intrínsecas, este tipo de estructuración permite su explotación en aplicaciones dependientes de la geometría, haciendo tecnológicamente viable su integración en microdispositivos. Hasta la fecha, los láseres de femtosegundos se han utilizado principalmente para la estructuración de grafeno (ver por ejemplo [1], [2]) a fin de evitar fenómenos térmicos.

Sin embargo, este tipo de láseres son actualmente caros y poco fiables a nivel industrial, por lo que la estructuración de grafeno mediante ablación láser precisa de una investigación profunda de otro tipo de fuentes. En este sentido, los láseres de nanosegundos y microsegundos representan un buen compromiso, por lo que han sido considerados en este trabajo.

6.2. Láser de nanosegundos

Las muestras de grafeno utilizadas para realizar este estudio fueron preparadas mediante los procesos optimizados desarrollados a lo largo de esta tesis, es decir, fueron sintetizadas mediante el proceso mejorado de CVD y transferidas mediante el proceso basado en el uso de GelPak a sustratos de Si/SiO₂, ambos descritos en el Capítulo 4.

La elección de este sustrato se hizo con el fin de poder estudiar de forma clara los efectos del láser sobre las muestras a través de la caracterización del grafeno, dado que la PI no permite el contraste óptico para microscopía ni el correcto estudio de los espectros Raman debido a la alta fluorescencia generada por la misma.

Los experimentos de ablación se llevaron a cabo utilizando un láser de nanosegundos cuyas especificaciones se detallan en el Capítulo 3. Para evaluar el efecto del mismo en el grafeno con diferentes condiciones de irradiación, se determinó la densidad de energía (F , en inglés *fluence*) en función de los tres parámetros fundamentales de proceso: potencia media, frecuencia e intensidad. Este último valor representa la intensidad eléctrica aplicada a los láseres de bombeo y resulta ser aproximadamente lineal con la potencia emitida por el láser principal en todo el rango de frecuencias utilizables, tal y como se muestra en la **Figura 6.1**.

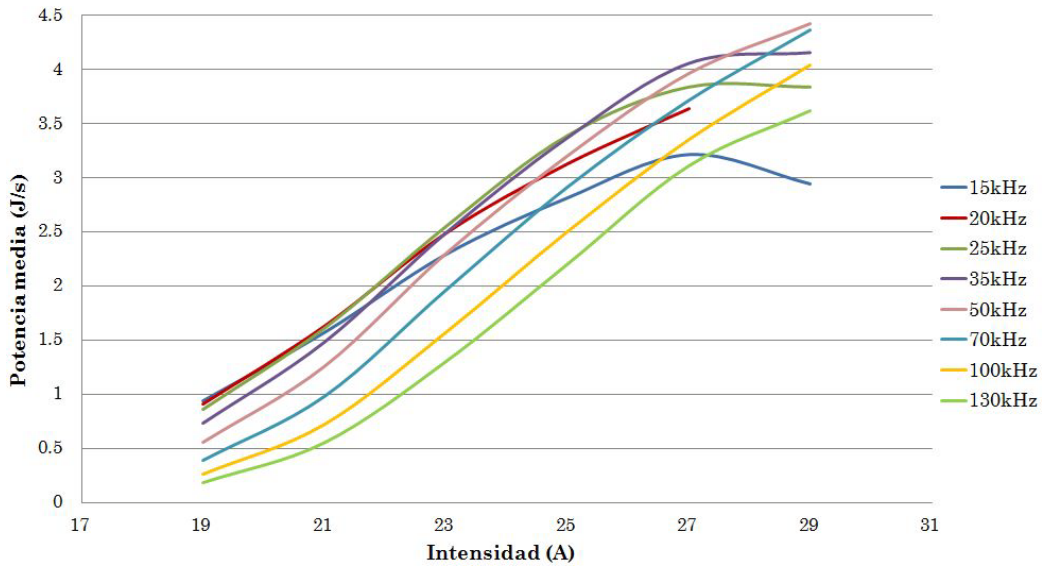


Figura 6.1: Representación de potencia media vs. intensidad para algunas de las distintas frecuencias utilizadas

Los valores de fluencia (energía por unidad de superficie) correspondientes a cada uno de los casos fueron calculados a partir de la energía de pico, E_{pico} , que puede ser expresada como

$$E_{pico} = \frac{P_m}{f}$$

donde P_m representa la potencia media y f la frecuencia empleada.

Conocido el diámetro del *spot* del láser ($25 \mu m$), es posible obtener la densidad de energía aplicada en cada caso como la energía pico entre el área del *spot*:

$$F = \frac{E_{pico}}{A} = \frac{E_{pico}}{2\pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2} = \frac{4P_m}{2\pi d^2 f}$$

De este modo, la **Figura 6.1** puede ser transformada en la **Figura 6.2**. Así, es posible relacionar el parámetro básico de operación, la

intensidad de bombeo (I), con el parámetro fundamental que gobierna un proceso de ablación láser, la densidad de energía (F).

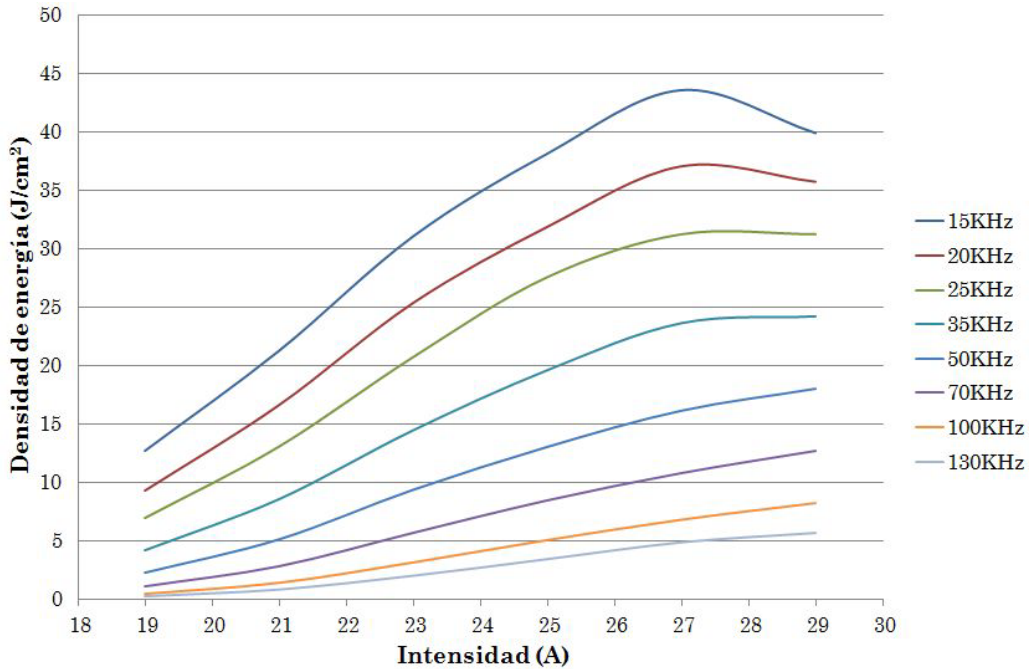


Figura 6.2: Curvas de fluencia vs. Intensidad para distintas frecuencias, características del láser utilizado.

Con el fin de observar los efectos del láser sobre las muestras y determinar las condiciones óptimas de utilización para muestras de grafeno, se seleccionaron una serie de condiciones de corte distintas variando la intensidad y la frecuencia empleadas. En la **Tabla 6.I** se recogen los valores de fluencia calculados para cada una de estas condiciones.

Tabla 6.I: Condiciones del láser empleadas para cada uno de los cortes.

	I(A)	v(mm/s)	f(KHz)	F(J/cm ²)
A	29	200	20	35.75
B	29	200	25	31.29
C	29	600	25	31.29
D	19	200	20	9.27
E	19	200	130	0.28
F	19	200	70	1.13
G	25	200	50	13.04
H	25	200	35	19.62
I	25	200	15	38.16
J	23	200	20	25.36
K	23	200	100	3.2
L	23	200	25	20.78

En estas condiciones se realizaron líneas sobre las muestras de grafeno preparadas por CVD y transferidas a sustratos de Si/SiO₂ mediante GelPak.

Tras la irradiación láser, las muestras fueran observadas mediante microscopía óptica. Las imágenes adquiridas se muestran en la **Figura 6.3**.

