



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO



DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

**PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELECTRÓNICO Y ÓPTICO DE MULTICAPAS DE
GRAFENO Y BISMUTO**

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN FÍSICA

P R E S E N T A:

MARCO ANTONIO MEZA RODRÍGUEZ

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DR. JOSÉ LUIS BENITEZ BENITEZ

EN CODIRECCIÓN DE:

DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ

CUNDUACÁN, TABASCO, 2025

LICENCIATURA - PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELECTRÓNICO Y ÓPTICO DE MULTICAPAS DE GRAFENO Y BISMUTO

ORIGINALITY REPORT

5%

SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	hdl.handle.net Internet	127 words — 1%
2	repositorio.unal.edu.co Internet	109 words — 1%
3	repositorio.flacsoandes.edu.ec Internet	80 words — < 1%
4	www.azul.bnct.ipn.mx Internet	43 words — < 1%
5	repositorio.usm.cl Internet	37 words — < 1%
6	"Handbook of Graphene", Wiley, 2019 Crossref	36 words — < 1%
7	docplayer.es Internet	36 words — < 1%
8	dokumen.pub Internet	32 words — < 1%
9	qdoc.tips Internet	32 words — < 1%



Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Villahermosa, el día 03 del mes de enero del año 2025 el que suscribe Marco Antonio Meza Rodríguez alumno del Programa de Licenciatura en Física con número de matrícula 182A12008, adscrito a la División Académica de Ciencias Básicas, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor de la Tesis presentada para la obtención del título de Licenciado en Física y titulada Propiedades de Transporte Electrónico y Óptico de Multicapas de Grafeno y Bismuto dirigida por José Luis Benítez Benítez y Rosendo López González.

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 amonizando 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 03 de enero 2025.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Marco Antonio Meza Rodríguez', is written over a horizontal line. To the left of the signature is a simple stick figure drawing of a person with a triangular head, a vertical body, and a small flag on top of the head.

Marco Antonio Meza Rodríguez



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 diciembre de 2024.

**C. MARCO ANTONIO MEZA RODRÍGUEZ
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN FÍSICA
PRESENTE**

Por medio del presente, me dirijo a usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **“PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELECTRÓNICO Y ÓPTICO DE MULTICAPAS DE GRAFENO Y BISMUTO”**, dirigido por el Dr. José Luis Benítez Benítez con la codirección del Dr. Rosendo López González, bajo la modalidad de titulación por **TESIS**. La comisión de revisión conformada por el Dr. Esteban Andrés Zárate, Dr. José Guadalupe Segovia López, Dr. Cristino Ricárdez Jiménez, Dr. Richart Falconi Calderón y Mtro. Ricardo Arias Palacios, liberó el documento en virtud de que reúne los requisitos para el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente.

Sin otro particular, reciba usted un cordial saludo.

ATENTAMENTE



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

**DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL
DIRECTORA**

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 03 de enero de 2025

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTOR(A) y/o AUTORES(RAS) en la producción, creación y/o realización de la obra denominada Propiedades de Transporte Electrónico y Óptico de Multicapas de Grafeno y Bismuto.

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.

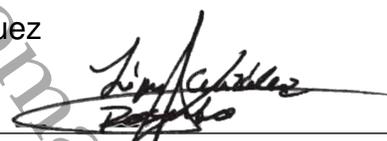
COLABORADORES



Marco Antonio Meza Rodríguez



Dr. José Luis Benítez Benítez

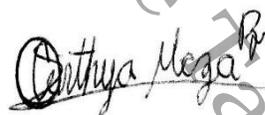


Dr. Rosendo López González

TESTIGOS



Mtro. José Mauricio Rodríguez Valencia



Mtra. Cinthya Elizabeth Meza Rodríguez

Se supone que debo escribir algo, algo que quedará para la historia en estas páginas. Sinceramente no sé qué escribir y sé que no debe ser un chiste, pero al mismo tiempo aprendí que: no importa de donde vengas o donde hayas estudiado, la ciencia está al alcance de todos y gracias a ella puedes leer estas palabras.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Agradecimientos

Agradezco primeramente a mi familia por el apoyo y sus palabras de aliento que me han brindado durante todos estos años. A mis padres, quienes me han hecho la persona que soy y sin su apoyo no estaría donde lo estoy ahora. A mi hermana y mi tía, que han tenido la paciencia de apoyarme en innumerables ocasiones para leer el documento, brindarme sus observaciones y darme consejos.

Particularmente agradezco al Dr. José Luis Benítez Benítez quien ha sido un excelente tutor, siempre intentando ayudar en todo lo posible, brindándome la oportunidad de realizar una estancia en las instalaciones del Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM. Al Dr. Rosendo López González, quien ha sido un excelente tutor y un excelente investigador, siempre aconsejándome y orientándome, dispuesto a ayudar, además de las múltiples observaciones que sin ellas este trabajo no hubiera prosperado, al igual de la orientación y la enseñanza de la medición de UV-Vis.

A mi amiga Cassandra, por su amistad y su apoyo en el la síntesis de grafeno y las mediciones de UV-Vis, sin su apoyo en muchos aspectos este trabajo no hubiera sido posible. A mi compañero Lenin, por su apoyo en la parte más complicada del trabajo de investigación. A Ligonio por siempre recibirme con los brazos abiertos dispuesta a escucharme y brindarme su amistad.

El Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, que me brindó sus instalaciones para sintetizar y caracterizar mis muestras. A lo largo de mi formación conocí a muchas personas que me ayudaron de diversas formas, tanto académicamente como personalmente, a todas ellas quiero agradecerles. A mis profesores de la licenciatura, quiero agradecerles por sus enseñanzas y las anécdotas que me han dejado, un gracias es poco, ustedes me han hecho el físico que soy ahora.

Índice general

Resumen	I
Abstract	I
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	4
2.1. Grafeno	4
2.1.1. Estructura de Bandas	6
2.1.2. Propiedades Ópticas	14
2.1.3. Síntesis de MG por CVD	16
2.2. Bismuto	18
2.2.1. Estructura de Bandas	19
2.2.2. Síntesis de Películas Delgadas de Bismuto por Evaporación Térmica	23
2.3. Espectroscopía Raman	24
2.3.1. Dispersión Rayleigh	25
2.3.2. Dispersión-Efecto Raman	25
2.3.3. Espectroscopía Raman del Grafeno	26
2.3.4. Espectroscopía Raman del Bismuto	30
2.4. Espectroscopía UV-Vis	31
2.4.1. Reflectancia Difusa a través de una Esfera de Integración	33
2.5. Resistividad	34
3. Justificación	36

4. Pregunta de Investigación	37
5. Hipótesis	38
6. Objetivos	39
6.1. Objetivo general	39
6.2. Objetivos específicos	39
7. Metodología	40
7.1. Síntesis de Multicapas de Grafeno	40
7.2. Depósito de Películas Delgadas de Bismuto	43
7.3. Medición a Cuatro Puntas	46
8. Discusión de Resultados	51
8.1. Espectroscopía Raman del grafeno	51
8.2. Espectroscopía Raman de un arreglo AB de Bi-MG	52
8.3. Espectroscopía UV-Vis de Bi-MG	53
8.4. Resistencia y Resistividad de Bi-MG	55
9. Conclusiones	60
10. Planes a Futuro	61
Referencias	62
11. Apéndice 1	73

