



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE  
TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



**TRANSPORTE ELECTRÓNICO DE MULTICAPAS DE GRAFENO BAJO LA  
INFLUENCIA DE POTENCIALES PERIÓDICOS DE UN CRISTAL DE  $NaCl$**

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**LICENCIADO EN FÍSICA**

PRESENTA:

CASSANDRA GONZÁLEZ MARTÍNEZ

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DR. JOSÉ LUIS BENÍTEZ BENÍTEZ

CUNDUACÁN, TABASCO, MAYO 2025

---

---

## Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Cunduacán, el día 07 del mes abril del año 2025, el que suscribe Cassandra González Martínez, alumna del Programa de Licenciatura en Física con número de matrícula 192A12024, adscrito a la División Académica de Ciencias Básicas, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autora de la Tesis presentada para la obtención del título de Licenciado en Física y titulada Transporte electrónico de multicapas de Grafeno bajo la influencia de potenciales periódicos de un cristal de *NaCl* dirigida por el Dr. José Luis Benitez Benitez.

### DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

Villahermosa, Tabasco a 07 de abril 2025.



---

CASSANDRA GONZÁLEZ MARTÍNEZ



**UJAT**  
UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO

“ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE”



División  
Académica  
de Ciencias  
Básicas



DIRECCIÓN

Cunduacán, Tabasco; a 04 de abril de 2025.

**C. CASSANDRA GONZÁLEZ MARTÍNEZ  
PASANTE DE LA LIC. EN FÍSICA  
PRESENTE**

Por medio del presente, me dirijo a usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado: **“TRANSPORTE ELECTRÓNICO DE MULTICAPAS DE GRAFENO BAJO LA INFLUENCIA DE POTENCIALES PERIÓDICOS DE UN CRISTAL DE NaCl”** dirigido por el Dr. José Luis Benítez Benítez, bajo la modalidad de titulación por **TESIS**. La comisión de revisión conformada por el Dr. Richart Falconi Calderón, Dr. Esteban Andrés Zárate, Dr. Ibis Ricardez Vargas, Dr. Jorge Mauricio Paulin Fuentes y Dr. Jaime Manuel Cabrera, liberó el documento en virtud de que reúne los requisitos para el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente.

Sin otro particular, reciba usted un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**

**DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL  
DIRECTORA**



DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p. Archivo.

DIR´DRA.HPV/kfvg

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.  
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6702,6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

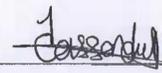
## Carta de Cesión de Derechos

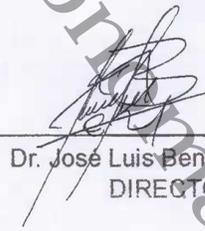
Villahermosa, Tabasco a 7 de abril de 2025

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTOR en la producción, creación y/o realización de la obra denominada Transporte electrónico de multicapas de Grafeno bajo la influencia de potenciales periódicos de un cristal de NaCl.

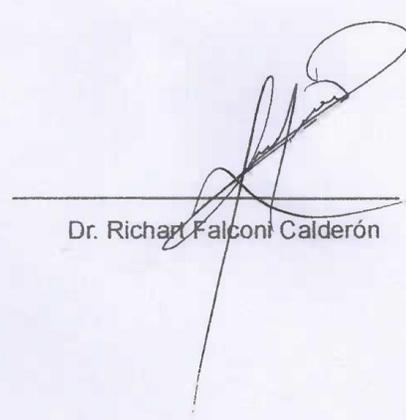
Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un periodo de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

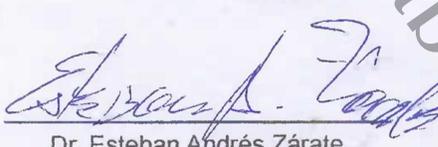
### COLABORADORES

  
Cassandra González Martínez  
EGRESADA

  
Dr. José Luis Benítez Benítez  
DIRECTOR

### TESTIGOS

  
Dr. Richard Falconi Calderón

  
Dr. Esteban Andrés Zárate

# LICENCIATURA - TRANSPORTE ELECTRÓNICO DE MULTICAPAS DE GRAFENO BAJO LA INFLUENCIA DE POTENCIALES PERIÓDICOS DE UN CRISTAL DE NaCl

INFORME DE ORIGINALIDAD

# 12%

ÍNDICE DE SIMILITUD

## FUENTES PRIMARIAS

1	<a href="http://gacetajuchiman.ujat.mx">gacetajuchiman.ujat.mx</a> internet	327 palabras — 1%
2	<a href="http://ouci.dntb.gov.ua">ouci.dntb.gov.ua</a> internet	184 palabras — 1%
3	<a href="http://hdl.handle.net">hdl.handle.net</a> internet	168 palabras — 1%
4	<a href="http://dehesa.unex.es">dehesa.unex.es</a> internet	133 palabras — < 1%
5	<a href="http://yerimi.gitbook.io">yerimi.gitbook.io</a> internet	124 palabras — < 1%
6	<a href="http://documentop.com">documentop.com</a> internet	89 palabras — < 1%
7	<a href="http://sedici.unlp.edu.ar">sedici.unlp.edu.ar</a> internet	82 palabras — < 1%
8	<a href="http://sciendo.com">sciendo.com</a> internet	76 palabras — < 1%
9	<a href="http://repositorio.unal.edu">repositorio.unal.edu</a> internet	73 palabras — < 1%
10	<a href="http://catarina.udlap.mx">catarina.udlap.mx</a> internet	72 palabras — < 1%



DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
CIENCIAS BÁSICAS  
ESTUDIOS  
TERMINALES

***Para mí y mi esfuerzo.***

***A mis padres y a mi perrita Estrella.***

***Fracasar no sería una vergüenza, pues podía ocurrirle al mejor, y en el caso de que le sucediera a él, tenía que pensar que Dios había elegido su alma como merecedora de especiales designios y que la conduciría finalmente por el propio camino que le tenía señalado.- Hermann Hesse.***

***Si no creo en mí mismo, no seré capaz de conseguir nada.- Hiroya Oku.***

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# Agradecimientos

Al **Dr. José Luis Benítez Benítez**, por el gran apoyo para poder realizar este trabajo y para realizar mi estancia en el Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM; gracias por sus sabios consejos tanto académicos como personales. Ha sido un extraordinario tutor y profesor.

Agradezco al **Dr. Richart Falconi Calderón** por permitirme trabajar en el laboratorio de *Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales. Propiedades Físicas y Químicas de la Materia Condensada: Teoría y Experimentación 1* y sugerencias para realizar este trabajo.

Estoy agradecida con el **Dr. Doroteo Mendoza López** por darme la oportunidad de poder realizar una estancia en el Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM abriéndome las puertas en el laboratorio de *Síntesis y caracterización de películas delgadas* y por sus valiosas sugerencias para este trabajo.

Al **Dr. David Eduardo Martínez Lara**, por apoyarme en mi estadía en el Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM y al realizar mediciones eléctricas.

Al técnico **Salvador López Morales** por permitirme usar el *Laboratorio Azul* y ayudarme a realizar las mediciones del espectro Raman.

A la **Dra. Selene Rubí Islas Sánchez** y al laboratorio *LUCE*- Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología por su apoyo en las mediciones del espectro Raman.

A la **Dra. María Beatriz de la Mora Mojica** por su ayuda previa y durante este trabajo.

# Agradecimientos

Agradezco a **mi madre Bertha** por todo el apoyo que me dio desde niña hasta ahora, qué a pesar de todos los obstáculos siempre me ha apoyado incondicionalmente.

A **mi padre Carlos** le agradezco por la formación que me dio, el apoyo que siempre me ha dado y por inculcarme a siempre aprender más.

A **mi hermano Axel**, por apoyarme académicamente desde niña hasta la universidad y por darme sobrinos con los que aprendí a ser más paciente.

A **mi perrita Estrellita**, por darme su compañía y cariño, además de ser una guerrera ante las adversidades.

A **mis amigos**. A Marian por su amistad y apoyarme durante la carrera. A Itsi por escucharme y siempre aconsejarme. A Luis Gerardo por apoyarme mucho durante la carrera. A Gonzalo y Elías por brindarme su valiosa amistad, por escucharme y tenerme paciencia. Gustavo, Omar y Ricardo, gracias por su amistad. A mi amigo y colega Marco, que pudo apoyarme previamente y durante este trabajo, aprendí mucho de él. A mi amiga Abigail, aprecio mucho su amistad y siempre está para mí. A mi amiga Luz, gracias por brindarme tu amistad y escucharme, te aprecio mucho. A Cristal, Fernanda, Karina, Daniela, Yarazet y Esmeralda, por la valiosa amistad que me han brindado, sus consejos y apoyo, las aprecio muchísimo. A Kevin, por su amistad y el apoyo brindado durante mi estancia en el IIM. También a mi amigo Joahan, gracias a él mi estancia fue más divertida.

Al **club de ciencias**, aprendí muchísimo a lo largo del tiempo que estuve, me divertí y conocí a personas maravillosas que se volvieron mis amigos.

A mis profesores, **Dr. Zárate, M. en C Quintiliano, Dr. Segovia**, por aprender muchísimo de ellos durante mis años de carrera.

# Contenido

<b>Agradecimientos</b>	<b>VI</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>VII</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>IX</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>XIII</b>
<b>Resumen</b>	<b>XV</b>
<b>Abstract</b>	<b>XVI</b>
<b>Introducción</b>	<b>XVII</b>
<b>1. Marco Teórico</b>	<b>1</b>
1.1. Carbono y sus formas alotrópicas . . . . .	1
1.1.1. Grafito . . . . .	4
1.1.2. Diamante . . . . .	5
1.1.3. Carbino . . . . .	6
1.2. Grafeno . . . . .	7
1.2.1. Estructura electrónica . . . . .	7
1.3. Propiedades de transporte electrónico del Grafeno . . . . .	9
1.3.1. Estructura de bandas . . . . .	9
1.3.2. Propiedades electrónicas de multicapas . . . . .	12
1.4. Resistencia eléctrica del grafeno . . . . .	14
1.5. Resistividad eléctrica del grafeno . . . . .	15
1.5.1. Conductividad eléctrica . . . . .	16
1.6. Medición a cuatro puntas . . . . .	17
1.7. Síntesis por Deposición Química de Vapor . . . . .	21
1.7.1. Síntesis de CVD del grafeno . . . . .	23
1.8. Método de Caracterización . . . . .	26

1.8.1.	Efecto Raman . . . . .	26
1.8.2.	Teoría clásica del Efecto Raman . . . . .	29
1.8.3.	Espectroscopia Raman . . . . .	31
1.8.4.	Espectroscopia Raman del grafeno . . . . .	33
1.9.	Cristales iónicos . . . . .	38
1.9.1.	Energía electrostática o de Madelung . . . . .	39
1.9.2.	Estructuras AX . . . . .	42
1.10.	Propiedades del cloruro de sodio . . . . .	43
1.10.1.	Corrosión . . . . .	45
1.10.2.	Potencial periódico . . . . .	48
1.10.3.	Estructura de bandas . . . . .	50
1.11.	Espectro Raman del NaCl . . . . .	53
1.12.	Resistencia y Resistividad del NaCl . . . . .	55
<b>2.</b>	<b>Metodología</b>	<b>58</b>
2.1.	Síntesis de Multicapas de Grafeno . . . . .	58
2.1.1.	Substrato de cobre para crecimiento de las MG . . . . .	58
2.1.2.	Instalación y uso del horno tubular . . . . .	59
2.2.	Depósito de multicapas de grafeno en un cristal de cloruro de sodio (NaCl) . . . . .	65
2.3.	Caracterización . . . . .	67
2.3.1.	Espectroscopia Raman . . . . .	67
2.4.	Resistencia y resistividad eléctrica . . . . .	68
<b>3.</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>72</b>
3.1.	Espectroscopía Raman . . . . .	72
3.2.	Resistividad . . . . .	78
<b>4.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>84</b>
	<b>Bibliografía.</b>	<b>86</b>
<b>A.</b>	<b>Desarrollo de estructura de bandas del grafeno</b>	<b>98</b>
<b>B.</b>	<b>Calibración de gases</b>	<b>101</b>
<b>C.</b>	<b>Programación de Rampa en el horno tubular</b>	<b>104</b>
<b>D.</b>	<b>Reajuste de la temperatura de la rampa del horno</b>	<b>108</b>

# Índice de figuras

1.1. Variedad de alotropías de carbono por hibridación y dimensionalidad [2]. . . . .	2
1.2. Configuración electrónica e hibridación del $C$ . a) Estado base, b) Redistribución electrónica, c) Formación de cuatro orbitales híbridos $sp^3$ , d) Formación de tres orbitales híbridos $sp^2$ , e) Formación de dos orbitales híbridos $sp$ [4]. . . . .	3
1.3. Esquema de los tres tipos de hibridación del carbono[2]. . . . .	4
1.4. Representación de las tres principales alotropías del carbono: a) grafito, b) diamante y su estructura cristalina y c) carbino donde se muestra dos posibles configuraciones, cumuleno (la que se encuentra arriba) y poliino (abajo) [2]. . . . .	6
1.5. Estructura reticular del grafeno, donde se muestra la subred A en gris y la B en negro. Los vectores bases descritos como $\vec{a}_1$ y $\vec{a}_2$ y la celda unitaria sombreada en gris. Además, se indican las dos orientaciones de los bordes, zigzag y armchair. [14] . . . . .	8
1.6. Esquema de la primera zona de Brillouin que comprende los puntos de alta simetría $\Gamma$ , $M$ , $K$ y $K'$ . . . . .	9
1.7. Estructura de bandas del grafeno calculado por el método de enlace fuerte, a) en dos dimensiones y b) en tres dimensiones, con representación de conos de Dirac, donde $K_+$ y $K_-$ son los puntos de Dirac [19, 20]. . . . .	10
1.8. a) Representación de la dispersión de energía en una monocapa de grafeno, b) densidad de estados de grafeno [22, 21]. . . . .	11
1.9. Estructuras de apilamiento tipo a) ABA y b) ABC, con un apilamiento de tres capas de grafeno [27]. . . . .	12
1.10. Estructura de banda bidimensional y tridimensional de la Teoría del Funcional de la Densidad de baja energía, en los casos de: a) Grafeno monocapa, b) grafeno bicapa AB, c) grafeno tricapa ABA, d) grafito. [17] . . . . .	13
1.11. Resistencia eléctrica normalizada de monocapa (rojo) y bicapa (azul) de grafeno en función a la temperatura [30]. . . . .	14
1.12. Esquema de los parámetros geométricos para calcular la resistencia en términos de la resistividad. . . . .	16

1.13. Gráfico del comportamiento de grafeno (sintetizado por CVD) de la resistividad con respecto a bajas temperaturas. En el gráfico se muestra la imagen del grafeno sobre un sustrato de níquel [36]. . . . .	16
1.14. Gráfico de la dependencia de la conductividad eléctrica del espesor de las multicapas de grafeno. [28]. . . . .	17
1.15. Esquema de la medición a cuatro puntas para medir resistencia y resistividad [37]. . . . .	18
1.16. Esquema para la medición de la resistividad de MG sobre un cristal de NaCl. . . . .	20
1.17. Esquema de los distintos procesos desarrollados de CVD [41]. . . . .	22
1.18. Esquema del crecimiento de grafeno por CVD sobre una lámina de cobre [44]. . . . .	24
1.19. Rampa comparativa de CVD térmico convencional y un CVD de calentamiento rápido [47]. . . . .	25
1.20. a) Imagen SEM de grafeno sobre una lámina de cobre con un tiempo de crecimiento de 30 minutos. b) Imagen SEM de alta resolución de grafeno sobre cobre [48]. . . . .	26
1.21. Diagrama de los procesos de dispersión de Rayleigh y Raman. . . . .	28
1.22. Esquema de la onda electromagnética (luz monocromática) que interactúa con una molécula vibrante [54]. . . . .	29
1.23. a) Esquema de la dispersión de la luz después de incidir con la superficie de la muestra, b) Esquema de la instrumentación dentro de un microscopio espectroscópico Raman [57]. . . . .	31
1.24. Ejemplo de un espectro Raman de cloruro de carbono con una excitación de 488 nm , donde muestra la dispersión Stokes, Rayleigh y anti-Stokes. [52]	32
1.25. a) Las curvas negras indica la dispersión de los modos fonónicos en el plano del grafeno con la frecuencia y rango de energía destacable para la dispersión Raman, mientras que las líneas rojas son anomalías de Kohn. Los puntos son datos experimentales y las curvas son cálculos [63], b) dispersión de los modos fonónicos indicando las seis curvas de dispersión que se le asignan a cada modo [65]. . . . .	34
1.26. En la parte de arriba se muestra el espectro Raman del grafeno prístino, en la parte inferior es el espectro Raman del grafeno con defectos [63]. . . . .	35
1.27. a) Comparación del espectro Raman del grafeno y grafito a 514.5nm, b) y c) evolución del pico G y 2D respectivamente, en función del número de capas para 514.5nm y 633nm [67]. . . . .	36
1.28. Espectro Raman para el pico 2D con sus respectivas lorentzianas para cada caso [62]. . . . .	37
1.29. a) Espectro Raman de una hasta siete capas de grafeno, además se muestra una ampliación del comportamiento del pico 2D, b) intensidad de la banda G y c) relación de intensidad de los picos 2D y G [68]. . . . .	37

1.30. Esquema de una línea de iones con signos aleatorios con una distancia R [16]. . . . .	40
1.31. Gráfico de las componentes atractiva, repulsiva y la energía total en el enlace de dos iones [71]. . . . .	41
1.32. Estructura cristalina de una celda unitaria de NaCl [73]. . . . .	43
1.33. Formación de un cristal de NaCl [77], [78]. . . . .	44
1.34. Gráfico de los valores correspondientes del índice de refracción dependiendo su longitud de onda [79]. . . . .	45
1.35. a) Las tres etapas de corrosión de un metal. b) Esquema de corrosión electroquímica de un metal en una solución acuosa de NaCl [81]. . . . .	46
1.36. a) Micrografías ópticas de cristales de NaCl sobre acero a distintas humedades relativas, b) proceso de corrosión de cristales de NaCl expuestos a humedad sobre un sustrato de acero dulce [84]. . . . .	48
1.37. Esquema de un potencial periódico. . . . .	50
1.38. a) Esquema de la primera zona de Brillouin del NaCl [90]. b) Representación de la densidad electrónica en un cristal de NaCl [16]. . . . .	51
1.39. a) Estructura de bandas electrónicas del NaCl [92], b) Esquema de banda de conducción y valencia con su respectiva brecha energética del NaCl. . . . .	52
1.40. Espectro Raman a temperatura ambiente [96]. . . . .	54
1.41. Espectro Raman del NaCl a distintas temperaturas [97]. . . . .	55
1.42. Gráfica de la resistencia con respecto a la humedad relativa de un sensor de NaCl a distintas temperaturas [99]. . . . .	56
1.43. Resistividad eléctrica con función a la temperatura en °C, a) por corriente directa, b) por corriente alterna [100]. . . . .	56
2.1. Láminas de cobre antes de la limpieza. . . . .	59
2.2. Esquema del horno tubular para síntesis de grafeno. . . . .	59
2.3. Localización de las mangueras. . . . .	60
2.4. a) Válvulas respectivas de los tanques de $CH_4/Ar$ y $H_2$ , b) Válvulas correspondientes a los gases de $CH_4/Ar$ y $H_2$ del flujómetro. . . . .	61
2.5. Rampa para la condición 1. . . . .	62
2.6. Rampa para la condición 2. . . . .	63
2.7. Rampa para la condición 3. . . . .	63
2.8. Rampa para la condición 4. . . . .	64
2.9. a) Láminas de cobre con multicapas de grafeno, b) multicapas de grafeno suspendidas en una solución de nitrato férrico. . . . .	64
2.10. Grafeno suspendido en agua desionizada. . . . .	65
2.11. Agua desionizada saturada con $NaCl$ . . . . .	66
2.12. Esquema de la captura de las multicapas de grafeno sobre el cristal de $NaCl$ . . . . .	66

2.13. Imagen del equipo usado para Raman con una muestra de MG sobre <i>Cu</i> . El equipo está compuesto por un microscopio OLYMPUS y una cámara digital Levenhuk. . . . .	67
2.14. a) Multímetro, b) fuente de corriente, c) computadora con el respectivo programa de arduino, d) transformador variac y e) bloque de cobre, encima se encuentra la muestra, f) arduino conectado al multímetro y al termopar. . . . .	68
2.15. Esquema del sistema usado para la obtención de la resistencia con respecto a la temperatura. . . . .	69
2.16. Electrodo adheridos a un cristal de NaCl puro, visto desde un microscopio a 10x. . . . .	70
3.1. Espectro Raman de las muestras de MG sobre un sustrato de <i>Cu</i> de las respectivas condiciones: a) C1, b) C2, c) C3, d) C4. . . . .	73
3.2. Espectro Raman de las condiciones de MG sobre vidrio, a) C1, b) C2, c) C3, d) C4. . . . .	75
3.3. Ampliación de 50x de las muestras de multicapas de grafeno sobre cristal NaCl, de las condiciones: a) C3 y b) C4. . . . .	75
3.4. Espectro Raman de las muestras de MG sobre NaCl, a) C1, b) C2, c) C3, d) C4. . . . .	77
3.5. Resistividad en función a la temperatura del cristal de NaCl puro. Se presenta el comportamiento a temperatura ambiente . . . . .	79
3.6. Gráficas de la resistividad con respecto a la temperatura de las distintas muestras de las MG sobre vidrio, a) C1, b) C2, c) C3, d) C4. Además se muestra el comportamiento a temperatura ambiente de cada una. . . . .	80
3.7. Gráficas de la resistividad con respecto a la temperatura de las distintas muestras de las MG sobre NaCl, a) C1, b) C2, c) C3, d) C4. También se indica el comportamiento a temperatura ambiente de cada una de las muestras. . . . .	83
C.1. Código correspondiente a la temperatura de inicio. . . . .	104
C.2. Código para cambiar el tiempo en que subirá la temperatura hasta la siguiente temperatura. . . . .	105
C.3. Código para modificar la temperatura 2. . . . .	105
C.4. Código para cambiar el tiempo 2. . . . .	106
C.5. Código para finalizar la rampa. . . . .	106

# Índice de tablas

1.1. Solubilidad del carbono y mecanismos de crecimiento de diferentes tipos de metales para CVD del grafeno [44]. . . . .	23
1.2. Algunas propiedades físicas del NaCl [75]. . . . .	45
2.1. Datos de complianza e intensidad usados para las mediciones de la resistencia con su respectivo error. . . . .	70
3.1. Datos de síntesis de las cuatro condiciones de las MG. . . . .	72
B.1. Calibración de flujo (parte 1). . . . .	101
B.2. Calibración de flujo (parte 2). . . . .	102
B.3. Calibración de flujo (parte 3). . . . .	103
C.1. Tabla de programación del horno tubular. . . . .	107
C.2. Ejemplo de ruta de programación del horno tubular. . . . .	107

# Resumen

El grafeno es uno de los materiales más versátiles que se han obtenido. Es una de las varias alotropías del carbono, es un material bidimensional con forma de panel de abeja, además, catalogado como un semimetal. Ha sido objeto de estudio desde el 2004 por sus interesantes propiedades físicas. Sus propiedades eléctricas fueron las que cautivaron para la realización de este trabajo. Se trabajó con multicapas de grafeno (MG) sintetizadas por medio de depósito químico de vapores (CVD). De esto, se obtuvieron las cuatro mejores condiciones. Las multicapas de grafeno fueron depositadas en cobre, vidrio y cristales de cloruro de sodio. A cada muestra con los distintos sustratos fue analizada con espectroscopia Raman. Para el caso de las MG sobre el NaCl, se encontraron dos muestras con aproximadamente 3 y 5 capas, las dos restantes alcanzaron un aproximado de 10 a más capas. Se realizaron mediciones de resistencia en función a la temperatura por medio del método a cuatro puntas, las mediciones se hicieron a la intemperie con una humedad relativa de aproximadamente de 80 % y 90 %; de esta información se obtuvo la resistividad para cada una de las condiciones sobre vidrio, cristales de NaCl, además del NaCl puro. Se compararon las resistividades de las muestras, donde la mayor resistividad obtenida fue con el sustrato de vidrio, además una de las condiciones (C1), presentó más defectos de los esperados provocando que no tuviera un comportamiento de semiconductor a diferencia de las demás muestras. Las muestras de las MG sobre NaCl presentaron fenómenos como desorción (este no se presenta por tanto tiempo), adsorción y deliquescencia, esto indicó que la humedad jugó un papel importante en la resistividad. Estas mismas muestras siguieron el mismo comportamiento que el grafeno, de semiconductor. El cloruro de sodio juega un papel muy importante en la conductividad del grafeno, debido a su estructura periódica y a sus iones.

**Palabras clave:** Grafeno, cloruro de sodio, resistividad, semiconductor, humedad, iones.

# Abstract

Graphene is one of the most versatile materials discovered, characterized as a two-dimensional semimetal with a honeycomb lattice structure. Since its appearance in 2004, it has been extensively studied for its remarkable physical properties, particularly its electrical characteristics, which motivated this research. In this study, we synthesized graphene multilayers (MG) using chemical vapor deposition (CVD) under four optimal conditions. The multilayers were deposited on copper, glass, and sodium chloride (NaCl) crystals, and each sample was analyzed using Raman spectroscopy. For the NaCl samples, two exhibited approximately three and five layers, while the others had ten or more layers. We performed electrical resistance measurements as a function of temperature using the four-point probe method in an open environment with relative humidity around 80–90 %. This data allowed us to determine the resistivity for each sample on glass, NaCl crystals, and pure NaCl. The highest resistivity was observed in the glass substrate sample. Notably, one condition (C1) exhibited unexpected defects, resulting in a lack of semiconducting behavior, unlike other samples. The NaCl samples demonstrated phenomena such as desorption, adsorption, and deliquescence, highlighting the significant role of humidity in resistivity. These samples exhibited semiconducting behavior characteristic of graphene. Sodium chloride's periodic structure and ionic composition are crucial for enhancing graphene's conductivity.

**Key words:** *Graphene, sodium chloride, resistivity, semiconductor, humidity, ions.*

# Introducción

El carbono es uno de los elementos de la tabla periódica que más destacan por la diversidad de usos que se le da a este. De este elemento se puede derivar diversos materiales como el grafito, el diamante hasta carbono amorfo. Del grafito puede obtenerse uno de los mejores materiales que actualmente se conoce, el grafeno. El grafeno es un material bidimensional que sólo tiene una capa de átomos de carbono. Actualmente tiene un gran auge debido a sus propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas. Teóricamente, este material se había comenzado a estudiar desde mucho tiempo atrás (años 70's), pero, a partir del 2004, Novoselov y Geim obtuvieron grafeno por medio de colocar hojuelas de grafito sobre una cinta adhesiva que pegaban y despegaban, esto provocaba que se fuera adelgazando las hojuelas. Por otro lado el cloruro de sodio, es un compuesto muy famoso y usado. Es un compuesto básico que se encuentra en la naturaleza, con una inmensidad de usos, desde el área de ingeniería hasta el área de cocina. Una de las características que tiene este compuesto es que si está en estado sólido se comporta como aislante, mientras que si está en estado acuoso es muy conductor. Además, tiene una estructura periódica en su red, los iones de sodio y cloruro se organizan de una forma alternada en un patrón, esta estructura influye en su comportamiento eléctrico y térmico. Por estos aspectos, es que se abordó este tema de investigación, ya que es interesante la interacción de estos materiales.

Este trabajo se divide en cuatro capítulos, el primero consiste en todos los conceptos básicos y necesarios para poder abordar este proyecto, como algunas propiedades físicas del grafeno, entre ellas, sus propiedades electrónicas, método de síntesis y caracterización. También en este capítulo se habla un poco de cristales iónicos y principalmente del cloruro de sodio junto con algunas propiedades físicas. El segundo capítulo muestra la metodología, como la síntesis y caracterización de las muestras. Para el tercer capítulo se muestran los resultados y la discusión de estos. Para el último capítulo, se indican las conclusiones a las que se llegó en este trabajo de investigación. Se anexan cuatro apéndices y la bibliografía usada.

# Capítulo 1

## Marco Teórico

En este capítulo se describirán las principales características y propiedades del carbono y algunas de sus formas alotrópicas, haciendo énfasis en el grafeno, además de describir métodos de síntesis y caracterización de este. Por otro lado, se discutirá características y propiedades de los cristales iónicos, haciendo hincapié en los cristales de cloruro de sodio. Y por último, se argumentará acerca del método de cuatro puntas para mediciones eléctricas.

### 1.1. Carbono y sus formas alotrópicas

El carbono es un elemento muy versátil de la tabla periódica, siendo este un elemento que se puede enlazar consigo mismo, formando una gran variedad de compuestos como ningún otro átomo de la tabla periódica. Muchas de esas formas en las que se puede enlazar el átomo de carbono, se le conoce como alotropía, donde una alotropía significa la existencia del estado sólido de formas estructurales, moleculares o cristalinas de un elemento [1]. Las alotropías más conocidas del carbono que se pueden encontrar en la naturaleza son el grafito (negro, blando y conductor), el diamante (brillante, transparente y duro) y el carbón; pero, en las últimas décadas se han descubierto nuevas alotropías sintéticas del carbono, como son los nanotubos, fulerenos (buckminsterfullereno  $C_{60}$ ), grafeno, fibras, carbono amorfo, como se muestra en la figura 1.1 [2].

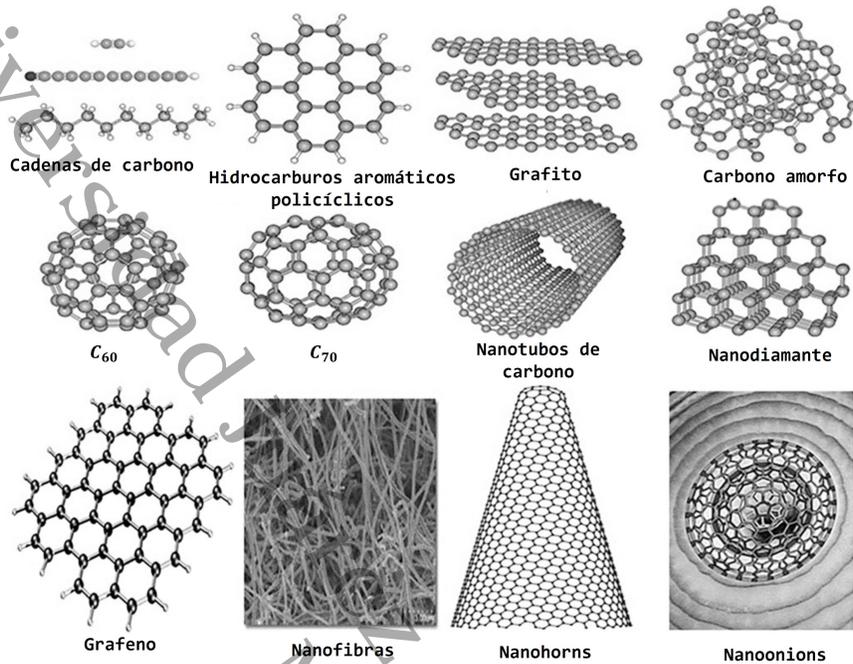


Figura 1.1: Variedad de alotropías de carbono por hibridación y dimensionalidad [2].

Las propiedades físicas y químicas que puede tener el carbono provienen de la disposición de los electrones alrededor del núcleo del átomo; los seis electrones que contiene dicho átomo, están repartidos entre los orbitales 1s, 2s y 2p. En los orbitales atómicos 2p pueden alojar hasta seis electrones, dando así que el carbono pueda formar cuatro enlaces, pero, los electrones de valencia, que intervienen en el enlace químico, ocupan tanto los orbitales 2s y 2p.

Lo anterior dicho, le confiere al carbono enlazarse consigo mismo pudiendo formar diferentes enlaces, fuertes o débiles, como lo son, covalente y Van Der Waals. El enlace covalente se forma por el ascenso de los electrones 2s a uno o a más orbitales 2p. Los orbitales hibridados son el resultado de la suma de los orbitales originales. Esto va a depender de cuántos orbitales p estén implicados, esto puede ser de tres maneras:

1. **Primer tipo de hibridación:** El orbital 2s se empareja con uno de los orbitales 2p, dando así, dos orbitales *sp* hibridados con geometría lineal separados por un ángulo de 180° (ver figura 1.3).
2. **Segundo tipo de hibridación:** Este implica la hibridación del orbital 2s con dos



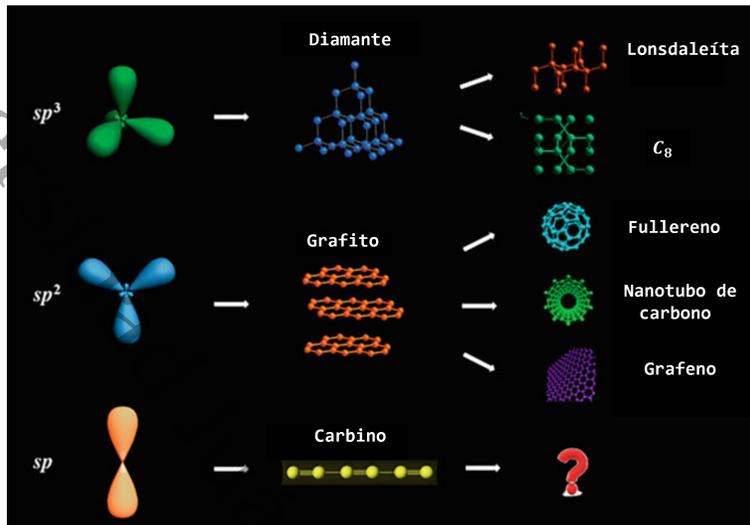


Figura 1.3: Esquema de los tres tipos de hibridación del carbono[2].