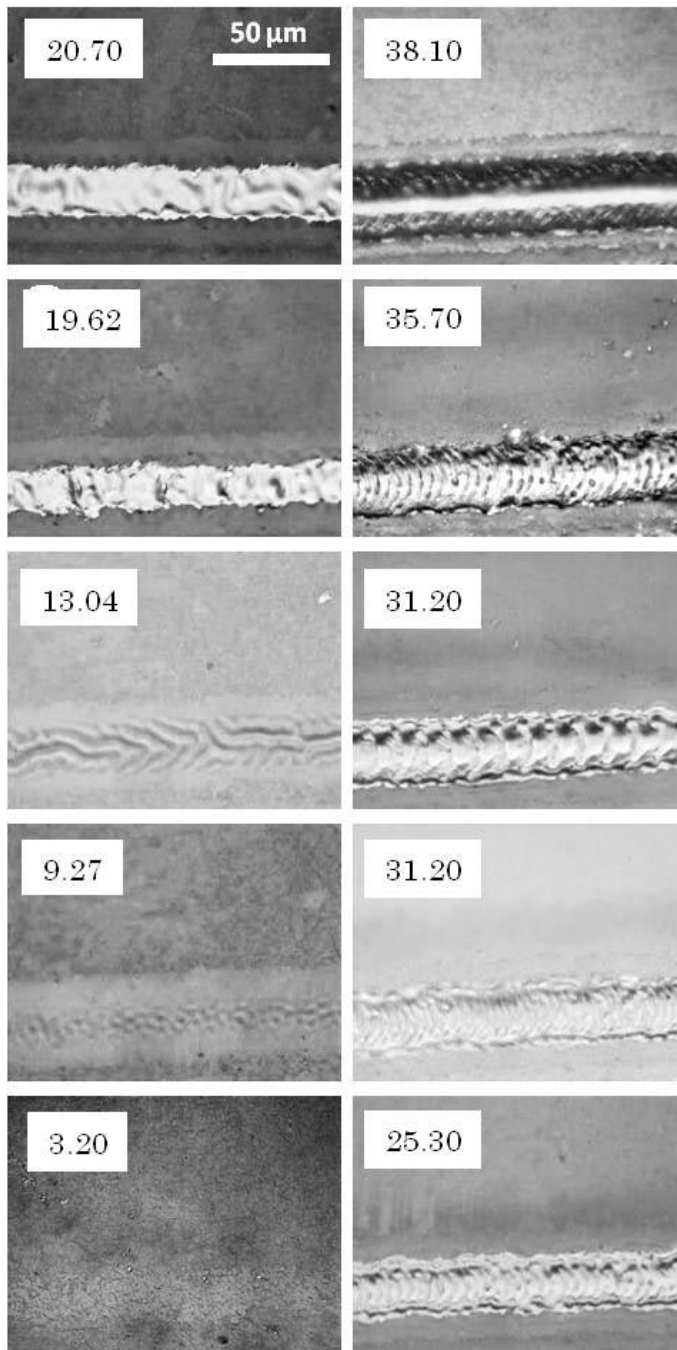


Figura 6.3: Imágenes de microscopía óptica para cada uno de los cortes llevados a cabo en las condiciones recogidas en la Tabla 6.I. En cada una de ellas se indica la densidad de energía correspondiente.

En las imágenes se pueden apreciar las zonas en las que el grafeno ha sido retirado por efecto del láser debido al contraste óptico entre el grafeno y el substrato. También, en la mayor parte de las imágenes se puede observar que el substrato ha sido afectado, habiéndose marcado un surco en muchos de los casos (para fluencias a partir de $19.62\text{J}/\text{cm}^2$).

Estas muestras han sido también examinadas mediante espectroscopía Raman. Utilizando el microscopio óptico de este equipo se han podido medir las distancias desde el centro del corte láser hasta los límites de las zonas de la muestra donde el láser ha dañado el substrato (D_s) y donde existe grafeno dañado (D_g), es decir, desde el centro del corte hasta la aparición del espectro del grafeno sin daño aparente (ver **Figura 6.4**). Por último, la anchura total de la muestra en la que se aprecia algún daño (G_d) en el grafeno. Las distancias medidas se recogen en la **Tabla 6.II**.

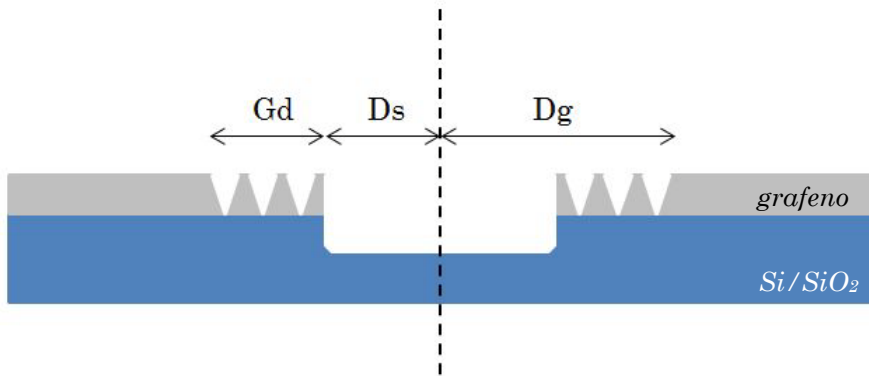


Figura 6.4: Esquema de las zonas medidas mediante microscopía óptica/Raman.

Tabla 6.II: Dimensiones de las zonas afectadas por el láser (daño sobre el sustrato y sobre el grafeno).

F (J cm ⁻²)	Ds (μm)	Dg (μm)	Gd (μm)
0.28	0	0	0
1.13	0	0	0
3.2	0	21	5
9.27	20	68	48
13.04	20	60	40
19.62	21	45	24
20.78	23	52	29
25.36	26	45	19
31.29	28	45	17
31.29	29	48	19
35.75	31	45	14
38.16	35	48	13

A continuación, se muestra la representación gráfica de la distancia máxima a la que puede apreciarse grafeno dañado por el láser frente a la fluencia utilizada en cada caso (**Figura 6.5**).

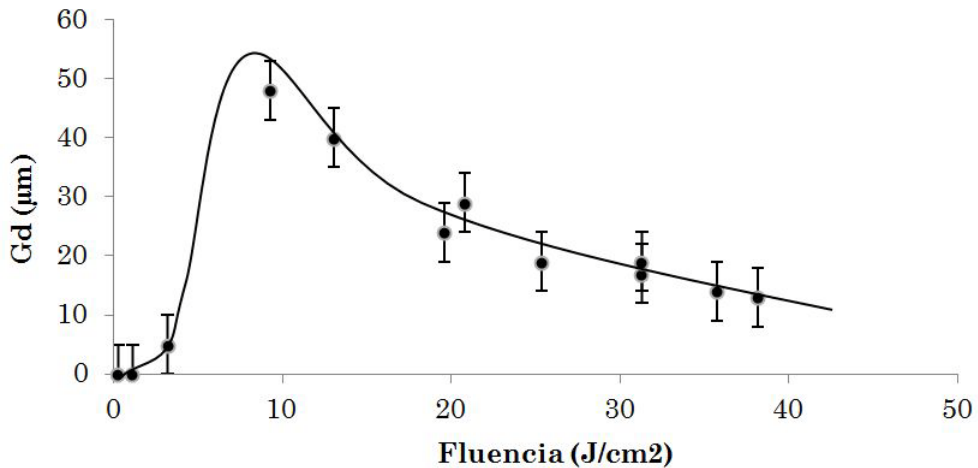


Figura 6.5: Anchura del área de grafeno afectada por el láser frente a la fluencia empleada.

Se puede ver como para las fluencias más bajas la zona dañada aumenta hasta cierto valor, a partir del cual ésta empieza a disminuir. Esta disminución se puede explicar teniendo en cuenta las imágenes del acabado del corte, en las que se aprecia como a partir de estos valores el láser está afectando al sustrato, con lo que la eliminación del grafeno es debida al arranque del material que lo soporta.

Más allá de una interpretación basada únicamente en la evaluación de estas imágenes, se ha llevado a cabo un exhaustivo estudio de los efectos del láser en las inmediaciones del corte a partir de espectros Raman obtenidos a distintas distancias del centro. A modo de ejemplo, la **Figura 6.6** muestra los espectros Raman obtenidos para el corte D, que representa una fluencia de $9.27\text{J}/\text{cm}^2$.

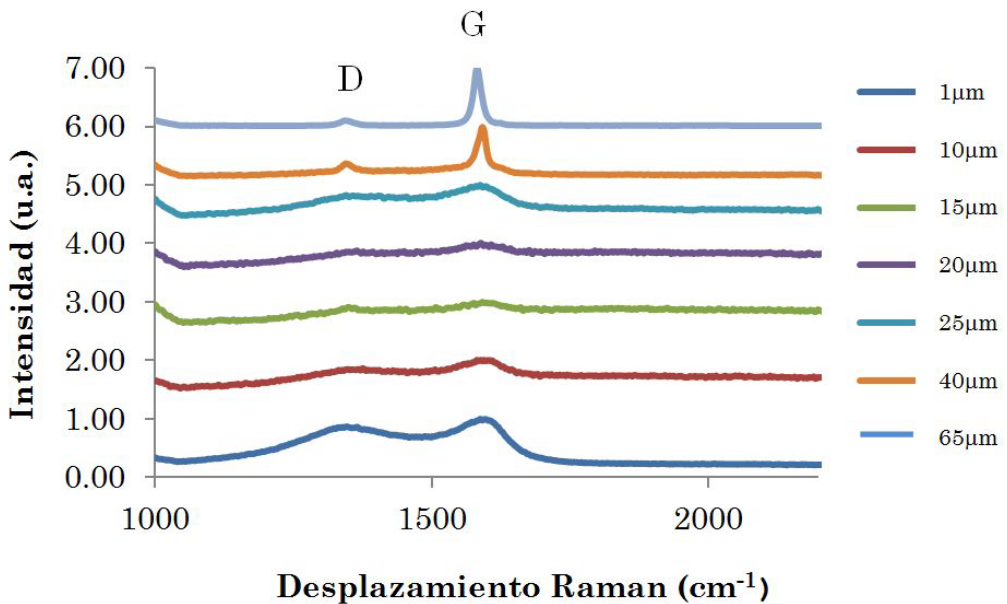


Figura 6.6: Espectros Raman adquiridos a distintas distancias del borde del corte D.

Como puede observarse, los espectros correspondientes a las medidas más alejadas del corte muestran los picos habitualmente presentes en el grafeno. A medida que los espectros se corresponden con zonas más cercanas al corte, puede verse cómo estos se van modificando por efecto del mismo, hasta que en su proximidad puede apreciarse la alta intensidad del pico D, con respecto a la del G, que es indicativo de la presencia de defectos.

Con el fin de analizar estos datos, se ha llevado a cabo un estudio de la evolución de la presencia de defectos a través de los valores calculados para el cociente de las intensidades de los picos D (1350cm^{-1}) y G (1580cm^{-1}), de acuerdo con [3] y [4], relacionándolo con la distancia desde el centro del corte láser.

Para obtener el máximo de información de estos datos, éstos fueron ajustados a una función exponencial extendida. Esta función es comúnmente utilizada en la modelización de datos experimentales de relajación de diversa naturaleza [5]. Se utilizó la expresión siguiente:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = A \cdot e^{-\left(\frac{d}{D_0}\right)^\beta} + B$$

Así, los valores obtenidos experimentalmente fueron ajustados según esta función, dejando libres los parámetros A, B, β y D_0 como parámetros de ajuste.