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Índice de tablas

7.1. Películas de Bismuto Depositadas	46
-------------------------------------------------	----

Índice de figuras

2.1. Estructura del grafeno 4
 2.2. Configuraciones electrónicas del carbono: a) estado base; b) estado excitado; c) hibridación sp^3 ; d) hibridación sp^2 ; e) hibridación sp (Foa Torres, Roche, y Charlier, 2020) 6
 2.3. Vectores base de la estructura del grafeno, celda unitaria y primera zona de Brillouin. Se establecen los vectores δ_i correspondientes a los primeros vecinos 7
 2.4. Diagrama de estructura de bandas del grafeno y ampliación del punto de Dirac K. 11
 2.5. Relación de dispersión de energía para el grafeno. Se observa que para $k \ll 1 E \approx 0$ 12
 2.6. Gráficas relacionadas con las propiedades electrónicas del grafeno. a) Estructura de bandas para grafeno bicapa ascendiendo desde los orbitales $2p_z$ (Edward y Koshino, 2013), b) La energía como función de k_x con $k_y = 0$, $v_1 = 1 \times 10^6$ m/s y $v_2 = 0.5 \times 10^6$ m/s (línea roja), $v_2 = 1 \times 10^6$ m/s (línea negra) y $v_2 = 3 \times 10^6$ m/s (línea azul). Las líneas rojas muestran cómo cambia la brecha de energía en función de v_1 con $v_2 = 1 \times 10^6$ m/s, mientras que las líneas azules revelan el cambio de la brecha de energía en función de v_2 con $v_1 = 1 \times 10^6$ m/s. En este caso, la brecha de energía del grafeno cambia con la velocidad de Fermi, c) Un grafeno sin brecha y una hoja de grafeno con una brecha de energía igual a 30 meV (Lima, 2015). 14

2.7. Luz incidente viaja a través de las capas de grafeno. Los coeficientes de transmisión, absorción y reflexión se muestran. Cada capa de grafeno absorbe únicamente 2.3% de la luz incidente, transmitiendo alrededor de 97.7%, y reflejando menos del 0.1%(Kusmartsev, Wu, Pierpoint, y Yung, 2014). 15

2.8. (a) Espectro de absorción del grafeno sintetizado por CVD, en el infrarrojo cercano (derecha) y el infrarrojo lejano (izquierda) (b) Extinción de transmisión en el rango de terahertz de grafeno de 1 a cinco capas obtenidas mediante CVD(Avouris, 2010). 16

2.9. Diagrama de crecimiento del grafeno mediante CVD térmico convencional y CVD de calentamiento rápido respectivamente(S.-M. Kim y cols., 2014). . 17

2.10. Esquemas de crecimiento de grafeno mediante CVD en (a) lámina de Cu (b) acercamiento de lámina de Cu (Zhao y cols., 2013). 17

2.11. Celda unitaria del bismuto 19

2.12. Modelos estructurales y espectro de energía del bismuto. (a) Estructura del modelo de dos bandas aplicado a los electrones en bismuto (Wolff, 1964). (b) Espectro de energía del bismuto obtenido por el modelo de enlace fuerte (Fuseya, Ogata, y Fukuyama, 2015). 20

2.13.(a) Zona de Brillouin del Bi y una proyección en la superficie (100) (b) Superficie de la zona de Brillouin del Bi (100) en un esquema extendido (Hofmann, Gayone, Bihlmayer, Koroteev, y Chulkov, 2005). 21

2.14.(a) Espectro de transmitancia de películas de bismuto con diferente grosor (b) Espectro Raman de películas de bismuto para distinto grosor (N. Wang, Zhang, Liu, Zhang, y Zhang, 2023). 22

2.15. Esquema simplificado del funcionamiento de una evaporadora térmica . . . 23

2.16. Zonas Rayleigh, Raman-Stokes y Raman-Anti-Stokes (Otero y Cano, 2015) 26

2.17. Análisis de Dispersión de Bandas del Grafeno bajo Diferentes Condiciones de Tensión: Comparación de la dispersión de bandas a lo largo de direcciones de alta simetría de la zona de Brillouin para el grafeno (Dawood, Thameel, y Mohammad, 2023). 27

2.18. (a) Espectro Raman de un borde de grafeno, en el se muestran las bandas características D, G y G' tomado con un láser de 2.41 eV (Malard, Pimenta, Dresselhaus, y Dresselhaus, 2009). (b) Espectro Raman del grafeno (arriba) y grafeno defectuoso (abajo). Los picos característicos están identificados (Ferrari y Basko, 2013).	28
2.19. Espectro Raman de 1 a 7 capas de grafeno: (a) Evolución del espectro; (b) Intensidades de las bandas G y razón de intensidades de las bandas 2D y G (V. Kumar, Kumar, Lee, y Park, 2021).	29
2.20. Espectro Raman de películas delgadas de bismuto a tres potencias de láser distintas: 5 mW, 10 mW y 40 mW (Zepeda, Picquart, y Haro-Poniatowski, 2012).	31
2.21. (a) Espectros Raman de bismuto y de las fases de Bi_2O_3 inducidas por láser resultantes (Steele y Lewis, 2014). (b) Espectros Raman de películas de BiOx, depositadas a diferentes Ts y P. Las etiquetas a la derecha indican las fases identificadas mediante XRD. Z1 y Z2 representan diferentes zonas en la misma muestra (Depablos-Rivera, Martínez, y Rodil, 2021).	32
2.22. Espectro de luz Visible	32
2.23. Energías relativas de orbitales comúnmente involucradas en espectroscopía UV-VIS	32
2.24. Diagrama de equipo UV-Vis: 1) Esfera de integración; 2, 3, 4) Espejos; 5, 6) Soporte de aditamento; 7, 8) Soporte de muestra (Shimadzu Corporation, 2024).	33
2.25. Resistividad a baja temperatura de muestras de grafeno sintetizadas por CVD. Recuadro: imagen típica de microscopía de fuerza atómica de grafeno-CVD en un sustrato de níquel (Babichev, Gasumyants, y Butko, 2013)	34
7.1. Limpieza de láminas de cobre con acetona y alcohol.	40
7.2. Diagrama del arreglo empleado para la síntesis de MG mediante CVD.	41
7.3. Rampa de temperatura para síntesis de grafeno por CVD.	41
7.4. Multicapas de grafeno.	42

7.5. Diagrama de sistema utilizado para el depósito de películas de Bismuto: a) campana de seguridad, b) sistema de refrigeración , c) suministro de voltaje, d) válvulas de bombas difusora y mecánica, e) contador de densidad. 44

7.6. Sistema dentro de la evaporadora: a) sustrato , b) Shooter , c) Crisol y celda Knudsen, d) Cables de calentamiento de sustrato, e) Soporte de cilindro con sustrato, f) compuerta de bomba difusora 45

7.7. Películas delgadas de Bi de distinto grosor: (a) 5 nanómetros, (b) 22 nanómetros 46

7.8. Sistema empleado para la medición de resistividad vs temperatura 47

7.9. Acercamiento bajo microscopio de alambres de cobre pegados al sustrato mediante pintura de plata 48

7.10. Comparación entre el diagrama teórico y el sistema de medición real de cuatro puntas. 48

7.11. Sistema de medición de resistencia y temperatura utilizado en la muestra de estudio. 49

8.1. (a) Espectro Raman correspondiente a grafeno multicapa, (b) Acercamiento sobre el pico 2D del espectro Raman del grafeno 51