Existe un gran número de materiales que están compuestos en capas bidimensionales y no son necesariamente compuestos por carbono; algunos de estos son conductores o semiconductores con distintos intervalos de banda, como el fósforo negro,  $MoS_2$  y  $WSe_2$ , pero, también se incluyen aislantes como el  $BN$ . Estos materiales, están saturados de enlaces químicos en su superficie, esto provoca que las interacciones entre capas adjuntas de la capa bidimensional están dominadas principalmente por fuerzas de van der Waals, sin estar sometidas a enlaces químicos directos entre ellas [5].

### 1.1.1. Grafito

El grafito es un alótropo cristalino del carbono, es un semimetal y un mineral elemental, además de tener una estructura molecular gigante que se caracteriza por una red hexagonal tipo panal de abeja (donde sus átomos de carbono tiene una separación de  $0.142nm$  y una distancia entre planos de  $0.335nm$ ) y tiene una hibridación  $sp^2$  (ver figura 1.3). Las dimensiones de su celda unitaria son  $a = b = 2.456 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.694 \text{ \AA}$ . Los átomos de un solo plano del grafito, están unidos por enlace covalente, además de que tres de los cuatro sitios de enlaces potenciales están satisfechos. Esto conduce que, el cuarto electrón puede trasladarse libremente en el plano y hace que sea un excelente conductor eléctrico, sin embargo sólo es conductor a lo largo de las capas, no perpendicularmente a

estas. La unión entre sus capas es por medio de enlace de Van der Waals débiles, lo que permite que las capas puedan separarse o deslizarse fácilmente.

Físicamente, el grafito es de color gris oscuro a negro, es opaco y muy blando (1.5 en la escala de Mohs). Además posee un punto de fusión bastante elevado, que rebasa a los  $3000^{\circ}F$ . Algunas de sus propiedades acústicas y térmicas, es que altamente anisotrópico, esto quiere decir que, los fonones se esparcen rápidamente a lo largo de los planos, pero son lentos al pasar de una capa a otra [2].

### 1.1.2. Diamante

El diamante es uno de los alótropos clásicos del carbono. Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (fcc) con una hibridación  $sp^3$  de átomos de carbono. Su estructura es isotrópica, con una excepción en el plano (111), ya que ahí es más compacta en comparación al grafito, por lo que esto, provoca que el diamante tenga una mayor densidad que el grafito. La arista cúbica medida es de  $3.567 \text{ \AA}$ . Su dureza se debe al fuerte enlace covalente entre sus átomos de carbono y la formación de su red tridimensional estable a los enlaces covalentes y anillos hexagonales. El diamante es un cristal transparente a la radiación ultravioleta, visible e infrarroja y estos llegan a dispersar la luz que se les incide, de igual manera, su índice de refracción cambia, dependiendo qué tipo de longitud de onda se le indica (en luz roja es de  $n = 2.409$  y para luz violeta  $n = 2.465$ ); además de que tiene una banda gap de  $5.5 \text{ e.V}$  [2, 7, 8].

Tiene una alta conductividad térmica, es termodinámicamente estable a altas presiones y temperaturas (puede soportar presiones superiores a 6 millones de atm y temperaturas mayores a  $3000^{\circ}C$ ). Este, se puede convertir en grafito a más de  $1700^{\circ}C$  en el vacío o en una atmósfera libre de oxígeno. Asimismo, el diamante es un excelente aislante eléctrico, algo totalmente opuesto al grafito.

A pesar de que los diamantes puedan obtenerse en rocas como la kimberlita, lamproíta y lamprofira, también existen diamantes realizados en laboratorio, que son los sintéticos. Estos se producen a alta presión y mediante la técnica de CVD. Sin embargo el costo de estos diamantes, es cuatro veces más que el de los diamantes naturales, es poco común que se realicen de este tipo, pero, se justifica económicamente, si se utilizan en forma de películas delgadas [2, 7].



Figura 1.4: Representación de las tres principales alótropías del carbono: a) grafito, b) diamante y su estructura cristalina y c) carbino donde se muestra dos posibles configuraciones, cumuleno (la que se encuentra arriba) y poliino (abajo) [2].

### 1.1.3. Carbino

El carbino lo denominan como el tercer alótropo del carbono, sin embargo, todavía se considera un debate, a pesar de los avances científicos en los últimos años de este campo. El carbino tiene una estructura híbrida  $sp$  y se espera que la importancia de este aumente con el tiempo. La estructura del carbino se propone como una cadena unidimensional lineal o aproximadamente lineal infinita ideal, formada por átomos de carbono, unidos covalentemente. Se ha planteado que el carbino existe en el polvo interestelar, en los meteoritos y como subproducto del grafito fundido por choque. Existen informes de crear carbino en el laboratorio, mediante rutas como técnicas de deposición en fase gaseosa, síntesis electroquímica, deshidrohalogelación de polímeros, entre otras [9, 10, 11]. Algunas de las propiedades estimadas son su conductividad térmica, que alcanza valores extremadamente altos, entre  $200 - 80 \text{ kW/mK}$  (para cumulenos y poliinos a temperatura ambiente). Esto, se le atribuye por las altas frecuencias de fonones y el largo camino libre de los fonones, lo que permite el transporte térmico balístico a escalas micrométricas. Como el carbino está formado por la cadena de átomos de carbono  $sp$  con un alto grado de deslocalización de los electrones  $\pi$ , el comportamiento electrónico dependerá de la conjugación de átomos de carbono. Este comportamiento sigue el caso de las moléculas policonjugadas (moléculas aromáticas, poliacetileno, politiofenos, policíclicas, etc.) [10].

## 1.2. Grafeno

El grafeno es una estructura bidimensional formado por átomos de carbono, fue obtenido mediante métodos mecánicos por láminas de grafito (técnica llamada exfoliación mecánica) en el 2004 por Andre Geim and Konstantin Novoselov [6]. El grafito puede verse como una serie de cristales de grafeno bidimensionales débilmente acoplados por fuerzas de Van der Waals.

El grafeno puede ser observado mediante métodos ópticos simples, esto cuando se coloca sobre  $Si$  con una capa de  $SiO_2$ ; para observarlo es mediante el contraste óptico, la cual se puede hacer una estimación de cuáles son los valores óptimos del espesor del  $SiO_2$  para tener una mejor imagen. El problema con esta técnica es que los cristales de grafeno son muy pequeños del tamaño de unas cuantas micras. Esta técnica se ha usado en otros materiales para obtener cristales bidimensionales, como es el nitrato de boro y algunos dicalcogenuros, además que, estos materiales presentan una calidad cristalina y electrónica excepcionalmente alta [13, 12, 2].

### 1.2.1. Estructura electrónica

Como anteriormente se había mencionado en la Sección 1.1 y Sección 1.2, el grafeno es un material totalmente carbonado con átomos dispuestos en una hibridación  $sp^2$  en una red de panal en una versión dimensional del grafito, con un átomo de espesor. Su celda unitaria está compuesta por dos átomos en subredes triangulares no equivalentes [14].

Los vectores de la red pueden describirse como:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1.1)$$

donde  $a$  es la distancia de carbono-carbono ( $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ ) [12]

Los vectores de la red recíproca están dados por (ver figura 1.6):

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (1.2)$$

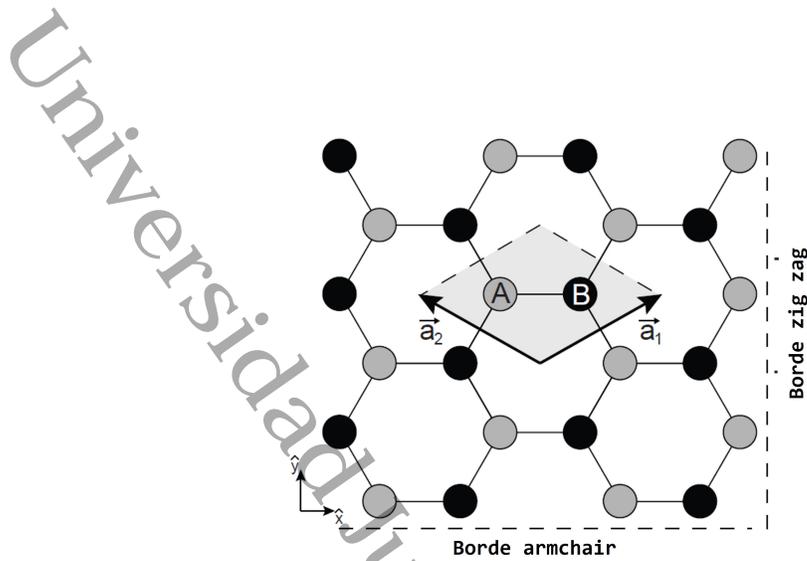


Figura 1.5: Estructura reticular del grafeno, donde se muestra la subred A en gris y la B en negro. Los vectores bases descritos como  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  y la celda unitaria sombreada en gris. Además, se indican las dos orientaciones de los bordes, zigzag y armchair. [14]

En la primera zona de Brillouin <sup>1</sup>, el grafeno tiene dos puntos importantes no equivalentes, pero degenerados energéticamente; están ubicados en la esquina del hexágono,  $K$  y  $K'$ . En estos puntos, también llamados puntos de Dirac, la banda de valencia y de conducción se tocan, por lo que el grafeno es un semiconductor con gap de banda igual a cero. Por simetría, se puede demostrar que la estructura de bandas se puede representar completamente obteniendo la dispersión electrónica a lo largo del triángulo  $\Gamma KM$  [12, 14]. La posición de estos puntos en el espacio de momento está dado por:

$$\vec{K} = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad \vec{K}' = \left( \frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (1.3)$$

<sup>1</sup>Primera zona de Brillouin: Definida como cualquier celda unitaria primitiva (Wigner-Seitz) de la red recíproca. El valor de la zona de Brillouin consiste en que da una interpretación geométrica de la condición de difracción:  $2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$  [15, 16].

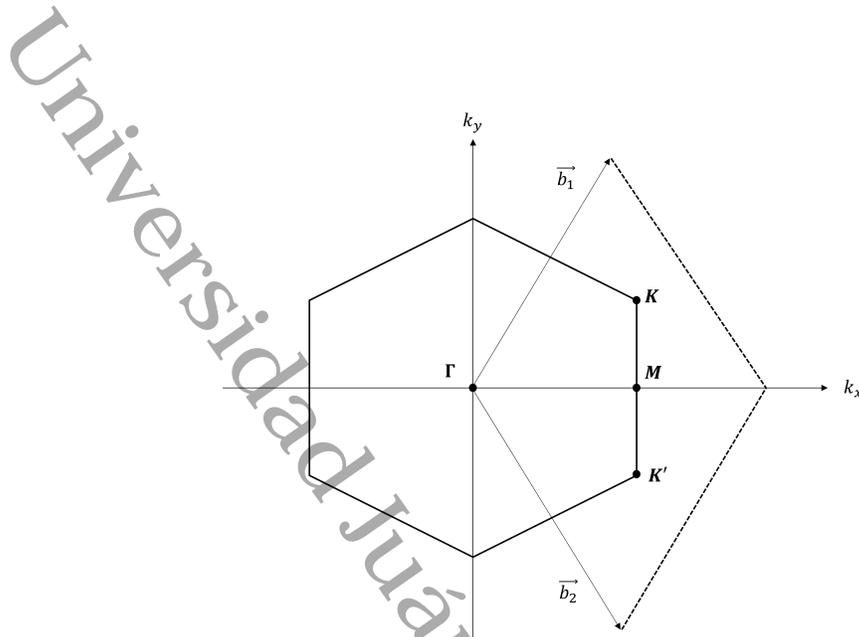


Figura 1.6: Esquema de la primera zona de Brillouin que comprende los puntos de alta simetría  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$  y  $K'$ .

### 1.3. Propiedades de transporte electrónico del Grafeno

#### 1.3.1. Estructura de bandas

La estructura de banda del grafeno puede ser calculada usando el método de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO por sus siglas en inglés) o también llamado aproximación de enlace fuerte. De dicho método, se obtienen los resultados de las ecuaciones 1.4 y 1.5:

$$E_T = \frac{\chi \pm \phi \sqrt{\Upsilon_{AB} \Upsilon_{BA}^*}}{1 + s \sqrt{\Upsilon_{AB} \Upsilon_{BA}^*}} = \frac{\chi \pm \phi \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4 \cos\left(\frac{a\sqrt{3}k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right)}}{1 + s \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4 \cos\left(\frac{a\sqrt{3}k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right)}} \quad (1.4)$$

$$E = \pm \phi \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4 \cos\left(\frac{a\sqrt{3}k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right)} \quad (1.5)$$

donde  $\chi$  es la energía de sitio y  $\phi$  es la integral de salto,  $\Upsilon_{ij}$  es la información de la red y  $s$  es el traslape entre los orbitales (Para ver desarrollo, ir al apéndice A).

De la ecuación 1.5 se obtiene la banda de conducción como la banda de valencia (donde la parte positiva muestra la banda de conducción y la parte negativa la banda de valencia), donde ambas bandas se intersectan en ciertos puntos alrededor de energías idénticamente a cero, esos puntos se le conocen como **puntos de Dirac**. Asimismo, el nivel de Fermi se encuentra entre estos puntos [14, 17, 18].

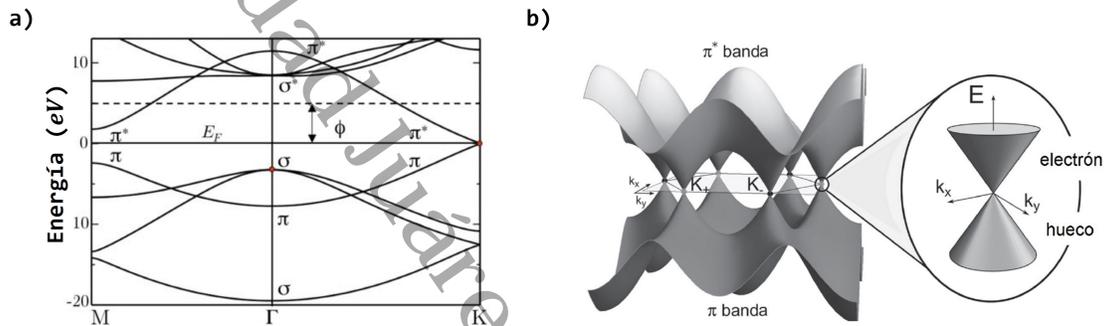


Figura 1.7: Estructura de bandas del grafeno calculado por el método de enlace fuerte, a) en dos dimensiones y b) en tres dimensiones, con representación de conos de Dirac, donde  $K_+$  y  $K_-$  son los puntos de Dirac [19, 20].

La dispersión electrónica de la banda  $\pi$  resulta ser lineal. En la figura 1.7, se muestra las bandas electrónicas del grafeno a lo largo de las direcciones de alta simetría  $M - \Gamma - K$ . Cuando se agrupan varios planos de grafeno en interacción (como el grafito de pocas capas o el cristal de grafito), las bandas asimétricas  $\pi$  se dividen (por los patrones de enlace y antienlace), mientras que las bandas simétricas  $\sigma$  no se ven afectadas al agrupamiento [19].

La relación lineal entre energía y momento, da lugar a fermiones. Las velocidades de grupo en el punto de Dirac es demasiado alta y estimada a  $8.5 \times 10^5 \text{ m/s}$ . Si se expande a E, se obtiene bandas lineales  $\pi$  y  $\pi^*$  para los fermiones de Dirac:

$$E^\pm(\kappa) = \pm \hbar v_F |\kappa| \quad (1.6)$$

donde  $\kappa = k - K$  y  $v_F \approx c/300 = \sqrt{3}\phi a/2\hbar$ , donde esta última es la velocidad electrónica de grupo [19, 13]. Además, la densidad de estados electrónicos  $D(\epsilon)$  no es constante, comparado con un material semiconductor en dos dimensiones (ya que en este caso si lo es) y está descrito por:

$$D(\epsilon) = \frac{2|\epsilon|}{\pi\hbar^2v_F^2} \quad (1.7)$$

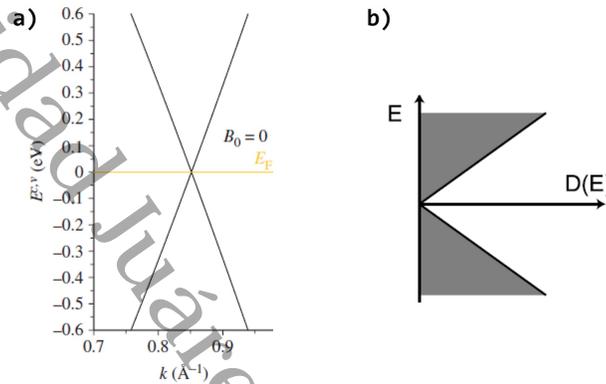


Figura 1.8: a) Representación de la dispersión de energía en una monocapa de grafeno, b) densidad de estados de grafeno [22, 21].

La dispersión de energía y la densidad de estados, está representado en la figura 1.8, se muestra que ambos se hacen cero, sin embargo, comúnmente se le denomina al grafeno como semiconductor con brecha cero, pero esto es erróneo, ya que puede tener un comportamiento metálico. Es por ello, que puede considerarse como semi-metal [18, 22, 23].

Por otro lado, un aspecto importante en relación al movimiento de propagación de los portadores de carga del grafeno, es su masa efectiva <sup>1</sup>, cual está relacionada con la masa ciclotrónica, donde es expresada como [24]:

$$m^* = \frac{\sqrt{\pi}}{v_F} \sqrt{n} \quad (1.8)$$

<sup>1</sup>Comúnmente, se usa la siguiente expresión como base para obtener la masa efectiva en física del estado sólido:  $m^* = \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}$  [25]

### 1.3.2. Propiedades electrónicas de multicapas

Teóricamente, el término de grafeno se refiere sólo a una monocapa y a veces a la bicapa, ya que ambos tienen comportamiento de un semimetal sin superposición entre las bandas de valencia y conducción. Para considerarse grafeno de pocas capas, debe contener al menos de 3 a 9, además de que su estructura electrónica es más compleja debido a los portadores de carga. La estructura electrónica del grafeno evoluciona rápidamente con el número de capas, acercándose a un comportamiento como el del grafito. Para el caso de grafeno bicapa, la función de dispersión en los puntos  $K$  no es nada parecida cuando se tiene grafeno prístino (grafeno sin dopar y monocapa), ya que no es lineal a bajas energías. Para este caso, existen dos tipos de estructuras, la hexagonal (o también llamada Bernal o ABA) y la romboédrica (o también llamada ABC) [18, 26, 17].

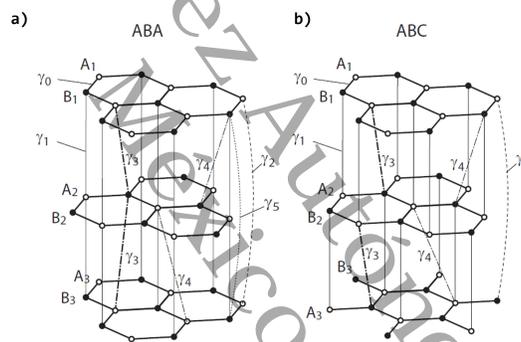


Figura 1.9: Estructuras de apilamiento tipo a) ABA y b) ABC, con un apilamiento de tres capas de grafeno [27].

En la siguiente figura, se ilustra la estructura de bandas en 2D y 3D por medio de Teoría de la densidad funcional (por sus siglas en inglés DFT) de baja energía, además sus proyecciones en la componente  $k_x$  cerca del punto K. En el grafeno bicapa, puede interactuar con los átomos de carbono del orbital  $2p_z$ , lo que permita que exista la generación de una banda de energía cero [17].

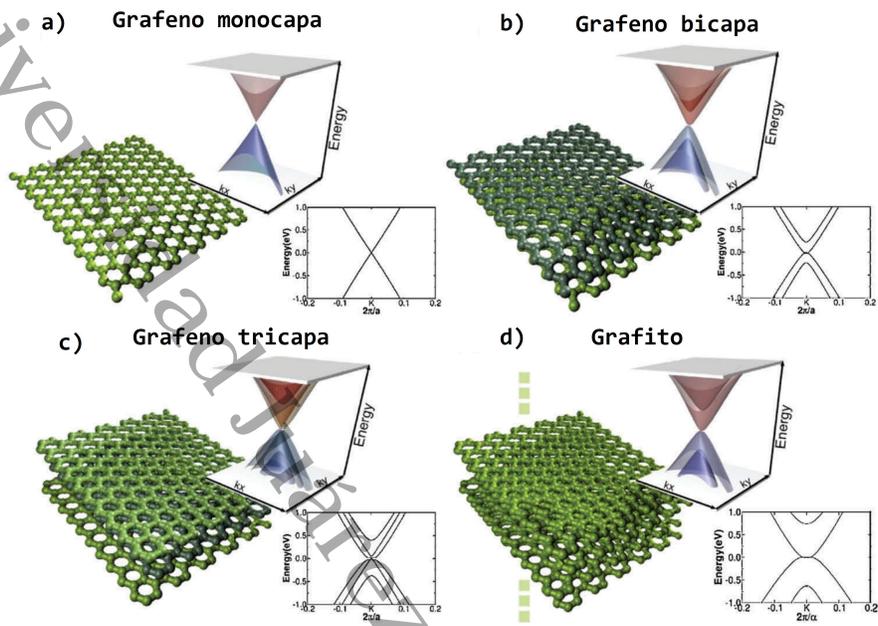


Figura 1.10: Estructura de banda bidimensional y tridimensional de la Teoría del Funcional de la Densidad de baja energía, en los casos de: a) Grafeno monocapa, b) grafeno bicapa AB, c) grafeno tricapa ABA, d) grafito. [17]

En la figura 1.10 b), se muestra cuatro bandas parabólicas, ya que tiene cuatro átomos en la celda unitaria. La estructura de este puede ser ajustado aplicando un campo eléctrico, resultando sustratos apropiados o modulaciones químicas para aplicaciones nanoelectrónicas y nanofotónicas. En la figura 1.10 c), se muestra al grafeno tricapa, cual es un semimetal y su conductividad aumenta con respecto al campo eléctrico que se le induzca. Lo cual, difiere del comportamiento monocapa y bicapa, ya que estos dos se originan por la banda de valencia y conducción. En tanto que aumenta la masa efectiva del grafeno con el aumento del espesor de la capa, el grafeno tricapa demuestra una movilidad menor que la del grafeno monocapa o bicapa. Además, mientras más aumenta el espesor (mayor número de capas, incrementándose de 2 a 9 capas), la conductividad eléctrica va disminuyendo rápidamente, ya que es causada por la poca movilidad del portador [17, 28].

## 1.4. Resistencia eléctrica del grafeno

La resistencia puede definirse como la oposición a la circulación de corriente eléctrica de cualquier tipo de circuito. Si se determina a la resistencia de un conductor entre dos puntos y se aplica una diferencia de potencial  $V$  y se mide la corriente  $i$ , se puede obtener una expresión para la resistencia:

$$R = \frac{V}{i} \quad (1.9)$$

donde  $V$  está en volts e  $i$  está en amperes, por lo tanto  $R$  se mide en *volts/ampere*, o también definido como ohms ( $\Omega$ ) [29].

Además, cualquier material, excepto los superconductores, presenta una resistencia al flujo de corriente.

En el caso del grafeno es importante resaltar que la resistencia eléctrica va cambiando con respecto a la temperatura (aproximadamente entre 300 a 500 Kelvin). A bajas temperaturas, la resistencia está reducida por impurezas, lo que conlleva a una movilidad creciente y una resistencia decreciente con respecto a la temperatura. La resistencia decreciente con respecto a la temperatura, es comportamiento característico de los semiconductores, esto es debido a la gradual concentración de pares electrón-hueco que son producidos térmicamente. Esto es contribuido por la renormalización de la brecha de banda y la dispersión de los portadores en los fonones a conforme varía la temperatura [30].

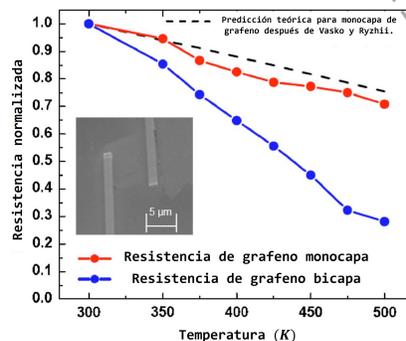


Figura 1.11: Resistencia eléctrica normalizada de monocapa (rojo) y bicapa (azul) de grafeno en función a la temperatura [30].

En la figura anterior, se representa la resistencia eléctrica (normalizada en temperatura

ambiente) con respecto a la temperatura (en  $K$ ) del grafeno monocapa y bicapa, además de que muestra una curva teórica por el modelo Vasko y Ryzhii. La gráfica presenta la disminución de la resistencia en temperatura y en temperaturas más altas, la forma de la curva de resistencia, está definido por la dispersión de electrones y huecos en el desorden de largo y corto alcance y los fonones acústicos [30].

Haciendo otra comparación, también se ha encontrado que el grafeno bicapa tiene una banda gap ajustable mientras que el tricapa es un semimetal (suponiendo un caso ideal) con una brecha de banda superspuesta ajustable. A medida que se se coloquen más monocapas de grafeno, sus propiedades eléctricas van variando, uno ejemplo de esto, son las resistencias del grafeno bi y tri capa, ya que, se comportan como semiconductores [31].

## 1.5. Resistividad eléctrica del grafeno

La resistividad es la medida en que los electrones atraviesan fácilmente un determinado material, es definida con la letra  $\rho$  y sus unidades son  $\Omega \cdot m$ . La resistividad de un material puede depender de varios factores como el dopaje, el procesamiento y factores ambientales como son la humedad y la temperatura [32]. Además, cada material tiene una resistividad que depende de la temperatura de dicho material.

Ahora, si reescribimos a la ecuación (1.9) en términos de la resistividad:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1.10)$$

donde  $A$  es el área de sección transversal y  $l$  es la longitud del material (ver figura 1.12).

Por lo tanto, despejando (1.10), se obtiene la expresión matemática para la resistividad:

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad (1.11)$$

donde sus unidades están representadas por  $(\Omega \cdot m)$  [33].

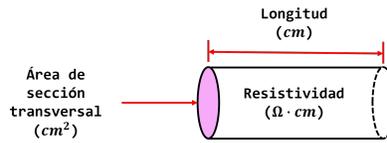


Figura 1.12: Esquema de los parámetros geométricos para calcular la resistencia en términos de la resistividad.

La resistividad de un material puede determinar su comportamiento con respecto al paso de corriente eléctrica, dando así su clasificación si es buen o mal conductor. Si el material tiene una alta resistividad, apunta a que es un mal conductor, mientras que si es baja, significa que es un buen conductor [34].

En el estudio de Babichev *et al.*, encontraron que el valor de la resistividad, pero a bajas temperaturas del grafeno es dado aproximadamente por  $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  ( $3 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ ) [36].

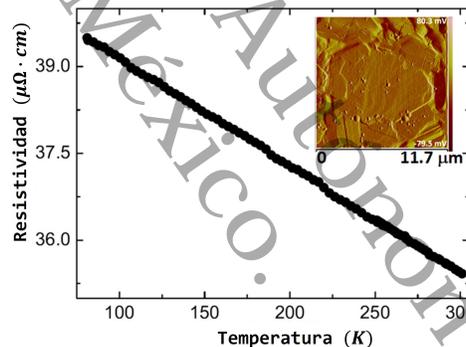


Figura 1.13: Gráfico del comportamiento de grafeno (sintetizado por CVD) de la resistividad con respecto a bajas temperaturas. En el gráfico se muestra la imagen del grafeno sobre un sustrato de níquel [36].

### 1.5.1. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica ( $\sigma$ ), ya que esta es recíproca a la resistividad [33].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1.12)$$

donde sus unidades son  $(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ .

El grafeno, tiene una conductividad térmica alta de aproximadamente entre 3100-5300  $W \cdot M^{-1} \cdot K^{-1}$ . Este, depende de electrones y fonones (principalmente estos) para la transferencia de calor, es por esto, que el grafeno es un material ideal para elementos sensibles al calor. Además, este material es resistente a las altas temperaturas, puede tener un rendimiento estable a 973K, además puede tener un comportamiento metálico a temperatura ambiente, esto es debido a su dispersión de los fonones [35, 30].

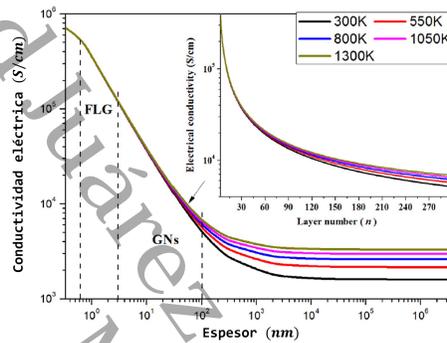


Figura 1.14: Gráfico de la dependencia de la conductividad eléctrica del espesor de las multicapas de grafeno. [28].

## 1.6. Medición a cuatro puntas

Este método se usa para realizar mediciones de resistencia eléctrica pequeñas de conductores o semiconductores; es una técnica mucho más precisa a comparación del método a dos puntas. Consiste en conectar cuatro cables (también llamados electrodos o sondas) al material deseado, donde los cables de los extremos deben estar conectados a una fuente de corriente constante. Un amperímetro separado mide la cantidad de corriente  $I$  que pasa por el material. Un voltímetro mide simultáneamente la tensión  $V$  producida a través del interior del material (cuales serían los dos cables que estarían en el centro del material).

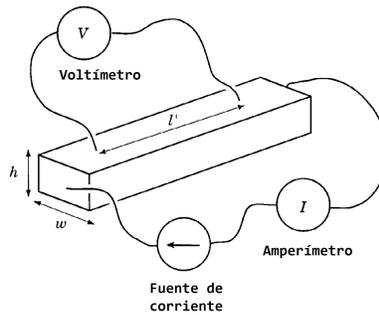


Figura 1.15: Esquema de la medición a cuatro puntas para medir resistencia y resistividad [37].

En el esquema de la figura 1.15, se indica que:

$V$ : voltaje medido por el voltímetro ( $V$ ).

$w$ : ancho de la muestra ( $m$ ).

$h$ : altura de la muestra ( $m$ ).

$I$ : corriente que fluye en la muestra medida por el amperímetro ( $A$ ).

$l'$ : distancia entre los dos electrodos donde los cables del voltímetro hacen contacto con la muestra ( $m$ ).

Por lo que la resistividad con esta técnica estará dada por:

$$\rho = \frac{Vwh}{Il'} \quad (1.13)$$

Pero, sustituyendo a la ecuación 1.9, la ecuación anterior queda en términos de la resistencia, cual es similar a la ecuación 1.11:

$$\rho = R \frac{wh}{l'} \quad (1.14)$$

Hay que tener en cuenta que la longitud ( $l'$ ) total de la muestra no se usa para calcular la resistividad a cuatro puntas, sólo se usa la longitud entre los dos electrodos internos. Además, para materiales muy resistivos como rocas, plásticos y papel, que pueden llegar a  $1 \times 10^{18} \Omega \cdot m$ , éste método no suele ser usado [37].

Sin embargo, se puede obtener otra expresión para la resistividad tomando en cuenta un factor de corrección y sólo el espesor de la muestra:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} R t \quad (1.15)$$

donde:

$\rho$ : Resistividad ( $m$ ).

$\frac{\pi}{\ln 2}$ : Factor de corrección de la ubicación de los electrodos cercanos a los bordes de la muestra, la colocación del electrodo, el diámetro de la muestra y la temperatura de la muestra.

$R$ : es la resistencia obtenida por la ecuación 1.9 ( $\Omega$ ).

$t$ : es el espesor de la muestra ( $m$ ) [32],[40].

A pesar de que existan diferentes variantes de ecuaciones, **para este caso de estudio, usaremos la siguiente ecuación de resistividad**, usada para películas delgadas [39] (ver esquema):

$$\rho = 2\pi l' R \quad (1.16)$$

donde:

$R$ : resistencia ( $\Omega$ ).

$l'$ : distancia entre los electrodos (para este caso debe ser la misma distancia) ( $m$ ).

---

<sup>1</sup>El factor puede variar debido a las dimensiones de la muestra [38].

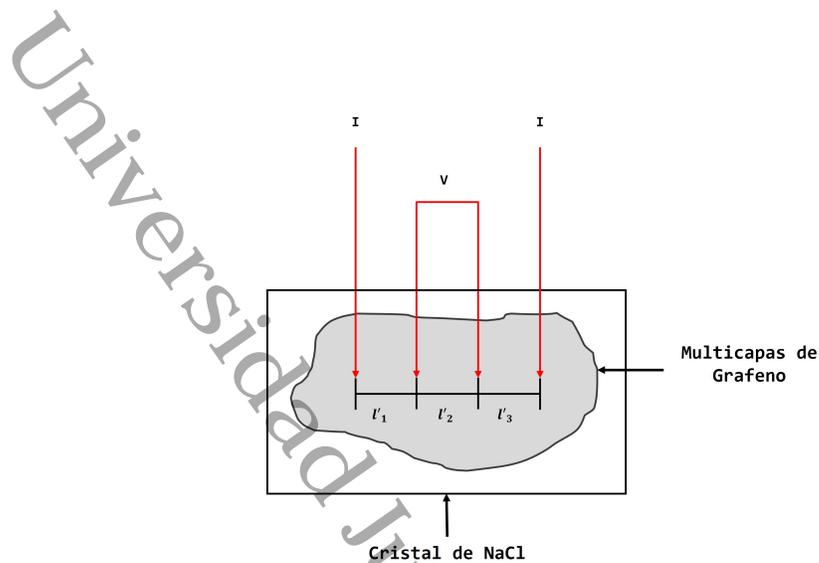


Figura 1.16: Esquema para la medición de la resistividad de MG sobre un cristal de NaCl.

Se debe tener cuidado para obtener las mediciones precisas entre el espaciado de los electrodos y los efectos de temperatura. Si existe pequeñas diferencias en el espaciado de las sondas, pueden provocar que los datos de la resistividad varíen considerablemente a lo largo de la superficie de la muestra [39].