La **Figura 6.7** muestra el ajuste correspondiente a los datos obtenidos para una fluencia de $9.27\text{J}/\text{cm}^2$. En esta primera gráfica se muestra el significado de estos parámetros.

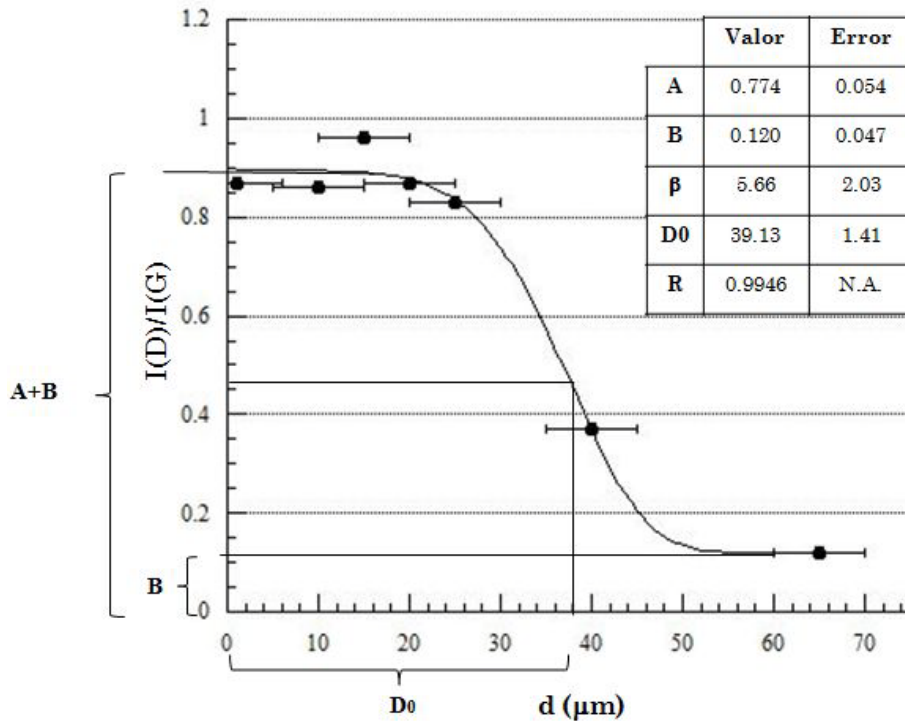


Figura 6.7: Ajuste a una función exponencial extendida de los datos $I(D)/I(G)$ vs. distancia al centro del corte para $F=9.27J/cm^2$.

En la figura se puede observar que $A+B$ está relacionado con el valor máximo del cociente $I(D)/I(G)$ que se alcanza en la proximidad del corte, mientras que B corresponde al valor mínimo al que tiende este cociente a una cierta distancia. D_0 puede interpretarse como la distancia a la que este valor cae (y en consecuencia el número de defectos presente en el grafeno), por lo que puede utilizarse para comparar el efecto del láser funcionando en cada una de las condiciones empleadas en los cortes estudiados, recogidas en la **Tabla 6.I**.

Se muestran a continuación los ajustes realizados según este procedimiento para el resto de las condiciones de corte empleadas:

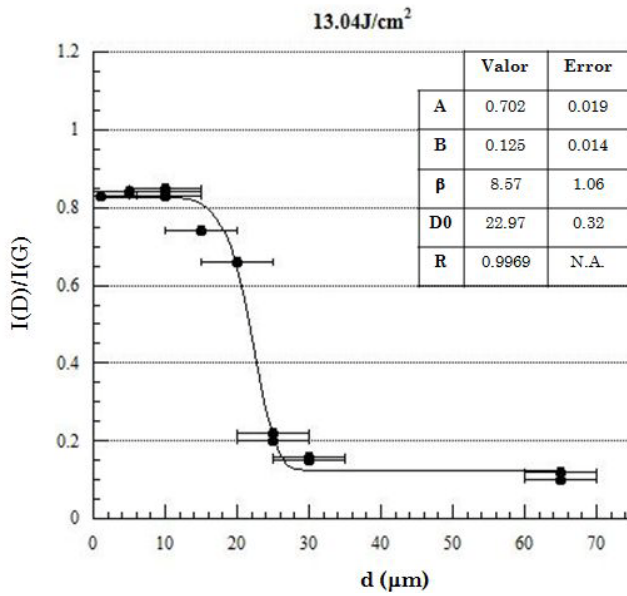


Figura 6.8: Ajuste a una función exponencial extendida de los datos $I(D)/I(G)$ vs. distancia al centro del corte para $F=13.04\text{J/cm}^2$.

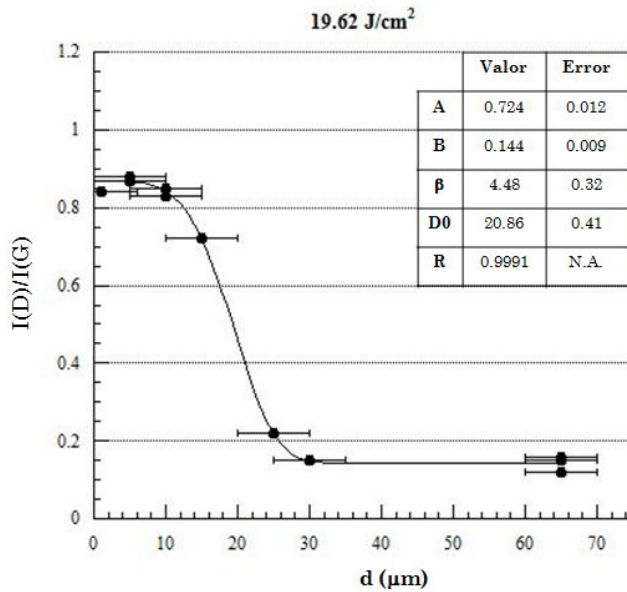


Figura 6.9: Ajuste a una función exponencial extendida de los datos $I(D)/I(G)$ vs. distancia al centro del corte para $F=19.62\text{J/cm}^2$.

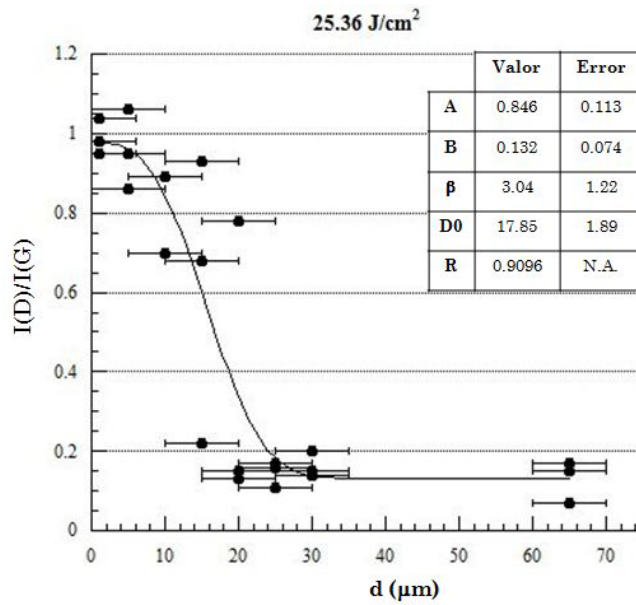


Figura 6.10: Ajuste a una función exponencial extendida de los datos $I(D)/I(G)$ vs. distancia al centro del corte para $F=25.36\text{J/cm}^2$.

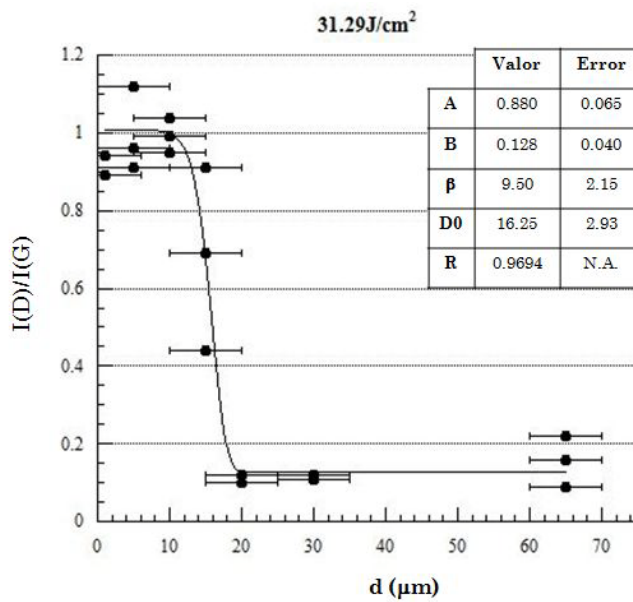


Figura 6.11: Ajuste a una función exponencial extendida de los datos $I(D)/I(G)$ vs. distancia al centro del corte para $F=31.29\text{J/cm}^2$.

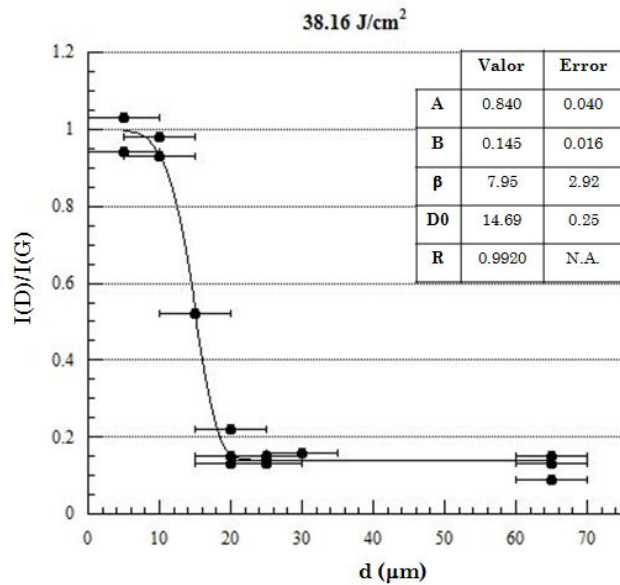


Figura 6.12: Ajuste a una función exponencial extendida de los datos $I(D)/I(G)$ vs. distancia al centro del corte para $F=38.16\text{J/cm}^2$.