8.2. Ampliación 50x de arreglo AB de multicapas de grafeno y películas delgadas de Bismuto 52

8.3. Espectros Raman de muestras de grafeno y bismuto: (a) Espectros intercalados con picos característicos indicados en las regiones de 105cm^{-1} , 1565cm^{-1} y 2676cm^{-1} . (b) Acercamiento de la banda G 53

8.4. (a) Espectro UV-Vis de absorbancia del grafeno. (b) Espectro UV-Vis de absorbancia de Bi-MG 54

8.5. Espectro UV-Vis de Transmitancia de Bi-MG. Inserto: Análisis de grafeno multicapa. 54

8.6. Resistencia vs Temperatura de un arreglo tipo AB de películas delgadas de Bi de 15 nm y grafeno bicapa para la rampa de calentamiento (rojo) y la rampa de enfriamiento (azul). Inserto: Análisis de un arreglo tipo AB de películas delgadas de Bi de 11 nm y grafeno bicapa para la rampa de calentamiento (rojo)	55
8.7. (a) Resistividad vs Temperatura de un arreglo tipo AB de películas delgadas de Bi de 15 nm y grafeno bicapa para la rampa de calentamiento (rojo) y la rampa de enfriamiento (azul), (b) Variación de la resistividad de películas delgadas de bismuto de distinto grosor en función de la temperatura (Das y Soundararajan, 1987).	56
8.8. Primera derivada de la resistividad respecto a la temperatura	57
8.9. Bandas de energía $E(\mathbf{k})$ vs \mathbf{k} cerca de los extremos de las bandas de conducción y valencia para Ge y Si. Las energías indicadas son para 0 K (Bube, 1992)	58

Universidad Autónoma de Tabasco.

Resumen

El bismuto en películas delgadas tiene una resistividad eléctrica cuyo comportamiento en función de la temperatura se asemeja al de los semiconductores, lo que lo convierte en un material de interés tecnológico. En este trabajo se estudian las propiedades electrónicas y ópticas de grafeno bicapa y películas delgadas de bismuto de 15nm de espesor. La síntesis del grafeno se realizó mediante deposición química de vapor (CVD), y las películas delgadas de bismuto fueron depositadas por evaporación térmica. Los arreglos AB de Bi-MG fueron caracterizados empleando espectroscopía UV-Vis, Raman y mediciones de resistividad en un rango de temperatura desde ambiente hasta los 100°C . Los resultados evidenciaron que la combinación de estos materiales produce cambios prometedores en la transmitancia óptica, mismos que se ven influenciados por la temperatura y el grosor de las películas de bismuto. Por otra parte, el grafeno bicapa, al actuar como un modulador de la luz al integrarse con el bismuto y, siendo la temperatura uno de los parámetros más determinantes de este estudio, modificando linealmente la resistividad del material, demuestra un alto potencial para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos transparentes y conductores, como la mejora de la eficiencia de paneles solares.

Palabras clave: bismuto, películas delgadas, resistividad, grafeno, transmitancia óptica.

Abstract

Bismuth in thin films exhibits an electrical resistivity whose behavior as a function of temperature resembles that of semiconductors, making it a material of technological interest. This study investigates the electronic and optical properties of bilayer graphene and bismuth thin films with a thickness of 15 nm. The graphene was synthesized using chemical vapor deposition (CVD), and the bismuth thin films were deposited via thermal evaporation. AB arrangements of Bi-MG were characterized using UV-Vis spectroscopy, Raman spectroscopy, and resistivity measurements over a temperature range from ambient to 100°C. The results demonstrated that the combination of these materials produces promising changes in optical transmittance, which are influenced by temperature and the thickness of the bismuth films. Moreover, bilayer graphene, acting as a light modulator when integrated with bismuth—and with temperature being one of the most critical parameters in this study, linearly modifying the material's resistivity—shows significant potential for the development of transparent and conductive optoelectronic devices, such as improving the efficiency of solar panels.

Keywords: bismuth, thin films, resistivity, graphene, optical transmittance.

INTRODUCCIÓN

En años recientes, el estudio de nanomateriales ha incrementado paulatinamente a la par de los avances tecnológicos. Dichos avances han impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías en diversos sectores de la industria así como la aplicación de estos materiales en combinación con diversos compuestos.

Cuando se escucha hablar del grafeno, entendemos que es un material exótico, difícil de adquirir y muy lejano a la realidad actual. Sin embargo, este material se encuentra presente de formas que no esperamos y puede ser obtenido mediante métodos muy simples como el caso de obtención de grafeno a partir de la punta de un lápiz y cinta adhesiva.

Por otra parte, el bismuto es ampliamente estudiado debido a su carácter de semi-metal o metaloide y su estructura romboédrica. Esta característica cristalina le confiere propiedades particulares que lo presenta como un gran candidato para sus aplicaciones en conversiones termoeléctricas.

No obstante, el problema de describir completamente los electrones del bismuto sigue siendo complejo debido a las limitaciones en los modelos teóricos. Además de la dificultad para reconciliar los resultados de varios experimentos, esto requiere de investigaciones adicionales para avanzar en el conocimiento del comportamiento del bismuto en el límite cuántico (Edelman, 1977).

En años recientes la publicación de artículos científicos que abordan la investigación y desarrollo de nuevos nanomateriales 2D ha incrementado, por lo que se ha suscitado un gran avance en el campo de la física del estado sólido (Ornigotti y cols., 2023).

En otro orden de ideas, puesto que la mayor complicación que se presenta al sintetizar estos materiales es el control preciso sobre las dimensiones, es importante proponer

nuevos métodos así como perfeccionar los ya conocidos, con vistas a futuro para su fabricación a nivel industrial.

Desde el punto de vista de las aplicaciones, la construcción de nanomateriales 2D de tipo van der Waals puede ser la clave para mejorar las propiedades de transporte eléctrico y óptico (Y. Zhang, Tan, Stormer, y Kim, 2005). Mientras que el bismuto y el grafeno no se encuentran relacionados directamente, ambos son materiales con propiedades únicas que se encuentran en estudio con énfasis en el transporte de calor, propiedades ópticas y de transporte electrónico. Estos materiales al ser ambos tipo Dirac bajo condiciones específicas, presentan brechas en su estructura de bandas y les otorgan un comportamiento semimetálico debido a los puntos de Dirac que al variar la temperatura, tienden a modificar sus propiedades.

De acuerdo con un estudio realizado por Johann Toudert y otros en 2019 se establece que el Bismuto en películas delgadas muestra propiedades ópticas sobresalientes como un gran índice refractivo ($n \approx 10$) en el espectro infrarrojo y una permitividad negativa en la región ultravioleta-visible, inducida por transiciones electrónicas entre bandas (Toudert, Serna, Deeb, y Rebollar, 2019). Sin embargo, estas propiedades han sido escasamente estudiadas en la literatura.