Otras consideraciones a tomar en cuenta son [32]:

- **Interferencia electrostática:** Esta se produce cuando un objeto cargado eléctricamente se acerca a un objeto sin carga. La interferencia se percibe debido a la carga que se disipa rápidamente a niveles bajos de resistencia, mientras que los materiales con resistencia alta, impide que la carga se desaparezca rápidamente por lo que esto puede producir mediciones inestables. Las mediciones erróneas pueden deberse a los campos electrostáticos de corriente alterna o directa.
- **Fuga de corriente:** En muestras con una alta resistencia, la corriente de fuga puede degradar las mediciones. Esta fuga de corriente se debe a la resistencia de aislamiento de los cables, los electrodos y los accesorio de prueba. Esto puede minimizarse con aisladores de buena calidad, para que estos reduzcan la humedad.
- **Luz:** Las corrientes generadas por los efectos fotoconductores pueden degradar las mediciones, especialmente en muestras de alta resistencia. Esto se puede evitar cuando se coloca la muestra en una cámara oscura.

- **Temperatura:** Los voltajes termoeléctricos pueden afectar la medición de la muestra. Si la temperatura de la muestra no es uniforme, esto puede provocar que se produzcan gradientes de temperatura. Los voltajes termoeléctricos pueden provocarse por calentamiento de la muestra y esto es causado por la corriente de la fuente. Este calentamiento afecta con mayor probabilidad a las muestras de resistencia baja, porque es necesario una corriente de prueba más alta para simplificar las mediciones de voltaje. De igual forma, las fluctuaciones de temperatura del entorno del laboratorio puede afectar a las mediciones.

Al realizar este tipo de mediciones, hay que tomar en cuenta los puntos anteriores, al igual que las propiedades del material o los materiales a usar.

## 1.7. Síntesis por Deposición Química de Vapor

La deposición química de vapor (o por sus siglas en inglés CVD), es un tipo de proceso de deposición donde los precursores de vapor se disocian y/o sufren reacciones químicas para formar un producto sólido estable en un entorno activado, ya sea calor, plasma, luz, etc. Si se produce una fase gaseosa, esto formará partículas finas, mientras que si es una reacción sobre o cerca de un sustrato calentado, este producirá una película densa. Mientras que, para producir una película porosa, se necesita una combinación de reacciones homogéneas y heterogéneas [41]. El CVD ofrece un equilibrio entre calidad, eficiencia, consistencia y control del proceso, la eficiencia es mucho mayor que la de la exfoliación mecánica y el control de calidad es mejor que el de las rutas de fase líquida, por lo que recientemente se ha reconocido como una forma confiable para sintetizar materiales bidimensionales de alta calidad [42]. Se ha desarrollado distintos procesos de CVD para un amplio espectro de aplicaciones. Estos procesos ofrecen variabilidad y una amplia gama de materiales de alta pureza con estructura y composición bien controladas a nivel molecular. Algunos de estas variantes, se pueden observar en la figura siguiente:

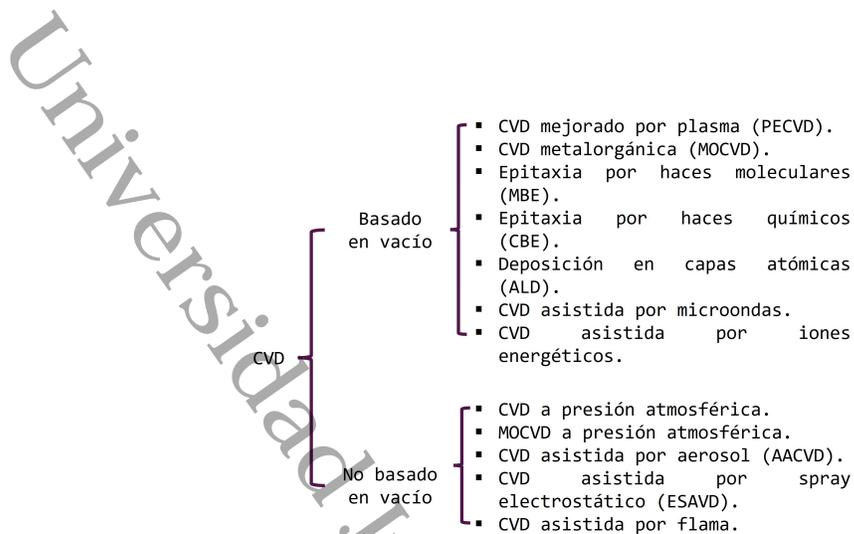


Figura 1.17: Esquema de los distintos procesos desarrollados de CVD [41].

El equipo para realizar CVD consiste en tres partes:

1. Sistema de suministro de precursores de vapor químico: se utiliza para generar precursores de vapor para cederlo al reactor. Sin embargo, esto dependerá ya que igual existen precursores sólidos que pueden vaporizarse o disolverse utilizando un solvente adecuado. De igual forma el transporte del precursor también puede ser auxiliado por un gas portador.
2. Reactor de CVD: Su función es calentar el sustrato o entorno a la temperatura de deposición.
3. Sistema de manejo de gases residuales: Consta de una parte neutralizadora para los gases de escape y un sistema de vacío para obtener la presión reducida para el proceso de CVD que se realiza a baja presión o alto vacío durante la deposición [41].

Además, dependiendo de la temperatura de deposición, la reactividad del precursor o la tasa de crecimiento deseada, puede ser necesario introducir una fuente de energía externa para ayudar a la descomposición del precursor [43].

### 1.7.1. Síntesis de CVD del grafeno

Debido al espesor de un átomo de las películas de grafeno, el crecimiento de este por medio de CVD requiere un control delicado en su proceso, ya que dependiendo de las condiciones del CVD será la cantidad de monocapas que se obtendrán de grafeno [42]. En la literatura, nos ha mostrado, que se puede obtener grafeno por medio de diferentes sustratos (ver la tabla 1.1)

<b>Metal</b>	<b>Solubilidad del carbono a 1000°C (%)</b>	<b>Mecanismo de crecimiento primario</b>
Cobre (Cu)	0.04	Deposición superficial / penetración
Cobalto (Co)	3.41	Segregación
Platino	1.76	Segregación / deposición superficial
Níquel (Ni)	2.03	Segregación / deposición superficial
Paladio (Pd)	5.98	Segregación
Hierro (Fe)	7.89	Segregación
Germanio (Ge) (semimetal)	0.00	Deposición superficial

Tabla 1.1: Solubilidad del carbono y mecanismos de crecimiento de diferentes tipos de metales para CVD del grafeno [44].

Como se mencionó anteriormente, el proceso de CVD implica la descomposición térmica de una fuente de hidrocarburos en un sustrato calentado [44]. Generalmente, el grafeno se desarrolla sobre superficies de un metal catalítico (normalmente se usa cobre y níquel). Durante la reacción, el sustrato metálico no sólo funciona como catalizador para reducir la barrera energética de la reacción, sino que determina el mecanismo de deposición del grafeno, también sirve para la disminución de temperatura de descomposición de los precursores de carbono (como es el metano), así como la temperatura de nucleación del carbono. En casos como el níquel y el hierro, son metales de alta solubilidad de carbono, lo que provoca que el carbono se disuelva en el sustrato calentado. Cuando el sustrato se enfría, el carbono disuelto se separa en la superficie que es lo que forma las láminas de grafeno, a este proceso se le llama "segregación". Pero existe el caso de metales con baja solubilidad de carbono, como lo es el cobre; sus átomos de carbono se nuclearán

y se expandirán lateralmente alrededor del núcleo para formar dominios de grafeno con la descomposición de hidrocarburo catalizado por los sustratos a alta temperatura. Este proceso de crecimiento finaliza cuando los sustratos estén totalmente cubiertos por la capa de grafeno, a lo que se le llama "deposición superficial auto-limitada"(ver figura 1.18) Se ha encontrado que el proceso de crecimiento auto-limitado puede romperse en el cobre y producir grafeno de pocas capas dependiendo las condiciones especiales de crecimiento, como es el crecimiento de CVD bajo presión atmosférica, velocidad de enfriamiento lento y una concentración de metano alto [44, 45]. En el caso del cobre, el metano ayuda a descomponer catalíticamente en la superficie de este con una difusión mínima de carbono. También se sabe que, al usar cobre, cuando la superficie está completamente cubierta de grafeno, el crecimiento termina sin que exista un catalizador que descomponga el metano, pero, cuando se usa níquel, puede precipitar más carbono durante la etapa de enfriamiento, ya que el níquel no puede disolver más carbono, dando como resultado películas de grafeno fluctuantes [41]. También se ha reportado que el germanio, siendo semimetal, es uno de los sustratos prometedores para la síntesis directa de grafeno monocapa monocristalino a escala de oblea. La superficie del germanio es catalíticamente activa, lo que ayuda a reducir la temperatura de descomposición del precursor de carbono. [44]

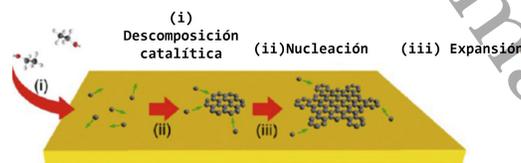


Figura 1.18: Esquema del crecimiento de grafeno por CVD sobre una lámina de cobre [44].

Como se ha mencionado, el mecanismo de crecimiento en la superficie de cobre es un proceso de adsorción superficial debido a la baja solubilidad de los átomos de carbono en el cobre, sin embargo, esto ayuda a obtener un grafeno monocapa basado en el proceso autolimitante. En 2009, obtuvieron una película monocapa uniforme sobre láminas de cobre mediante CVD a baja presión. En este experimento se preparó el grafeno sobre un

sustrato de cobre durante 30 minutos a temperaturas de hasta 1000 °C (se llega a esta temperatura para superar la barrera de energía e inducir el proceso catalítico) y utilizando una mezcla de metano e hidrógeno. El metano es un indicador de la velocidad de deposición del grafeno sobre el cobre, mientras que el hidrógeno actúa como un grabador de estructuras de carbono a temperaturas elevadas y cataliza el proceso de crecimiento; la presión parcial del hidrógeno debe ser considerablemente mayor que la presión parcial del metano para lograr un crecimiento razonable del grafeno. El grafeno que se obtiene por esta síntesis es típicamente policristalino, por lo que el defecto a lo largo de los límites de grano reduciría fuertemente la calidad cristalina, pero reduciendo la densidad de nucleación puede ayudar a este defecto. Los factores que afectan a la nucleación de grafeno sobre cobre es el caudal de hidrocarburos, la relación hidrocarburo-hidrógeno, la temperatura de crecimiento, la presión del sistema y el pretratamiento del sustrato. De igual forma, el tamaño del dominio resultante de grafeno varía por las condiciones del CVD que se le impongan, en figura 1.19, se muestra un ejemplo de una rampa del proceso de CVD, además de que hace una comparación con el CVD de calentamiento rápido (RHCVD en sus siglas en inglés) [44, 46].

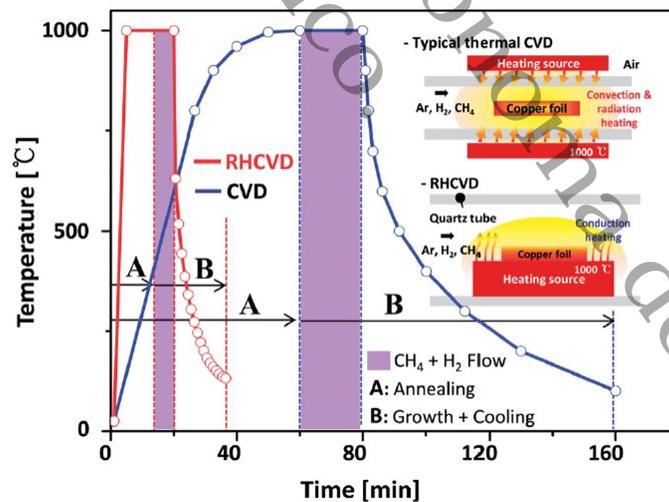


Figura 1.19: Rampa comparativa de CVD térmico convencional y un CVD de calentamiento rápido [47].

De igual forma, la lámina de cobre se puede eliminar mediante un paso de grabado, por lo

que se puede utilizar persulfato de amonio y nitrato de hierro para disolver la lámina de cobre. Para evitar el riesgo de trasladar impurezas superficiales causadas por óxidos de hierro, se recomienda grabar la lámina de cobre mediante un tratamiento con persulfato de amonio. Después la película de grafeno se puede recoger del grabador líquido y depositar en cualquier sustrato. Se ha demostrado que el grafeno no sólo se sintetiza en la superficie de la lámina de cobre, sino también entre esta, porque los límites de grano sirven como caminos de difusión rápida del carbono [46].

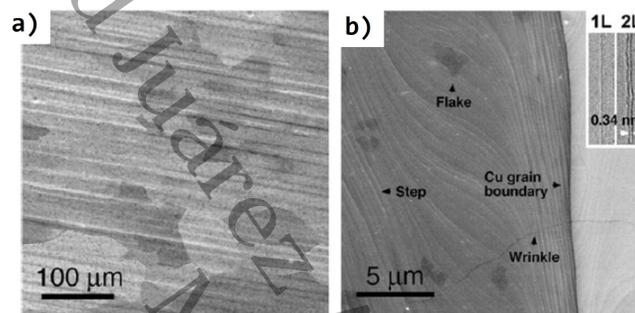


Figura 1.20: a) Imagen SEM de grafeno sobre una lámina de cobre con un tiempo de crecimiento de 30 minutos. b) Imagen SEM de alta resolución de grafeno sobre cobre [48].

Las rugosidades de la superficie del cobre se forman durante el recocido térmico (ver figura 1.20), ya que se debe a los diferentes coeficientes de expansión térmica del grafeno y el cobre, mientras que las escamas que se notan mucho más (las de un color más intenso y oscuro) indican grafeno multicapa. Las rugosidades o “arrugas” pueden traspasar los límites de los granos de cobre, dando así que la película de grafeno sea continua [48].

## 1.8. Método de Caracterización

### 1.8.1. Efecto Raman

El efecto Raman se basa en el proceso inelástico de dispersión entre la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada [49, 50]. Este efecto fue predicho teóricamente por Smekal en 1923, sin embargo, la observación más precisa fue por Chandrasekhara Venkata Raman, quien lo descubrió en 1928, investigando la

dispersión de la luz por las moléculas. La luz no emite la suficiente energía para poder excitar la molécula a un nivel electrónico con mayor energía, en consecuencia, la dispersión Raman cambia el estado vibracional de la molécula [53].

Otro fenómeno importante y que fue descubierto mucho antes que el efecto Raman, es la **dispersión de Rayleigh**, tuvo sus inicios en los 1500 por Leonardo da Vinci, pero fue ampliamente estudiada hasta 1871. Esta consiste cuando los fotones de cierta longitud de onda inciden sobre un material, estos se dispersan elásticamente una vez que interaccionan con la muestra y esto provoca que cambien de dirección, las frecuencias de la luz absorbida y emitida son las mismas, esto quiere decir que no hay pérdida o ganancia de energía debido a la interacción con la muestra. Esta dispersión elástica es usada para deducir el número de capas en el caso del grafeno[50, 55, 54].

Para que una molécula manifieste el efecto Raman, la luz incidente debe incitar un cambio en el momento dipolar o un cambio en la polarizabilidad molecular [53]. Si un fotón entre un millón es dispersado inelásticamente, cambiará su frecuencia y su energía. Si la frecuencia inicial de los fotones es descrita como  $v_i$  y la final como  $v_f$ , entonces la diferencia de estas es:

$$\Delta v \equiv v_f - v_i \quad (1.17)$$

Esta cantidad puede ser positiva o negativa, además su magnitud es la frecuencia Raman. Si  $v_f < v_i$ , significa que se ha transferido energía de la luz al sistema. Pero si se presenta que  $v_f > v_i$ , significa que el sistema ha ganado energía de la luz. Después del proceso de dispersión, el estado final del sistema será diferente al inicial. Y es por esto, que cada pico del espectro Raman corresponde a una dispersión inelástica de la luz, a varios estados excitados de la muestra. Si definimos a la energía del estado base como  $\varepsilon_{EB}$  y si se introduce una perturbación por un fotón con energía  $\hbar v_0$ , se incrementaría su energía total a:

$$E_T = \varepsilon_{EB} + \hbar v_0 \quad (1.18)$$

Esta energía no corresponde a un estado estacionario, por consecuente, significa que el sistema está en un estado virtual. Un nivel virtual corresponde a una oscilación forzada de los electrones con una frecuencia  $v_0$ . Si el fotón se da cuenta que el sistema no está

en un estado estacionario de energía  $\varepsilon_{EB} + \hbar\nu_0$  y deja la situación inestable. Por lo que se puede considerar que el fotón ha sido emitido por el sistema perturbado, brinca de regreso a uno de sus estados estacionario.

En la dispersión de Raman, ocurren dos tipos de transiciones, Raman Stokes y Raman anti-Stokes y se definen como [55, 53, 56]:

- Raman Stokes:** Sucede si el fotón pierde parte de su energía en el proceso de interacción con la materia, es decir, cuando los electrones se encuentran inicialmente en un estado base, absorben un fotón y emiten un fotón de menor energía. Como la muestra regresa a su estado estacionario ( $\hbar\nu_{EE}$ ), la energía perdida corresponde a la energía del fotón como:

$$\hbar\nu_f = \hbar\nu_0 - \hbar\nu_{EE} \quad (1.19)$$

- Raman anti-Stokes:** Si el fotón que llega encuentra a la muestra en un estado vibracional excitado y después de la interacción el sistema regresa a su estado base, el fotón puede dejar al cristal con un incremento en su energía, es decir, que el estado final es de menor energía que el inicial:

$$\hbar\nu_{EE} = \hbar\nu_0 + \hbar\nu_f \quad (1.20)$$

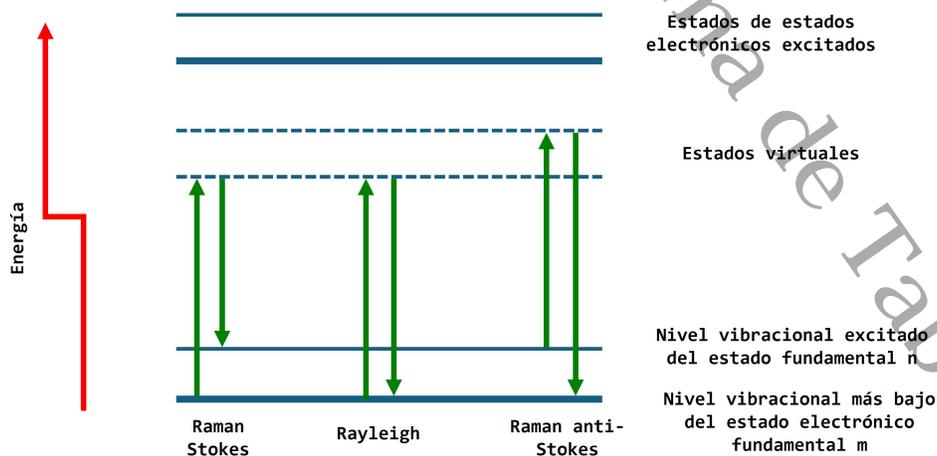


Figura 1.21: Diagrama de los procesos de dispersión de Rayleigh y Raman.

En la figura anterior, se muestra los procesos básicos que ocurren para una vibración. A temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas están presentes en el nivel vibracional de energía más bajo. Los estados virtuales no son estados reales de la molécula, se crean cuando el láser interactúa con los electrones y provoca la polarización y la energía de estos estados es determinada por la fuente de luz [58].

### 1.8.2. Teoría clásica del Efecto Raman

El efecto Raman, puede ser estudiado desde un punto clásico. Si consideramos una onda electromagnética (luz monocromática, como la de un haz láser) que se propaga en dirección  $z$  con un campo eléctrico oscilante en  $x$  (ver figura 1.22), entonces se puede escribir a la amplitud del campo eléctrico ( $E_0$ ) en cualquier momento ( $t$ ) como [50, 51, 52, 54]:

$$\mathbf{E} = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (1.21)$$

donde  $E_0$  es la intensidad del campo eléctrico y  $\nu_0$  es la frecuencia electromagnética de la onda (de la luz incidente).

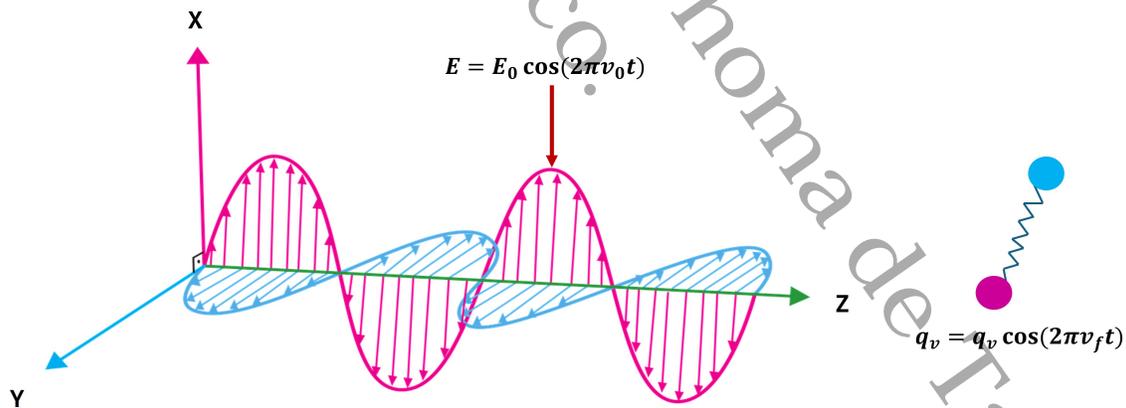


Figura 1.22: Esquema de la onda electromagnética (luz monocromática) que interactúa con una molécula vibrante [54].

Ahora, si consideramos una molécula diatómica (para la representación de un material) con una frecuencia vibracional  $\nu_f$ , el desplazamiento nuclear  $q_v$  es dado por:

$$q_v = q_v^0 \cdot \cos(2\pi\nu_v t) \quad (1.22)$$

donde  $q_v^0$  es la amplitud . vibracional. Entonces, cuando la onda electromagnética interactúa con la molécula, la luz polarizará a los electrones de la molécula y esto inducirá un momento dipolar  $\mathbf{P}$ :

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (1.23)$$

La polarizabilidad es un factor destacable para determinar si la vibración es activa o no en los espectros Raman. Esto conlleva que,  $\alpha$  debe variar en función de la distancia entre los núcleos y puede ser expresado por una serie de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right) q_v + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_v^2} \right) q_v^2 + \dots \quad (1.24)$$

Sustituyendo la ecuación 1.22 en 1.24

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right) q_v^0 \cdot \cos(2\pi\nu_f t) \quad (1.25)$$

Sustituyendo 1.21 en 1.23

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (1.26)$$

Ahora, sustituyendo 1.25 en 1.26

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right)_0 q_v^0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cdot \cos(2\pi\nu_f t) \quad (1.27)$$

Reacomodando términos, se obtiene:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right)_0 q_v^0 \mathbf{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_f)t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_f)t] \} \quad (1.28)$$

En la ecuación 1.28, el primer término representa al dipolo oscilante que emite luz de frecuencia  $\nu_0$  (dispersión de Rayleigh), el segundo corresponde a la dispersión Raman de frecuencia  $\nu_0 + \nu_f$  (anti-Stokes) y  $\nu_0 - \nu_f$  (Stokes). Como se había mencionado,  $\alpha$

debe variar para que sea la vibración activa, entonces, si  $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q_v}\right)_0$  es cero, significa que la vibración no es activa [53, 49, 18].

### 1.8.3. Espectroscopia Raman

Como se mencionó en la sección 1.8.2, donde se abordó la teoría clásica del efecto Raman y se hizo consideración de la luz monocromática, ya que usualmente cercano al infrarrojo, visible o ultravioleta, para poder estudiar los fenómenos de dispersión inelástica o el efecto Raman.

La espectroscopia Raman tiene una alta distinción molecular, lo que conlleva a que sea una buena técnica de análisis de materiales. La dispersión Raman es un fenómeno con una probabilidad de ocurrencia baja (aproximadamente 1 en  $10^8$ ) en comparación con la dispersión de Rayleigh, por lo que se puede definir como una técnica “insensible”. De igual forma, existen factores que puede influir en la resolución espectral. Esto está determinada por el límite de difracción de la luz, así que depende de la longitud de onda del láser ( $\lambda$ ), así como la apertura del objetivo (ver el siguiente esquema de la figura 1.23). Sin embargo, es raro que ocurra la difracción debido a la óptica imperfecta como a la dispersión del haz en la interfaz de la muestra [57]. Por otro lado, el haz que incide en la muestra puede estar parcialmente polarizado en equipos más convencionales, pero, en espectrómetros Raman de mejor calidad, cuentan con un elemento óptico, un polarizador, que se inserta en el haz para garantizar que la luz esté linealmente polarizada [58].

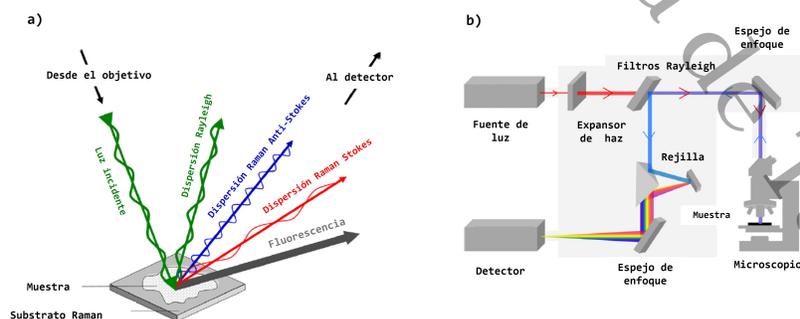


Figura 1.23: a) Esquema de la dispersión de la luz después de incidir con la superficie de la muestra, b) Esquema de la instrumentación dentro de un microscopio espectroscópico Raman [57].

En la imagen anterior, se muestra que los fotones de luz se enfocan en la muestra a través de un microscopio, cuando interactúan los enlaces químicos de la muestra, los electrones se excitan a niveles de energía virtuales (anteriormente mencionados). Puede ocurrir fluorescencia cuando los electrones se excitan a niveles de energía electrónica y regresan al nivel de energía fundamental dando así que emitan un fotón de luz en una longitud de onda más larga [57]. Comúnmente un espectrómetro Raman se compone de la fuente de luz, un monocromador, un portamuestras y un detector [59].

Un espectro Raman registra la intensidad de los fotones emitidos, en otros términos, es el cambio de energía en función al fotón incidente o el corrimiento por el efecto Raman (Raman Shift por su nombre en inglés), donde se expresa con unidades de  $cm^{-1}$ , así como se muestra la figura 1.24. El rango para espectroscopia infrarroja es entre  $3600 - 400 cm^{-1}$ , ya que incluye la mayoría de los modos que son característicos de una molécula. Sin embargo, en algunas aplicaciones, se estudian cambios de energía mayores o menos. Con la dispersión Raman se tiene una ventaja, ya que los cambios comprendidos aproximadamente entre  $100 - 200 cm^{-1}$  pueden registrarse fácilmente con el equipo correcto, esto hace que puedan estudiar cambios pequeños como las características de vibraciones de red [56, 55, 58].

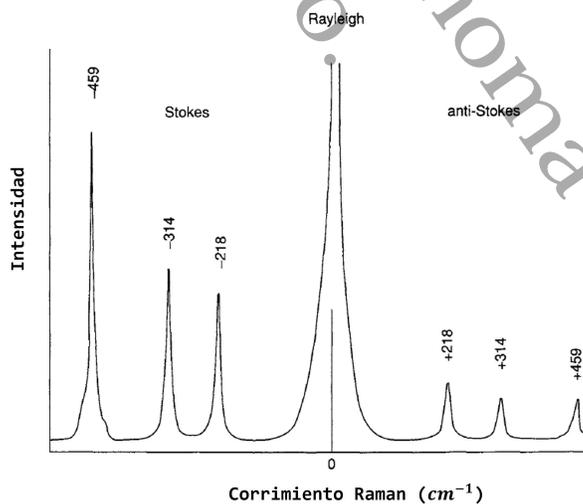


Figura 1.24: Ejemplo de un espectro Raman de cloruro de carbono con una excitación de 488 nm , donde muestra la dispersión Stokes, Rayleigh y anti-Stokes. [52]

Las intensidades de las bandas del espectro Raman depende de la vibración y los factores de muestreo e instrumentación. La muestra puede tener un gran efecto en las intensidades absolutas, anchos de banda y posiciones de las bandas [58].

#### 1.8.4. Espectroscopia Raman del grafeno

Para el caso del grafeno, la espectroscopia Raman es una herramienta útil debido a la estructura de bandas, puesto que, dirige a procesos resonantes y de fuerte acomplamiento electrón-fonón, que ocasionan una señal Raman fuerte y con características únicas que se utilizan para la caracterización del grafeno, dado que se puede obtener el número de capas, defectos, tensión y funcionalización. La radiación monocromática de la espectroscopia Raman interactúa con la vibración molecular del grafeno, esto provoca un cambio en la radiación debido a la dispersión [60, 61].

En la celda unitaria del grafeno monocapa contiene dos átomos de carbono, A y B, hay seis bandas de dispersión de fonones, en las cuales tres son ramas acústicas (A) y las otras tres son ópticos (O). Cuando se toma en cuenta una rama de cada una, las vibraciones atómicas son perpendiculares al plano del grafeno, lo que corresponde a fonones fuera del plano (o). Para dos ramas acústicas y ópticas, las vibraciones son en el plano (i). Las direcciones de las vibraciones se consideran al respecto a la dirección de los átomos de carbono-carbono, dando así una clasificación de los modos de fonones, como longitudinales (L) o transversales (T), esto dependerá de las vibraciones paralelas o perpendiculares a las direcciones A-B carbono-carbono, dando así, que en las direcciones de alta simetría  $\Gamma M$  y  $\Gamma K$  las seis curvas de dispersión de fonones que se asignan a los modos de fonones  $LO$ ,  $iTO$ ,  $oTO$ ,  $LA$ ,  $iTA$  y  $oTA$ , así como se muestra en la figura 1.25 [62].

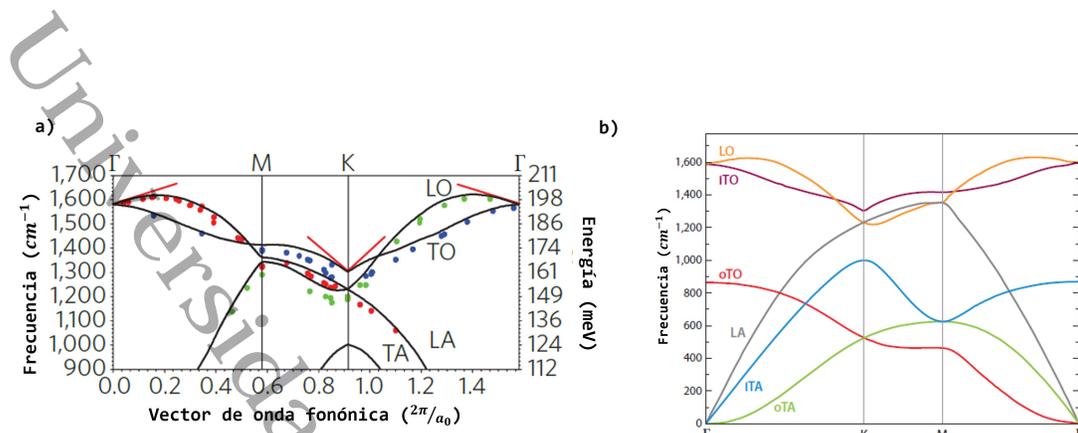


Figura 1.25: a) Las curvas negras indica la dispersión de los modos fonónicos en el plano del grafeno con la frecuencia y rango de energía destacable para la dispersión Raman, mientras que las líneas rojas son anomalías de Kohn. Los puntos son datos experimentales y las curvas son cálculos [63], b) dispersión de los modos fonónicos indicando las seis curvas de dispersión que se le asignan a cada modo [65].

La banda D se observa en todos los materiales de carbonos desordenados hibridados en  $sp^2$  a una frecuencia de aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$ , esta banda representa un modo de respiración entre el anillo  $sp^2$  y del anillo de carbono, aunque para ser activa, debe estar cerca de un defecto o del borde del grafeno. Esta banda es débil tanto en el grafito como en el grafeno. Cuando aparece esta banda, da indicios a que el material tiene una gran cantidad de defectos, por lo que su intensidad depende de esto. Esta banda es resonante que muestra un comportamiento dispersivo. Lo que conlleva que existan varios modos débiles ocultos y dependiendo del láser de excitación potenciará a los distintos modos [63, 64]. La banda G representa el carbono hibridado en  $sp^2$  enlazado y este es responsable de fabricar el grafeno. Se produce a partir de un proceso regular de la dispersión Raman de primer orden. Esta banda es resonante, dando así que sea más intensa de lo que uno esperaría, pero, la posición es independiente de la frecuencia de excitación del láser. Con esta banda, se puede determinar el espesor de la o las capas de grafeno. A medida que aumenta el espesor de la capa, la posición de este pico se desplaza hacia una energía menor, cual representa un ligero ablandamiento de los enlaces. También es sensible al dopaje o a tensiones muy pequeñas, lo que provoca una diferente posición en esta banda. La posición de esta banda o pico es de aproximadamente  $1580\text{ cm}^{-1}$  para el caso del grafito y del grafeno [63, 64]. La banda o pico 2D, llamado así, ya que su frecuencia es aproximadamente el doble de la banda

D (también se le conoce como G') y con una posición de aproximadamente como  $2700 \text{ cm}^{-1}$ . El pico 2D se origina a partir de un proceso en la conservación del momento que satisface a dos fonones con vectores de onda opuestos, en este pico no necesita activación, es decir, siempre están presentes [63]. Es una banda bastante fuerte en el grafeno, inclusive si no aparece la banda D, la 2D aparecerá. Esta banda también se usa para determinar el espesor del grafeno, sin embargo existen diferencias a comparación de la capa G, esta no se determina sólo con el desplazamiento [6, 66, 64]. Este pico es nítido y aproximadamente es cuatro veces más intenso que el pico G en el caso de grafeno monocapa [67].