Debe apuntarse que, para este estudio, los resultados obtenidos para 3.2J/cm^2 fueron descartados debido a que la dispersión de los datos dificultó un buen ajuste de los mismos.

Las figuras anteriormente presentadas muestran que la función seleccionada describe de manera adecuada el comportamiento de los datos experimentales, dando lugar a coeficientes de correlación (R) altos.

Los parámetros obtenidos para el resto de las condiciones del laser empleadas para cortar el grafeno se recogen en la **Tabla 6.III**.

Tabla 6.III: Parámetros obtenidos para el ajuste de las curvas I(D)/I(G) vs. distancia a una función exponencial extendida.

F (J/cm²)	A	B	β	D₀
9.27	0.774±0.054	0.120±0.047	5.66±2.03	39.13±1.41
13.04	0.702±0.019	0.125±0.014	8.57±1.06	22.97±0.32
19.02	0.724±0.012	0.144±0.009	4.48±0.32	20.86±0.41
25.36	0.846±0.113	0.132±0.074	3.04±1.22	17.85±1.89
31.29	0.880±0.065	0.128±0.040	9.50±21.5	16.25±2.93
38.16	0.840±0.040	0.145±0.016	7.95±2.92	14.69±0.25

A continuación se representan los valores de los parámetros A (**Figura 6.13**), B (**Figura 6.14**) y D₀ (**Figura 6.15**) obtenidos de los ajustes.

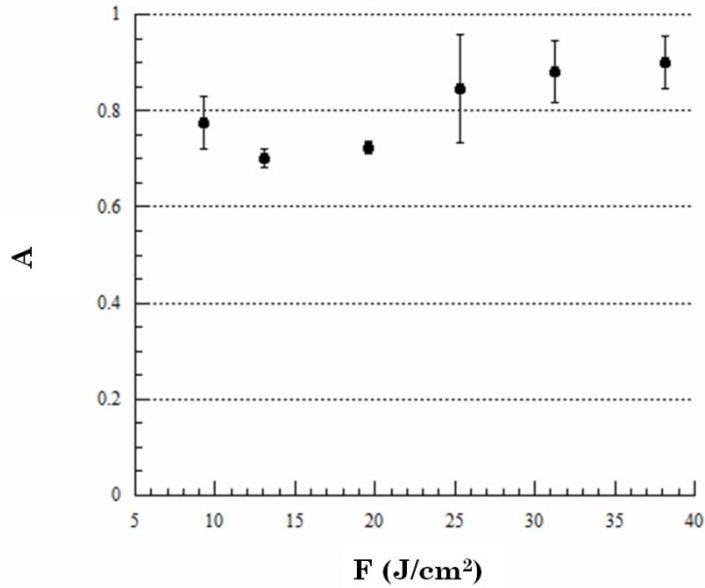


Figura 6.13: Valores obtenidos para el parámetro A vs. fluencia.

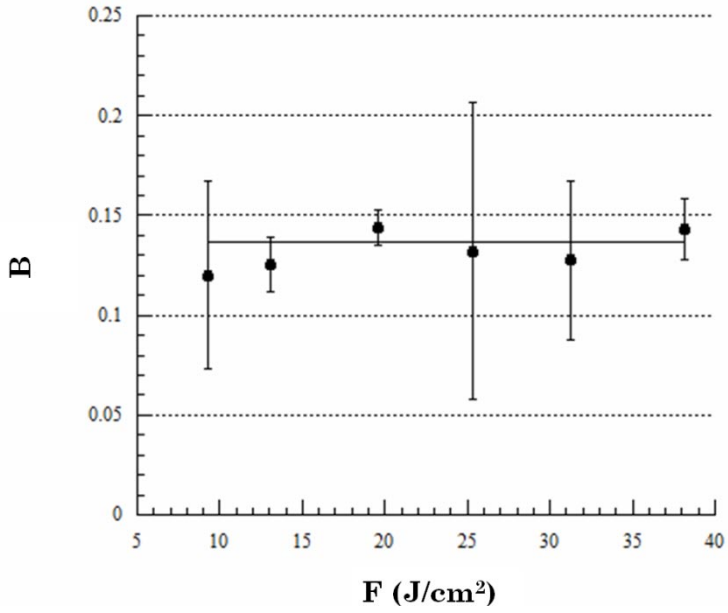


Figura 6.14: Valores obtenidos para el parámetro B vs. densidad de energía (F).

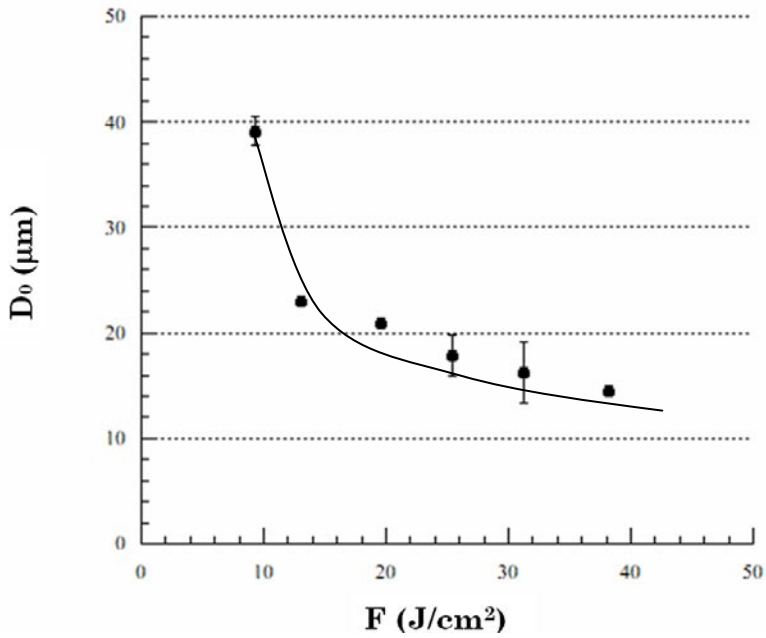


Figura 6.15: Valores obtenidos para el parámetro D₀ vs. densidad de energía (F).

En la **Figura 6.13** puede apreciarse como el valor del parámetro A aumenta ligeramente con la fluencia, mientras que la **Figura 6.14** muestra que B, valor mínimo para $I(D)/I(G)$ se mantiene constante, dado que en todos los casos representaría el valor correspondiente al grafeno no dañado. El hecho de que el valor de A aumente, hace que la suma de ambos, A+B también lo haga, lo que se traduce en una tendencia del valor máximo de $I(D)/I(G)$ a aumentar cuando se aumenta la densidad de energía en el corte. Esto significa que, para las condiciones estudiadas, las de mayor fluencia generan un mayor número máximo de defectos en el grafeno. De este modo, para realizar un corte minimizando el daño en la muestra se eligen las condiciones en las que $F=9.27\text{J}/\text{cm}^2$.

Por otro lado, los valores obtenidos para la distancia D_0 , muestran una tendencia decreciente con la densidad de energía aplicada. Esta tendencia presenta un buen acuerdo con la que se obtiene en la **Figura 6.5**, como era de esperar.

Para poder observar en detalle las inmediaciones del corte láser y los efectos del mismo sobre el grafeno, utilizando las condiciones seleccionadas ($F=9.27\text{J}/\text{cm}^2$), se preparó una muestra siguiendo la geometría que aparece esquematizada en la **Figura 6.16**.

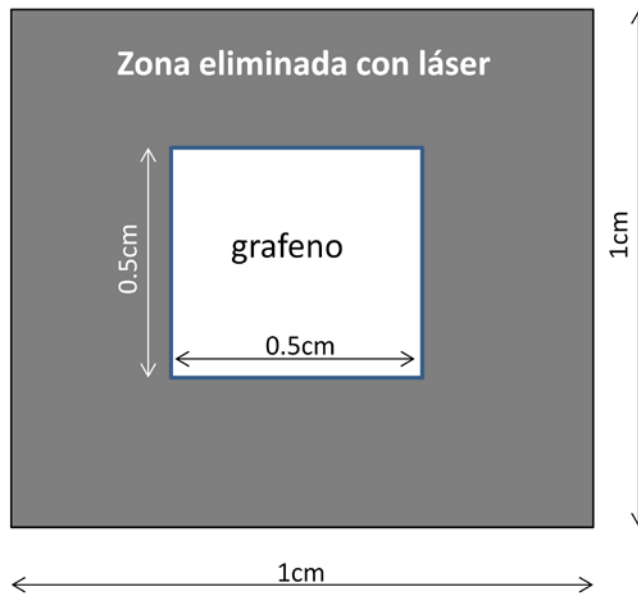


Figura 6.16: Geometría de las muestras estructuradas para el estudio de los efectos del corte láser.

Sobre un substrato cuadrado de $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ de Si/SiO₂ cubierto de grafeno, se definió un cuadrado de $0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$, eliminando el grafeno de la zona exterior empleando dichas condiciones del láser.

En primer lugar, se utilizó la espectroscopía Raman para observar los efectos del proceso sobre el grafeno en una de las esquinas del cuadrado. En la **Figura 6.17a** se muestra la imagen de microscopía óptica de la zona estudiada, en la que puede verse la morfología del corte. En la **Figura 6.17b-d** se muestra la distribución espacial de las intensidades registradas para los distintos picos característicos del grafeno. La **Figura 6.17b** representa los valores para el pico D (1350cm^{-1}) y la **Figura 6.17c** los correspondientes al pico G (1580cm^{-1}). En ambas puede observarse como los dos valores son homogéneos en la zona del grafeno sin cortar, mientras que éstos varían en una zona intermedia en las proximidades del corte, para desaparecer en la zona en la que el grafeno ha sido totalmente eliminado.