En el presente trabajo se realizó un análisis de las propiedades de transporte eléctrico y ópticas de un arreglo tipo AB de multicapas de grafeno y bismuto. A pesar de las diferencias existentes entre estos materiales, poseen una característica en común, son semimetales y ambos, bajo ciertas condiciones específicas, se comportan como materiales del tipo Dirac (Bindewald y cols., 2017; S.-C. Chen, Wu, y Lin, 2018; Reis y cols., 2017; Xuhai y cols., 2020).

El trabajo se encuentra dividido en capítulos, en el primero se aborda de manera breve el estudio del grafeno y el bismuto y se discuten sus características de transporte eléctrico en películas delgadas. Por otra parte, en el segundo capítulo se establece el planteamiento del problema. En el tercero se justifica el desarrollo de este trabajo. Posteriormente, en el cuarto capítulo se describen de manera concisa el grafeno y el bismuto, así como su estructura de bandas, la ecuación de dispersión de la energía y las propiedades ópticas

y eléctricas, y los sus métodos de síntesis respectivos. Además, se analizan los procesos que involucran la espectroscopía Raman, UV-Vis y la resistividad.

En el capítulo 5 se describe la metodología de los procesos de síntesis de películas delgadas de bismuto, el depósito de grafeno mediante CVD y la medición a cuatro puntas de la resistividad de los materiales.

Finalmente, en el capítulo 6 se discuten los resultados obtenidos y se tienen las conclusiones en el capítulo siguiente. Se enlistan los planes a futuro en el capítulo 8 y se anexa un apéndice en el que se desarrolla detalladamente la ecuación de dispersión de la energía para el grafeno.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

MARCO TEÓRICO

2.1. Grafeno

El grafeno, una forma alotrópica del carbono, es un material bidimensional de un átomo de espesor con un arreglo hexagonal (Hirai, Tsuchiya, Kamakura, Mori, y Ogawa, 2014).

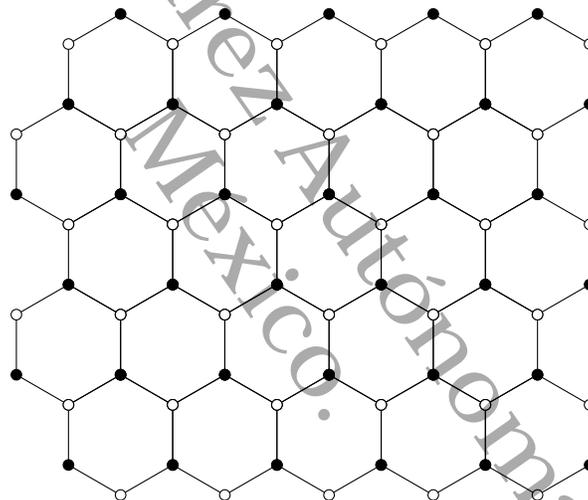


Figura 2.1: Estructura del grafeno

El concepto de un material bidimensional con espesor de un átomo fue teorizado por primera vez entre los años 1947 y 1958 por el físico canadiense Philip R. Wallace y, el ganador del premio Nobel de física en 1977, Philip Anderson, respectivamente. En una ponencia propusieron que era posible crear un material bidimensional con propiedades electrónicas únicas mediante la separación de una capa de átomos de un cristal tridimensional.

Sin embargo, no fue hasta 2004 cuando Andre Geim y Konstantin Novoselov (K. S. Novoselov, 2005), lograron aislar el material bidimensional teorizado 50 años atrás. El método

utilizado (conocido como exfoliación mecánica) permitió aislar el grafeno sobre una placa gruesa de 300 nm de óxido de silicio (Peres, 2010). Este trabajo representó un punto de partida para la física de materiales, tal es el caso que Geim y Novoselov fueron galardonados con el Premio Nobel de Física en 2010 por sus *revolucionarios experimentos sobre el material de dos dimensiones llamado grafeno* (Søren y Thomsen, 2013). En 2012, Rasoul Alaee y cols., publicaron una investigación en la que muestran como utilizar el grafeno de tal forma que se pueda construir un absorbente perfecto en el rojo lejano para distintos arreglos basados en el modelo de Fabry-Perot (Alaee, Farhat, Rockstuhl, y Lederer, 2012).

Este material ha suscitado un considerable interés teórico y experimental debido a sus propiedades únicas inusuales que se asemejan a las de materiales conocidos en la literatura como materiales de tipo Dirac. Tal comportamiento se explica debido a la estructura de bandas que presenta, en la cual las bandas de conductividad y valencia se cruzan en un solo punto, definido como K y K' . A su vez, dicha característica le confiere propiedades físicas únicas como la movilidad de portadores ultra alta y efecto Hall cuántico a temperatura ambiente, superficie extremadamente alta, elevado módulo de Young, transparencia óptica y gran conductividad térmica y óptica (Balandin y cols., 2008; Lee, Wei, Kysar, y Hone, 2008; Nair y cols., 2008; K. Novoselov y cols., 2004; Tan, 2017; Toller, Park, Zhu, An, y Ruoff, 2008).

Cabe destacar que bajo condiciones específicas tales como la aplicación de un campo eléctrico perpendicular a la bicapa, y cuando está dopado el grafeno, este exhibe propiedades propias de los semiconductores (Rani y Jindal, 2013; Y. Zhang, 2010), lo que ha impulsado el estudio de materiales en baja dimensión denominados del tipo Van der Waals (Ho, Wu, Chiu, Wang, y Lin, 2010; Tan, 2017). Además, este material exhibe características adicionales que permiten a portadores de carga comportarse como si no tuviesen masa, lo que permite el transporte balístico a temperatura ambiente. Por consiguiente, este elemento podría ser implementado en cuestiones electrónicas (Marquina, Power, y Gonzalez, 2010).

Existen diversos métodos para la obtención de grafeno, entre ellas se encuentran: la ex-

foliación mecánica, exfoliación química, método Hummers-Offeman y deposición química de vapor (CVD), entre otros; siendo este último el método más empleado debido a su alta capacidad de controlar las condiciones de síntesis así como la escalabilidad del método para la producción de grafeno de grandes dimensiones (K. Novoselov y cols., 2012). Este mecanismo involucra la decomposición térmica de una fuente de hidrocarburos en un sustrato calentado, el cual dependiendo de su composición puede desempeñarse como catalizador. Este procedimiento es favorable y conveniente puesto que se puede limitar y controlar la longitud de la capa de grafeno a sintetizar (X. Chen, Zhang, y Chen, 2015).