Existen otros picos (como se muestran en la figura 1.26), como el D', ubicado en aproximadamente  $1620 \text{ cm}^{-1}$  y es provocado por la doble resonancia. El pico 2D' se origina de la misma manera que el 2D. A la banda que se localiza aproximadamente en  $2450 \text{ cm}^{-1}$  fue descubierta en el grafito. Se le asigna una combinación de un fonón D y otro fonón que pertenece a la rama LA (que este se ubica aproximadamente en  $1100 \text{ cm}^{-1}$ ) y se presenta en muestras con defectos cuando se mide con luz visible y se define como pico D'', entonces se puede definir a la combinación como D+D'' [63].

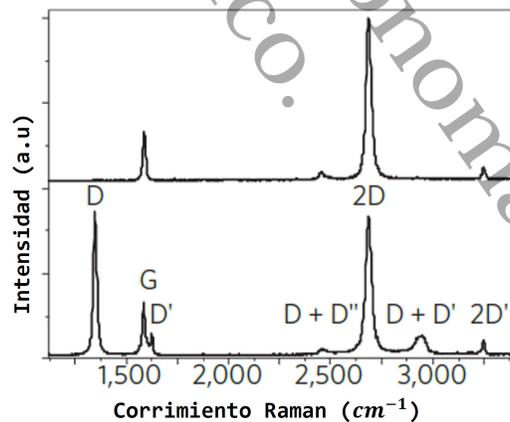


Figura 1.26: En la parte de arriba se muestra el espectro Raman del grafeno prístino, en la parte inferior es el espectro Raman del grafeno con defectos [63].

Haciendo una comparación entre el grafito y el grafeno monocapa, el grafeno tiene un ligero desplazamiento y asciende del pico G alrededor de  $5 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que aumenta

el hombro del pico 2D del grafito hasta el punto máximo del pico. El grafeno tiene un único pico 2D, porque este se divide en cuatro componentes en el grafeno bicapa, luego se desarrolla en sólo dos componentes en el grafito. El pico 2D en el grafeno se debe a dos fonones con momento opuesto en la rama óptica más alta y cerca del punto K de la zona de Brillouin. De igual forma, este pico varía dependiendo de la energía de excitación (del haz láser) al doble de la velocidad del pico D [67].

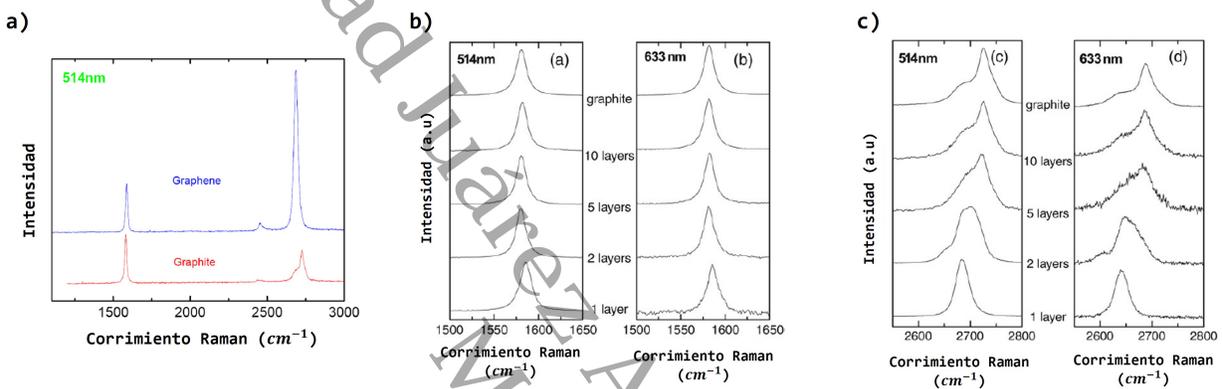


Figura 1.27: a) Comparación del espectro Raman del grafeno y grafito a 514.5nm, b) y c) evolución del pico G y 2D respectivamente, en función del número de capas para 514.5nm y 633nm [67].

Como se había mencionado anteriormente el número de capas del grafeno se puede determinar por la forma y posición del pico 2D. En la siguiente imagen se muestra el espectro Raman del grafeno monocapa y de pocas capas. Sin embargo, se ha tenido registro que la banda G también puede proporcionar información sobre el número de capas. También al grafeno con defectos o multicapa con pequeñas densidades de defectos mediante la espectroscopia Raman determinaron los números de capas de grafeno usando las deformaciones. Por otro lado, se ha encontrado una correlación entre el ancho de línea del pico 2D y la relación inversa  $I_D/I_G$  que permite conocer la cantidad de capas y determinar el tipo de deformación (figura 1.29). También se ha encontrado que en cada lámina de grafeno multicapa, se encuentran diez capas de grafeno. [68]. De igual forma, se puede determinar cuántas capas tiene la muestra por el número de lorentzianas que convolucionan cuando se realiza el ajuste del pico 2D, para el caso del monocapa sólo se encuentra un pico lorentziano, pero, para 2, 3 y 4 capas se divide en cuatro, seis y tres

picos respectivamente (ver figura 1.28) [18, 68, 62].

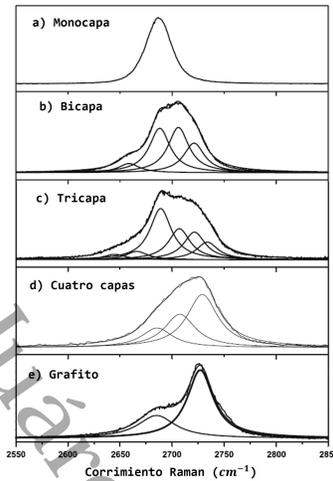


Figura 1.28: Espectro Raman para el pico 2D con sus respectivas lorentzianas para cada caso [62].

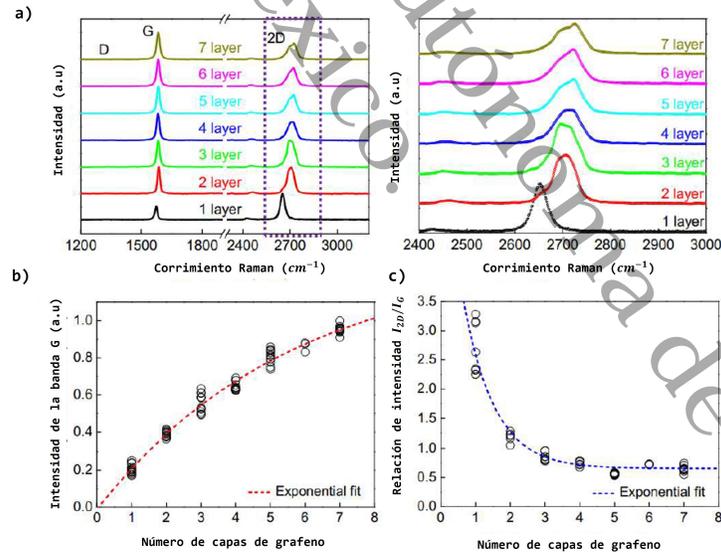


Figura 1.29: a) Espectro Raman de una hasta siete capas de grafeno, además se muestra una ampliación del comportamiento del pico 2D, b) intensidad de la banda G y c) relación de intensidad de los picos 2D y G [68].

## 1.9. Cristales iónicos

Para poder entender qué son los cristales iónicos, hay que comenzar por el enlace iónico. El enlace iónico es el resultado de la interacción electrostática de iones con carga opuesta, la fuerza de atracción  $F$ , es dada por la Ley de Coulomb [16]:

$$F_{1,2}^{\vec{r}} = K \frac{q_1 q_2}{|\vec{r}|^2} \vec{u}_{\vec{r}} \quad (1.29)$$

Las configuraciones electrónicas de todos los iones de un cristal iónico simple corresponde a cortezas o capas electrónicas completas, similar a los átomos de gases inertes. Los átomos de estos gases tienen cortezas completas y distribuciones de cargas que poseen una carga esférica, entonces, se puede suponer que, las distribuciones de carga de cada ion de un cristal iónico tengan aproximadamente una simetría esférica con alguna deformación cercana al área de contacto con los átomos vecinos, además de ser impenetrables (que tomen el potencial que representa la fuerza repulsiva como infinito dentro de un rango de distancia o cero si excede de dicho rango), sin embargo, desde un punto de vista cuántico, se le puede ver a los iones como centros de distribuciones de carga electrónica determinadas cuánticamente [16, 69, 70].

La impenetrabilidad que tienen estos cristales, es una consecuencia del principio de exclusión de Pauli y de las configuraciones electrónicas estables. Cuando dos iones se acercan lo suficiente como para que sus distribuciones de carga electrónica comiencen a superponerse, el principio de exclusión requiere que el exceso de carga que se introduce en la vecindad de cada ion por el otro hace que se coloque en niveles desocupados. Los iones positivos y negativos poseen configuraciones electrónicas del tipo  $ns^2np^6$ , que son caracterizadas por una gran brecha energética entre los niveles ocupados y desocupados más cercanos. Es por ello que se necesita una gran cantidad de energía para forzar el solapamiento de las distribuciones de carga y esto crea una fuerte repulsión cuando los iones están cerca para que sus cargas electrónicas se interpenetren, se le toma de esta forma simple para la dependencia del potencial repulsivo de la separación interiónica [70].

### 1.9.1. Energía electrostática o de Madelung

Como se había mencionado anteriormente, la energía de enlace en los cristales iónicos es electrostática y recibe el nombre de **energía de Madelung**. Se puede comentar definiendo a la energía de interacción entre los iones  $i$  y  $j$  como  $U_{ij}$  y una suma donde se incluyen las interacciones en la que interviene el ión  $i$  como  $U_i$ , entonces:

$$U_i = \sum_j U_{ij} \quad (1.30)$$

donde la suma incluye a todos los iones excepto  $j = i$ .

Ahora, si se reescribe a  $U_{ij}$  como la suma de un campo central de potencial repulsivo de la forma  $\lambda e^{-r/\rho}$  y un potencial coulombiano  $\pm q^2/r$ :

$$U_{ij} = \lambda e^{-r_{ij}/\rho} \pm q^2/r_{ij} \quad (1.31)$$

donde  $\lambda$  y  $\rho$  son parámetros empíricos, y donde el signo + es para cargas iguales y el - para cargas diferentes. Esta energía predomina en un cristal iónico, ya que la interacción de van der Waals-London sólo representa el 1 o 2% de la energía que establece el enlace. La energía total se define como la energía requerida para separar el cristal en iones individuales separados a una distancia infinita. La interacción entre un ion cualquiera de la estructura y los demás que no sean sus vecinos próximos se sabe que es exclusivamente coulombiana, mientras que la interacción entre primeros vecinos incluye una interacción electrostática como repulsión de Born. La energía total ( $U_T$ ) de un cristal compuesto por  $N$  moléculas o de  $2N$  iones se define por  $U_T = NU_i$ . Se toma en cuenta a  $N$  en vez de  $2N$  ya que sólo se cuenta una vez cada pareja de interacciones o de cada enlace. Si se toma en cuenta a la interacción repulsiva únicamente entre vecinos, la energía se puede definir por:

$$U_{ij} = \lambda e^{-R/\rho} - \frac{q^2}{R} \quad (1.32)$$

para vecinos más próximos

$$\pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{R} \quad (1.33)$$

para otro caso. Además que,  $r_{ij} \equiv p_{ij}R$ , donde  $R$  es la separación entre vecinos más próximos del cristal.

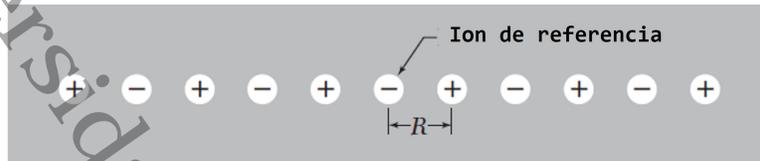


Figura 1.30: Esquema de una línea de iones con signos aleatorios con una distancia  $R$  [16].

Entonces, la energía total será dada por:

$$U_T = NU_i = N \left( z\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha q^2}{R} \right) \quad (1.34)$$

donde  $z$  es el número de vecinos cercanos de cualquier ion y  $\alpha$  es la constante de Madelung, definida por:

$$\alpha \equiv \sum_j \frac{\pm}{p_{ij}} \quad (1.35)$$

Para que la ecuación 1.34 corresponda a un cristal estable, es necesario que  $\alpha$  sea positiva. Si se toma a un ion de referencia como una carga -, el signo +, se aplica a iones positivos y el signo - a los iones negativos. También otra definición equivalente a la ecuación 1.35 es:

$$\frac{\alpha}{R} = \sum_j \frac{\pm}{r_j} \quad (1.36)$$

donde  $r_j$  es la distancia del ion  $j$  al ion de referencia y  $R$  la distancia entre los vecinos más próximos.  $\alpha$  depende de si se define en función de  $R$ , del parámetro de red  $a$  o de una longitud que se destaque.

Ahora, continuando con la energía total, si se define a la separación de equilibrio como:

$$\frac{dU_T}{dR} = 0 \quad (1.37)$$

Entonces:

$$N \frac{dU_i}{dR} = -\frac{Nz\lambda}{\rho} e^{-R/\rho} + \frac{N\alpha q^2}{R^2} = 0 \quad (1.38)$$

$$R_0^2 e^{-R_0/\rho} = \frac{\rho\alpha q^2}{z\lambda} \quad (1.39)$$

La ecuación anterior indica la separación de equilibrio  $R_0$  si se conoce a  $\rho$  y  $\lambda$  de la interacción repulsiva. Para el sistema internacional de unidades se puede reescribir a  $q^2$  por  $q^2/4\pi\epsilon_0$ . Con este análisis y tomando a las ecuaciones 1.34 y 1.39, se determina la energía total del cristal de  $2N$  iones con una separación de equilibrio  $R_0$ :

$$U_T = -\frac{N\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) \quad (1.40)$$

El primer término se le define como la energía de Madelung, además contribuye a la energía de cohesión. La interacción repulsiva tiene corto alcance debido a que  $\rho$  es del orden de  $0.1R_0$  [16], [71].

La separación de equilibrio entre dos iones corresponde al mínimo de la curva  $U(R)$ , en la figura siguiente (1.31), se muestran las contribuciones atractiva y repulsiva a la energía y la energía total.

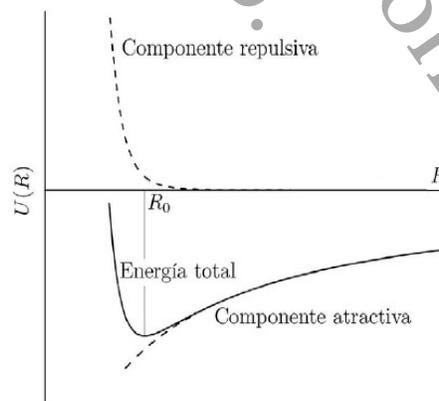


Figura 1.31: Gráfico de las componentes atractiva, repulsiva y la energía total en el enlace de dos iones [71].

En la estructura del NaCl,  $U_{ij}$  no depende si el ion  $i$  de referencia es positivo o negativo.

Además la ecuación 1.30 puede converger rápidamente, dado así que su valor no depende de la posición del ion de referencia dentro del cristal con tal que no esté cerca de la superficie [16].

### 1.9.2. Estructuras AX

Las estructuras AX son un tipo de clasificación de acuerdo al tipo de empaquetamiento de aniones, representada por la X y la A para representar a los cationes que se pueden localizar en los huecos de la estructura. A continuación se presenta una de las estructuras más comunes, el cloruro de sodio:

#### **Cloruro de Sodio (NaCl):**

La estructura del cloruro de sodio consta de dos subredes cúbicas centradas en las caras que se interpenetran y cada ion está rodeado octaédricamente por seis iones de otro tipo, se puede considerar como dos redes FCC interpenetrantes, donde una se compone por cationes y otra por aniones. En la figura 1.32 se observa que la celda unitaria está compuesta de cuatro iones de sodio. Un ion de las esquinas de la celda unitaria se comparte entre ocho celdas unitarias contiguas, por lo que entonces cuenta sólo como  $1/8$ , de forma similar, un ion en la arista del cubo contribuye con  $1/4$  y un ion del centro de la cara contribuye a  $1/2$ . Es la estructura MX más común, se presenta entre los haluros e hidruros de metales alcalinos, los óxidos y calcogenuros de metales alcalinotérreos, entre otros. Para el NaCl, se transfiere un electrón del elemento alcalino al halógeno y esto forma dos iones ( $Na^+$  y  $Cl^-$ ) con la configuración electrónica de capas cerradas de los gases nobles. Comúnmente se usa el cloruro de sodio como base para obtener la energía electrostática de un cristal iónico. [72, 70, 71, 73].

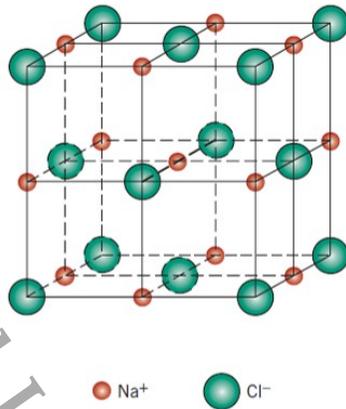


Figura 1.32: Estructura cristalina de una celda unitaria de NaCl [73].

Alguna de las características más generales que tiene el NaCl son [74], [75]:

- Su constante de Madelung es de 1.748.
- Su temperatura de fusión alcanza hasta los  $801^{\circ}\text{C}$ .
- Es un material aislante cuando se encuentra en estado sólido, pero es conductor en solución acuosa o fundido. En caso de solución acuosa, su conductividad eléctrica dependerá del porcentaje de concentración de NaCl.
- Su afinidad electrónica es de  $0.727\text{ eV}$ .
- Tiene una banda gap de  $8.5\text{ eV}$ .

Otras de las estructuras AX comunes son el cloruro de cesio (CsCl) y el sulfuro de zinc (ZnS).

## 1.10. Propiedades del cloruro de sodio

Anteriormente se hizo una breve descripción de la estructura del cloruro de sodio, sin embargo, en este apartado se definirá con una mayor profundidad.

El cloruro de sodio es una sal incolora y tiene una buena solubilidad en el agua. Cuando este es totalmente puro, se cristaliza a partir de soluciones acuosas en cubos formados,

debido a la tensión superficial, estos crecen uniéndose en pirámides huecas (con forma de embudo y con base cuadrada); si existen impurezas, se cristaliza en forma de octaedros o dodecaedros [76]. Como se había mencionado, la estructura cristalina del NaCl, tiene una red FCC de parámetro reticular  $a = 5.604 \text{ \AA}$ ; se sabe que, un cristal iónico, generalmente se forman por combinaciones de metales y no metales, así como lo es el NaCl. Para que pueda formarse este compuesto, se transfiere un electrón de un átomo de sodio (Na) a un átomo de cloro (Cl), esto conduce a la formación de un ion ( $Na^+$ ) y otro ion ( $Cl^-$ ), así como se puede observar en la siguiente imagen y como se había mencionado anteriormente [77, 71].

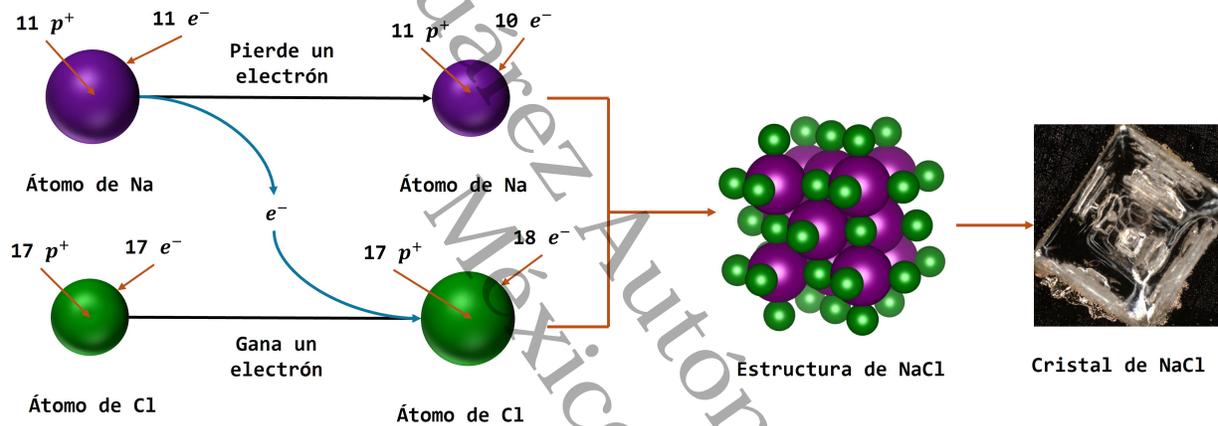


Figura 1.33: Formación de un cristal de NaCl [77], [78].

El cloruro de sodio es muy transparente a la luz de longitud de onda entre  $200 \text{ nm}$  y  $15 \text{ }\mu\text{m}$ . Su índice de refracción dependerá de la longitud de onda, así como se presenta en la siguiente figura:

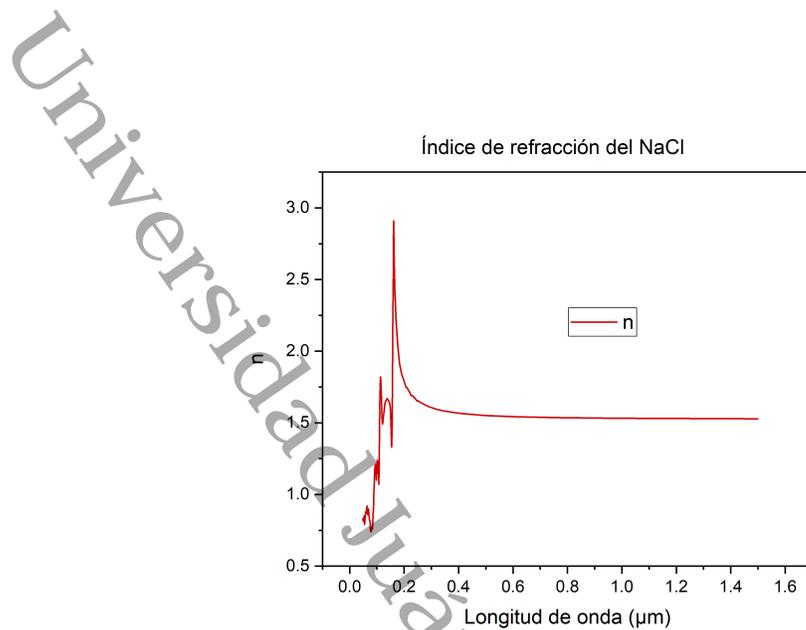


Figura 1.34: Gráfico de los valores correspondientes del índice de refracción dependiendo su longitud de onda [79].

A continuación se presentan algunas propiedades físicas que tiene el cloruro de sodio:

Propiedad	Valor
Punto de fusión	801 °C
Punto de ebullición	1465 °C
Densidad a 25 °C	2.1615 g/cm <sup>3</sup>
Constante dieléctrica	5.9
Conductividad térmica a 17 °C	0.072 Wcm <sup>-1</sup>
Calor latente de fusión	0.52 kJ/g
Calor latente de evaporación	2.91 kJ/g
Viscosidad de solución de agua saturada	1.93 mPa · s
Conductividad eléctrica del fundido a 850 °C	3.7 S/cm

Tabla 1.2: Algunas propiedades físicas del NaCl [75].

### 1.10.1. Corrosión

Los metales, se oxidan cuando están expuestos a la atmósfera o a medios electroquímicos que provocan que se deterioren, dando así una alteración en sus propiedades, fallas, e inclusive, pérdidas de masa [80]. Existen varios tipos de corrosión, sin embargo, sólo

se hablará de los dos principales, la primera es la corrosión química, donde intervienen los átomos metálicos y estos se oxidan debido a que pierden electrones, es decir, el material se degrada por la ausencia de electrolitos, este tipo de corrosión suele ocurrir en temperaturas elevadas (mayores a la ambiente), mientras que, la segunda, es la corrosión electroquímica, esta sucede cuando la superficie metálica está en contacto con un líquido o electrolito, los átomos metálicos tratan de transferir electrones a los oxidantes presentes en la solución. El oxidante que más se presencia en el entorno, es el oxígeno del aire, así que para el caso de la corrosión química, si se expone la corrosión del metal al aire, éste comenzará a reaccionar con el oxígeno, dando así óxidos en el metal (ver figura 1.35) [81]. Entonces, se entiende que los metales no son totalmente puros, ya que presentan óxidos en sus superficies, debido a que están sumergidos en la atmósfera.

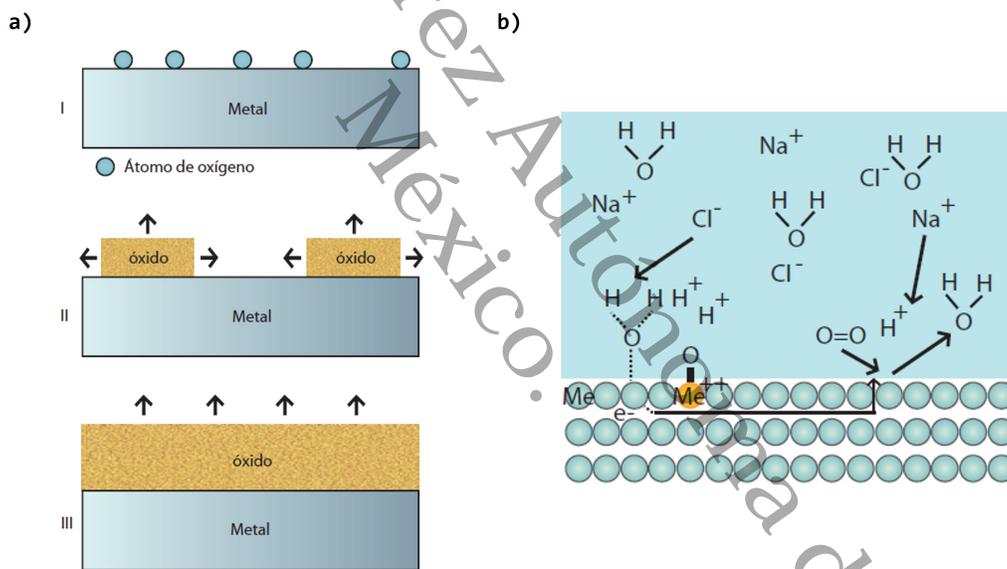


Figura 1.35: a) Las tres etapas de corrosión de un metal. b) Esquema de corrosión electroquímica de un metal en una solución acuosa de NaCl [81].

La **humedad relativa** es un factor importante para la corrosión. Se define como la relación entre la cantidad de vapor de agua que presente en la atmósfera y la cantidad máxima que el aire puede contener a una temperatura determinada, esta se expresa por porcentaje. Debido a la humedad relativa, existe la presencia de una película fina de electrolito que puede formarse sobre superficies metálicas cuando son expuestas a una

cantidad considerable de humedad, dicha película no es notoria a simple vista. Mientras más alta sea la humedad relativa, esta película será más gruesa, pero esto ocasiona que el metal se corroa más rápido. Cuando las superficies metálicas se contaminan con sales hidrocópicas (sales que absorben agua del ambiente en forma de vapor o líquido), su superficie puede humedecerse a una humedad relativa más baja; este es el caso del cloruro de magnesio, para humedecer una superficie de metal necesita el 34 % de humedad relativa, mientras que el cloruro de sodio, necesita 77 % [82]. Sin embargo, en otro estudio, los cristales de NaCl necesitan de 75 % de humedad relativa para formar una solución acuosa, por lo que depende mucho de las condiciones ambientales a las que se someta el cristal de cloruro de sodio [83].

Otro factor importante para la corrosión, es el fenómeno de **deliquesencia**, este proceso consiste en que una sal sólida absorbe humedad del aire hasta disolverse y formar una solución, esto ocurre cuando la humedad relativa supera al **punto de deliquesencia**, donde a partir de este, la sal se transforma espontáneamente en una solución que conduce electricidad y puede acelerar la corrosión del metal. En el caso del acero contaminado por cloruro de sodio, la corrosión provocada por este último puede iniciar con un valor aproximado entre 58 % de humedad relativa<sup>1</sup>. En condiciones con una baja humedad, la presencia de cristales de cloruro de sodio puede crear microambientes con suficiente humedad para poder corroer el metal (ver figura 1.36) [84].

---

<sup>1</sup>Es la cantidad más baja que se ha comprobado por medio de experimentos de isohumedad, pero se ha encontrado que el mínimo podría ser por 50 % de humedad relativa y se debe a los electrolitos atrapados en los cristales de NaCl y el sustrato de acero [84].

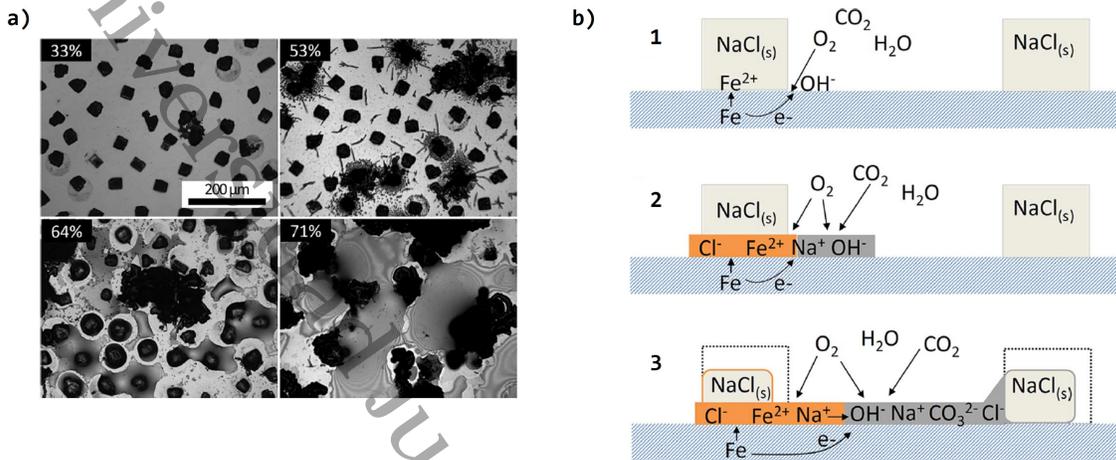


Figura 1.36: a) Micrografías ópticas de cristales de NaCl sobre acero a distintas humedades relativas, b) proceso de corrosión de cristales de NaCl expuestos a humedad sobre un sustrato de acero dulce [84].

En el caso de las soluciones de NaCl, es corrosiva para metales básicos, esto es provocado porque la solución de NaCl se acelera por la presencia de celdas electrofíticas locales, además que es influenciada por la cantidad de oxígeno que esté presente en la solución [76]. En un estudio se demostró que se usa menos cantidad de NaCl en solución acuosa en comparación al  $CaCl_2$  para obtener la misma corrosión. La solución del cloruro de sodio es un medio conductor de electricidad, lo que esto podría destruir la densa capa de óxido de cromo y níquel (son algunos elementos que pueden contener los aceros inoxidables) [85, 86]. Además, a una humedad relativa alta, la absorción de agua y la deliquesencia de los cristales de NaCl, dan como resultado gotas que contienen cloruro de sodio; en casos como el hierro, la corrosión se da en las parte débiles de la superficie de su película por iones de cloruro [83].

### 1.10.2. Potencial periódico

Debido al ordenamiento de los iones en un cristal perfecto, se asume que los átomos están ordenados periódicamente y todos los potenciales de interacción entre electrones forman el potencial periódico. Dicha periodicidad del potencial puede definirse matemáticamente por [70, 87]:

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad (1.41)$$

para todos los vectores reticulares de Bravais  $\vec{R}$ . Este es un enfoque válido para semiconductores o metales simples.

Para comprender el potencial periódico, es importante comenzar por el **teorema de Bloch**, que permite analizar la conducción de electrones en un sólido cristalino. Este indica la interacción del electrón con las otras partículas de la red, qué puede ser remplazada por medio de la aproximación del potencial en un campo periódico. El teorema matemáticamente indica que para cualquier potencial periódico, definido por  $U(r)$ , todas las soluciones  $\psi_{n\vec{k}}$  deben satisfacer la siguiente condición [88]:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.42)$$

La ecuación 1.41 y 1.42 implican que:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.43)$$

En algunas ocasiones, el teorema de Bloch a veces se enuncia como “los eigenestados del hamiltoniano pueden elegirse de manera que a cada uno se le asocie un vector de onda  $\vec{k}$  tal qué” [70]:

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{r}\cdot\vec{R}} \psi(\vec{r}) \quad (1.44)$$

De esto resulta qué, las funciones de onda de los electrones en un cristal bajo un potencial periódico son llamadas funciones de Bloch. En otras palabras, la ecuación 1.44 indica qué entre dos celdas, la función de onda de un electrón sólo cambia en un factor de fase  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ . Si se toma el cuadrado de la expresión anterior se obtiene:

$$|\psi(\vec{r} + \vec{R})|^2 = |\psi(\vec{r})|^2 \quad (1.45)$$

La ecuación anterior nos indica que si tenemos un cristal perfecto, la densidad electrónica es uniforme en toda la red, esto ocasionaría que no habría resistencia eléctrica, sin embargo las impurezas, defectos y las vibraciones atómicas son las principales causas de

que exista resistencia en los cristales [89].

En la figura 1.37 se muestra el potencial periódico cristalino, donde está trazado a lo largo de una línea de iones.

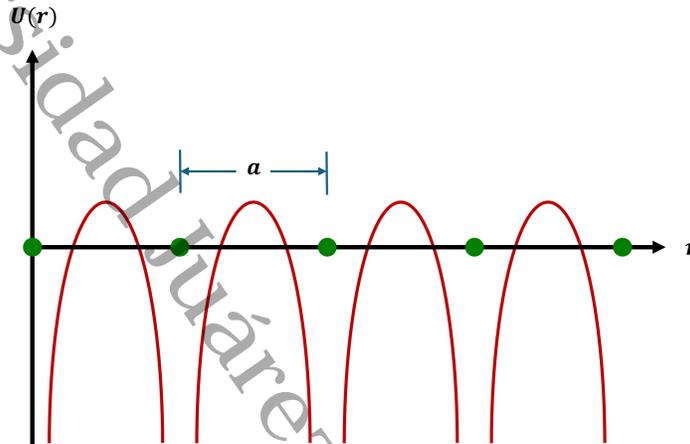


Figura 1.37: Esquema de un potencial periódico.