En la **Figura 6.17d** se representa el cociente de intensidades de los picos D y G, valor asociado a la presencia de defectos en la red cristalina del grafeno [3]. En este caso, los valores altos se identifican con un mayor número de defectos en la zona. Así, en esta imagen se puede distinguir claramente una zona de alrededor de $20\mu\text{m}$ en todo el contorno del corte láser que presenta un mayor número de imperfecciones.

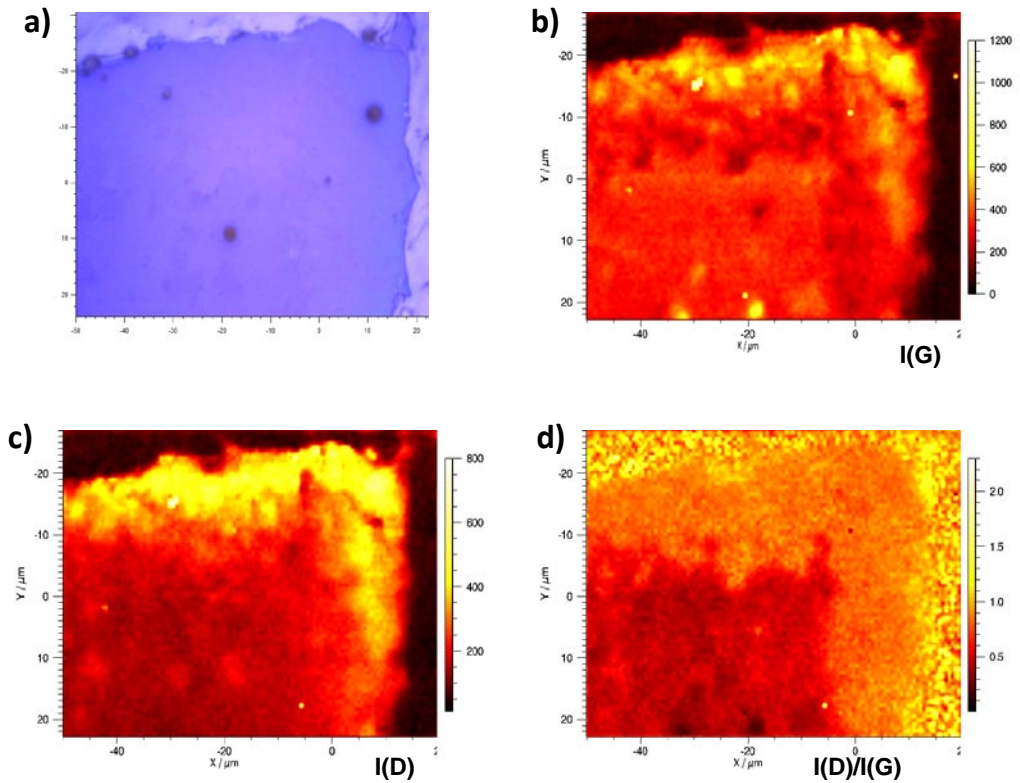


Figura 6.17: Mapeo Raman de una de las esquinas de la muestra estructurada con laser ns: (a) imagen de microscopía óptica, (b) intensidad del pico G, (c) intensidad del pico D y (d) intensidad relativa entre los picos D y G.

Estas muestras fueron caracterizadas mediante XPS antes y después de la irradiación láser, para poder así determinar qué tipo de defectos ha sido introducido en el grafeno durante este proceso. Los espectros obtenidos se muestran en la **Figura 6.18**.

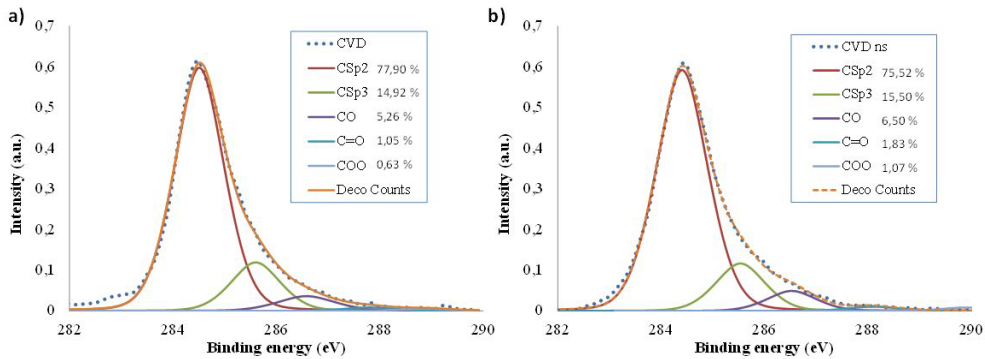


Figura 6.18: Espectros XPS correspondientes a: (a) grafeno sobre Si/SiO₂ y (b) grafeno sobre Si/SiO₂ cortado con láser ns.

El grafeno sin cortar (**Figura 6.18a**) muestra una mayor área correspondiente a un alto número de enlaces sp^2 y con un bajo contenido en oxígeno, como es de esperar en una muestra de grafeno puro.

En el espectro de la **Figura 6.18b**, correspondiente a la muestra estructurada, sin embargo, puede verse como el valor correspondiente a enlaces sp^2 se ha reducido, mientras que se aprecia un incremento del contenido en oxígeno en la muestra, que se manifiesta a través de un mayor número de enlaces CO, C=O y COO. Estos resultados son indicativos de un proceso de oxidación de la muestra al llevar a cabo el corte láser.

Por otro lado, se observa también un ligero aumento de los enlaces sp^3 , siendo la transición sp^2 a sp^3 característica de la generación de defectos en la estructura cristalina del grafeno [6].

6.3. Láser de microsegundos

Dado el interés que reside en encontrar un método para estructurar grafeno de un modo rápido y económico, se ha probado también el uso de un láser de microsegundos. Éste resulta más atractivo si cabe que el de nanosegundos en cuanto a estos factores, al tratarse de un equipo de bajo coste y de uso muy extendido en aplicaciones como el mecanizado o el prototipado de circuitos impresos.

Para comprobar su efecto sobre el grafeno, nuevamente se utilizaron muestras transferidas a sustratos de Si/SiO₂ sobre las que se llevó a cabo un proceso de estructuración en condiciones estándar para definir la geometría que se muestra en la **Figura 6.16**.

Sobre estas muestras, se realizó un mapeo Raman para poder observar los efectos de este proceso. En la **Figura 6.19a** se muestra la imagen de microscopía óptica de una de las esquinas del cuadrado. En la **Figura 6.19b** y en la **Figura 6.19c** pueden verse representadas las intensidades de los picos G y D, respectivamente, y en la **Figura 6.19d** la relación entre ambas.

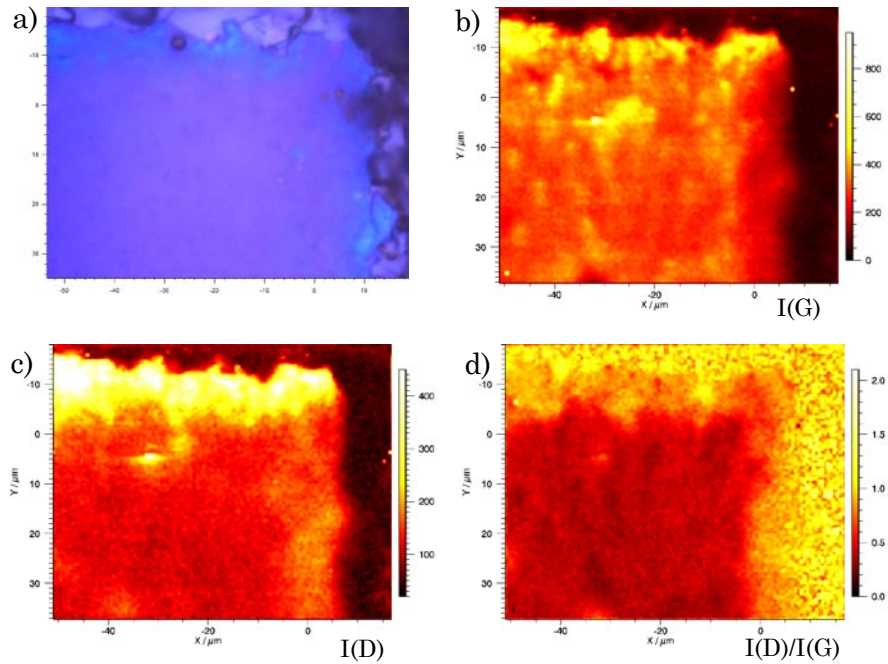


Figura 6.19: Mapeo Raman de una de las esquinas de la muestra estructurada con láser μ s: (a) imagen de microscopía óptica, (b) intensidad del pico G, (c) intensidad del pico D y (d) intensidad relativa entre los picos D y G.

En la imagen de microscopía óptica puede apreciarse que el borde no está muy bien definido debido al efecto del láser sobre el sustrato.

Al igual que en el caso del láser de nanosegundos, en los mapeos pueden distinguirse las zonas en las que el grafeno fue totalmente eliminado, así como una zona intermedia, en este caso de unas $5\mu\text{m}$, en la que la presencia de defectos en el grafeno es significativa.

Como en la sección anterior, las muestras fueron caracterizadas mediante XPS antes y después de llevar a cabo el proceso de estructuración. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 6.20**.