2.1.1. Estructura de Bandas

El carbono es un elemento que en su estructura atómica está acompañado por 6 electrones, mismos que están ordenados en la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, dejando dos electrones repartidos en los orbitales $|2p_x\rangle$, $|2p_y\rangle$ y $|2p_z\rangle$, estos desempeñan un papel importante al momento de generar enlaces de alguna clase con otros átomos de carbono u otros elementos químicos. De acuerdo con (Ornigotti y cols., 2023) el orbital energéticamente más favorable es el $2s$ en comparación con los orbitales $2p$ siendo $4eV$ menos energéticos. Sin embargo, al momento de formar enlaces con otros átomos

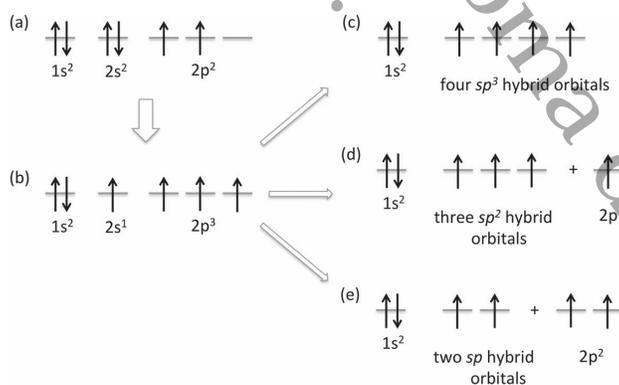


Figura 2.2: Configuraciones electrónicas del carbono: a) estado base; b) estado excitado; c) hibridación sp^3 ; d) hibridación sp^2 ; e) hibridación sp (Foa Torres y cols., 2020)

de carbono, ocurre lo que se conoce como hibridación, puesto que los electrones se encuentran en una superposición de los estados $|2s\rangle$ y $|2p\rangle$, es decir, la energía que se adquiere puede ser incluso mayor si un electrón que se encuentra en el estado base,

asciende a un estado 2p, por lo que en el caso del carbono, cada uno de los átomos tendrá un electrón disponible para formar enlaces de tipo covalente.

Diversos autores (Alwan, Omran, Naser, y Ramadan, 2023; Cooper y cols., 2011) establecen que el grafeno presenta una estructura 2D de tipo panal de abejas (ver Figura 2.3), de la cual se puede deducir la ecuación que describe distribución de energía que este material presenta.

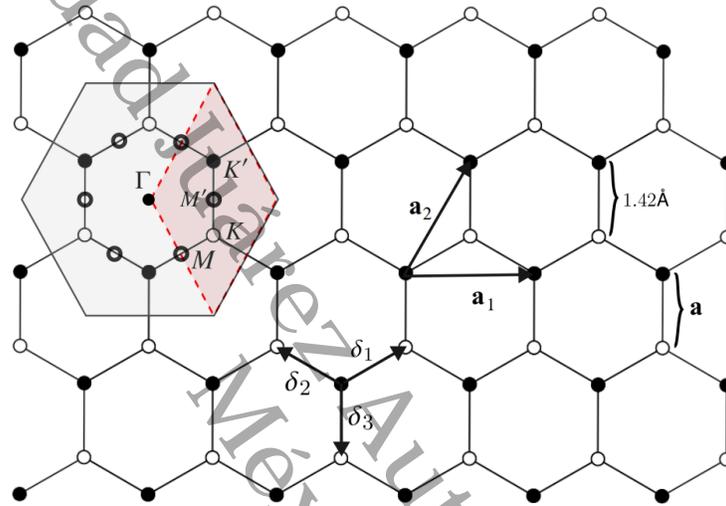


Figura 2.3: Vectores base de la estructura del grafeno, celda unitaria y primera zona de Brillouin. Se establecen los vectores δ_i correspondientes a los primeros vecinos

Para calcular la estructura de bandas de los electrones π y π^* decidió emplearse el modelo de enlace fuerte (Fuchs y Goerbig, 2008; Ornigotti y cols., 2023) puesto que nuestro interés reside en los puntos de baja energía, es decir, los puntos de Dirac para lo que en este modelo, asumiendo que la superposición de funciones de onda es lineal cuando $E \rightarrow 0$, puede describirse con gran certeza el sistema. Para ello se propone el hamiltoniano siguiente donde se considera el hamiltoniano atómico H^a como las contribuciones de cada partícula, y el potencial efectivo como una perturbación ΔV

$$H = \sum_l^N H_l = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_l}_{H^a} + \underbrace{\sum_{j=1}^N V(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_j)}_{\Delta V} \quad (2.1)$$

además, se propone la función de prueba considerando correcciones orbitales

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \phi^{(a)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.2)$$

para el caso de varios átomos por celda unitaria, como en el caso del grafeno, se considera la red como una combinación de dos subredes, por lo que la función de onda de prueba será una combinación de dos funciones de onda

$$\psi_k(\mathbf{r}) = a_k \psi_k^{(A)}(\mathbf{r}) + b_k \psi_k^{(B)}(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

siendo a_k y b_k funciones complejas. Además, $\psi_k^{(A)}$ y $\psi_k^{(B)}$ son funciones de Bloch $\psi_k^{(j)} = \sum_{\mathbf{R}_l} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \phi^{(j)}(\mathbf{r} + \delta_j - \mathbf{R}_l)$ donde j corresponde a las subredes A y B y δ_j es el vector que conecta los átomos de la red de Bravais con los átomos de la celda unitaria.

Para encontrar la expresión para dispersión de la energía partimos de la ecuación de Schrödinger, $H\psi_k = E_k\psi_k$. Multiplicando ambos lados por ψ_k^* se obtiene $\psi_k^* H\psi_k = E_k\psi_k^*\psi_k$, por lo que podemos reescribirlo de forma matricial,

$$(a_k^*, b_k^*) \mathcal{H}_k \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix} = E_k (a_k^*, b_k^*) \mathcal{S}_k \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

la matriz hamiltoniana \mathcal{H}_k y la matriz de solapamiento \mathcal{S}_k . Al considerar una red con varios átomos por celda unitaria, la matriz hamiltoniana puede ser reescrita de la siguiente manera

$$\mathcal{H}_k^{ij} = N \sum_{\mathbf{R}_l, \mathbf{R}_m} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_{lm})} \left\{ \int d^2r' \phi^{(i)*}(\mathbf{r}') H^a + \int d^2r' \phi^{(j)}(\mathbf{r} + \delta_{ij} - \mathbf{R}_{km}) \Delta V \right\}$$

donde hemos introducido un factor N correspondiente a el número de átomos. De la

misma expresión definimos la integral de solapamiento

$$s_k^{ij} = \sum_{R_l} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_l)} \int d^2r \phi^{(i)*}(r) \phi^{(j)}(\mathbf{r} + \delta_{ij} - \mathbf{R}_l) \quad (2.5)$$

y la integral de salto o integral de *hopping*

$$t_k^{ij} = \sum_{R_l} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_l)} \int d^2r \phi^{(i)*}(r) \Delta V \phi^{(j)}(\mathbf{r} + \delta_{ij} - \mathbf{R}_l) \quad (2.6)$$

las cuales pueden encontrarse en la literatura definidas como $s_k^{ij} = \frac{\mathcal{S}_k}{N}$ y $t_k^{ij} = \frac{\mathcal{T}_k}{N}$, respectivamente, en función de las matrices (Fuchs y Goerbig, 2008). Posteriormente se escribe el hamiltoniano de manera compacta en términos de las matrices de salto y solapamiento

$$\mathcal{H}_k^{ij} = E^{(j)} s_k^{ij} + t_k^{ij} \quad (2.7)$$

Hasta este punto hemos tratado el sistema como una red general con N átomos por celda unitaria. Si consideramos a los segundos vecinos, la integral de salto tiene el siguiente comportamiento para el caso del grafeno

$$t_{nmn} = \int d^2r \phi^{A*}(r) \Delta V \phi^A(r + a_1) = \int d^2r \phi^{B*}(r) \Delta V \phi^B(r + a_1) = 0 \quad (2.8)$$