En el caso del NaCl, el potencial periódico afecta la dispersión de los electrones y determina la estructura de bandas del material, incluyendo la existencia de una banda gap que caracteriza su comportamiento como aislante. De igual forma, se ha encontrado computacionalmente que en la dirección [100] entre átomos vecinos de Na y Cl, la energía potencial de los electrones alcanza valores muy negativos al acercarse a los núcleos atómicos, específicamente al cloro. Esto se debe a la fuerte atracción electrostática que los electrones experimentan hacia los núcleos, siendo el pozo potencial más profundo en cercanía del ion de cloro en comparación con el sodio. Esta diferencia en la profundidad del potencial refleja la mayor carga nuclear efectiva y la configuración electrónica del  $Cl^-$ , esto interviene en la distribución espacial de los electrones dentro de la red cristalina [89].

### 1.10.3. Estructura de bandas

Como se ha mencionado anteriormente, la red cristalina del NaCl se constituye en una red cúbica centrada en las caras de iones positivos ( $Na^+$ ) entrelazado con una red similares de iones negativos ( $Cl^-$ ). La primera zona de Brillouin tiene la forma de un octaedro truncado; el volumen de esta zona es de  $\frac{4\pi^3}{a^3}$  y la distancia entre  $\Gamma X$  es de  $\pi/a$ ,

donde  $a$  es el parámetro de red, en la figura 1.38 a) se muestran los puntos y ejes de simetría de la primera zona de Brillouin [90]. En la figura 1.38b), muestra que la densidad es alta cerca del  $Cl^-$  y baja cerca del  $Na^+$  y al parecer es nula en las partes del centro.

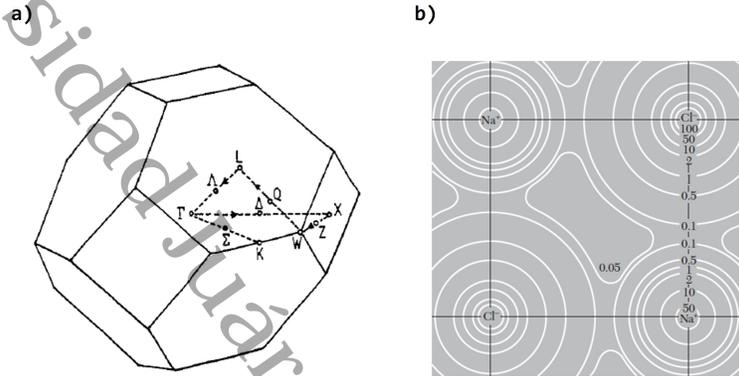


Figura 1.38: a) Esquema de la primera zona de Brillouin del NaCl [90]. b) Representación de la densidad electrónica en un cristal de NaCl [16].

Si se supone que el NaCl es 100% iónico, los iones pueden tener como configuración  $Na^+ : 1s^2 2s^2 2p^6$  y  $Cl^- : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . La capa de valencia  $3s$  está llena, mientras que la del  $Na^+$  está vacía. Los iones del cloro cercanos están aproximadamente en contacto en el NaCl y los orbitales  $3p$  pueden superponerse un poco para formar una estrecha banda de valencia  $3p$  cual estará llena. Esta banda, contiene sólo orbitales aniónicos. Los orbitales  $3s$ ,  $3p$  de los iones de  $Na^+$  pueden superponerse para formar la banda de conducción y está formada por orbitales catiónicos. Sin alteraciones, esta banda está vacía, debido al intervalo grande de la banda, de aproximadamente  $8.5 eV$  [91].



donador y receptor de electrones en el NaCl. El carácter anónico de la banda de conducción está fuertemente ligado con el potencial de Madelung, que es el potencial en cualquier posición de un ion en el cristal iónico debido a los potenciales electrostáticos acoplados en el número infinito de iones en el cristal.

## 1.11. Espectro Raman del NaCl

Anteriormente se había mencionado acerca del efecto Raman y conceptos básicos de la espectroscopía Raman. El efecto Raman se logra principalmente en materiales con enlace covalente, para estos materiales las energías de vibración moleculares (aplicado solo en estiramiento simétrico) se reflejan en la longitud de luz dispersa en Raman. En los haluros alcalinos, las bandas de absorción de red infrarroja debido a la emisión de dos fonones ocurre muy pocas ocasiones, dando así un difícil interpretación. Eso se debe que es amplio el ancho de banda de reflexión y esboza varias de las bandas de red de dos fonones separados. También se puede deber a las reglas de selección para procesos dipolares en los haluros alcalinos con estructura como el NaCl. Para el caso de enlaces iónicos, solo se origina un estiramiento asimétrico. En este tipo de enlaces no genera algún cambio en la polarizabilidad y no se observan Raman activos. Los iones como el  $Na^+$  y  $Cl^-$  no son activos Raman debido a que no hay enlaces químicos, es decir, que los procesos de primer orden están prohibidos [95, 96].

El espectro Raman de segundo orden se origina por la dispersión inelástica de un fotón por dos fonones. Este muestra una mejor estructura detallada, ya que se deben aplicar ciertas reglas para que pueda ser favorable el proceso Raman, como cálculos de selección para la simetría de grupo espacial o que se excluya la actividad infrarroja en todos los armónicos de dos fonones. Desde 1931 ha intentado medir el espectro Raman, pero hasta donde se obtuvo un resultado con mayor resolución fue en 1949 (figura 1.40), donde el espectro presentó resultados más confiables. Este se obtuvo al haber aplicado distintas reglas, como usar frecuencias de los modos normales sobre la base de un modelo de iones rígidos. Con esta idea, se supone que los desplazamientos de los átomos vecinos más cercanos contribuyen a la polarizabilidad electrónica de segundo orden y que la principal contribución a la densidad combinada provenía de los modos normales [96].

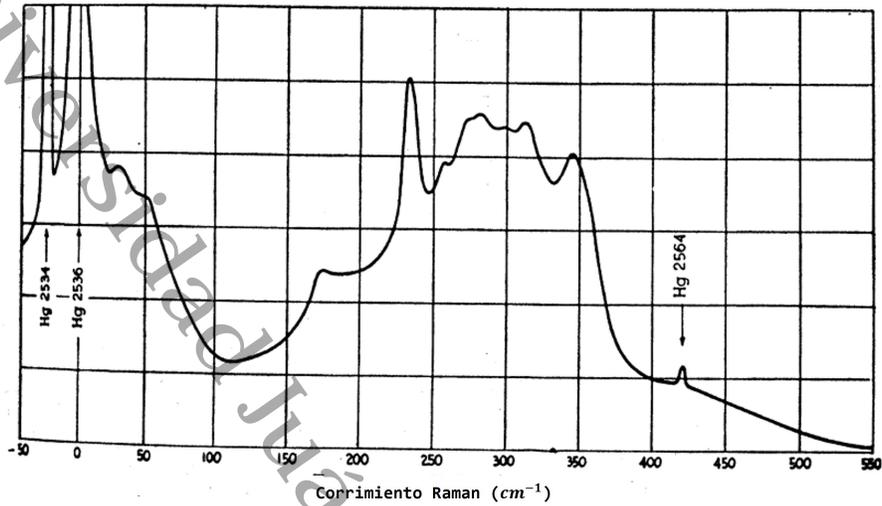


Figura 1.40: Espectro Raman a temperatura ambiente [96].

Entonces, se entiende que el Raman de segundo orden del NaCl describe la dispersión inelástica de un solo fotón con dos fonones. En estudios recientes el raman de segundo orden del NaCl puede ser obtenido por datos experimentales o por métodos computacionales, así como se puede ver en la siguiente figura 1.41 [97].

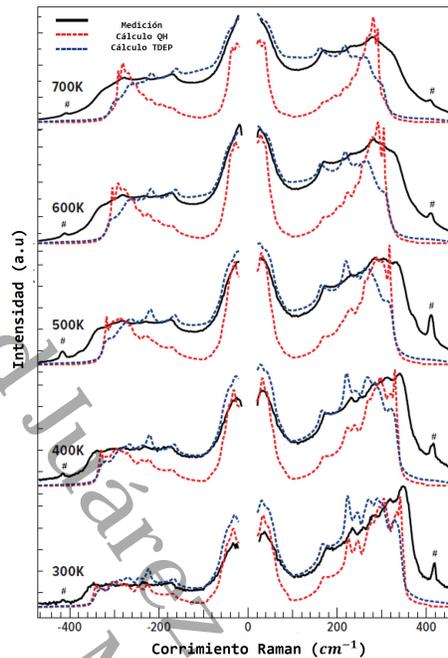


Figura 1.41: Espectro Raman del NaCl a distintas temperaturas [97].

En otras investigaciones se ha encontrado ver el espectro Raman de primer orden del NaCl o que tengan una estructura como este, para que se observe, el cristal debe tener impurezas. Si estas impurezas precipitan como una fase separada, es posible que en el inicio se pueda obtener un espectro de primer orden debido a las vibraciones que tienen dentro del precipitado [98].

## 1.12. Resistencia y Resistividad del NaCl

En el caso de los cristales iónicos, normalmente son sólidos aislantes blancos con una conductividad electrónica muy baja [91]. En un estudio con sensores de humedad tipo resistivo (como el NaCl, KCl y KBr), la absorción de vapor de agua es causado por la separación de los grupos funcionales iónicos, ocasionando un incremento de la conductividad eléctrica. En la figura 1.42 se aprecia que va aumentando la humedad relativa y provocando un decremento en la resistencia a diferentes temperaturas [99].

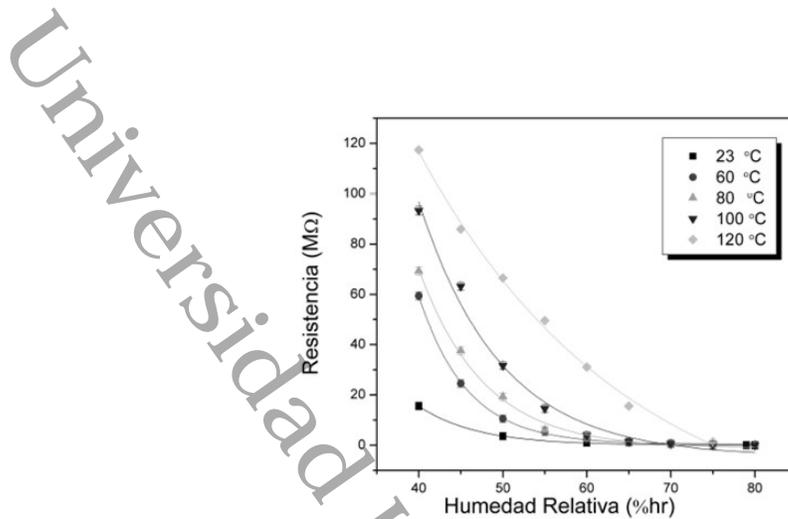


Figura 1.42: Gráfica de la resistencia con respecto a la humedad relativa de un sensor de NaCl a distintas temperaturas [99].

Las figura siguiente muestra la resistividad con respecto a la temperatura de un cristal de NaCl con corriente directa (a) y con corriente alterna (b); se muestra que a medida que aumenta la temperatura, la resistividad disminuye de forma exponencial. Los datos fueron tomados a partir de la conductividad eléctrica de [100].

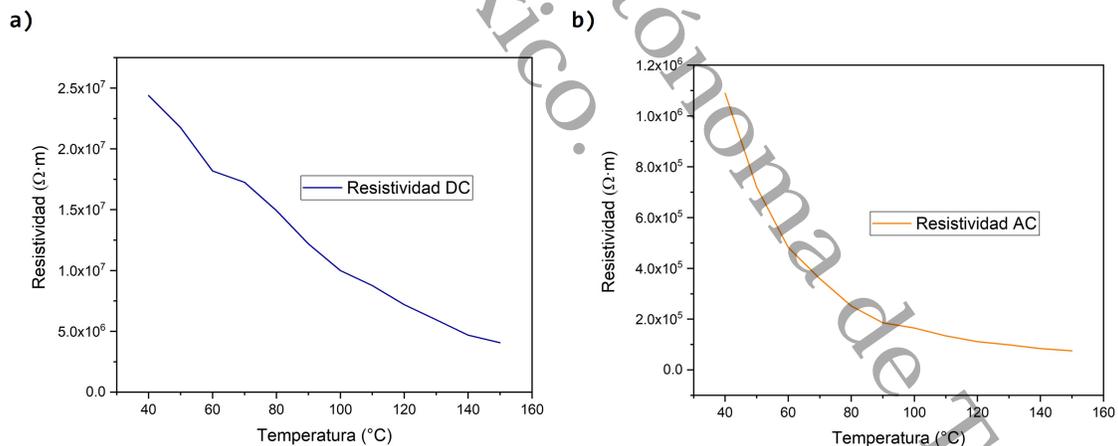


Figura 1.43: Resistividad eléctrica con función a la temperatura en °C, a) por corriente directa, b) por corriente alterna [100].

En los cristales ionicos, como lo es el NaCl, los iones quedan atrapados en los sitios reticulares. Estos vibran continuamente a frecuencias infrarrojas, en pocas ocasiones tienen la energía térmica necesaria para escapar de los sitios reticulares. Si se desplazan

a lo sitios más próximos, este movimiento provoca la conducción iónica, sin embargo, es más fácil que ocurra esto a temperaturas altas o si hay defectos en los cristales. De igual forma, la conductividad iónica está relacionada con la energía libre de Gibbs, debido a que si tomamos cualquier temperatura en específico, es mínima cuando una cierta cantidad de iones deja la red normal, pero al aumentar la temperatura provoca defectos que hacen que se eleve la conductividad [91], [101].

El NaCl cristalino cuando esta se funde, sirve como un muy buen conductor. Su conductividad aumenta como una función lineal a temperaturas moderadas, además, las impurezas pueden provocar que la conductividad sea irregularmente alta. Sin embargo, la conductividad va a depender de la saturación de la solución [76]. La conductividad de las disoluciones de NaCl se debe a la presencia de iones [77].

## Capítulo 2

### Metodología

En este capítulo se describen las técnicas experimentales que se emplearon para sintetizar multicapas de grafeno (MG) haciendo uso de los métodos de Deposición Química de Vapor (CVD) y exfoliación mecánica y la preparación de las muestras con cristales de NaCl. Por otra parte, se explicará la caracterización por medio de la técnica de espectroscopía Raman, además de las mediciones eléctricas por el método de cuatro puntas en función a la temperatura.

#### 2.1. Síntesis de Multicapas de Grafeno

Se utilizó el método de CVD (descrito en la sección) para sintetizar las MG en substratos de cobre, donde se empleó hidrógeno (99%, 100.5 ccm) a temperatura ambiente en atmósfera, además de metano diluido en argón ( $CH_4/Ar$ , 1% y 99% respectivamente). Se comparan las regiones de los picos D, G y 2D de los espectros Raman de las muestras sintetizadas para determinar el número de capas y la calidad del material realizado.

##### 2.1.1. Substrato de cobre para crecimiento de las MG

Se utilizaron láminas de cobre que comúnmente se emplean en manualidades, con una pureza de alrededor 99.9% con un espesor aproximadamente de  $100 \mu m$  y  $2 \times 3.5 cm^2$  de área [18]. Estas mismas deben limpiarse primero con acetona y después con etanol para quitar cualquier impureza en la superficie, preferentemente se hace con ayuda de una

pinza y algodón. Se debe tener cuidado de dejarlo lo más plano posible para no afectar su calidad estructural.

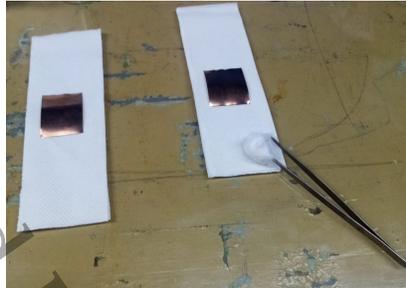


Figura 2.1: Láminas de cobre antes de la limpieza.

### 2.1.2. Instalación y uso del horno tubular

Se empleó un sistema de CVD, que está constituido por un horno tubular marca MTI (modelo GSL-1100X). En este sistema es posible introducir dos gases diferentes: hidrógeno ( $H_2$ ) de alta pureza (99%) y, como gas precursor, se usa una mezcla de metano ( $CH_4$  al 1%) diluido en argón ( $Ar$  al 99%). El sistema consta de un tubo de cuarzo de una pulgada de diámetro, sin embargo, es importante mencionar que el tubo de cuarzo está cerrado de un extremo como se muestra en la figura 2.2.

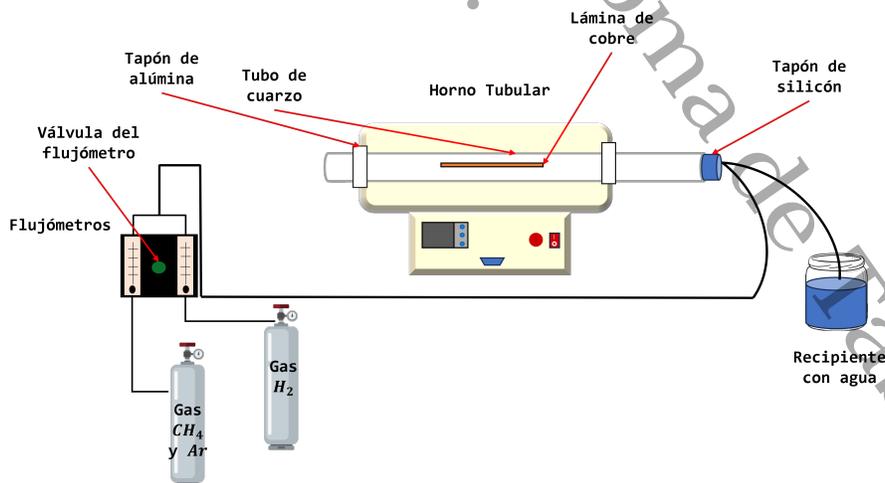


Figura 2.2: Esquema del horno tubular para síntesis de grafeno.

La entrada y salida de los gases se encuentran en el otro extremo del tubo, mediante un tapón, el cual tiene adaptado un pequeño tubo de cuarzo por el que se introducen los gases y un tubo de acero por el que salen (figura 2.3). La manguera que realiza la expulsión de los gases debe colocarse a un burbujeador (frasco con agua) que funciona como trampa de los gases de salida en el proceso de síntesis y además controla presión interna en el tubo de cuarzo.



Figura 2.3: Localización de las mangueras.

### Síntesis de las multicapas de grafeno

Para iniciar la síntesis de las MG se deben seguir los siguientes pasos:

1. El horno admite un tubo de cuarzo de una pulgada de diámetro, siendo que este está cerrado de un extremo (visto en la figura 2.2).
2. Colocar la lámina de cobre previamente limpiada dentro del tubo de cuarzo. La lámina debe quedar alineada al centro del tubo, puesto que en el centro es donde se debe alcanzar la temperatura de síntesis.
3. Colocar el tapón de silicón en el extremo abierto del tubo, con este tapón se encuentra la entrada de los gases, así como la salida (figura 2.3). Hay que tener la precaución de que los gases de salida vayan al burbujeador por medio de una manguera y no se escapen directamente a la atmósfera.

4. Abrir los tanques de  $CH_4/Ar$  y  $H_2$ . Después, abrir la válvula verde del flujómetro como se muestra en la figura 2.4.



Figura 2.4: a) Válvulas respectivas de los tanques de  $CH_4/Ar$  y  $H_2$ , b) Válvulas correspondientes a los gases de  $CH_4/Ar$  y  $H_2$  del flujómetro.

5. Encender el horno y programar la rampa (ver apéndice C).
6. Una vez realizada la rampa, se debe abrir la válvula de flujómetro del  $CH_4/Ar$  (hasta 100.50 ccm [4]) y se verifica que la salida del gas empiece a burbujear. Cuando comience a burbujear, debe cerrarse la válvula. Inmediatamente, se debe abrir la válvula de  $H_2$  hasta 100.50 ccm y nuevamente verificar el burbujeo. Una vez que se corroboró el burbujeo, se puede comenzar la rampa.
7. Ya transcurrido los primeros 60 minutos habiendo elevado la temperatura a  $1000^{\circ}C$ , comenzará el tiempo de recocido, que dependerá en las condiciones anteriormente mencionadas, entre 30 y 40 minutos. Pasado este tiempo, se abre la válvula de  $CH_4/Ar$  sin cerrar la válvula de  $H_2$  (este flujo debe ajustarse para dejarlo aproximadamente en 6.75 ccm). Al finalizar el tiempo de síntesis, se cierra la válvula de  $CH_4$  y se deja un flujo de  $H_2$  a 100.50 ccm.
8. Cuando se complete todo el proceso de la síntesis (las rampas de las figuras 2.5, 2.6, 2.7 y 2.8) se retira cuidadosamente el tubo de cuarzo lentamente estando  $1000^{\circ}C$  con flujo de  $H_2$ , con la finalidad de que el tubo se enfríe lo más rápido posible. Cuando esté a temperatura ambiente se cierra la válvula de  $H_2$ , para sacar el tapón del tubo y, por consecuente, la lámina de cobre.

### Condiciones de las multicapas de grafeno

Se buscaron las mejores condiciones de síntesis para obtener las MG más resistentes y con la menor cantidad de monocapas visibles, además de permitir la comparación entre dichas condiciones, ya que un mayor número de monocapas incrementaría la resistividad en comparación con el grafeno monocapa.

En la síntesis de las multicapas de grafeno se emplearon diferentes condiciones con la finalidad de encontrar un óptima, es decir, multicapas que tuvieran buena estabilidad mecánica y un número de capas que estuvieran entre 4 y 8. Para ello, se modificó el flujo  $CH_4/Ar$ , mientras éste mantenía una gran cantidad, el flujo de  $H_2$  se mantuvo bajo y viceversa. Se emplearon cuatro diferentes configuraciones; en todos los casos se utilizó la lámina de cobre anteriormente descrita. Se introdujo una cantidad de flujo de hidrógeno (100.50 ccm) a 30 minutos en el proceso de recocido de todas las condiciones y se modificó el tiempo del flujo de  $CH_4/Ar$ . Las variaciones realizadas son definidas como C1, C2, C3 y C4 y a continuación se presentan sus respectivas rampas:

- **C1:** Transcurrido el tiempo de recocido, se introdujo un flujo de  $CH_4/Ar$  a 31.70 ccm durante 20 minutos. Su rampa es la siguiente:

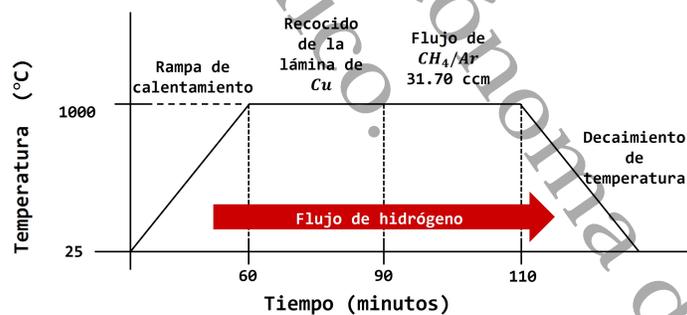


Figura 2.5: Rampa para la condición 1.

- **C2:** Al término del tiempo de recocido, se introdujo un flujo de  $CH_4/Ar$  a 35.79 ccm por 30 minutos (figura 2.6).

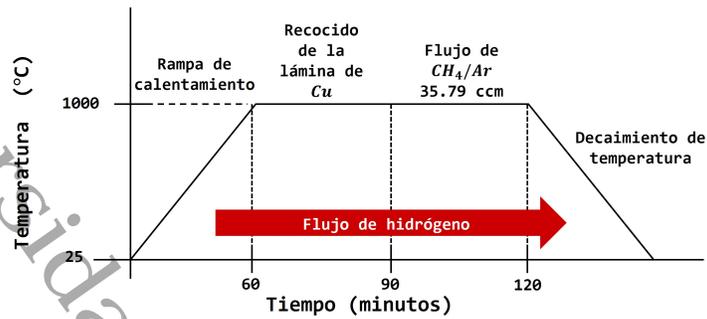


Figura 2.6: Rampa para la condición 2.

- **C3:** Al haber finalizado el periodo de recocido, se introdujo el flujo de  $CH_4/Ar$  a 35.79 ccm en un lapso de 20 minutos (ver figura 2.7)

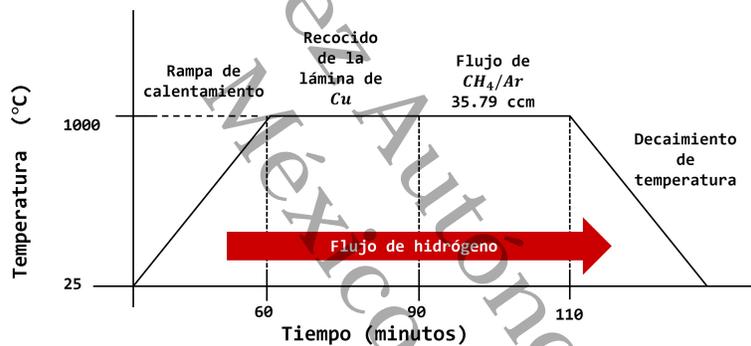


Figura 2.7: Rampa para la condición 3.

- **C4:** Una vez concluido el periodo de recocido, se introdujo un flujo de  $CH_4/Ar$  a 31.70 ccm a lo largo de 25 minutos, su rampa es como se muestra en la figura 2.8.

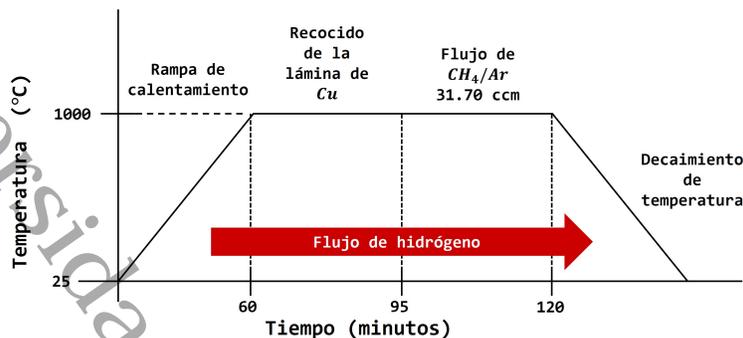


Figura 2.8: Rampa para la condición 4.

### Disolución de las multicapas de grafeno

Habiendo terminado el proceso de síntesis de las multicapas de grafeno sobre las láminas de cobre, estas cubren en su totalidad por ambas caras a la lámina, por lo que es necesario cortarles los bordes a la lámina para separar las caras. Para obtener una de las multicapas de grafeno de una de las caras de la lámina, se procede con los siguientes pasos:

1. Se hace una solución de nitrato férrico (aproximadamente 5gr) con agua, en este caso, se utilizó cajas petri, con la finalidad de usar volúmenes pequeños.
2. Como los bordes de la lámina ya están recortarlos, estas se aplanan cuidadosamente para posteriormente colocarlas en la solución de nitrato férrico. Es muy importante mencionar que las láminas de cobre deben quedar flotando en la superficie de la solución y, en ningún momento, ninguna gota de esta solución debe tocar la superficie superior, así como se muestra en la figura 2.9.

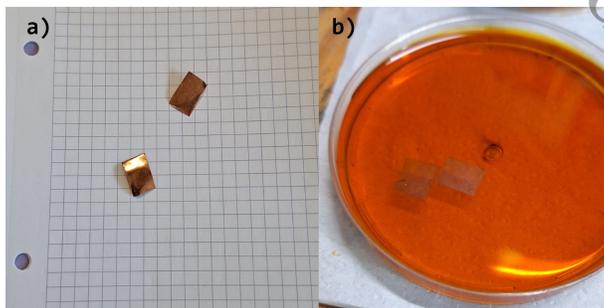


Figura 2.9: a) Láminas de cobre con multicapas de grafeno, b) multicapas de grafeno suspendidas en una solución de nitrato férrico.

3. Habiendo disuelto el cobre, las multicapas de grafeno quedarán flotando sobre la solución de nitrato férrico, posteriormente estas se transfieren a agua desionizada (como se muestra en la figura 2.9b), con la finalidad de quitar los residuos de nitrato férrico. En el proceso de limpieza, las multicapas de grafeno se deben transferir tantas veces sean necesarias al agua desionizada, hasta poder quitar todos los residuos de estas (figura 2.10) .
4. Hecho el proceso de limpieza de las multicapas de grafeno, se pueden transferir a cualquier sustrato para su caracterización.

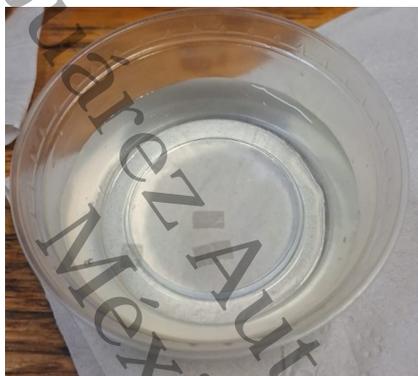


Figura 2.10: Grafeno suspendido en agua desionizada.

## 2.2. Depósito de multicapas de grafeno en un cristal de cloruro de sodio (NaCl)

Para transferir las MG a los cristales de cloruro de sodio ( $NaCl$ ), se prepara una solución saturada de  $NaCl$ , esto con la finalidad de que cuando se introduzca el cristal de  $NaCl$  en agua pura y no se disuelva y haya una reducción en su tamaño. Este proceso lo explicamos en los siguientes pasos:

1. Se preparó una solución saturada de  $NaCl$  (con una pureza de 99.3 %, marca DEQ) en un recipiente, vertiendo agua pura aproximadamente hasta a la mitad (como se muestra en la figura 2.11).



Figura 2.11: Agua desionizada saturada con  $NaCl$ .

2. Las MG deben trasladarse del agua desionizada al agua saturada de  $NaCl$ . Nuevamente deben quedar flotando en la superficie del agua.
3. Sumergir el cristal de  $NaCl$  en el agua saturada. El cristal debe posicionarse por debajo de las MG, para que estas queden en la superficie del cristal.

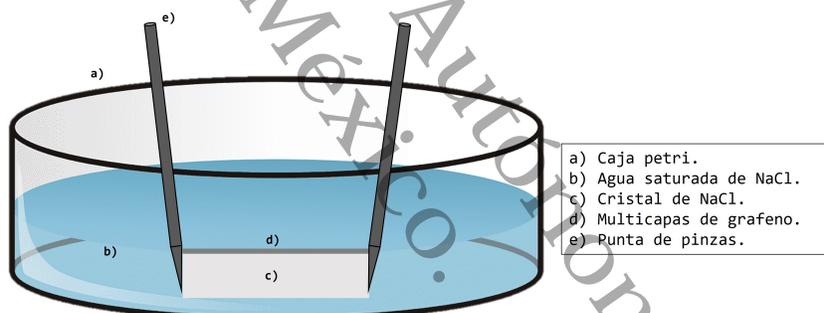


Figura 2.12: Esquema de la captura de las multicapas de grafeno sobre el cristal de  $NaCl$ .

4. Habiendo transferido las multicapas de grafeno sobre el cristal de  $NaCl$ , es primordial que este cristal se seque del agua de la solución. Dado que el cristal de  $NaCl$  absorbe mucha agua, una técnica para reducir esto, es colocar papel absorbente debajo del cristal para que este absorba el agua en un tiempo relativamente rápido.

## 2.3. Caracterización

### 2.3.1. Espectroscopia Raman

Para realizar la espectroscopia Raman, se utilizaron dos tipos de software: ToupView, para visualizar la muestra en la pantalla y así ubicar la zona con las MG y EnSpect, para visualizar el comportamiento del corrimiento Raman e intensidad de dicha zona de la muestra.

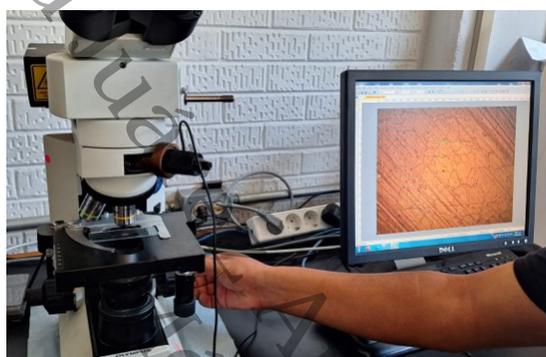


Figura 2.13: Imagen del equipo usado para Raman con una muestra de MG sobre  $Cu$ . El equipo está compuesto por un microscopio OLYMPUS y una cámara digital Levenhuk.

Para hacer las mediciones se utilizó un microscopio marca Olympus, con una cámara Levenhuk (modelo C310 NG), después se abre el software Toup View, (ver figura 2.13). Con ayuda del microscopio, se define la imagen, primeramente usando una lente de baja amplificación (10x), con la finalidad de identificar las áreas de dónde hacer la espectroscopia Raman. Habiendo identificado estas áreas, se amplificaron con lentes de 40x y 60x. Las condiciones que se usaron fueron 120 segundos de exposición y atenuando el haz de luz a 40 %.

Se realizó este procedimiento para las muestras sobre  $Cu$ , vidrio y el sustrato de  $NaCl$ .