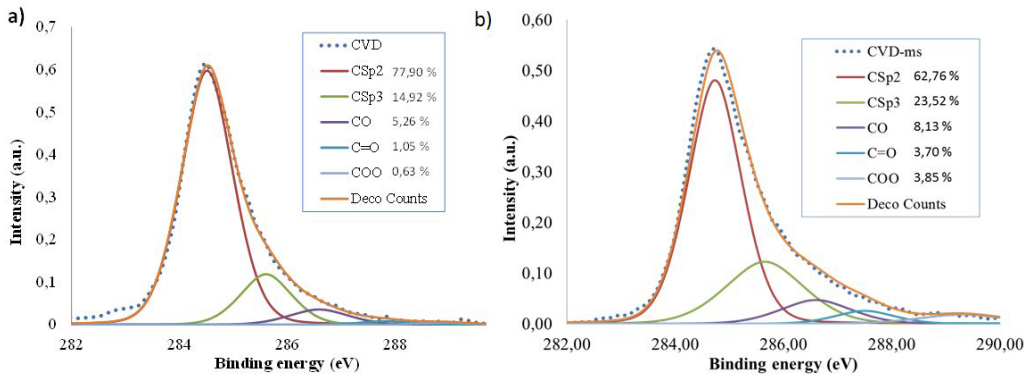


Figura 6.20: Espectros XPS correspondientes a: (a) grafeno sobre Si/SiO₂ y (b) grafeno sobre Si/SiO₂ cortado con láser μs .

Puede observarse de estos resultados que la cantidad de carbono sp^2 correspondiente al grafeno disminuye ligeramente a favor de la hibridación sp^3 . También se observa un considerable aumento de los enlaces carbono-oxígeno que indican la oxidación de la muestra en las inmediaciones del corte.

6.4. Comparación de los resultados obtenidos para ambos láseres

Puesto que el estudio llevado a cabo en el presente capítulo se planteó con el objetivo de encontrar un modo efectivo para estructurar las muestras de grafeno y poder integrarlas en los dispositivos finales, a continuación se comparan los resultados obtenidos para los dos tipos de láser considerados.

En primer lugar, a simple vista las muestras estructuradas con μs muestran un peor acabado debido a que hay un mayor arranque de material del sustrato. Sin embargo, el estudio de los espectros Raman de ambas muestras indica una menor área de grafeno afectado por defectos para este caso que para las muestras tratadas con láser de ns.

Esto puede verse en la **Figura 6.21**, donde se muestran las imágenes de microscopía óptica de ambos cortes, acompañadas por los espectros Raman correspondientes a tres zonas: la A, en la que el grafeno ha sido totalmente eliminado, una zona intermedia B en las proximidades del corte y la C, en el centro de la muestra, donde el grafeno ha quedado intacto.

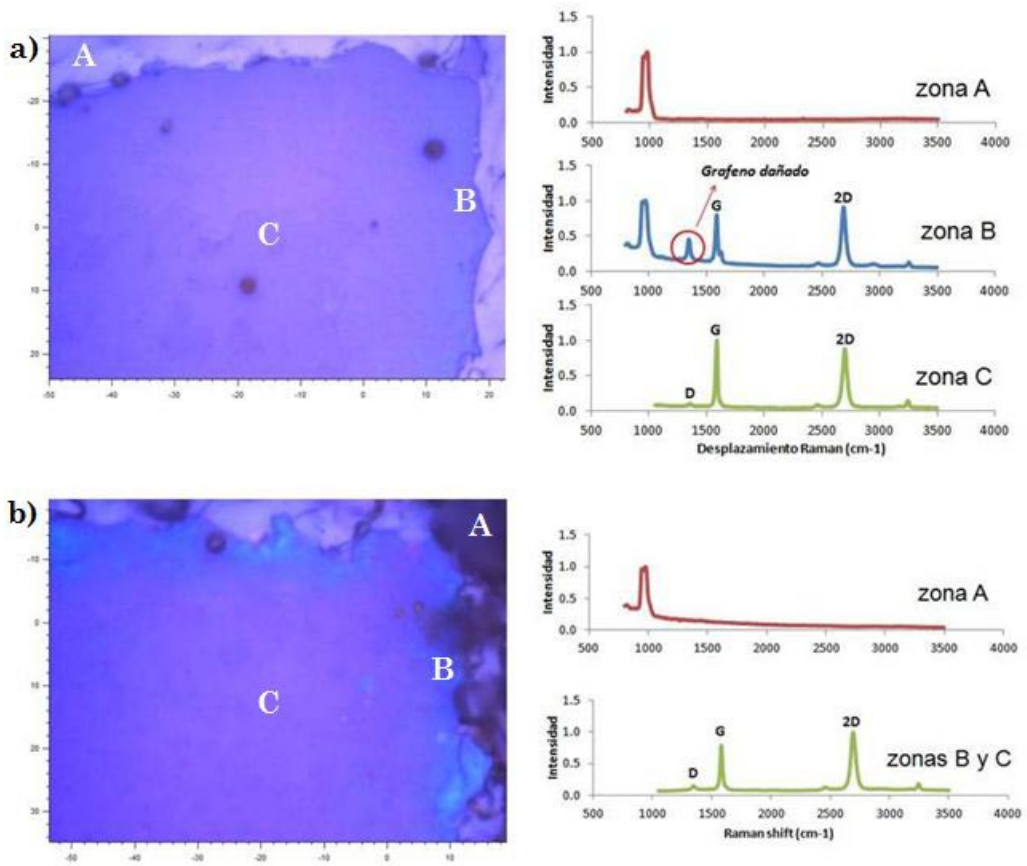


Figura 6.21: Imágenes de microscopía óptica correspondientes a la muestra estructurada mediante (a) ns y (b) μ s, con los espectros Raman correspondientes a tres zonas en cada una de ellas.

En los espectros correspondientes a la **Figura 6.21a** se distingue un claro aumento de la intensidad del pico D, relacionado con la presencia de defectos, en la zona B, próxima al corte láser. De acuerdo con el mapeo Raman reproducido en la **Figura 6.17**, esta zona con grafeno dañado, tiene una anchura de $20\mu\text{m}$ a lo largo de todo el perímetro del corte.

En los espectros que corresponden a la **Figura 6.21b**, sin embargo, los adquiridos en las zonas B (próxima al corte) y C (centro) son coincidentes, mostrando los picos propios del grafeno de partida.

A pesar de que en esta medida puntual no se haya detectado el daño del grafeno, en los mapeos Raman de la **Figura 6.19** se observó una zona de grafeno dañado, aunque de una anchura de aproximadamente $5\mu\text{m}$, significativamente menor que la presente en la muestra cortada con láser de ns.

Centrando la atención en los resultados de caracterización mediante XPS, puede verse como en los dos casos estudiados se produce una transición de enlaces sp^2 a sp^3 tras el proceso de estructuración, aunque más acentuada en el caso del láser de μs .

Otro efecto observado tras la estructuración es la aparición de enlaces carbono-oxígeno de distinta naturaleza (CO , C=O y COO) relacionados con la oxidación de la muestra. Esto se interpreta como la transformación del grafeno en óxido de grafeno en las proximidades del corte, provocada por el conocido efecto térmico del láser [7], que produce oxidación debido al incremento de la temperatura en esta zona en atmósfera de aire. Considerando los análisis cuantitativos reflejados en la **Figura 6.18** y en la **Figura 6.20**, este efecto oxidativo también es mayor para la muestra estructurada mediante láser de μs .

6.5. Conclusiones

En este capítulo, se realizó un estudio de distintas condiciones para llevar a cabo la estructuración de grafeno mediante un láser de nanosegundos, habiéndose establecido unos parámetros válidos para ejecutar esta tarea.

Para ello se utilizó también un láser de microsegundos en las condiciones estándar de procesamiento de circuitos impresos, demostrándose la viabilidad de este proceso.

Al comparar los efectos de los dos láseres sobre el grafeno, se pudo llegar a las conclusiones que a continuación se exponen, y que deben guiar la elección de uno u otro como herramienta para estructurar grafeno según las necesidades de la aplicación final.

En primer lugar, el láser de μs crea una zona de defectos alrededor del corte menor que la creada por el de ns . Por ello, en los casos en los que las dimensiones de la geometría deseada para el grafeno sean pequeñas, su uso resultará mejor que el de ns .

Sin embargo, aunque la zona con defectos sea más extensa en las muestras estructuradas con ns , éstos son menos numerosos que en las muestras cortadas por μs , ya que este último genera más transiciones de enlaces sp^2 a sp^3 y un mayor grado de oxidación debido a efectos térmicos.

Cabe destacar que, aunque hasta la fecha el láser de femtosegundos había sido empleado para estructurar grafeno en varios trabajos [1] [2], el uso de láseres de pulso más largo había sido poco explorado. Existe un trabajo reciente en el que se estudia el efecto de los pulsos de un láser de ns sobre el grafeno [8], aunque no se ha podido encontrar ninguna referencia

en la que se haga alusión a la estructuración de grafeno mediante láser de μs .

En consecuencia, puede decirse que los dos métodos de estructuración presentados en este capítulo, resultan altamente novedosos y queda demostrada su efectividad para el fin perseguido.

Aunque sea preciso realizar un estudio más a fondo para optimizar las condiciones de corte (especialmente para el caso del láser de μs), estos resultados establecen una nueva posibilidad para estructurar el grafeno y permitir su integración en dispositivos de diverso tipo de un modo económico, rápido y fácil de implementar a nivel industrial.

6.6. Referencias

- [1] W. Zhang, L. Li, Z. B. Wang, A. A. Pena, D. J. Whitehead, M. L. Zhong, Z. Lin y H. W. Zhu, «Ti:sapphire femtosecond laser direct micro-cutting and profiling of graphene,» *Applied Physics A*, vol. 109, pp. 291-297, 2012.
- [2] G. Kalita, L. Qi, Y. Namba, K. Wakita y M. Umeno, «Femtosecond laser induced micropatterning of graphene films,» *Materials Letters*, vol. 65, pp. 1569-1572, 2011.
- [3] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene related systems, Weinheim: Willey-VCH, 2011.
- [4] A. C. Ferrari y D. M. Basko, «Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,» *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 235-246, 2013.
- [5] R. K. June, J. P. Cunningham y D. P. Fyhrrie, «A novel method for curvefitting the stretched exponential function to experimental data,» *Biomedical Engineering Research*, vol. 2, n° 4, pp. 153-158, 2013.
- [6] S. H. Al-Harthi, M. Elzain, M. Al-Barwani, A. Kora'a, T. Hysen, M. T. Z. Myint y M. R. Anantharaman, «Unusual surface and edge morphologies, sp² to sp³ hybridized transformation and electronic damage after Ar⁺ ion irradiation of few-layer graphene surfaces,» *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, n° 466, 2012.
- [7] M. Cai, R. E. Ricker, L. E. Levine, S. C. Langford y J. T. Dickinson, «The effect of thermal oxidation on laser-induced photoelectron emission during tensile deformation of polycrystalline aluminum,» *Journal of*

Applied Physics, vol. 107, nº 5, pp. 053526-7, 2010.