Dado que la interacción con segundos y terceros vecinos se considera nula, puesto que corresponde a la interacción de átomos de la misma subred; la matriz de salto tiene el siguiente comportamiento:

$$T_k^{ij} = \begin{pmatrix} 0 & t^{AB} \\ t^{BA} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

donde se observa que $t_k^{AB} = t \gamma_k^* = (t_k^{BA})^*$ donde γ_k^* es el factor de fase, y análogamente $s_k^{AB} = s \gamma_k^* = (s_k^{BA})^*$ la matriz de solapamiento

$$S_k = \begin{pmatrix} 1 & s\gamma_k^* \\ s\gamma_k & 1 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

puesto que la fase del sistema es la suma de las fases, los componentes de la matriz tienen la forma $t_k^{AA} = t_k^{BB} = t_{nnn} \sum_i 2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i)$, y el cuadrado del factor de estructura puede reescribirse de la forma

$$|\gamma_k|^2 = 3 + 2 \sum_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) \implies 2 \sum_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) = |\gamma_k|^2 - 3$$

por lo tanto

$$t_k^{AA} = t_k^{BB} = t_{nnn} (|\gamma_k|^2 - 3) \quad (2.11)$$

Para encontrar la función de dispersión se debe calcular el determinante de la matriz secular,

$$\det \begin{bmatrix} t_k^{AA} - E_k & (t - sE_k)\gamma_k^* \\ (t - sE_k)\gamma_k & t_k^{AA} - E_k \end{bmatrix} = 0$$

de esto se obtiene

$$(t_k^{AA} - E_k)^2 - (t - sE_k)^2 |\gamma_k|^2 = 0 \quad (2.12)$$

si sustituimos la Ecuación 2.11 en la Ecuación 2.12,

$$E_k^\lambda = \frac{t_{nnn} (|\gamma_k|^2 - 3) + \lambda t |\gamma_k|}{1 \pm s |\gamma_k|} \quad (2.13)$$

considerando $t_{nnn} \ll t$, $s \ll 1$ y desarrollando en serie de Taylor el denominador y como $\lambda^2 = 1$

$$E_k^\lambda \approx t'_{nnn} |\gamma_k|^2 + \lambda t |\gamma_k| \quad (2.14)$$

donde hemos definido $t'_{nnn} = t_{nnn} - st$, recordando los valores de γ_k y $|\gamma_k|^2$. Considerando únicamente a los primeros vecinos,

y considerando los vectores primitivos de la red

$$\mathbf{a}_1 = (\sqrt{3}a, 0), \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{3a}{2}\right) \quad (2.15)$$

y los vectores de los primeros vecinos

$$\delta_1 = \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2}\right) \quad \delta_2 = \left(-\frac{a\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2}\right) \quad \delta_3 = (0, -a) \quad (2.16)$$

la fase se reescribe de la siguiente manera

$$|\gamma_k|^2 = 2 \left(\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) e^{i\frac{ak_y}{2}} + e^{-iak_y/2} \right)^2 \quad (2.17)$$

finalmente, sustituyendo esto en la Ecuación 2.14 encontramos que la dispersión de la energía está descrita por la siguiente igualdad

$$E_k^\lambda = 2t'_{nm} \sum \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) + \lambda t \sqrt{3 + 2 \sum \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i)} \quad (2.18)$$

después de una serie de procedimientos matemáticos, llegamos a la ecuación de la dispersión de la energía que comúnmente encontramos en la literatura (Orlita y Potemski, 2010) para el caso del grafeno en términos de sus vectores

$$E_k^\lambda = \lambda t |\gamma_k| = \lambda t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (2.19)$$

Partiendo de la Ecuación 2.19 podemos encontrar los denominados puntos de Dirac, $K = (\frac{4\pi}{3a}, 0)$ y $K' = (-\frac{4\pi}{3a}, 0)$ en el espacio de momentos, mismos que se observan en la Figura 2.4a con un acercamiento en uno de los puntos en la Figura 2.4b.

Por otra parte, si realizamos un desarrollo en Taylor de los cosenos para $k \ll 1$ en la Ecuación 2.19 y reducimos términos encontramos una ecuación familiar,

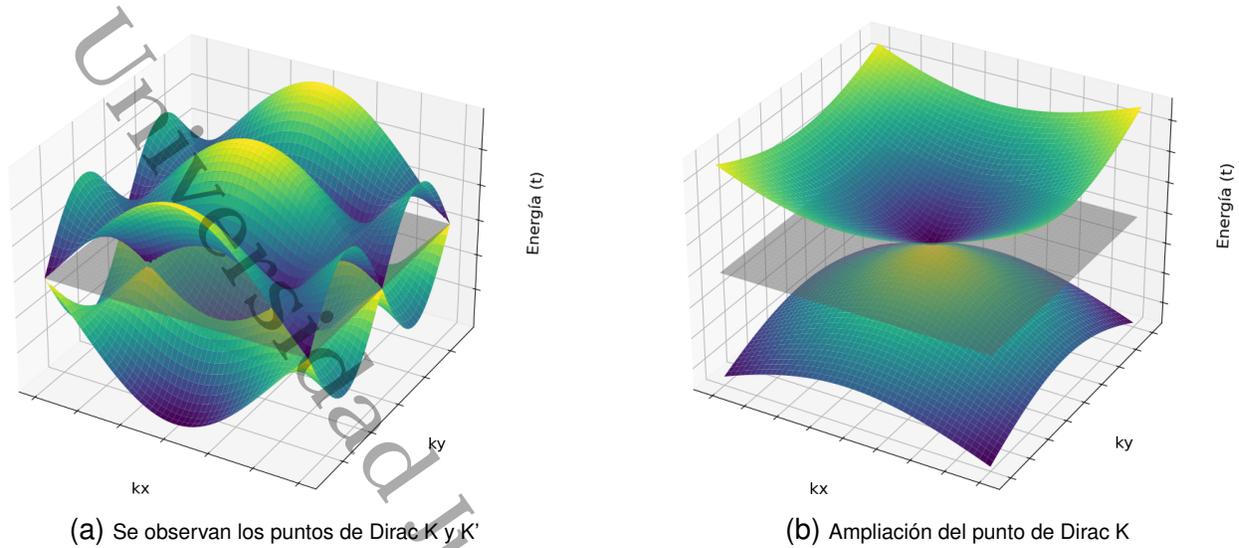


Figura 2.4: Diagrama de estructura de bandas del grafeno y ampliación del punto de Dirac K.

$$E_k^\lambda \approx 3\lambda t - \frac{\lambda t a^2}{4} (k_x^2 + k_y^2) \quad (2.20)$$

para energías pequeñas, es decir, cerca de los puntos de Dirac, la dispersión de la energía debe ser lineal en k , comportamiento que puede ser comprobado con la Figura 2.5

$$E_k \approx \lambda \hbar v_F |\mathbf{k}| \quad (2.21)$$

de donde hemos definido la velocidad de Fermi de la forma

$$v_F = \frac{\sqrt{3}ta}{2\hbar} \quad (2.22)$$

para encontrar este valor, debemos conocer en parámetro de hopping $t \approx 2.7 \times 1.6 \times 10^{-19} J$, la constante de red del grafeno $a \approx 1.42 \times 10^{-10} m$ y la constante de Planck reducida $\hbar \approx 1.0545718 \times 10^{-34} J \cdot s$.