## 2.4. Resistencia y resistividad eléctrica

Para obtener la resistencia, se hizo uso de la medición de cuatro puntas. El sistema que se usó para poder realizar las mediciones de la resistencia con respecto a la temperatura se muestra en la siguiente figura:

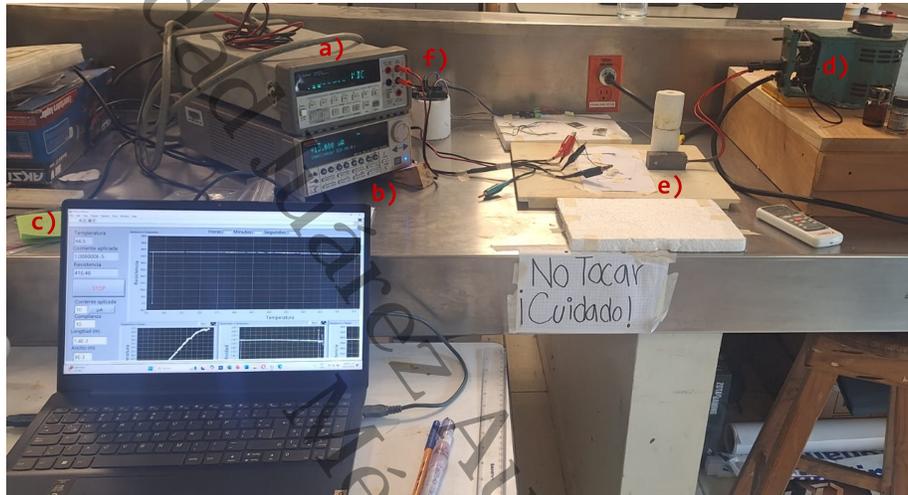


Figura 2.14: a) Multímetro, b) fuente de corriente, c) computadora con el respectivo programa de arduino, d) transformador variac y e) bloque de cobre, encima se encuentra la muestra, f) arduino conectado al multímetro y al termopar.

En la figura 2.14 y 2.15 se muestra la fuente de corriente (KEITHLEY 6221), multímetro digital (Agilent 34401A), sistema de medición de temperatura formado por un amplificador (MAX6675), el controlador arduino, un amplificador MAX6675, un bloque de cobre que está conectado a un termopar tipo k y éste mismo conectado a un transformador variac de 140V por medio de una resistencia. Las muestras fueron colocadas y pegadas al bloque de cobre con ayuda de pintura de plata.

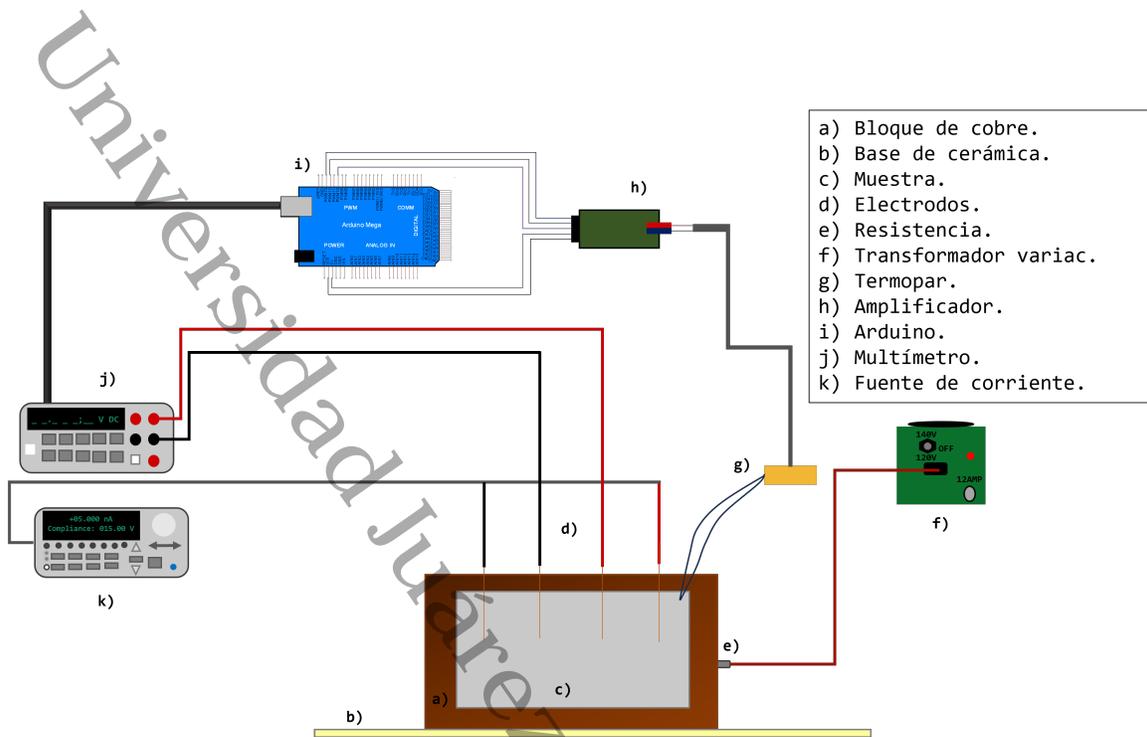


Figura 2.15: Esquema del sistema usado para la obtención de la resistencia con respecto a la temperatura.

Los electrodos fueron construidos por cables de cobre. A estos se les quitó el recubrimiento en sus extremos para que pudieran tener una mejor conducción de la corriente, donde se verificó con ayuda del multímetro si existía alguna irregularidad. Estos mismos alambres fueron soldados a otros alambres, los cuales fueron conectados a los caimanos y estos se conectaron respectivamente al multímetro y a la fuente. Los electrodos fueron colocados con una separación entre ellos de aproximadamente  $1\text{ mm}$  y pegados con la pintura de plata (anteriormente mencionada) a la muestra, además se colocó el termopar con esta misma pintura al sustrato (el NaCl o vidrio).



Figura 2.16: Electrodo adheridos a un cristal de NaCl puro, visto desde un microscopio a 10x.

Una vez conectado los electrodos a la fuente y al multímetro, estos se conectan por medio de un puerto GPIB a una computadora con un programa diseñado previamente (se hizo uso de arduino), para obtener los datos de la resistencia en función a la temperatura, donde se usó el transformador variac para el aumento de temperatura (se usó hasta 50 unidades). Para dicho programa se debe establecer una complianza ( $V$ ) y una intensidad ( $A$ ), los datos usados se muestran en la tabla siguiente:

Muestra	Complianza ( $\pm 0.05V$ )	Intensidad	Temperatura ( $\pm 0.25^{\circ}C$ )
<b>NaCl puro</b>	20	1 ( $\pm 0.05 nA$ )	80
<b>NaCl-C1</b>	10	1 ( $\pm 0.05 \mu A$ )	140
<b>NaCl-C2</b>	10	1 ( $\pm 0.05 \mu A$ )	130
<b>NaCl-C3</b>	10	1 ( $\pm 0.05 \mu A$ )	160
<b>NaCl-C4</b>	10	1 ( $\pm 0.05 \mu A$ )	150
<b>Vidrio-C1</b>	20	1 ( $\pm 0.05 \mu A$ )	150
<b>Vidrio-C2</b>	20	1 ( $\pm 0.05 \mu A$ )	150
<b>Vidrio-C3</b>	20	1 ( $\pm 0.05 \mu A$ )	160
<b>Vidrio-C4</b>	20	1 ( $\pm 0.05 \mu A$ )	160

Tabla 2.1: Datos de complianza e intensidad usados para las mediciones de la resistencia con su respectivo error.

Una vez que se colocaron los valores correspondientes de la intensidad y complianza, se debe dar inicio al programa y encender inmediatamente el transformador variac para el incremento de temperatura, donde el mismo programa indica dicho incremento que es detectado por el termopar. La temperatura que alcanzó cada muestra se indica en la tabla 2.1, en el caso del cristal de NaCl puro sólo alcanzó a  $80^{\circ}\text{C}$  debido a su estructura y propiedades (que será discutido en el siguiente capítulo). Después de obtener la temperatura deseada se debe apagar el variac, donde comenzará a decaer la temperatura hasta que quede a temperatura ambiente, donde se detendrá el programa.

Los datos para la resistividad, fueron obtenidos por medio de la ecuación 1.13 y los datos medidos con éste método (resistencia).

Hay que destacar que este método debe realizarse con extrema cautela, debido a que no debe haber ningún fallo en el contacto del electrodo con la muestra, además de asegurarse la adherencia de los electrodos a la muestra y, esta última, al bloque de cobre, ya que si no está fijo, habrá ruido en la medición. Las mediciones fueron realizadas varias veces para corroborar el comportamiento, por lo que se recomienda hacer esto para tener datos más confiables. Este procedimiento se usó tanto con las MG sobre el cristal de NaCl, con vidrio y NaCl puro.

## Capítulo 3

# Resultados y discusión

En este capítulo se mostrarán los resultados de la espectroscopía Raman de las MG sobre *Cu*, vidrio y NaCl. Por otro lado, se explicará el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura que se obtuvo de las cuatro distintas condiciones de las MG sobre el sustrato de NaCl y en vidrio. En la siguiente tabla, se muestran las condiciones que se obtuvieron de la síntesis de MG:

Muestra	Flujo $H_2$ (ccm)	Tiempo $H_2$ (min)	Flujo de $CH_4/Ar$ (ccm)	Tiempo $CH_4/Ar$ (min)
C1	100.50	30	31.70	20
C2	100.50	30	35.79	30
C3	100.50	30	35.79	20
C4	100.50	35	31.70	25

Tabla 3.1: Datos de síntesis de las cuatro condiciones de las MG.

### 3.1. Espectroscopía Raman

En la figura 3.1, se observan los espectros Raman de las **multicapas de grafeno sobre cobre** de las cuatro diferentes condiciones que se mencionaron en el capítulo anterior y al inicio de este (figura 2.5, 2.6, 2.7 y 2.8). Recordando, del marco teórico, la banda D se observa en todos los materiales desordenados hibridados en  $sp^2$  y este indica el desorden estructural y defectos de borde de las MG [63]. También, está la presencia del pico G, cual se muestra en todos los espectros Raman, esta es la encargada

de representar el carbono hibridado en  $sp^2$  enlazado y es responsable de fabricar el grafeno [63]. También es visible el pico 2D, que este siempre estará presente, debido a la conservación del momento que satisface a dos fonones [63]. Este pico puede determinar el espesor del grafeno [6, 66], sin embargo para este tipo de espectros reportados no se puede determinar. El pico 2D mantiene una intensidad más baja que el G, lo que refleja que se tengan multicapas de grafeno. De los cuatro espectros, el de la condición C4 de la figura 3.1 d), es el que no tuvo desplazamiento Raman, ya que se acercó a los valores teóricos en donde se ubica cada pico [63]. Existe más ruido en estas muestras que en las de vidrio o NaCl, debido a las propiedades metálicas del cobre.

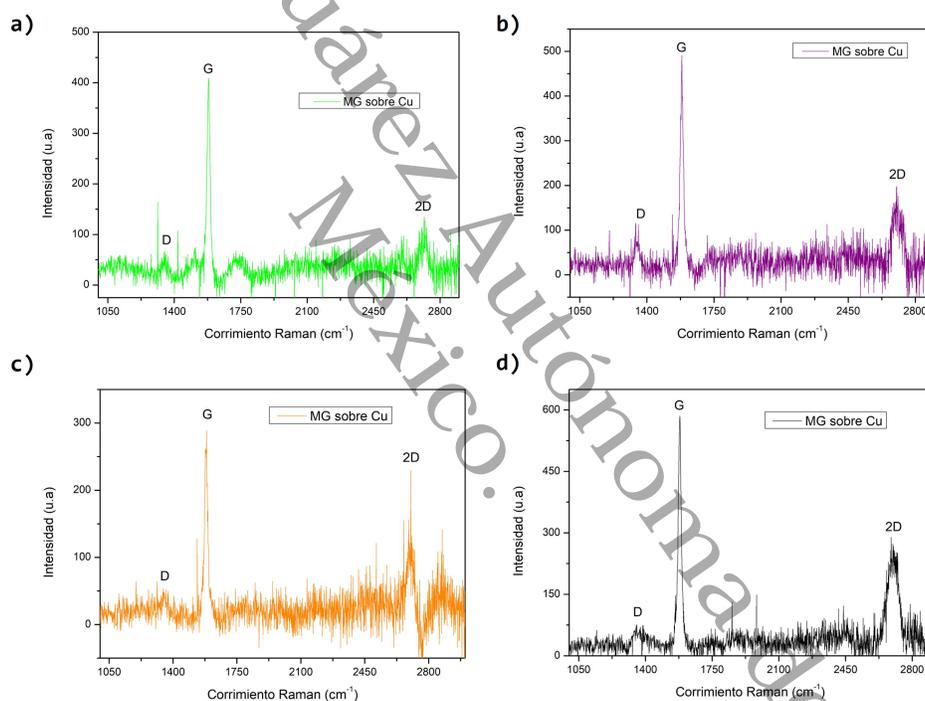


Figura 3.1: Espectro Raman de las muestras de MG sobre un sustrato de  $Cu$  de las respectivas condiciones: a) C1, b) C2, c) C3, d) C4.

En la figura 3.2, se muestra los espectros de las cuatros muestras que se realizaron para las **multicapas de grafeno sobre un sustrato de vidrio**. Para obtener estas muestras, se separaron las MG de la lámina de cobre, posteriormente se realizó la limpieza para poder colocarlo sobre el sustrato de vidrio ( $Si/SiO_2$ ). En estos espectros se muestra menos ruido a comparación con el sustrato de cobre. También aparece un pico que está a lado del pico D es interesante, debido a que en las muestras de cobre y NaCl no aparece, porque el pico se origina por el vidrio ( $Si/SiO_2$ ) [102]. En el gráfico que aparece en 3.2 a) es el que mayor intensidad tiene en el pico D, lo que significa que tiene una gran cantidad de defectos, esto se debe a que la muestra estuvo contaminada, es decir, que la limpieza no fue la correcta al transferir las multicapas de grafeno al vidrio; además de que tuvo un desplazamiento a la izquierda en el corrimiento Raman comparado con los datos reportados [63]. Los gráficos b),c) y d) sólo tuvieron un ligero desplazamiento. El pico G tuvo un desplazamiento hacia la izquierda, dando así que se corrobora que tenemos multicapas de grafeno. También el pico G mostró más intensidad a comparación de los picos de las muestras de cobre. Ahora, comparando el pico 2D con las muestras de cobre, las MG sobre vidrio muestra un comportamiento más definido, como anteriormente se había mencionado, las propiedades de los metales impiden medir un mejor espectro Raman (es lo que se ha tenido registro en la literatura) [103]. Es importante mencionar, que en los espectros de la figura 3.1 y 3.2 se usó un equipo con resolución distinta al de la figura 3.4, pero esto no hace un cambio en los resultados de los picos que se encuentran.

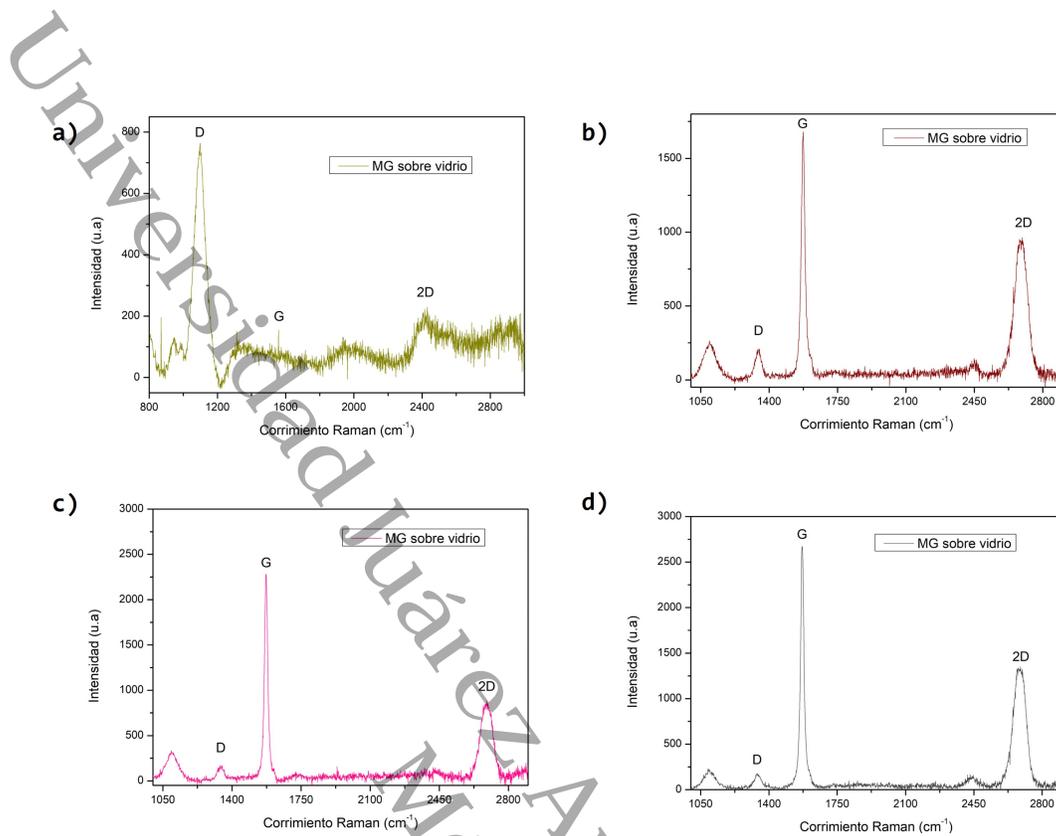


Figura 3.2: Espectro Raman de las condiciones de MG sobre vidrio, a) C1, b) C2, c) C3, d) C4.

En la figura 3.3 , se muestra la ampliación bajo un microscopio (a 50X) de las muestras del cristal de NaCl con la condición C3 y C4 de las multicapas de grafeno.

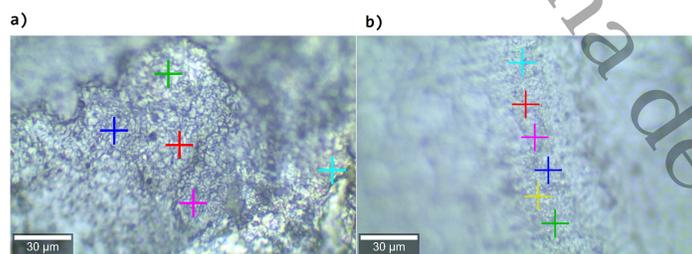


Figura 3.3: Ampliación de 50x de las muestras de multicapas de grafeno sobre cristal NaCl, de las condiciones: a) C3 y b) C4.

En la figura 3.4 se presentan los espectros de las **multicapas de grafeno sobre el cristal de NaCl**. Para la realización de estas muestras, se usó el mismo procedimiento que en las de vidrio, pero agregando un paso más, donde las MG estuvieron suspendidas en agua saturada con NaCl para así transferirlo al cristal. En estos espectros, se muestran los picos más definidos a comparación de los espectros de las figuras 3.1 y 3.2. Se puede notar que estos espectros tienen una mayor intensidad en los picos G y 2D a comparación del cobre e inclusive del vidrio. También se puede ver que los picos tuvieron un ligero desplazamiento, sin embargo, esto no afecta con los datos registrados, ya que nos indica que se tienen multicapas de grafeno en la muestra, esto es corroborado por la literatura y representado en las figuras 1.27 y 1.29. El desplazamiento a la izquierda en el pico G nos corrobora multicapas de grafeno, mientras que para el pico 2D tienen un desplazamiento a la derecha, nuevamente confirmando que tenemos multicapas de grafeno. Hay que mencionar que a partir de dos capas, el pico 2D se va recorriendo hacia la derecha y anchando [68]. En todos los espectros Raman se presenta el pico D al igual que en las muestras de vidrio y cobre, sin embargo, de los tres distintos sustratos, en el NaCl tienen ligeramente los picos más intensos. Esto también sucede con el pico G y 2D, son mucho más intensos que las otras muestras de cobre y vidrio. Hay que mencionar que la mejor resolución de cada uno de los picos se debió al equipo distinto que se usó para estas muestras, sin embargo esto no desmerita a las muestras anteriores. Debido a la claridad de los picos, en este caso se pueden determinar la cantidad de capas que tiene cada muestra. Por medio de la relación  $I_{2D}/I_G$  y de espectros de la bibliografía usada para este trabajo ([68, 67]), se obtuvo que, para la muestra 1 (condición C1) de la figura 3.4 a), tiene aproximadamente entre 3 y 5 capas, para la muestra 2 (condición C2 y 3.4 b)) alrededor de 3 y 5 capas. Para la condición C3 y C4 de la figura 3.4 c) y d) respectivamente, se considera que tuvo un aproximado de 10 capas de grafeno.

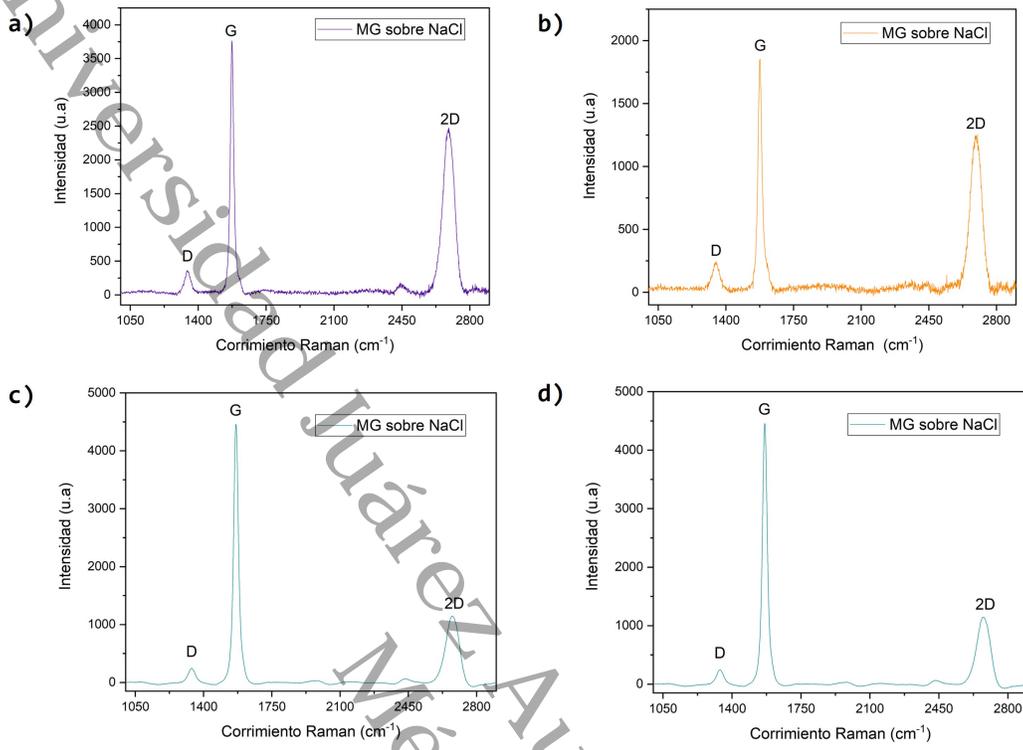


Figura 3.4: Espectro Raman de las muestras de MG sobre NaCl, a) C1, b) C2, c) C3, d) C4.

## 3.2. Resistividad

Las mediciones de la resistividad se obtuvieron por medio del método de cuatro puntas, anteriormente mencionado en la sección 1.6. Hay que mencionar que, las mediciones se realizaron a la intemperie, donde la atmósfera presentó entre un 80 % y 90 % de humedad relativa. Para obtener los datos de la resistividad se hizo uso de la ecuación 1.16.

En la figura 3.5, se observa el comportamiento de la **resistividad del cristal de NaCl puro** en función de la temperatura. Este comportamiento es similar al presentado en la figura 1.43 a), aunque existen ciertas discrepancias, por ejemplo, la resistividad obtenida experimentalmente es entre tres y dos órdenes menores de magnitud (del orden de  $10^4$  y  $10^5$ ) en comparación al valor reportado en la literatura que es de  $10^7$  [100]. Esto puede ser atribuido por la presencia de humedad que estuvo en el ambiente durante la medición debido a que la humedad relativa oscilaba entre 80 % y 90 %, sin embargo se ha registrado que a partir del 75 % (inclusivo se ha reportado que puede ser menos, a 55 %) de humedad relativa se forma una delgada capa acuosa en la superficie del cristal [82]. Además, si está expuesto el cristal a más de esta humedad relativa durante mucho tiempo, es posible que experimente deliquescencia (absorbe humedad hasta disolverse) [84]. Se ha tenido distintos registros de esto pero con cristales de tamaño de micrómetros, lo que conlleva que para un cristal más grande tarde más en realizar este proceso [83, 104, 105].

Las curvas correspondientes a los procesos de calentamiento y enfriamiento forman una histéresis. Durante el calentamiento, la resistividad disminuye más lento en comparación al enfriamiento. Sin embargo, se nota al inicio de la medición que tenía una resistividad más alta, esto puede ser provocado por la influencia de la capa acuosa; al aumentar la temperatura, se brinda energía térmica al cristal, lo que incrementa su conductividad eléctrica por dicha capa. De igual forma, al tener tanta humedad en el ambiente, es posible que absorba dicha capa y es por esto que tenga anomalías a la hora de medir. También, al aumentar la temperatura, el cristal experimenta desorción, porque se ha reportado que la capa se evapora aproximadamente a  $108.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  [106], sin embargo en esta muestra sólo llega hasta  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Es por esto que el comportamiento de la curva de enfriamiento no se comporta de la misma forma que la calentamiento, ya que no recupera las condiciones iniciales.

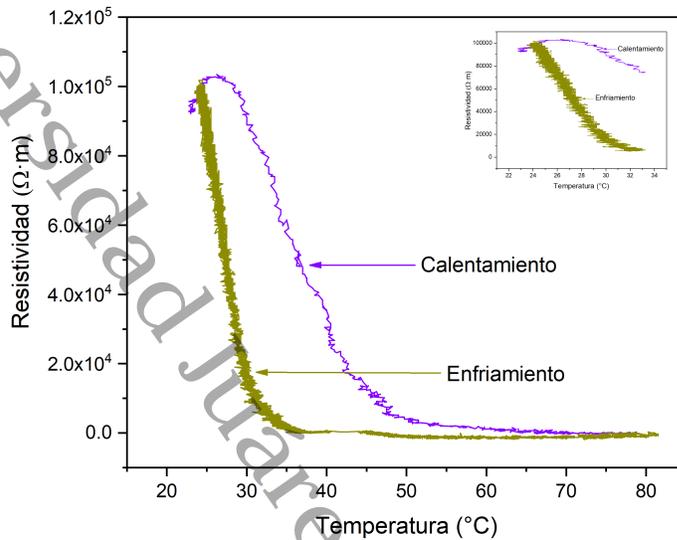


Figura 3.5: Resistividad en función a la temperatura del cristal de NaCl puro. Se presenta el comportamiento a temperatura ambiente

En la figura 3.6, se presenta el comportamiento de la **resistividad de multicapas de grafeno sobre un sustrato de vidrio** ( $Si/SiO_2$ ) con respecto a la temperatura de las cuatro distintas condiciones de MG. La resistividad en este caso es alta a comparación al sustrato de NaCl. Esto se debe a la alta resistividad que presenta el vidrio por ser un aislante.

En la figura 3.6 a) se observa un comportamiento distinto al resto de las demás muestras. Esto pudo haber sido influenciado por la cantidad de defectos registrados en la figura 3.2 a) en el espectro Raman, ya que como se había mencionado, esta muestra estuvo contaminada y es por ello que no siguió el mismo comportamiento a las demás. En todas se muestra un distinto comportamiento tanto de calentamiento y enfriamiento. Dos de ellas, a) y d), formaron una histéresis, mientras que b) y c) no llegaron a cerrarla completamente. También es posible que las condiciones ambientales hayan influido en el cierre de la histéresis, ya que las mediciones se realizaron a la intemperie, lo que pudo haber ocasionado la oxidación superficial del grafeno.

Las figuras b), c) y d) presentan un comportamiento característico de semiconductores [107], donde la resistividad disminuye a medida que aumenta la temperatura, de manera similar a lo registrado en la figura 1.13 [36].

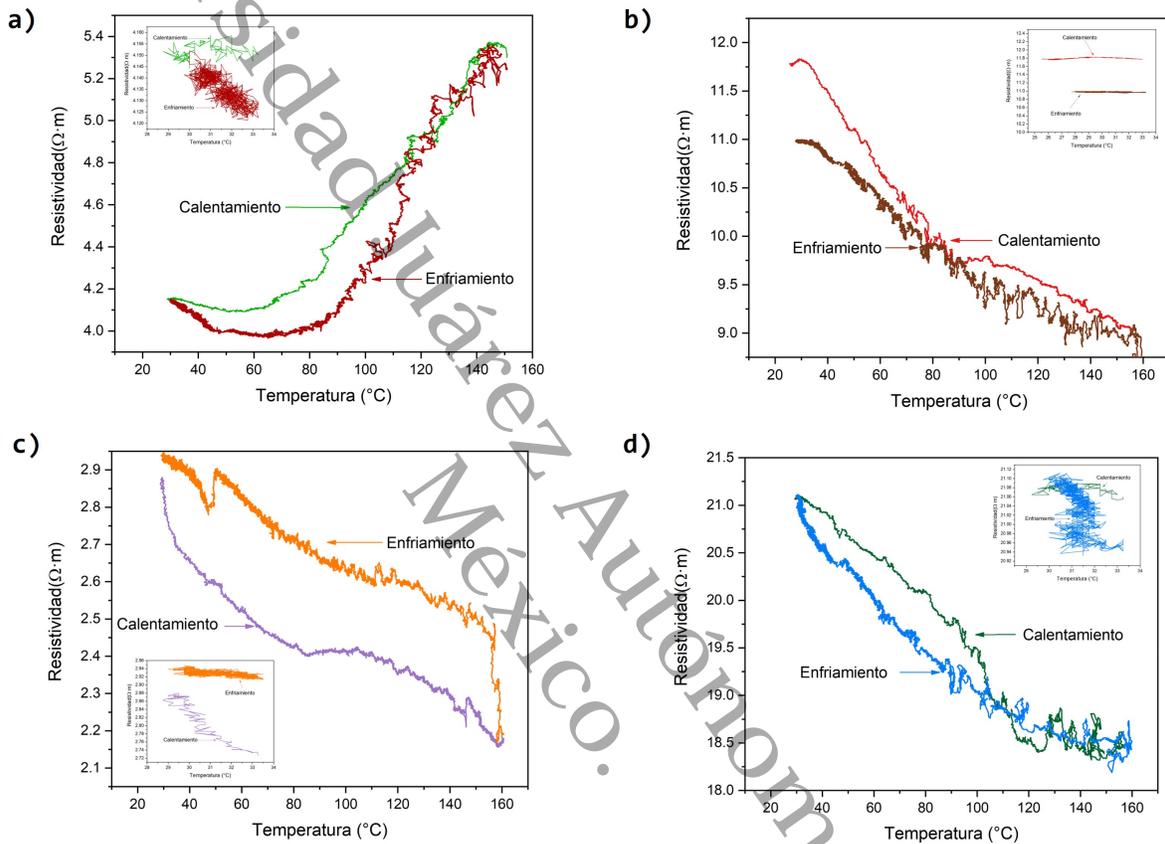


Figura 3.6: Gráficas de la resistividad con respecto a la temperatura de las distintas muestras de las MG sobre vidrio, a) C1, b) C2, c) C3, d) C4. Además se muestra el comportamiento a temperatura ambiente de cada una.

En la figura 3.7, se muestra el comportamiento de la **resistividad de las multicapas de grafeno depositadas sobre el cristal de NaCl** en función a la temperatura. Durante las mediciones, la humedad relativa del ambiente fue muy alta (entre 80% y 90%), lo que propició a procesos de adsorción, desorción (esta sólo se presenta por poco tiempo, ya que la capa acuosa se evapora a  $108.7^{\circ}C$  [106]) y deliquescencia en la superficie de las muestras. En estas muestras ocurre algo similar con el NaCl puro, debido que, experimentan los mismos fenómenos sin embargo, en esta, estos alteran la conductividad

del grafeno. Por otro lado, debido al tiempo de exposición de la muestra a tan alta humedad, es posible que las muestras hayan absorbido a la capa acuosa, esto ocurre por la delisquescencia [84]. Otra consecuencia de estos fenómenos se muestra en las gráficas a), c) y d), cuales no completaron la histéresis a diferencia de la gráfica b), ya que las curvas siguieron distinto camino. Es diferente la forma de la histéresis en cada muestra porque no en todas tiene el mismo grosor la capa acuosa y no contienen la misma cantidad de número de capas de grafeno. También, se observa que la gráfica b) presenta un comportamiento más estable, con variaciones de resistividad alrededor de  $0.05 \Omega \cdot m$  y registró resistividades menores a comparación de las demás. Es posible que este comportamiento sea por las pocas capas de grafeno que contiene la muestra (aproximadamente entre 3 y 5) o por la desorción y adsorción. Estas muestras han afirmado el comportamiento del grafeno, mostrado en la figura 1.13, lo que indica que tienen un comportamiento de semiconductor [108]. En las figuras 3.7 a), c) y d) se nota que disminuye más rápido la curva de calentamiento, esto podría indicar que contengan una capa acuosa más gruesa o inclusive por la delisquescencia. Para c) y d) es poco probable que esto ocurra por las multicapas de grafeno, ya que contienen una cantidad de 10 capas y se sabe por un estudio del 2015, que a más cantidad de capas, va reduciendo la conductividad eléctrica del grafeno [28].

Un factor adicional a considerar es la estructura periódica del cristal de cloruro de sodio. Se ha encontrado computacionalmente que en la superficie del cristal se forman pozos potenciales, siendo más profundos en la banda de conducción [89]. Esto nos puede dar una indicio que al interactuar la superficie del NaCl con las multicapas de grafeno puede provocar que los electrones de las multicapas queden confinados en los pozos potenciales. A temperatura ambiente, el confinamiento es más pronunciado, pero, al elevar la temperatura, los electrones adquieren la suficiente energía para escapar, lo que provocaría un incremento en la conductividad.