- [8] V. Kiisk, T. Kahro, J. Kozlova, L. Matisen y H. Alles, «Nanosecond laser treatment of graphene,» *Applied Surface Science*, vol. 276, pp. 133-137, 2013.

7. Dispositivo multiplicador de frecuencias

7.1. Introducción

Como ya ha sido comentado en el Capítulo 1, un dispositivo multiplicador consiste básicamente en un circuito no lineal en el que se persigue la generación de armónicos de la señal de entrada para conseguir una señal de frecuencia más alta, que será un múltiplo entero de la primera.

En los capítulos anteriores se han descrito todos los procesos involucrados en la preparación de las muestras de grafeno optimizadas para formar parte en un multiplicador de frecuencias.

En el presente capítulo, se describe la integración de estas tecnologías en un dispositivo de este tipo y las medidas experimentales que muestran el funcionamiento del mismo. Esto comprende trabajos de simulación electromagnética para determinar la geometría requerida, el diseño de los elementos de entrada y salida de señal y la estructuración de las muestras para que puedan ser integradas en el dispositivo y la caracterización de su funcionamiento.

Hay que destacar que tanto el diseño del dispositivo, como el trabajo de integración de la muestras y las medidas experimentales que se reflejan en este capítulo han sido realizadas en el Área de Teoría de la Señal y Comunicaciones de la Universidad de Oviedo (TSC-Uniovi).

7.2. Diseño, simulación y fabricación del dispositivo

En primer lugar ha sido necesario definir la topología de los elementos de entrada y salida de la señal en el prototipo de multiplicador. Se ha seleccionado para la señal de entrada la banda de frecuencia K_a (26GHz-40GHz, según nomenclatura normalizada por IEEE Standard 521-1984 [1]), de uso muy extendido dada la alta disponibilidad de productos comerciales diseñados para este rango de frecuencias. Se utiliza también un amplificador de potencia para acomodar la señal de entrada a los requerimientos de potencia del dispositivo multiplicador, que se hace llegar al dispositivo a través de una guía de onda rectangular del estándar WR28 con el conector correspondiente UG-599/U, cubriendo el rango completo de frecuencias de la banda K_a.

La señal de salida del multiplicador se entrega a través de una guía de onda WR-3 que, según el citado estándar cubre el rango de frecuencias entre 220GHz y 325GHz.

Distintos diseños del multiplicador de frecuencias de tipo *microstrip* (basados en una franja de conducción separada de la banda de masa por una capa de sustrato dieléctrico) fueron simulados y optimizados con ayuda de un simulador electromagnético tridimensional, teniendo en cuenta los parámetros eléctricos conocidos propios de las capas de grafeno, los sustratos de poliimida, los contactos de plata y las guías de onda utilizadas. Este diseño aparece esquematizado en la **Figura 7.1**.

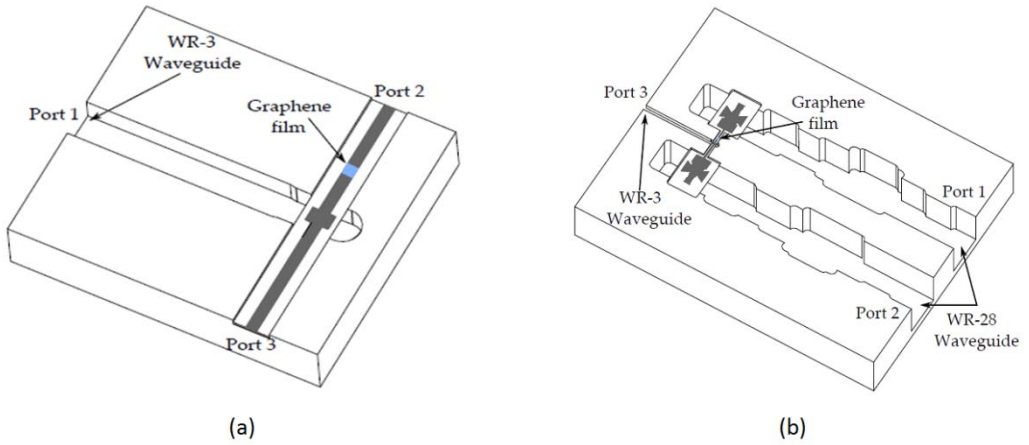


Figura 7.1: Diseño del dispositivo de tipo *microstrip* con entrada y salida a través de guía de onda rectangular.

Tanto para el diseño como para la simulación del dispositivo, únicamente se han tenido en cuenta la detección de los armónicos impares, puesto que el grafeno no es capaz de generar eficientemente armónicos pares [2] [3].

El proceso de fabricación del *microstrip* ha consistido principalmente en la estructuración de las muestras preparadas en el Capítulo 5, en las que el grafeno sintetizado en el Capítulo 4 había sido transferido a sustratos de poliimida y cubierto por una capa de plata depositada mediante evaporación térmica, dejando únicamente al descubierto un canal de $350\mu\text{m}$ de anchura.

Sobre estas muestras se ha definido la geometría más adecuada según los resultados de simulación retirando la plata mediante grabado láser y, posteriormente, cortando la estructura completa mediante el corte láser de la poliimida, de acuerdo al proceso optimizado en el Capítulo 6. La estructura final así fabricada se muestra en la **Figura 7.2**.

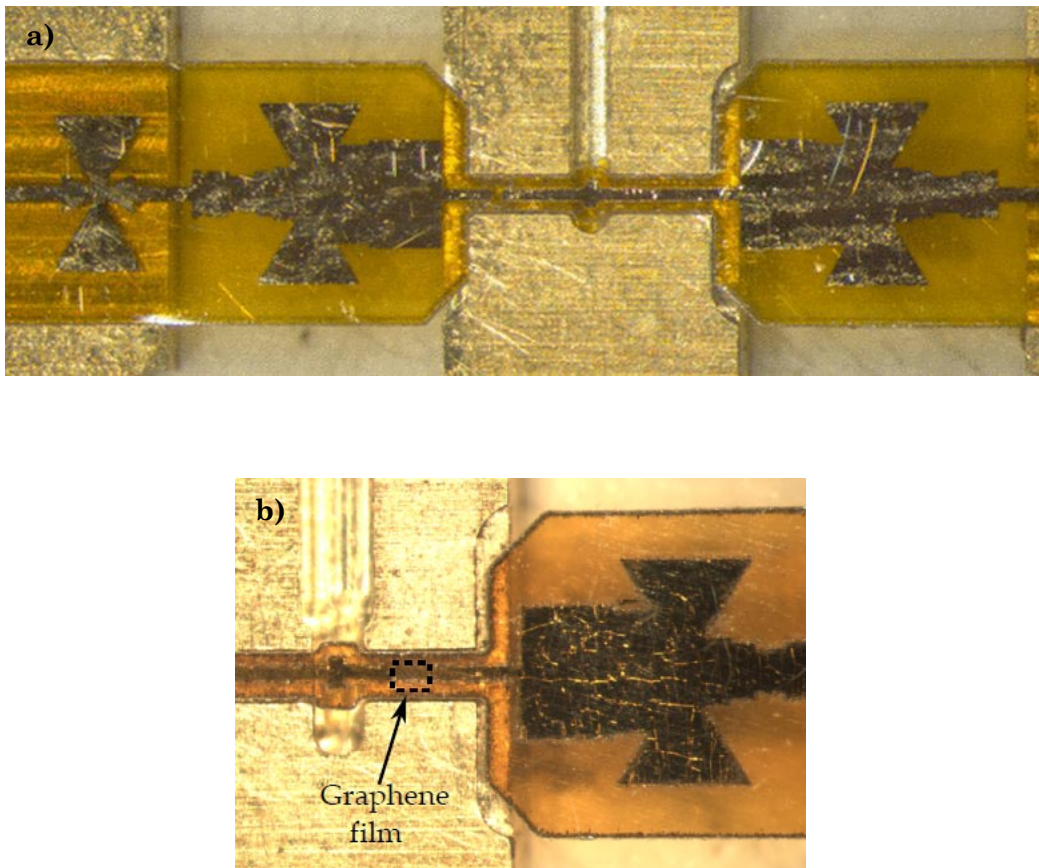


Figura 7.2: (a) Estructura en *microstrip* fabricada a partir de las muestras de grafeno sobre poliimida y estructurada mediante láser [4], (b) detalle de la imagen anterior en el que se aprecia la ubicación del grafeno.

7.3. Caracterización experimental del dispositivo

Los prototipos de multiplicadores de frecuencia desarrollados de acuerdo a la descripción anterior han sido medidos por TSC-Uniovi utilizando un montaje experimental compuesto por un analizador vectorial

de redes (en inglés, *Vector Network Analyser*, VNA), un amplificador de potencia y un receptor operando en la banda de frecuencias entre 220-325GHz. Como ha sido comentado, se ha seleccionado la banda K_a como señal de entrada generada por el VNA. Los distintos prototipos de estructuras *microstrip* realizadas a partir de las muestras de grafeno sobre PI, fueron medidas utilizando el montaje esquematizado en la **Figura 7.3**.