Dicha velocidad de Fermi es del orden de $1 \times 10^6 m/s$, variaciones en este dato son debidas al método de preparación y las condiciones del sustrato donde se deposita el grafeno además de diversas técnicas experimentales empleadas.

En la Figura 2.5 se presenta una relación de dispersión de energía para el grafeno donde se destaca en rojo el nivel de la energía de Fermi. De la misma notamos que conforme

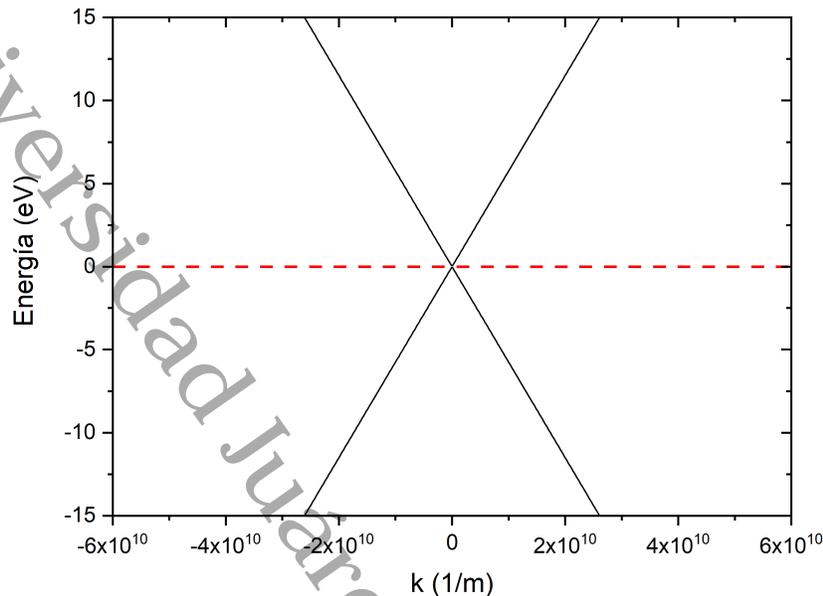


Figura 2.5: Relación de dispersión de energía para el grafeno. Se observa que para $k \ll 1$ $E \approx 0$

$k \rightarrow 0$ y $E \rightarrow 0$, el vector de onda se acerca al punto de Dirac, en este punto el comportamiento de los electrones es análogo al de partículas relativistas sin masa. La simetría que observamos alrededor de este punto muestra la equivalencia entre las bandas de valencia y dispersión misma que podemos comprobar con ayuda de la Figura 2.4b y la Figura 2.6c, puesto que estas se cruzan, es decir, no existe brecha energética. Empero, esta característica propia del grafeno puede modificarse bajo condiciones específicas (Dawood y cols., 2023)

Cabe destacar que el modelo antes descrito es para el grafeno monocapa, donde no existe una brecha energética. Sin embargo, al elevar la complejidad de nuestro sistema, igualmente lo hace la estructura de bandas. Al estudiarse las propiedades físicas de dos capas de grafeno, se observa que la función de dispersión en los puntos de Dirac para bajas energías no tiene un comportamiento lineal como en el caso previo. En cambio la estructura adopta una forma cuadrática como se observa en la Figura 2.6. De igual forma, si se considera un sistema de más de dos capas, el sistema modificará su estructura de bandas (ver Figura 2.6c). Cuando se tenga un número par de capas de grafeno se tendrán entonces N sub-bandas de bicapas de grafeno (Benítez Benítez, 2016). De una

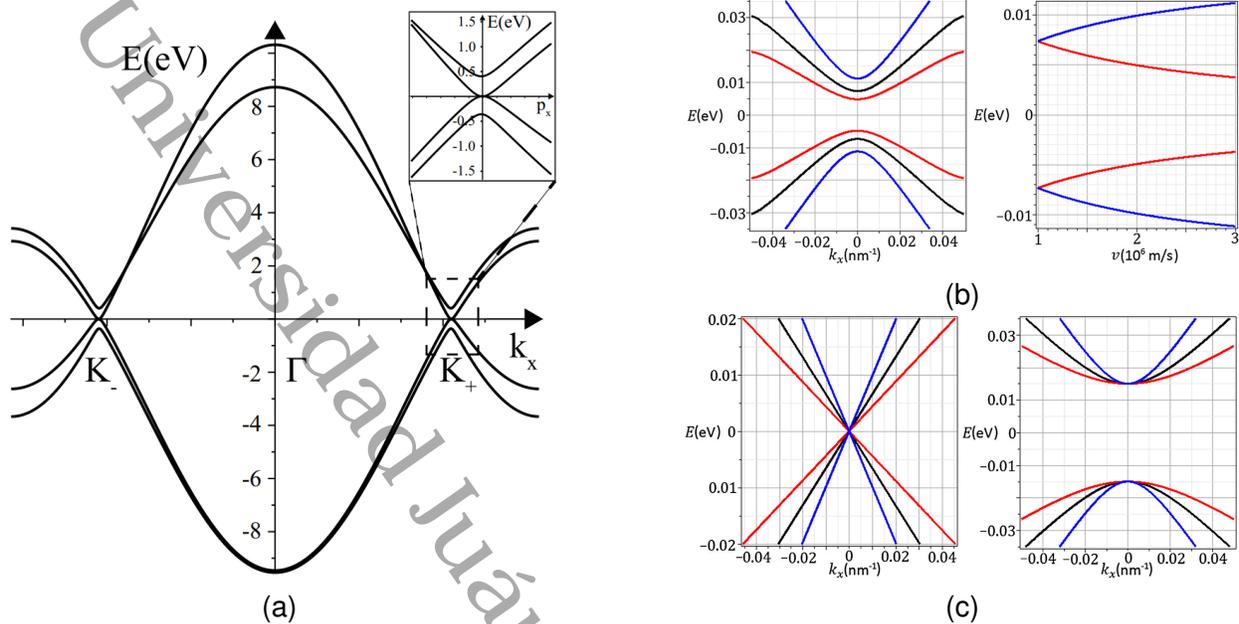


Figura 2.6: Gráficas relacionadas con las propiedades electrónicas del grafeno. a) Estructura de bandas para grafeno bicapa ascendiendo desde los orbitales $2p_z$ (Edward y Koshino, 2013), b) La energía como función de k_x con $k_y = 0$, $v_1 = 1 \times 10^6$ m/s y $v_2 = 0.5 \times 10^6$ m/s (línea roja), $v_2 = 1 \times 10^6$ m/s (línea negra) y $v_2 = 3 \times 10^6$ m/s (línea azul). Las líneas rojas muestran cómo cambia la brecha de energía en función de v_1 con $v_2 = 1 \times 10^6$ m/s, mientras que las líneas azules revelan el cambio de la brecha de energía en función de v_2 con $v_1 = 1 \times 10^6$ m/s. En este caso, la brecha de energía del grafeno cambia con la velocidad de Fermi, c) Un grafeno sin brecha y una hoja de grafeno con una brecha de energía igual a 30 meV (Lima, 2015).

manera más general, cuando se tienen $2N+1$ capas de grafeno, se tendrán N sub-bandas de bicapas de grafeno y una restante de grafeno.