Las mediciones de resistividad mostraron un comportamiento influenciado por la naturaleza del sustrato. El cloruro de sodio afecta a la conductividad eléctrica del grafeno, esto se observó en comparación a las muestras de MG y vidrio. El NaCl influyó un 14 % en las muestras de MG. Por medio de distintos estudios, se ha demostrado la influencia del NaCl en el grafeno. Por medio de simulaciones, han demostrado que la adsorción de

iones de sodio y cloruro en superficies de grafeno, el sodio presenta una fuerte interacción con el grafeno en comparación con el cloruro. Esto indica que el sodio capta electrones del grafeno, mientras que el cloruro los pierde [111]. Asimismo, se ha demostrado que la adsorción de iones puede afectar la conductividad y movilidad de los portadores de carga en el grafeno, especialmente cuando aumenta la concentración de electrolitos. Los iones que son adsorbidos pueden alterar el potencial superficial y afectar el transporte de portadores de carga [112]. Por otro lado, se han reportado la incorporación de sales de haluro de sodio, como lo es el NaCl (en forma de electrolito) en transistores de grafeno, estos mejoran la conductividad iónica. En dichos dispositivos se ha observado la movilidad de agujeros y electrones. Esto sugiere que la interacción entre el NaCl y el grafeno no sólo influye en la conductividad, sino podría tener aplicaciones en el desarrollo de dispositivos electrónicos [108].

De igual forma, se presentó su respectivo error relativo que se obtuvo para cada muestra de resistividad. Para el cristal del cloruro de sodio puro es complejo asociarle un error, ya que presenta una resistividad alta. Para el caso del vidrio, el error asociado a cada muestra no es tan elevado a comparación con el sustrato de NaCl: C1- 5.94 %, C2-1.97 %, C3-7.60 % y C4-1.01 %. Para las MG sobre el cristal de NaCl, sus errores asociados son: C1- 8.09 %, C2-12.72 %, C3-7.04 % Y C4-11.86 %. La cantidad de error asociada al NaCl es mayor al sustrato de vidrio, esto es provocado por la naturaleza del cristal de NaCl y es posible que las condiciones ambientales hayan alterado la resistencia y por consecuente la resistividad. Se ha reportado que a medida aumenta la humedad relativa, la resistencia eléctrica de cristales de NaCl disminuye [109]. Además, en un estudio se ha encontrado una relación entre la conductividad eléctrica y la determinación del punto de deliquescencia. Este estudio también indica que en el caso acuoso, la conductividad depende de la concentración de NaCl [110].

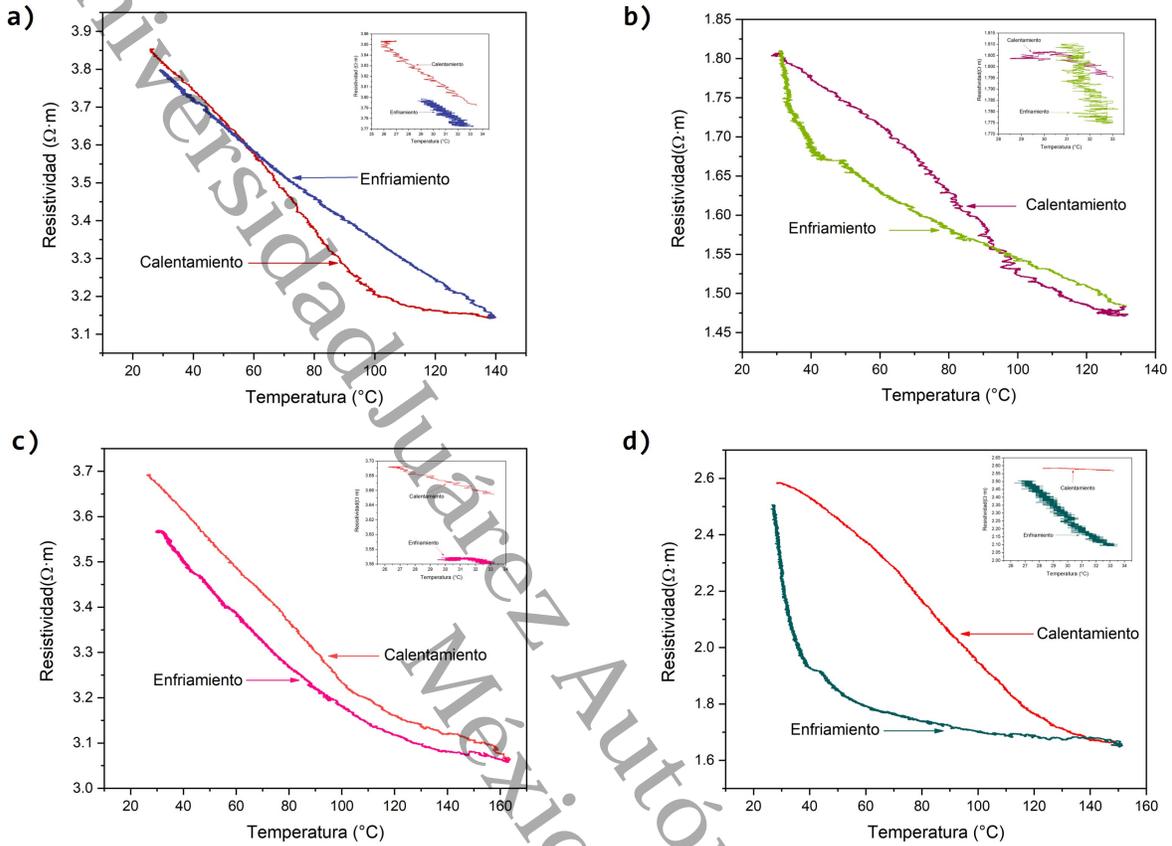


Figura 3.7: Gráficas de la resistividad con respecto a la temperatura de las distintas muestras de las MG sobre NaCl, a) C1, b) C2, c) C3, d) C4. También se indica el comportamiento a temperatura ambiente de cada una de las muestras.

## Capítulo 4

### Conclusiones

En este trabajo, se llevó a cabo la síntesis de multicapas de grafeno por medio de distintas condiciones, por consecuente, fue posible caracterizar dichas multicapas por medio de espectroscopía Raman. Posteriormente, las multicapas de grafeno fueron depositadas al sustrato cual fue un cristal de NaCl, donde se observó el comportamiento de la resistividad con respecto a la elevación de temperatura de cada muestra. A continuación, se comentan los principales resultados y observaciones de lo realizado.

1. Las mejores condiciones que se obtuvieron para sintetizar por CVD fueron las siguientes: Todas las condiciones tuvieron una atmósfera de hidrógeno de 100.50 ccm durante 30-35 minutos de recocido y variando el flujo de  $CH_4/Ar$ : C1 a 31.70ccm durante 20 minutos, C2 a 35.79 durante 30 minutos, C3 a 35.79 ccm durante 20 minutos y C4 a 35.79 ccm durante 25 minutos.
2. La mejor condición fue C2, ya que obtuvo un estimado entre 3 y 5 capas de grafeno. Además qué, en la muestra de las MG sobre el NaCl, la resistividad fue más estable y logró cerrar la histéresis.
3. Las mediciones de resistividad mostraron un comportamiento influenciado por la naturaleza del sustrato (la estructura periódica) y las condiciones ambientales (alta cantidad de humedad relativa).

4. La resistividad del cristal de NaCl puro se encontró entre tres y dos órdenes de magnitud menor a comparación de los valores reportados en la literatura. Se atribuye a que fue por la desorción, adsorción y delisquencia del cristal.
5. Las multicapas de grafeno sobre el sustrato de NaCl, tuvieron un comportamiento de semiconductor. En este caso, las multicapas mostraron una resistividad más baja que en el sustrato de vidrio, debido a la capa acuosa superficial y donde se presentaron los fenómenos de la desorción, adsorción y delisquencia.
6. La desorción no estuvo presente tanto tiempo, ya que la capa acuosa comienza a evaporarse a  $108.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
7. El cloruro de sodio afecta a la conductividad del grafeno, debido a los iones que contiene el cristal y su estructura periódica. Se obtuvo un 14% de influencia el NaCl en las MG.

## Bibliografía

- [1] J. Palacios. (2019). Elementos Químicos: El Carbono, C. *Boletín de la Sociedad Química de México*. 13(1), 15-17. <https://bsqm.org.mx/pdf-boletines/V13/V13N1/BSQM191301%20Carbono.pdf>
- [2] Ildusovich B., Vasilievna O. (2019). *Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications*. Springer.
- [3] O'Connell M.J. (2006). *Carbon Nanotubes Properties and Applications*. Taylor & Francis Group. [https://macbeth.if.usp.br/~gusev/Carbon\\_Nanotube2.pdf](https://macbeth.if.usp.br/~gusev/Carbon_Nanotube2.pdf)
- [4] Campos A. (2015). *Síntesis, caracterización y estudio de la estructura de multigrafeno bajo el efecto de tratamientos térmicos*. [Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México]. Repositorio Institucional de la UNAM. <https://repositorio.unam.mx/contenidos/328820>
- [5] Liu Y., Weiss N.O., Duan X., Cheng H.C., Huang Y. y Duan X. (2016). *Van der Waals heterostructures and devices*. Nature Reviews Materials. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.42>
- [6] Subramaniam R., Kasi R., Bashir S. y Ashok S. (2023). Graphene. Fabrication, Properties and Applications. *Springer*.
- [7] Pierson H. (1993). *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. Properties, Processing and Applications*. Noyes Publications.
- [8] Pan L. y Kania D. (1995). *Diamond: Electronic properties and applications*. Springer Science- Business Media.

- [9] Heimann R. Evsyukov S. y Kavan L. (1999). *Carbyne and Carbynoid Structures*. Springer-Science-Business Media.
- [10] Casari C. y Milani A. (2018). Carbyne: from the elusive allotrope to stable carbon atom wires. *MRS Communications*, 8(2),1-3. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.48>
- [11] Chalifoux W. y Tykwinski R. (2010). Synthesis of polyynes to model the *sp*-carbon allotrope carbyne. *Nature chemistry*, 2,967-971. <https://doi.org/10.1038/nchem.828>
- [12] Castro A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S. y Geim A.K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1), 10-162. <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>
- [13] Novoselov K.S., Morozov S.V., Mohinddin T.M.G., Ponomarenko L.A., Elias D.C., Yang R., Barbonila I.I., Blake P., Booth T.J., Jiang D., Giesbers J., Hill E.W. y Geim A.K. (2007). Electronic properties of graphene. *physica status solidi*, 244(11), 4106-4111. <https://doi.org/10.1002/pssb.200776208>
- [14] Guimaraes D. y Henrique M. (2015). *Spin and Charge Transport in Graphene Devices in the Classical and Quantum Regimes*. University of Groningen. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:73528161>
- [15] Simon S. (2013). *The Oxford Solid State Basics*. Oxford University Press.
- [16] Kittel C. (2005). *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons. Inc.
- [17] Yang G., Li L. Lee W.B. y Ng M.C. (2018). Structure of graphene and its disorders: a review. *Science and technology of Advanced Materials*. 19(1), 498-613. <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1494493>
- [18] Benítez J. (2016). *Estudio del efecto de la temperatura en las propiedades ópticas y acústicas en multicapas de grafeno*. [Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, México]. Repositorio Institucional de la UNAM. <https://repositorio.unam.mx/contenidos/92770>

- [19] Dubois S.M., Zanolli Z., Declerck X. y Charlier C. (2009). Electronic Properties and quantum transport in Graphene- based nanostructures. *The European Physical Journal B*, 72, 1-24. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2009-00327-8>
- [20] Marcos A. (2015). *Propiedades electrónicas de grafeno sujeto a esfuerzos mecánicos*. [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, México]. Repositorio Institucional de la UNAM. <https://repositorio.unam.mx/contenidos/457202>
- [21] Ho Y.H., Wu J.Y., Chiu Y.H., Wang J. y Lin M.F. (2010). Electronic and optical properties of monolayer and bilayer graphene. *Philosophical transactions of the Royal Society*, 368, 5445-5458. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0209>
- [22] Molitor F., Güttinger J., Stampfer C., Dröscher S., Jacobsen A., Ihn T. y Ensslin K. (2011). Electronic properties of graphene nanostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23, 1-15. 10.1088/0953-8984/23/24/243201
- [23] Enoki T. y Ando T. (2014). *Physics and Chemistry of Graphene*. Pan Stanford Publishing.
- [24] Martínez E., Cifuentes M.E. y Coss R. (2009). Grafeno: un paso hacia el futuro. *Mundo Nano*, 1 (2), 15-23. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2009.1.53571>
- [25] Ariel V. y Natan A. (2012). Electron Effective Mass in Graohene. *arXiv*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1206.6100>
- [26] McCann E. y Koshino Mikito. (2013) The electronic properties of bilayer graphene. *Reports on Progress in Physics*, 76(5), 1-31. 10.1088/0034-4885/76/5/056503
- [27] Gong J.R. (2011). *Graphene-Synthesis, characterization, properties and applications*. INTECH.
- [28] Fang X.T., Yu X.X., Zheng H.M., Jin H.B., Wang L. y Cao M.S. (2015). Temperature and thickness-dependet electrical conductivity of few-layer graphene and graphene nanosheets. *Physics Letters A*, 379(37), 2245-2251. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2015.06.063>

- [29] Halliday D., Resnick R. y Krane K. (1999). *Física Vol.2*. Editorial Continental S.A de C.V.
- [30] Shao Q., Liu G., Teweldebrhan D. y Balandin A.A. (2008). High-temperatures quenching of electrical resistance in graphene interconnects. *Applied Physics Letters*, 92, 1-3. <https://doi.org/10.1063/1.2927371>
- [31] Liu Y., Liu Z., Lew W. y Wang Q. (2013). Temperature dependence of the electrical transport properties in few-layer graphene interconnects. *Nanoscale Research Letters*, 8(335), 1-7. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-335>
- [32] Keithley Instruments Inc. (2016). 4200A-SCS parameter analyzer: Materials applications guide. *Tektronix*. [https://download.tek.com/document/1KW-60826-0\\_4200AMaterialsAppsGuide.pdf](https://download.tek.com/document/1KW-60826-0_4200AMaterialsAppsGuide.pdf)
- [33] Hayt W., Kemmerly J., Durbin S. (2012). *Análisis de circuitos en ingeniería*. McGrawHill.
- [34] Cárdenas J.D y Galvis E. (2011). *Manual para la interpretación del perfil de resistividad obtenido al realizar el estudio de la resistividad del suelo a partir de las configuraciones del método de Wenner*. [Proyecto de grado, Universidad Tecnológica de Pereira]. Repositorio Institucional Universidad Tecnológica de Pereira. <https://hdl.handle.net/11059/2568>
- [35] Lei S., Su N. y Li M. (2022). Thermal-Resistance Effect of Graphene at High Temperatures in Nanoelectromechanical Temperature Sensors. *Micromachines*, 13 (12), 1-8. <https://doi.org/10.3390/mi13122078>
- [36] Babichev A., Gasumyants V.E. y Butko V.Y. (2013). Resistivity and thermopower of graphene made by chemical deposition technique. *Journal of Applied Physics*. 113, 1-3. <https://doi.org/10.1063/1.4792032>
- [37] Webster J. (1999). *The measurement, instrumentation and sensors Handbook*. CRC PRESS.

- [38] Smits F.M.(1958). Measurements of Sheets Resistivities with the Four-Point Probe. *The Bell System Technical Journal*. 37(3), 711-718. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x>
- [39] Gutiérrez M.P., Li H. y Patton J. (2002). Thin Film Surface. <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=2629ce5471376685f797d377d890012d3807b283>
- [40] Schroder D. (2006). *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, Inc.
- [41] Leong K. (2019). *Chemical Vapour Deposition (CVD). Advances, Technology and Applications*. CRC Press.
- [42] Yu J., Li J., Zhang W. y Chang H.(2015). Synthesis of the high quality two-dimensional materials via chemical vapor deposition. *Chemical Science*. 12(6), 6705-6716. <https://doi.org/10.1039/C5SC01941A>
- [43] Ferrari A. Bonaccorso F., Fal'ko V., Novoselov K.S., Roche S., Boggild P., Borini S., Koppens F.H.L., Palermo V., Pugno N., Garrido J.A., Sordan R., Bianco A., Ballerini L., Prato M., Lidorikis E., Kivioka J., Marinelli C.,...Kinaret J. (2015). Science and technology roadmap for graphene related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*. 7(11), 4587-5062. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/nr/c4nr01600a>
- [44] Chen X., Zhang L. y Chen S. (2015). Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals*. 210, 95-108. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.07.005>
- [45] Chen Z., Qi Y., Chen X., Zhang Y. y Liu Z. (2018). Direct CVD Growth of Graphene on Traditional Glass: Methods and Mechanism. *Advanced Science News*. 31(9), 1-18. <https://doi.org/10.1002/adma.201803639>
- [46] Powell M. (2017). *Chemical Vapor Deposition (CVD). Types, Uses and Selected Research*. Novinka.

- [47] Kim S.M., Kim J.H., Kim K.S., Hwangbo Y., Yoon J.H., Lee E.L., Ryu J., Lee H.J., Cho S. y Lee S.M. (2014). Synthesis of CVD-graphene on rapidly heated copper foils. *Nanoscale*. 6(9). <https://doi.org/10.1039/C3NR06434D>
- [48] Zhang Y., Zhang L. y Zhou C. (2013). Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Accounts of chemical research*. 46(10), 2329-2339. <https://doi.org/10.1021/ar300203n>
- [49] Wachs I. y Bañares M. (2023) *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization*. Springer.
- [50] Requena A. y Zúñiga J. (2004). *Espectroscopía*. Pearson Educación.
- [51] Schrader B. (1995). *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*. VCH.
- [52] Ferraro J.R., Nakamoto K. y Brown C.W. (2003). *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press.
- [53] Pérez J., Murillo R. y Gómez R. Espectroscopías infrarrojas y Raman. [Universidad Nacional Autónoma de México]. <https://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>
- [54] Amer M. (2010). *Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology*. RSC Publishing.
- [55] Bautista C. (2016). *Transferencia de Carga y Modificación de las Propiedades ópticas y Electrónicas de Grafeno y Multicapas de Grafeno*. [Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, México]. Repositorio Institucional de la UNAM. <https://hdl.handle.net/20.500.14330/TES01000740813>
- [56] Mareco B. (2023). Caracterización de materiales grafénicos. [Tesis de licenciatura, Universidad de la República Uruguay, Uruguay]. Portal del Sistema Nacional de Repositorios Digitales Abiertos en Ciencia y Tecnología. <https://hdl.handle.net/20.500.12008/45863>

- [57] Butler H.J., Ashton L., Bird B., Cinque G., Curtis K., Dorney J., Esmonde-White K., Fullwood N.J., Gardner B., Martin-Hirsch P.L., Walsh M.J., McAinsh M.R., Stone N. y Martin F.L. (2016). Using Raman spectroscopy to characterize biological materials. *Nature*. 11(4), 664-687. <https://doi.org/10.1038/nprot.2016.036>
- [58] Smith E. y Dent G. (2019). *Modern Raman Spectroscopy: A practical Approach*. Wiley.
- [59] Rostron P., Gaber S. y Gaber D. Raman (2016). Spectroscopy, Review. *International Journal of Engineering and Technical Research*. 6(1), 50-64.
- [60] Turner P., Paton K.R, Legge E.J., Bugallo A., Robledo A.K.S., Zahab A.A., Centeno A., Sacco A., Pesquera A., Zurutuza A., Rossi A.M., Tran D.N.H., Silva D.J., Losic D., Farivar F., Kerdoncuff H., Kwon H., Pirart J., Campos J.L.E.,...Pollard A.J. (2022). International interkaboratory comparasion of Raman spectroscopic analysis of CVD-grown graphene. *2D Materials* 9(3). [10.1088/2053-1583/ac6cf3](https://doi.org/10.1088/2053-1583/ac6cf3)
- [61] Mbayachi V., Ndayiragije E., Smmani T., Taj S., Mbuta E.R., Khan A.A. (2021). Graphe-ne synthesis, characterization and its applications: A review. *Results in Chemistry*, 3, <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163>
- [62] Malard L., Pimienta M., Dresselhaus G. y Dresselhaus M. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473, 51-87. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>
- [63] Ferrari A. y Basko D. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for stuying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8, 235-246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- [64] Thermo Fisher Scientific. (s.f.). Characterizing graphene using Raman spectroscopy (Application Note AN53174). <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/Application-Notes/AN53174-characterizing-graphene-raman-spectroscopy.pdf>
- [65] Dresselhaus M.S, Jorio AA. y Saito R. (2010) Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. *Anual Reviews Condensed Matter Physics*, 1, 89-108. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-070909-103919>

- [66] Marquina J., Power C. y González J. (2010). Espectroscopia Raman del grafeno monocapa y el grafito: acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos. *Tumbaga*, 1(5), 183-194.
- [67] Ferrari A. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1), 47-57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>
- [68] Kumar V., Kumar A., Lee D. J. y Park S.S. (2021). Estimation of Number of Graphene Layers Using Different Methods: A Focused Review. *Materials*, 14(16). <https://doi.org/10.3390/ma14164590>
- [69] Phillips J.C. (2003). *Encyclopedia of Physical Science and Technology Vol. 2*. Lucent Technologies.
- [70] Ashcroft N. y Mermin D. (1976). *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers.
- [71] Meléndez J. (2021). *Estructura de los Sólidos: cristalografía, difracción y defectos*. Universidad de Extremadura.
- [72] Greenwood N.N (1968). *Ionic crystals lattice defects and nonstoichiometry*. London Butter Worths.
- [73] Callister W. y Retherwisch D. (2018). *Materials Science and Engineering. An introduction*. Wiley.
- [74] Smart L. y Moore E. (2005). *Solid State Chemistry*. Taylor & Francis.
- [75] Haynes W.M. (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press.
- [76] Götzfried, F., y Schlag Leon Beraud, S. (2007). Sodium chloride. En B. Elvers (Ed.), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH. [https://doi.org/10.1002/14356007.a24\\_317.pub5](https://doi.org/10.1002/14356007.a24_317.pub5)
- [77] Brown T., Lemay H., Murphy C., Bursten E. y Woodward P. (2014). *Química. La ciencia central*. Pearson.

- [78] Stamboroski S, Boateng K., Cavalcanti W.L., Noeske M., Carrillo V., Thiel K., Grunwals I., Schiffels P., Dieckhoff S. y Bruüggemann. (2021). Effect on interface-active proteins on the salt crystal size in waterborne hybrid materials. *Applied Adhesion Science*, 9(7), <https://doi.org/10.1186/s40563-021-00137-8>
- [79] Palik E. (1998). *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press.
- [80] Triana R. (2019). Evaluación de la resistencia de la corrosión de grafeno sobre un sustrato de cobre. [Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia]. Repositorio Institucional UNAL. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/77796>
- [81] Carranza R., Duffo G. y Farina D. (2010). *Nada es para siempre. Química de la degradación de los materiales*. Ministerio de Educación de la Nación. <http://www.bnm.me.gov.ar/giga1/documentos/EL001847.pdf>
- [82] Roberge P. (2008). *Corrosion Engineering. Principles and Practice*. McGrawHill.
- [83] Weissenrieder J. y Leygraf C. (2004). In situ Studies of Filiform Corrosion of Iron. *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (3), 165-171. 10.1149/1.1645263
- [84] Schindelholz E., Risteen B.E y Kelly R.G. (2014). Effect of Relative Humidity on Corrosion of Steel under Sea Salt Aerosol Proxies: I. NaCl. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(10), 450-459. 10.1149/2.0221410jes
- [85] Beom W.J., Yun K.S., Park C.J., Ryu H.J. y Kim Y.H. (2009). Comparacion of influences of NaCl and  $CaCl_2$  on the corrosion of 11 % and 17 % Cr ferritic stainless steels during cyclic corrosion test. *Corrosion Scien*, 55(3), 734-739. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.033>
- [86] Han G., Jiang P., Wang J. y Yan F. (2016). Effects of NaCl Concentration on Wear-corrosion Behaviour of SAF 2507 Super Duplex Sainless Steel. *Royal Society of Chemistry*, 6. <https://doi.org/10.1039/C6RA23030J>
- [87] Kalt H. y Klingshirn C. (2019). *Semiconductor Optics 1*. Springer.
- [88] Tanimu A. y Bagudo I.I. (2020). Energy band structure of an electron in a one-dimensional periodic potential. *FUDMA Journal of Sciences*, 4(2), 420-424. <https://doi.org/10.33003/fjs-2020-0402-155>

- [89] Gutierrez M. (2016). *Estudio de la naturaleza de las bandas de valencia y conducción de los sólidos cristalinos*. [Tesis de licenciatura, Universidad de Cantabria]. Repositorio Abierto de la Universidad de Cantabria.
- [90] Zaher S.S.A (1964). The electronic band structure of a model of a sodium chloride type crystal. *Proceedings of the Physical Society*, 85 (4), 783-792. 10.1088/0370-1328/85/4/318
- [91] West A. (2014) *Solid State Chemistry and its Applications*. Wiley.
- [92] Fong C.Y. y Cohen M.L (1968). Band Structure and Ultraviolet Optical Properties of Sodium Chloride. *Physical Review Letters*, 21 (1), 22-25. 10.1103/PhysRevLett.21.22
- [93] Clark T. y Kliewer K.L. (1968). Augmented plane wave calculation of the electronic energy bands of NaCl. *Physics Letters A*, 17(3), 167-168. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(68\)91186-9](https://doi.org/10.1016/0375-9601(68)91186-9)
- [94] Leon C., Grewal A., Kuhnke K., Kern K. y Gunnarsson O. (2022). Anionic character of the conduction band of sodium chloride. *Nature Communications*, 13(981). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28392-8>
- [95] Bakker R.J. (2004). Raman spectra of fluid and crystal mixtures in the systems  $H_2O - MgCl_2$  at low temperatures: applications to fluid-inclusion research. *The Canadian Mineralogist*, 42(5), 1283-1314. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.42.5.1283>
- [96] Burstein E., Johnson F.A y Loudon R. (1965). Selection Rules for Second-Order Infrared and Raman Processes in the Rocksalt Structure and Interpretation of the Raman Spectra of NaCl, KBr, and NaI. *Physical Review Journals*, 39(4A), A1239-A1245. 10.1103/PhysRev.139.A1239
- [97] Benshalom N., Reuveni G., Korobko R., Yaffe O. y Hellman O. (2021). The dielectric response of rock-salt crystals at fine temperatures from first principles. *Physics Review Materials*, 6(3). 10.1103/PhysRevMaterials.6.033607

- [98] Oliveira J.E., Mendes J., y Moreira J.E. (1980). Raman spectra of NaCl:Pb crystals. *Journal of Physics C: Solid State Ohysics*, 14(18), 2527-2533. 10.1088/0022-3719/14/18/020
- [99] Jiménez S., Scarioni L. y Vano K. (2013). Efecto de la temperatura de calentamiento en sensores de humedad capacitivos y resistivos fabricados con NaCl, KBr y KCl. *Revista INGENIERÍA UC*, 20(2), 14-19 <http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/v20n2/art02.pdf>
- [100] Neelakanda N. y Mahadevan C.K. (2007). Preparation and Electrical Properties of  $(NaCl)_x(NaBr)_{y-x}(NaI)_{1-y}$  crystals. *Materials and Manufacturing Processes*, 22 (3), 393-399. <https://doi.org/10.1080/10426910701190972>
- [101] Selvarajan G. y Mahadevan C.K. (2006). Studies on  $(NaCl)_x(KBr)_{y-x}(KI)_{1-y}$  solid solutions: 2. Electrical measurements. *Journal of Materials Science*, 41, 8218-8225. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0505-x>
- [102] No Y.S., Choi H.K., Kim J.S., Kim H., Yu Y.J., Choi C.G. y Choi J.S. (2018). Layer number identification of CVD-grown multilayer graphene using  $S_i$  peak analysis. *Scientific Reports*, 8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-19084-1>
- [103] Ponosov Y.S y Streltsov S.V. (2012). Measurements of Raman scattering by electrons in metals: The effects of electron-phonon coupling. *Physical Review*, 86(4). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.045138>
- [104] Matthew E., Martin S.T., Russell L.M. y Buseck P.R. (2008). Water Uptake by NaCl Particles Prior to Deliquescence and the Phase Rule. *Aerosol Science and Technology*, 42 (4), 281-294. 10.1080/02786820802047115
- [105] Xu Q., DeWitte M. y Sloan J.J. (2003). The effect of formic acid on the deliquescence of model sea-salt aerosol particles. *Atmospheric Environment*, 37(7), 911-919. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00995-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00995-0)
- [106] Hocking M. (2005). *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-088796-5.X5000-5>

- [107] Kim H., Kim B.J., Sun Q., Kang M.S. y Cho J.H. (2016). Graphene Transistors Gated by Salted Proton Conductor. *Advanced Electronic Materials*, 2(8). <https://doi.org/10.1002/aelm.201600122>
- [108] Kim H. Jung Y., Woo Y. W., Lee M.K. , Choi J.W. Kim Y., Kim J., Paeng W.G., Kim M.S., Jung H. y Kwon Y.K. (2018). Temperature Measurement Techniques for RAON Cryomodule. *Applied Science and Convergence Technology*, 27 (2), 30-34. 10.5757/ASCT.2018.27.2.30
- [109] Koelemeijer P.J., Peach C.J y Spiers C.J.(2012). Surface diffusivity of cleaved NaCl crystals as a function of humidity: Impedance spectroscopy measurements and implications for crack healing in rock salt. *Journal of Geophysical Research*, 117. <https://doi.org/10.1029/2011JB008627>
- [110] Yang L., Pabalan R.T. y Juckett M.R. (2006). Deliquescence Relative Humidity Measurements Using an Electrical Conductivity Method. *Journal of Solution Chemistry*, 35 (4), 583-604. 10.1007/s10953-005-9015-8
- [111] Chen L., Guo Y., Xu Z. y Yang X. (2018). Multiscale Simulation of the Interaction and Adsorption of Ions on a Hydrophobic Graphene Surface. *ChemPhysChem*, 19 (21), 2954-2960. <https://doi.org/10.1002/cphc.201800428>
- [112] Sun J., Camilli L., Caridad J.M., Santos J.E. y Liu Y. (2020). Spontaneous adsorption of ions on graphene at the electrolyte-graphene interface. *Applied Physics Letters*, 117(20). <https://doi.org/10.1063/5.0023191>

## Apéndice A

# Desarrollo de estructura de bandas del grafeno

Retomando a los vectores de la red, escritos de la siguiente forma:

$$\vec{a}_1 = a_0 \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{i} + \frac{a_0}{2} \hat{j} \quad ; \quad \vec{a}_2 = a_0 \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{i} - \frac{a_0}{2} \hat{j} \quad (\text{A.1})$$

Y los vectores recíprocos:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0} \hat{i} + \frac{2\pi}{a_0} \hat{j} \quad ; \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0} \hat{i} - \frac{2\pi}{a_0} \hat{j} \quad (\text{A.2})$$

Partiendo de las funciones Bloch correspondientes a las dos subredes del grafeno:

$$|\psi_A(\vec{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} |A(\vec{r} - \vec{R}_i)\rangle \quad (\text{A.3})$$

$$|\psi_B(\vec{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} |B(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle \quad (\text{A.4})$$

donde  $N$  es el número de átomos dentro de la celda,  $\vec{k}$  es el vector de onda,  $|A(\vec{r} - \vec{R}_i)\rangle$  y  $|B(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle$  es la representación de los orbitales  $p_z$  de los átomos de carbono en  $A$  y  $B$  (ver figura 1.5). Ahora, partiendo de la combinación lineal de las funciones de Bloch:

$$|\psi(\vec{r})\rangle = \lambda_1 |\psi_A(\vec{r})\rangle + \lambda_2 |\psi_B(\vec{r})\rangle \quad (\text{A.5})$$

Para poder encontrar la función de dispersión, se debe resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo  $H|\psi\rangle = \epsilon|\psi\rangle$ :

$$\lambda_1 H|\psi_A\rangle + \lambda_2 H|\psi_B\rangle = \epsilon\lambda_1|\psi_A\rangle + \epsilon\lambda_2|\psi_B\rangle \quad (\text{A.6})$$

De las funciones de Bloch, se obtiene:

$$\langle\psi_A|H|\psi_A\rangle = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \langle(\vec{r} - \vec{R}_i)|H|A(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle \quad (\text{A.7})$$

$$\langle\psi_A|H|\psi_B\rangle = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \langle(\vec{r} - \vec{R}_i)|H|B(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle \quad (\text{A.8})$$

Si se toma un átomo como referencia, las ecuaciones anteriores quedan como una doble suma:

$$\langle\psi_A|H|\psi_A\rangle = \frac{1}{N} \sum_j e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_0)} \langle A(\vec{r} - \vec{R}_0)|H|A(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle = \frac{1}{N} \langle A(\vec{r} - \vec{R}_0)|H|A(\vec{r} - \vec{R}_0)\rangle = H_{AA} = H_{BB} \quad (\text{A.9})$$

$$\langle\psi_A|H|\psi_B\rangle = \frac{1}{N} \sum_j e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_0)} \langle A(\vec{r} - \vec{R}_0)|H|B(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle = H_{AB} = H_{BA}^* \quad (\text{A.10})$$

Ahora, definiendo a la integral de salto ( $\phi$ ) y a la energía de sitio ( $\chi$ ):

$$\chi = \langle A(\vec{r} - \vec{R}_i)|H|A(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle ; \phi = \langle A(\vec{r} - \vec{R}_i)|H|B(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle \quad (\text{A.11})$$

Y la información de red se define como:

$$\Upsilon_{ij} = \sum_j e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \quad (\text{A.12})$$

Entonces, se obtiene que:

$$H_{AB} = \phi\Upsilon_{AB} = \phi\Upsilon_{BA}^* \quad (\text{A.13})$$

Ahora, considerando el traslape entre los orbitales:

$$s = \langle A(\vec{r} - \vec{R}_i) | B(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle ; \delta_{ij} = \langle A(\vec{r} - \vec{R}_i) | A(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle = \langle B(\vec{r} - \vec{R}_i) | B(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle \quad (\text{A.14})$$

De estas consideraciones y de algunos pasos algebraicos, se obtiene la siguiente determinante:

$$\begin{vmatrix} \chi - E & \Upsilon_{AB}(\phi - sE) \\ \Upsilon_{BA}^*(\phi - Es) & \chi - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A.15})$$

De esta, se obtiene el resultado para la energía:

$$E = \frac{\chi \pm \phi \sqrt{\Upsilon_{AB} \Upsilon_{BA}^*}}{1 + s \sqrt{\Upsilon_{AB} \Upsilon_{BA}^*}} \quad (\text{A.16})$$

Se obtienen dos resultados:

Con traslape ( $E_T$ ) de los átomos:

$$E_T = \frac{\chi \pm \phi \sqrt{\Upsilon_{AB} \Upsilon_{BA}^*}}{1 + s \sqrt{\Upsilon_{AB} \Upsilon_{BA}^*}} = \frac{\chi \pm \phi \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4 \cos\left(\frac{a\sqrt{3}k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right)}}{1 + s \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4 \cos\left(\frac{a\sqrt{3}k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right)}} \quad (\text{A.17})$$

Ahora, sin el traslape ( $\epsilon$ ):

$$E = \pm \phi \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4 \cos\left(\frac{a\sqrt{3}k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right)} \quad (\text{A.18})$$

## Apéndice B

### Calibración de gases

La cantidad de los gases que se usaron para la realización de CVD, se obtuvieron las equivalencias de mm a ccm en [4].