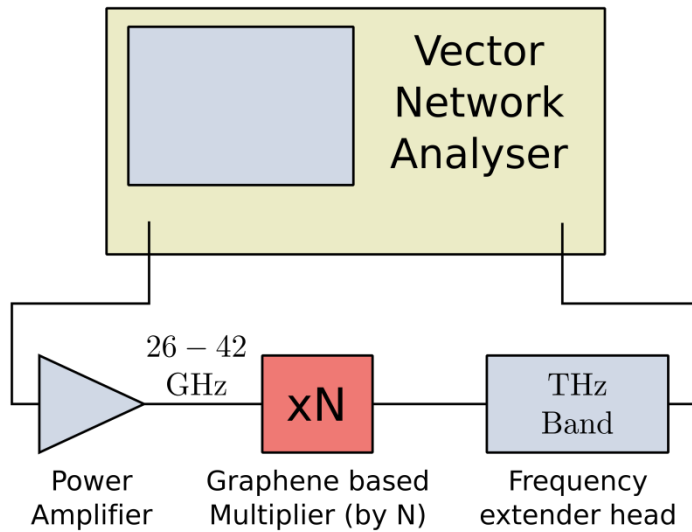


Figura 7.3: Montaje experimental para la caracterización de los prototipos de multiplicador de frecuencias.

Estas medidas se llevaron a cabo utilizando un valor de la potencia de entrada de -22dBm , dado que ensayos iniciales a valores de potencia más altos dieron lugar a comportamientos anómalos, seguidos del daño irreversible del dispositivo.

En la **Figura 7.4** se muestra la medida de potencia de salida registrada por el VNA en el rango de frecuencias considerado para un multiplicador $\times 7$ fabricado como se ha detallado anteriormente.

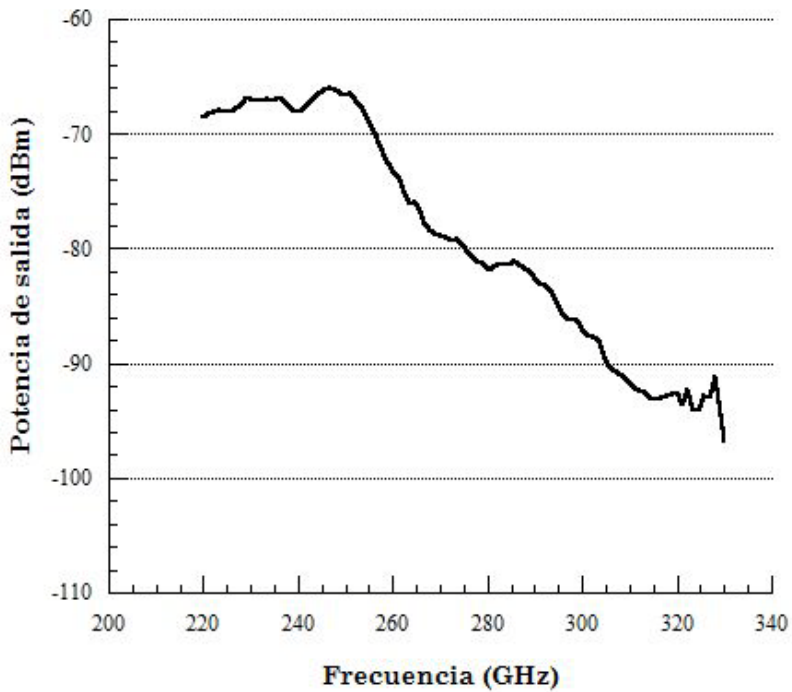


Figura 7.4: Caracterización experimental de un multiplicador de frecuencia x7 basado en grafeno sobre sustrato de PI.

Se ha recogido la señal correspondiente a la banda 220GHz-325GHz. Puede observarse una potencia de salida muy estable en el rango 220GHz-250GHz, aunque ésta comienza a disminuir a partir de este valor. El hecho de que la frecuencia el valor más alto utilizado para la frecuencia de entrada fuera de 40GHz, explica que se aprecie la disminución del efecto de multiplicado a partir de 280GHz. En todo caso, por medio de esta medida queda comprobado el funcionamiento del prototipo de multiplicador de frecuencias basado en grafeno fabricado a partir de las muestras preparadas en esta tesis.

7.4. Conclusiones

En este capítulo se han descrito los trabajos llevados a cabo para integrar las muestras preparadas en esta tesis en un dispositivo multiplicador de frecuencias, componente clave del prototipo de escáner de terahercios basado en grafeno a desarrollar en el marco del proyecto INSIDDE [5].

Éstos incluyen la simulación y el diseño del dispositivo, llevados a cabo por TSC-Uniovi, así como la integración en el mismo de las muestras de grafeno y su caracterización experimental. A través de ésta, y con un montaje experimental adecuado, se ha demostrado **la viabilidad del dispositivo multiplicando frecuencias por un factor 7, mostrándose el funcionamiento del mismo en el rango de frecuencias de salida entre 220GHz y 325GHz**, banda adecuada para la aplicación final que se contempla en el proyecto.

Frente a otros trabajos similares en los que se demuestra el efecto multiplicador del grafeno en la región de los terahercios, este trabajo aporta una secuencia de fabricación completa basada en procesos escalables y de bajo coste, utilizándose además un sustrato flexible, no habiéndose desarrollado hasta la fecha un dispositivo de estas características hasta donde alcanza nuestro conocimiento.

7.5. Referencias

- [1] 521-1984 - *IEEE Standard letter designations for radar-frequency bands*, 1984.
- [2] S. A. Mikhailov y K. Ziegler, «Nonlinear electromagnetic response of graphene frequency multiplication and self-consistent field effects,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, nº 20, p. 384204, 2008.
- [3] S. A. Mikhailov, «Electromagnetic response of electrons in graphene: non-linear effects,» *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 40, nº 7, pp. 2626-2629, 2008.
- [4] C. Vazquez Antuña, A. I. Hadarig, S. V. Hoeye, M. F. Garcia, R. C. Diaz, G. R. Hotopan y F. L. Andres, «High-order subharmonic millimeter-wave mixer based on few-layer graphene,» *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, pp. 1361-1369, 2015.
- [5] [En línea]. Available: www.insidde-fp7.eu.

8. Conclusiones y trabajos futuros

8.1. Conclusiones

Aunque en la parte final de cada capítulo se exponen las conclusiones específicas extraídas de los trabajos expuestos en el mismo, esta sección pretende mostrar de forma más general las principales conclusiones y logros alcanzados en la presente tesis.

Como conclusión general, puede decirse que se ha logrado establecer con éxito una **secuencia de fabricación, comprendiendo procesos de síntesis, transferencia y estructuración de grafeno de alta calidad. Esto ha permitido la fabricación de un dispositivo multiplicador de frecuencias fabricado sobre un sustrato flexible (poliimida) y listo para su integración en un escáner de terahercios.**

Como conclusiones específicas obtenidas en las distintas fases que comprendieron el trabajo presentado en esta memoria, se destacan las siguientes:

1. Se ha desarrollado un **proceso de síntesis de grafeno por CVD**, utilizando como catalizador una lámina de cobre comercial y metano como gas precursor. La optimización de este proceso ha permitido la obtención de grafeno monocapa de alta calidad y homogeneidad adecuadas para la aplicación final.

2. Se ha desarrollado un **proceso de transferencia de grafeno a sustratos de Si/SiO₂ basado en el uso de GelPak** como polímero auxiliar, material nunca antes utilizado para este fin.

3. Se ha extendido con éxito este método de **transferencia a sustratos de poliimida**, sustrato que presenta inicialmente dificultades debido a la baja área cubierta y la mala adherencia del grafeno al mismo. Para evitar estos problemas, se han llevado a cabo tres estrategias complementarias:

3.1. Se ha desarrollado un **método de multitransferencia** con el que se ha logrado reducir la resistividad eléctrica de las muestras de grafeno sobre PI hasta un 90%.

3.2. Mediante el **tratamiento químico de los substratos de PI con HCl**, se ha logrado reducir nuevamente la resistividad en un 46%, mejorando la adherencia del grafeno a los mismos.

3.3. Mediante la combinación de los dos últimos, se ha logrado **transferir grafeno a PI con una resistencia de lámina de $800\Omega/\square$, valor inferior a los reportados en la literatura** disponible para grafeno sobre substratos poliméricos convencionales.

4. Se ha probado la **viabilidad de la utilización de láseres pulsados de nanosegundos (ns) y microsegundos (μ s) para la microestructuración de muestras de grafeno**, y se han establecido parámetros adecuados para llevar a cabo esta tarea.

5. Se ha demostrado el **funcionamiento** de las muestras de grafeno sintetizadas, transferidas y estructuradas en esta tesis **como componente integrado en un dispositivo multiplicador de frecuencias**.

8.2. Trabajos futuros

De los trabajos llevados a cabo y presentados en esta memoria, han surgido diversas ideas que podrían constituir nuevas líneas de investigación en las que seguir trabajando en el futuro. A pesar de su interés, no pudieron ser llevadas a cabo al estar fuera del alcance de la presente tesis. Estas se mencionan a continuación:

- A pesar de que esta tesis se ha centrado en la utilización de grafeno crecido por CVD, podrían utilizarse **otros métodos de síntesis para la obtención del grafeno** destinado a formar parte de los dispositivos multiplicadores. La utilización de grafenos de distinto tipo para la fabricación del dispositivo final, daría lugar a un estudio comparativo a partir del cual poder decidir el método más adecuado para la comercialización de dicho dispositivo atendiendo a los criterios de rendimiento y precio.

- Aunque se ha llevado a cabo con éxito la microestructuración de grafeno mediante láseres de nanosegundos (ns) y microsegundos (μ s), resultaría de interés realizar un estudio más riguroso del efecto de ambos láseres para poder **optimizar las condiciones de ablación** y causar el mínimo daño al grafeno en las proximidades del corte. La posibilidad de fuentes pulsadas ultracortas (picosegundos y nanosegundos), así como el estudio del uso de longitudes de onda en el ultravioleta podrían conducir a la mejora de los resultados expuestos en este trabajo.

- **La señal de salida del multiplicador podría ser mejorada** través de la mejora de los procesos establecidos en esta tesis para preparar las muestras de grafeno. Una mejor adherencia en las interfases PI-grafeno-plata podría evitar pérdidas de potencia en el dispositivo, así como el daño del mismo al introducir potencias de entrada más altas.