Posición (mm)	$H_2(ccm)$	$CH_4/Ar(ccm)$	$N_2(ccm)$
2	5.06	2.00	2.54
4	5.55	2.16	2.73
6	5.87	2.33	3.03
8	6.37	2.33	3.08
10	6.75	2.68	3.51
12	7.12	3.08	3.85
14	7.71	3.66	4.35
16	8.74	3.86	4.65
18	8.74	3.86	4.65
20	9.33	4.39	5.23
22	10.58	4.90	5.83
24	11.00	4.36	6.24
26	11.99	4.60	6.73
28	12.50	4.99	7.14
30	13.15	5.35	7.70

Tabla B.1: Calibración de flujo (parte 1).

Posición (mm)	$H_2(ccm)$	$CH_4/Ar(ccm)$	$N_2(ccm)$
32	14.18	5.52	7.71
34	15.83	6.34	9.05
36	16.58	6.88	9.70
38	17.19	7.17	10.23
40	18.16	7.73	10.79
42	19.03	8.37	11.46
44	19.85	8.88	12.34
46	20.03	9.07	12.46
48	21.00	9.75	13.27
50	21.85	10.43	13.85
52	22.43	11.00	14.62
54	23.00	11.51	15.19
56	24.03	11.95	16.20
58	25.00	12.73	16.34
60	26.07	13.17	17.29
62	26.93	13.88	18.34
64	27.61	14.40	19.26
66	28.73	15.18	20.37
68	29.26	15.86	21.29
70	30.18	16.17	22.25
72	31.10	17.03	23.14
74	32.00	17.99	24.03
76	33.03	18.73	25.34
78	34.08	19.86	26.20
80	35.19	20.54	27.11
82	36.03	21.20	28.07
84	37.14	22.08	29.10
86	38.18	22.92	30.06
88	39.28	23.75	31.12
90	40.33	24.60	32.17
92	41.40	25.33	33.24
94	42.50	26.18	34.33
96	43.55	27.03	35.28
98	44.68	27.93	36.47
100	45.78	28.75	37.61

Tabla B.2: Calibración de flujo (parte 2)

<b>Posición (mm)</b>	$H_2(ccm)$	$CH_4/Ar(ccm)$	$N_2(ccm)$
102	46.88	29.67	38.71
104	47.98	30.48	39.76
106	49.08	31.26	40.87
108	50.18	32.10	41.92
110	51.28	32.98	43.08
112	52.40	33.86	44.27
114	53.50	34.65	45.30
116	54.60	35.53	46.43
118	55.73	36.47	47.58
120	56.85	37.28	48.73
122	57.98	38.07	49.85
124	59.08	39.02	50.98
126	60.18	39.93	52.10
128	61.30	40.75	53.23
130	62.43	41.63	54.34
132	63.50	42.58	55.48
134	64.60	43.42	56.61
136	65.75	44.26	57.74
138	66.83	45.20	58.86
140	67.93	46.15	59.99
142	69.05	47.12	61.10
144	70.15	48.08	62.23
146	71.28	49.03	63.34
148	72.40	50.00	64.46

Tabla B.3: Calibración de flujo (parte 3)

## Apéndice C

# Programación de Rampa en el horno tubular

Para la programación de la rampa se deben seguir los siguientes pasos:

1. Se debe encender el horno.
2. Presione el botón " < ", donde aparecerá un código en la pantalla roja como  $C - 01$ , como se muestra en la figura:



Figura C.1: Código correspondiente a la temperatura de inicio.

Se mostrará en la pantalla verde la temperatura en que debe estar el horno (al encenderse, indica la temperatura en que se encuentras; si está sin usarse, se encontrará a temperatura ambiente, que oscilará entre 20 °C y 25 °C), en dado caso que deba ajustarse la temperatura, se puede realizar con los botones " < ", " ^ " y " v ".

3. Presione el botón "SET" y se desplegará una pantalla con la leyenda "t – 01" como en la figura:



Figura C.2: Código para cambiar el tiempo en que subirá la temperatura hasta la siguiente temperatura.

aquí el usuario debe ajustar el tiempo que necesite con los botones " < ", " ^ " y " v ", para que la rampa llegue a la temperatura que puso en " C – 01 " hasta llegar a la siguiente temperatura que será en " C – 02 " .

4. Para colocar otra temperatura o en su caso aumentar la rampa, presionar el botón "SET" y se desplegará el código "C – 02" como se muestra en la figura:



Figura C.3: Código para modificar la temperatura 2.

Para modificar el valor de la temperatura es similar al caso de " C – 01 "

5. De la misma manera hay que programar el tiempo para la rampa " C – 02 ", presionar el botón "SET", se desplegará el código t – 02 como se muestra en la figura:



Figura C.4: Código para cambiar el tiempo 2.

El proceso para cambiar el valor del tiempo, es el mismo que en "t - 01". Para ir aumentando más rampas con sus respectivos tiempos, se realiza el mismo proceso que en los anteriores.

6. Para finalizar el proceso en la rampa  $n$  (máximo 30), se desplegará la leyenda para el tiempo de esa rampa y debe aparecer 121", como se muestra en la figura siguiente.



Figura C.5: Código para finalizar la rampa.

Habiendo colocado el código espere unos segundos y la pantalla regresará a la que tenía al inicio que cuando prendió el horno, o en su defecto, a la temperatura inicial del horno.

7. Para iniciar el proceso de calentamiento, presionar "Run" que es el botón "v" por unos tres segundos y la rampa empezará a correr el tiempo y a calentar.

Para cualquier temperatura la tabla de programación es la siguiente:

Código	Nomenclatura	Indicación
$C - 01$	$T_1$	Temperatura inicial
$t - 01$	$t_1$	Tiempo que tardará de la $T_1$ a $T_2$
$C - 02$	$T_2$	Temperatura subsecuente
$t - 02$	$t_2$	Tiempo que tardará de $T_2$ a $T_3$
$C - 03$	$T_3$	Temperatura deseada o que se mantenga después de $T_2$
$t - 03$	$t_3$	Tiempo que tardará de $T_2$ a $T_3$
...	...	....
$T - n$	$T_n$	Temperatura deseada o que se mantenga después $T_{n-1}$ a $T_n$
$t - n$	-121	Código para finalizar el programa

Tabla C.1: Tabla de programación del horno tubular.

**Ejemplo:** El proceso de CVD, que inicia de temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), luego sube la temperatura  $1000^\circ\text{C}$  en 60 minutos, posteriormente se mantiene a esa temperatura durante 90 minutos y finalmente deja de calentar para enfriar sin control. La ruta de programación es la siguiente:

Código	Temperatura-código
C-01	25
t-01	60
C-02	1000
t-02	90
C-03	1000
t-03	-121

Tabla C.2: Ejemplo de ruta de programación del horno tubular.

## Apéndice D

# Reajuste de la temperatura de la rampa del horno

Cuando se va a iniciar la programación de una rampa de temperatura en el horno, se siguen los pasos anteriormente mencionados en el apéndice C.

Primero definamos las siguientes variables:

$T_h$ , Temperatura a la que se encuentra el horno. ( $^{\circ}C$ )

$T_R$ , Temperatura máxima a la que permanecerá la rampa. ( $^{\circ}C$ )

$T_r$ , Temperatura de rampa.

$t_r$ , Tiempo en que se quiere que se llegue a la temperatura máxima, desde la temperatura a la que se encuentra el horno.

$R_c$ , Razón de calentamiento. ( $^{\circ}C/min$ ), el fabricante recomienda que sea  $\leq 30^{\circ}C/min$  (siempre se recomienda al usuario usar un valor medio o menor a este).

Se tiene que encontrar la  $T_r$  que se define como:

$$T_r = T_R - T_h \quad (D.1)$$

El tiempo que se requiere para hacer la rampa de calentamiento será:

$$\frac{T_r}{R_c} = t_r \quad (D.2)$$

Por ejemplo, si se quiere hacer una rampa de calentamiento que inicie de cierta temperatura, pongamos  $325^{\circ}C$  y que llegue a  $850^{\circ}C$  empleando una razón de calentamiento de  $15^{\circ}C/min$ . Primero se calcula  $T_r$ :

$$850^{\circ}C - 350^{\circ}C = 500^{\circ}C \quad (D.3)$$

por tanto el tiempo de la rampa será de:

$$\frac{500^{\circ}C}{15^{\circ}C/min} = 33.33min \quad (D.4)$$

En este caso el tiempo que se programará en la rampa, puede ser entre 33 o 34 minutos, aproximadamente.

### Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional

Título de Tesis:	Transporte electrónico de multicapas de Grafeno bajo la influencia de potenciales periódicos de un cristal de NaCl
Autor(a) o autores(ras) de la Tesis:	Cassandra González Martínez
ORCID:	<a href="https://orcid.org/0009-0005-4728-8712">https://orcid.org/0009-0005-4728-8712</a>
Resumen de la Tesis:	<p>El grafeno es uno de los materiales más versátiles que se han obtenido. Es una de las varias alotropías del carbono, es un material bidimensional con forma de panel de abeja, además, catalogado como un semimetal. Ha sido objeto de estudio desde el 2004 por sus interesantes propiedades físicas. Sus propiedades eléctricas fueron las que cautivaron para la realización de este trabajo. Se trabajó con multicapas de grafeno (MG) sintetizadas por medio de depósito químico de vapores (CVD). De esto, se obtuvieron las cuatro mejores condiciones. Las multicapas de grafeno fueron depositadas en cobre, vidrio y cristales de cloruro de sodio. A cada muestra con los distintos sustratos fue analizada con espectroscopia Raman. Para el caso de las MG sobre el NaCl, se encontraron dos muestras con aproximadamente 3 y 5 capas, las dos restantes alcanzaron un aproximado de 10 a más capas. Se realizaron mediciones de resistencia en función a la temperatura por medio del método a cuatro puntas, las mediciones se hicieron a la intemperie con una humedad relativa de aproximadamente de 80 % y 90 %; de esta información se obtuvo la resistividad para cada una de las condiciones sobre vidrio, cristales de NaCl, además del NaCl puro. Se compararon las resistividades de las muestras, donde la mayor resistividad obtenida fue con el sustrato de vidrio, además una de las condiciones (C1), presentó más defectos de los esperados provocando que no tuviera un comportamiento de semiconductor a diferencia de las demás muestras. Las muestras de las MG sobre NaCl presentaron fenómenos como desorción (este no se presenta por tanto tiempo), adsorción y deliquescencia, esto indicó que la humedad jugó un papel importante en la resistividad. Estas mismas muestras siguieron el mismo comportamiento que el grafeno, de semiconductor. El cloruro de sodio juega un papel muy importante en la conductividad del grafeno, debido a su estructura periódica y a sus iones.</p>
Palabras claves de la Tesis:	Grafeno, cloruro de sodio, resistividad, semiconductor, humedad, iones.

Referencias citadas

- J. Palacios. (2019). Elementos Químicos: El Carbono, C. *Boletín de la Sociedad Química de México*. 13(1), 15-17. <https://bsqm.org.mx/pdf-boletines/V13/V13N1/BSQM191301%20Carbono.pdf>
- Ildusovich B., Vasilievna O. (2019). *Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications*. Springer.
- O'Connell M.J. (2006). *Carbon Nanotubes Properties and Applications*. Taylor & Francis Group. [https://macbeth.if.usp.br/~gusev/Carbon\\_Nanotube2.pdf](https://macbeth.if.usp.br/~gusev/Carbon_Nanotube2.pdf)
- Campos A. (2015). *Síntesis, caracterización y estudio de la estructura de multigráfico bajo el efecto de tratamientos térmicos*. [Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México]. Repositorio Institucional de la UNAM. <https://repositorio.unam.mx/contenidos/328820>
- Liu Y., Weiss N.O., Duan X., Cheng H.C., Huang Y. y Duan X. (2016). *Van der Waals heterostructures and devices*. *Nature Reviews Materials*. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.42>
- Subramaniam R., Kasi R., Bashir S. y Ashok S. (2023). *Graphene. Fabrication, Properties and Applications*. Springer.
- Pierson H. (1993). *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. Properties, Processing and Applications*. Noyes Publications.

Referencias citadas

- Pan L. y Kania D. (1995). *Diamond: Electronic properties and applications*. Springer Science- Business Media.
- Heimann R. Evsyukov S. y Kavan L. (1999). *Carbyne and Carbynoid Structures*. Springer-Science-Business Media.
- Casari C. y Milani A. (2018). Carbyne: from the elusive allotrope to stable carbon atom wires. *MRS Communications*, 8(2),1-3. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.48>
- Chalifoux W. y Tykwinski R. (2010). Synthesis of polyynes to model the *sp*-carbon allotrope carbyne. *Nature chemistry*, 2,967-971. <https://doi.org/10.1038/nchem.828>
- Castro A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S. y Geim A.K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1), 10-162. <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>
- Novoselov K.S., Morozov S.V., Mohinddin T.M.G., Ponomarenko L.A., Elias D.C., Yang R., Barbonila I.I., Blake P., Booth T.J., Jiang D., Giesbers J., Hill E.W. y Geim A.K. (2007). Electronic properties of graphene. *physica status solidi*, 244(11), 4106-4111. <https://doi.org/10.1002/pssb.200776208>
- Guimaraes D. y Henrique M. (2015). *Spin and Charge Transport in Graphene Devices in the Classical and Quantum Regimes*. University of Groningen. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:73528161>
- Simon S. (2013). *The Oxford Solid State Basics*. Oxford University Press.
- Kittel C. (2005). *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons. Inc.

Referencias citadas

- Yang G., Li L. Lee W.B. y Ng M.C. (2018). Structure of graphene and its disorders: a review. *Science and technology of Advanced Materials*. 19(1), 498-613. <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1494493>
- Benítez J. (2016). *Estudio del efecto de la temperatura en las propiedades ópticas y acústicas en multicapas de grafeno*. [Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, México]. Repositorio Institucional de la UNAM. <https://repositorio.unam.mx/contenidos/92770>
- Dubois S.M., Zanolli Z., Declerck X. y Charlier C. (2009). Electronic Properties and quantum transport in Graphene- based nanostructures. *The European Physical Journal B*. 72, 1-24. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2009-00327-8>
- Marcos A. (2015). *Propiedades electrónicas de grafeno sujeto a esfuerzos mecánicos*. [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, México]. Repositorio Institucional de la UNAM. <https://repositorio.unam.mx/contenidos/457202>
- Ho Y.H., Wu J.Y., Chiu Y.H., Wang J. y Lin M.F. (2010). Electronic and optical properties of monolayer and bilayer graphene. *Philosophical transactions of the Royal Society*, 368, 5445-5458. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0209>
- Molitor F., Güttinger J., Stampfer C., Dröscher S., Jacobsen A., Ihn T. y Ensslin K. (2011). Electronic properties of graphene nanostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23, 1-15. [10.1088/0953-8984/23/24/243201](https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/24/243201)

Referencias citadas

- Enoki T. y Ando T. (2014). *Physics and Chemistry of Graphene*. Pan Stanford Publishing.
- Martínez E., Cifuentes M.E. y Coss R. (2009). Grafeno: un paso hacia el futuro. *Mundo Nano*, 1 (2), 15-23. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2009.1.53571>
- Ariel V. y Natan A. (2012). Electron Effective Mass in Graohene. *arXiv*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1206.6100>
- McCann E. y Koshino Mikito. (2013) The electronic properties of bilayer graphene. *Reports on Progress in Physics*, 76(5), 1-31. 10.1088/0034-4885/76/5/056503
- Gong J.R. (2011). *Graphene-Synthesis, characterization, properties and applications*. INTECH.
- Fang X.T., Yu X.X., Zheng H.M., Jin H.B., Wang L. y Cao M.S. (2015). Temperature and thickness-dependet electrical conductivity of few-layer graphe-ne and graphene nanosheets. *Physics Letters A*, 379(37), 2245-2251. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2015.06.063>
- Halliday D., Resnick R. y Krane K. (1999). *Física Vol.2*. Editorial Continental S.A de C.V.
- Shao Q., Liu G., Teweldebrhan D. y Balandin A.A. (2008). High-temperatures quenching of electrical resistance in graphene inerconnects. *Applied Physics Letters*, 92, 1-3. <https://doi.org/10.1063/1.2927371>

Referencias citadas

- Shao Q., Liu G., Teweldebrhan D. y Balandin A.A. (2008). High-temperatures quenching of electrical resistance in graphene interconnects. *Applied Physics Letters*, 92, 1-3. <https://doi.org/10.1063/1.2927371>
- Liu Y., Liu Z., Lew W. y Wang Q. (2013). Temperature dependence of the electrical transport properties in few-layer graphene interconnects. *Nanoscale Research Letters*, 8(335), 1-7. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-335>
- Keithley Instruments Inc. (2016). 4200A-SCS parameter analyzer: Materials applications guide. Tektronix. [https://download.tek.com/document/1KW-60826-0\\_4200AMaterialsAppsGuide.pdf](https://download.tek.com/document/1KW-60826-0_4200AMaterialsAppsGuide.pdf)
- Hayt W., Kemmerly J., Durbin S. (2012). *Análisis de circuitos en ingeniería*. McGrawHill.
- Cárdenas J.D y Galvis E. (2011). *Manual para la interpretación del perfil de resistividad obtenido al realizar el estudio de la resistividad del suelo a partir de las configuraciones del método de Wenner*. [Proyecto de grado, Universidad Tecnológica de Pereira]. Repositorio Institucional Universidad Tecnológica de Pereira. <https://hdl.handle.net/11059/2568>
- Lei S., Su N. y Li M. (2022). Thermal-Resistance Effect of Graphene at High Temperatures in Nanoelectromechanical Temperature Sensors. *Micro-machines*, 13 (12), 1-8. <https://doi.org/10.3390/mi13122078>
- Babichev A., Gasumyants V.E. y Butko V.Y. (2013). Resistivity and thermopower of graphene made by chemical deposition technique. *Journal of Applied Physics*. 113, 1-3. <https://doi.org/10.1063/1.4792032>

Referencias citadas

- Webster J. (1999). *The measurement, instrumentation and sensors Handbook*. CRC PRESS.
- Smits F.M.(1958). Measurements of Sheets Resistivities with the Four-Point Probe. *The Bell System Technical Journal*. 37(3), 711-718. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x>
- Gutiérrez M.P., Li H. y Patton J. (2002). Thin Film Surface. <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=2629ce5471376685f797d377d890012d3807b283>
- Schroder D. (2006). *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, Inc.
- Leong K. (2019). *Chemical Vapour Deposition (CVD). Advances, Technology and Applications*. CRC Press.
- Yu J.,Li J., Zhang W. y Chang H.(2015). Synthesis of the high quality two-dimensional materials via chemical vapor deposition. *Chemical Science*. 12(6), 6705-6716. <https://doi.org/10.1039/C5SC01941A>
- Ferrari A. Bonaccorso F., Fal'ko V., Novoselov K.S., Roche S., Boggild P., Borini S., Koppens F.H.L., Palermo V., PugnoN., Garrido J.A., Sordan R., Bianco A., Ballerini L., Prato M., Lidorikis E., Kivioja J., MarinelliC.,...Kinaret J. (2015). Science and technology roadmap for graphene related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*. 7(11), 4587-5062. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/nr/c4nr01600a>
- ChenX., Zhang L.y Chen S. (2015). Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals*. 210, 95-108. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.07.005>

Referencias citadas

- Chen Z., Qi Y., Chen X., Zhang Y. y Liu Z. (2018). Direct CVD Growth of Graphene on Traditional Glass: Methods and Mechanism. *Advanced Science News*. 31(9),1-18. <https://doi.org/10.1002/adma.201803639>
- Powell M. (2017). *Chemical Vapor Deposition (CVD). Types, Uses and Selected Research*. Novinka.
- Kim S.M., Kim J.H., Kim K.S., Hwangbo Y., Yoon J.H., Lee E.L., Ryu J., Lee H.J., Cho S. y Lee S.M. (2014). Synthesis of CVD-graphene on rapidly heated copper foils. *Nanoscale*. 6(9). <https://doi.org/10.1039/C3NR06434D>
- Zhang Y., Zhang L. y Zhou C. (2013). Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Accounts of chemical research*. 46(10), 2329-2339. <https://doi.org/10.1021/ar300203n>
- Wachs I. y Bañares M. (2023) *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization*. Springer.
- Requena A. y Zúñiga J. (2004). *Espectroscopía*. Pearson Educación.
- Schrader B. (1995). *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*. VCH.
- Ferraro J.R., Nakamoto K. y Brown C.W. (2003). *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press.
- Pérez J., Murillo R. y Gómez R. Espectroscopías infrarrojas y Raman. [Universidad Nacional Autónoma de México]. <https://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>
- Amer M. (2010). *Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology*. RSC Publishing.

Referencias citadas

- Bautista C. (2016). *Transferencia de Carga y Modificación de las Propiedades ópticas y Electrónicas de Grafeno y Multicapas de Grafeno*. [Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, México]. Repositorio Institucional de la UNAM. <https://hdl.handle.net/20.500.14330/TES01000740813>
- Mareco B. (2023). Caracterización de materiales grafénicos. [Tesis de licenciatura, Universidad de la República Uruguay, Uruguay]. Portal del Sistema Nacional de Repositorios Digitales Abiertos en Ciencia y Tecnología. <https://hdl.handle.net/20.500.12008/45863>
- Butler H.J., Ashton L., Bird B., Cinque G., Curtis K., Dorney J., Esmonde-White K., Fullwood N.J., Gardner B., Martin-Hirsch P.L., Walsh M.J., McAinsh M.R., Stone N. y Martin F.L. (2016). Using Raman spectroscopy to characterize biological materials. *Nature*. 11(4), 664-687. <https://doi.org/10.1038/nprot.2016.036>
- Smith E. y Dent G. (2019). *Modern Raman Spectroscopy: A practical Approach*. Wiley.
- Rostron P., Gaber S. y Gaber D. Raman (2016). Spectroscopy, Review. *International Journal of Engineering and Technical Research*. 6(1), 50-64.
- Turner P., Paton K.R, Legge E.J., Bugallo A., Robledo A.K.S., Zahab A.A., Centeno A., Sacco A., Pesquera A., Zurutuza A., Rossi A.M., Tran D.N.H., Silva D.J., Losic D., Farivar F., Kerdoncuff H., Kwon H., Pirart J., Campos J.L.E.,...Pollard A.J. (2022). International interlaboratory comparasion of Raman spectroscopic analysis of CVD- grown graphene. *2D Materials* 9(3). 10.1088/2053-1583/ac6cf3

Referencias citadas

- Mbayachi V., Ndayiragije E., Smmani T., Taj S., Mbuta E.R., Khan A.A. (2021). Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. *Results in Chemistry*, 3, <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163>
- Malard L., Pimienta M., Dresselhaus G. y Dresselhaus M. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473, 51-87. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>
- Ferrari A. y Basko D. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8, 235-246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- Thermo Fisher Scientific. (s.f.). Characterizing graphene using Raman spectroscopy (Application Note AN53174). <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/Application-Notes/AN53174-characterizing-graphene\raman-spectroscopy.pdf>
- Dresselhaus M.S, Jorio AA. y Saito R. (2010) Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. *Anual Reviews Condensed Matter Physics*, 1, 89-108. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-070909-103919>
- Marquina J., Power C. y González J. (2010). Espectroscopia Raman del grafeno monocapa y el grafito: acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos. *Tumbaga*, 1(5), 183-194.
- Ferrari A. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1), 47-57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>

Referencias citadas

- Kumar V., Kumar A., Lee D. J. y Park S.S. (2021). Estimation of Number of Graphene Layers Using Different Methods: A Focused Review. *Materials*, 14(16). <https://doi.org/10.3390/ma14164590>
- Phillips J.C. (2003). *Encyclopedia of Physical Science and Technology Vol. 2*. Lucent Technologies.
- Ashcroft N. y Mermin D. (1976). *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers.
- Meléndez J. (2021). *Estructura de los Sólidos: cristalografía, difracción y defectos*. Universidad de Extremadura.
- Greenwood N.N (1968). *Ionic crystals lattice defects and nonstoichiometry*. London Butter Worths.
- Callister W. y Retherwisch D. (2018). *Materials Science and Engineering. An introduction*. Wiley.
- Smart L. y Moore E. (2005). *Solid State Chemistry*. Taylor & Francis.
- Haynes W.M. (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press.
- Götzfried, F., y Schlag Leon Beraud, S. (2007). Sodium chloride. En B. Elvers (Ed.), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH. [https://doi.org/10.1002/14356007.a24\\_317.pub5](https://doi.org/10.1002/14356007.a24_317.pub5)
- Brown T., Lemay H., Murphy C., Bursten E. y Woodward P. (2014). *Química. La ciencia central*. Pearson.
- Stamboroski S, Boateng K., Cavalcanti W.L., Noeske M., Carrillo V., Thiel K., Grunwals I., Schiffels P., Dieckhoff S. y Bruüggemann. (2021). Effect on interface-active proteins on the salt crystal size in waterborne hybrid materials. *Applied Adhesion Science*, 9(7), <https://doi.org/10.1186/s40563-021-00137-8>

Referencias citadas

- Palik E. (1998). *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press.
- Triana R. (2019). Evaluación de la resistencia de la corrosión de grafeno sobre un sustrato de cobre. [Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia]. Repositorio Institucional UNAL. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/77796>
- Carranza R., Duffo G. y Farina D. (2010). *Nada es para siempre. Química de la degradación de los materiales*. Ministerio de Educación de la Nación. <http://www.bnm.me.gov.ar/giga1/documentos/EL001847.pdf>
- Roberge P. (2008). *Corrosion Engineering. Principles and Practice*. McGrawHill.
- Weissenrieder J. y Leygraf C. (2004). In situ Studies of Filiform Corrosion of Iron. *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (3), 165-171. 10.1149/1.1645263
- Schindelholz E., Risteen B.E y Kelly R.G. (2014). Effect of Relative Humidity on Corrosion of Steel under Sea Salt Aerosol Proxies: I.NaCl. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(10), 450-459. 10.1149/2.0221410jes
- Beom W.J., Yun K.S., Park C.J., Ryu H.J. y Kim Y.H. (2009). Comparacion of influences of NaCl and  $CaCl_2$  on the corrosion of 11 % and 17 % Cr ferritic stainless steels during cyclic corrosion test. *Corrosion Scien*, 55(3), 734-739. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.033>
- Han G., Jiang P., Wang J. y Yan F. (2016). Effects of NaCl Concentration on Wear-corrosion Behaviour of SAF 2507 Super Duplex Sainless Steel. *Royal Society of Chemistry*, 6. <https://doi.org/10.1039/C6RA23030J>

Referencias citadas

- Kalt H. y Klingshirn C. (2019). *Semiconductor Optics 1*. Springer.
- Tanimu A. y Bagudo I.I. (2020). Energy band structure of an electron in a one-dimensional periodic potential. *FUDMA Journal of Sciences*, 4(2), 420-424. <https://doi.org/10.33003/fjs-2020-0402-155>
- Gutierrez M. (2016). *Estudio de la naturaleza de las bandas de valencia y conducción de los sólidos cristalinos*. [Tesis de licenciatura, Universidad de Cantabria]. Repositorio Abierto de la Universidad de Cantabria.
- Zaher S.S.A (1964). The electronic band structure of a model of a sodium chloride type crystal. *Proceedings of the Physical Society*, 85 (4), 783-792. 10.1088/0370-1328/85/4/318
- West A. (2014) *Solid State Chemistry and its Applications*. Wiley.
- Fong C.Y. y Cohen M.L (1968). Band Structure and Ultraviolet Optical Properties of Sodium Chloride. *Physical Review Letters*, 21 (1), 22-25. 10.1103/PhysRevLett.21.22
- Clark T. y Kliewer K.L. (1968). Augmented plane wave calculation of the electronic energy bands of NaCl. *Physics Letters A*, 17(3), 167-168. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(68\)91186-9](https://doi.org/10.1016/0375-9601(68)91186-9)
- Leon C., Grewal A., Kuhnke K., Kern K. y Gunnarsson O. (2022). Anionic character of the conduction band of sodium chloride. *Nature Communications*, 13(981). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28392-8>

Referencias citadas

- Bakker R.J. (2004). Raman spectra of fluid and crystal mixtures in the systems  $H_2O - MgCl_2$  at low temperatures: applications to fluid-inclusion research. *The Canadian Mineralogist*, 42(5), 1283-1314. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.42.5.1283>
- Burstein E., Johnson F.A y Loudon R. (1965). Selection Rules for Second-Order Infrared and Raman Processes in the Rocksalt Structure and Interpretation of the Raman Spectra of NaCl, KBr, and NaI. *Physical Review Journals*, 39(4A), A1239-A1245. 10.1103/PhysRev.139.A1239
- Benshalom N., Reuveni G., Korobko R., Yaffe O. y Hellman O. (2021). The dielectric response of rock-salt crystals at fine temperatures from first principles. *Physics Review Materials*, 6(3). 10.1103/PhysRevMaterials.6.033607
- Oliveira J.E., Mendes J., y Moreira J.E. (1980). Raman spectra of NaCl:Pb crystals. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 14(18), 2527-2533. 10.1088/0022-3719/14/18/020
- Jiménez S., Scarioni L. y Vano K. (2013). Efecto de la temperatura de calentamiento en sensores de humedad capacitivos y resistivos fabricados con NaCl, KBr y KCl. *Revista INGENIERÍA UC*, 20(2), 14-19 <http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/v20n2/art02.pdf>
- Neelakanda N.y Mahadevan C.K. (2007). Preparation and Electrical Properties of  $(NaCl)_x(NaBr)_{y-x}(NaI)_{1-y}$  crystals. *Materials and Manufacturing Processes*, 22 (3), 393-399. <https://doi.org/10.1080/10426910701190972>

Referencias citadas

- Selvarajan G. y Mahadevan C.K. (2006). Studies on  $(NaCl)_x(KBr)_{y-x}(KI)_{1-y}$  solid solutions: 2. Electrical measurements. *Journal of Materials Science*, 41, 8218-8225. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0505-x>
- No Y.S., Choi H.K., Kim J.S., Kim H., Yu Y.J., Choi C.G. y Choi J.S. (2018). Layer number identification of CVD-grown multilayer graphene using *Si* peak analysis. *Scientific Reports*, 8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-19084-1>
- Ponomarev Y.S. y Streltsov S.V. (2012). Measurements of Raman scattering by electrons in metals: The effects of electron-phonon coupling. *Physical Review*, 86(4). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.045138>
- Matthew E., Martin S.T., Russell L.M. y Buseck P.R. (2008). Water Uptake by NaCl Particles Prior to Deliquescence and the Phase Rule. *Aerosol Science and Technology*, 42 (4), 281-294. 10.1080/02786820802047115
- Xu Q., DeWitte M. y Sloan J.J. (2003). The effect of formic acid on the deliquescence of model sea-salt aerosol particles. *Atmospheric Environment*, 37(7), 911-919. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00995-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00995-0)
- Hocking M. (2005). *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-088796-5.X5000-5>
- Kim H., Kim B.J., Sun Q., Kang M.S. y Cho J.H. (2016). Graphene Transistors Gated by Salted Proton Conductor. *Advanced Electronic Materials*, 2(8). <https://doi.org/10.1002/aelm.201600122>

Referencias citadas

- Kim H. Jung Y., Woo Y. W., Lee M.K ., Choi J.W. Kim Y., Kim J., Paeng W.G., Kim M.S., Jung H. y Kwon Y.K. (2018). Temperature Measurement Techniques for RAON Cryomodule. *Applied Science and Convergence Technology*, 27 (2), 30-34. 10.5757/ASCT.2018.27.2.30
- Koelemeijer P.J., Peach C.J y Spiers C.J.(2012). Surface diffusivity of cleaved NaCl crystals as a function of humidity: Impedance spectroscopy measurements and implications for crack healing in rock salt. *Journal of Geophysical Research*, 117. <https://doi.org/10.1029/2011JB008627>
- Yang L., Pabalan R.T. y Juckett M.R. (2006). Deliquescence Relative Humidity Measurements Using and Electrical Conductivity Method. *Journal of Solution Chemistry*, 35 (4), 583-604. 10.1007/s10953-005-9015-8
- Chen L., Guo Y., Xu Z. y Yang X. (2018). Multiscale Simulation of the Interaction and Adsorption of Ions on a Hydrophobic Graphene Surface. *ChemPhys-Chem*, 19 (21), 2954-2960. <https://doi.org/10.1002/cphc.201800428>
- Sun J., Camilli L., Caridad J.M., Santos J.E. y Liu Y. (2020). Spontaneous adsorption of ions on graphene at the electrolyte-graphene interface. *Applied Physics Letters*, 117(20). <https://doi.org/10.1063/5.0023191>