El grafeno muestra un comportamiento semimetálico en la superposición de bandas alrededor de 41 meV. Cuando se tiene grafeno multicapa existe una modificación en su comportamiento debido a la interacción de los átomos de carbono, sin embargo, al ser de 0.16 meV, es demasiado pequeño. Un sistema de dos o más capas de grafeno exhibe un comportamiento semimetálico. Para 11 o más capas, la diferencia en el entrelazamiento de bandas es menor al 10%.

2.1.2. Propiedades Ópticas

El grafeno muestra propiedades ópticas sobresalientes, ejemplo de ello es el trabajo realizado por Casiraghi y cols., en el que lograron identificar ópticamente el número de capas

de grafeno empleando espectroscopía Raman (Casiraghi y cols., 2007), o el trabajo desarrollado por Nair y colaboradores en el que encontraron similitudes entre la conductancia óptica medida en grafeno pirolítico y las predicciones teóricas para el grafeno monocapa (Kuzmenko, van Heumen, Carbone, y van der Marel, 2008). Debido a la particular estruc-

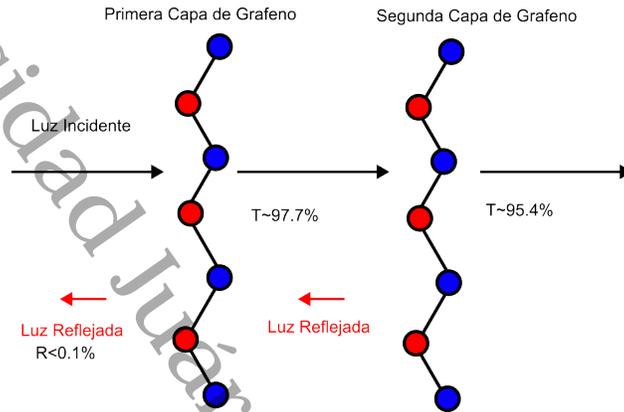


Figura 2.7: Luz incidente viaja a través de las capas de grafeno. Los coeficientes de transmisión, absorción y reflexión se muestran. Cada capa de grafeno absorbe únicamente 2.3 % de la luz incidente, transmitiendo alrededor de 97.7 %, y reflejando menos del 0.1 % (Kusmartsev y cols., 2014).

tura electrónica del grafeno, específicamente en los puntos de Dirac donde las bandas de conducción y valencia se cruzan, la conductancia óptica resulta ser independiente de la frecuencia, esto es, para el grafeno monocapa (Bao y Loh, 2012),

$$G_1(\omega) = \bar{G}_0 \equiv e^2 \quad (2.23)$$

donde ω es la frecuencia y e es la carga del electrón. Asumiendo que solo se permiten transiciones verticales, la transmitancia de la luz (T) a través del grafeno puede ser derivada utilizando las ecuaciones de Fresnel para una película delgada con la conductancia óptica definida en la Ecuación 2.23, por lo que si se realiza la expansión de Taylor siguiente

$$T = \frac{1}{\left(1 + \frac{\alpha\pi}{2}\right)^2} \approx (1 - \alpha\pi) \approx 97.7\% \quad (2.24)$$

donde $\alpha = \frac{e^2}{c\hbar} \approx \frac{1}{137}$ es la constante de estructura fina (Kusmartsev y cols., 2014). De la Ecuación 2.24 se deduce que grafeno monocapa absorbe aproximadamente 2.3 % de la luz incidente siendo independiente de la longitud de onda pues estas varían desde

el IR hasta el UV y, a su vez esto le permite al grafeno monocapa el transmitir alrededor del 97.7% de la misma (Avouris, 2010), esto ha sido comprobado por diversos estudios (Gusynin, Sharapov, y Carbotte, 2006; Nair y cols., 2008; F. Wang y cols., 2008).

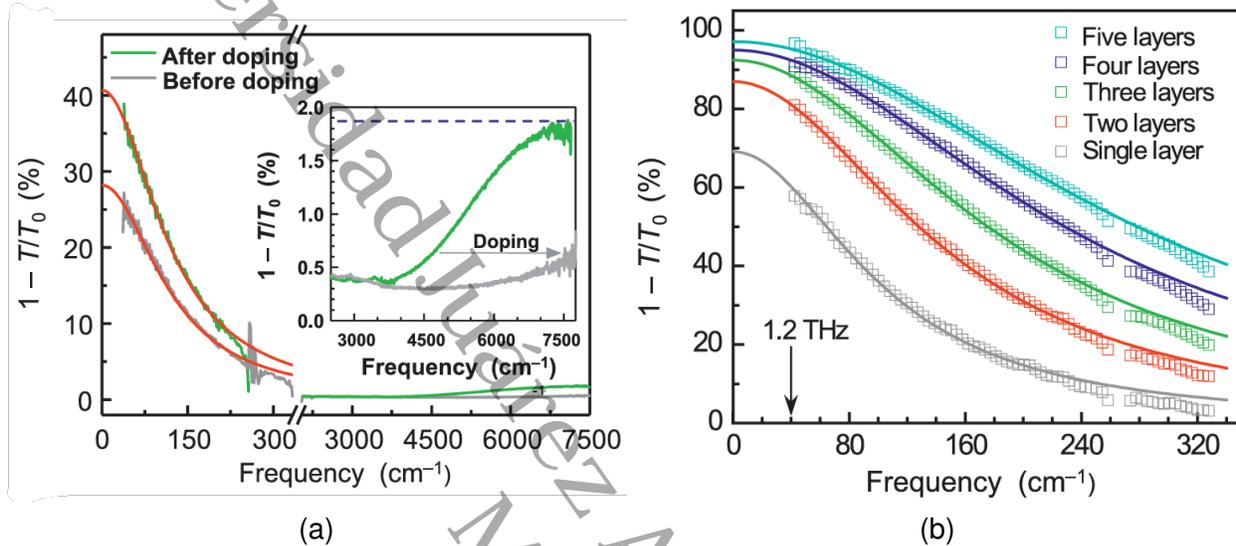


Figura 2.8: (a) Espectro de absorción del grafeno sintetizado por CVD, en el infrarrojo cercano (derecha) y el infrarrojo lejano (izquierda) (b) Extinción de transmisión en el rango de terahertz de grafeno de 1 a cinco capas obtenidas mediante CVD (Avouris, 2010).

La transmitancia T del grafeno monocapa puede ser aproximada para múltiples capas de grafeno mediante la siguiente ecuación,

$$T \approx (1 - N\alpha\pi) \quad (2.25)$$

donde N corresponde al número de capas y α la constante de estructura fina (Bonaccorso, Sun, Hasan, y Ferrari, 2010). De esto podemos ver que la absorción para el grafeno multicapa es aproximadamente aditiva excluyendo energías menores a 0.5 eV , donde la absorción depende igualmente del número de capas y su apilamiento (ver Figura 2.8) (Avouris, 2010).

2.1.3. Síntesis de MG por CVD

El progreso en el desarrollo de diversas técnicas de síntesis de monocapas y multicapas de grafeno ha ido escalando exponencialmente, tal es el caso que actualmente se reporta el crecimiento de películas de grafeno en muestras de alrededor de 60cm (Bonaccorso y cols., 2010).

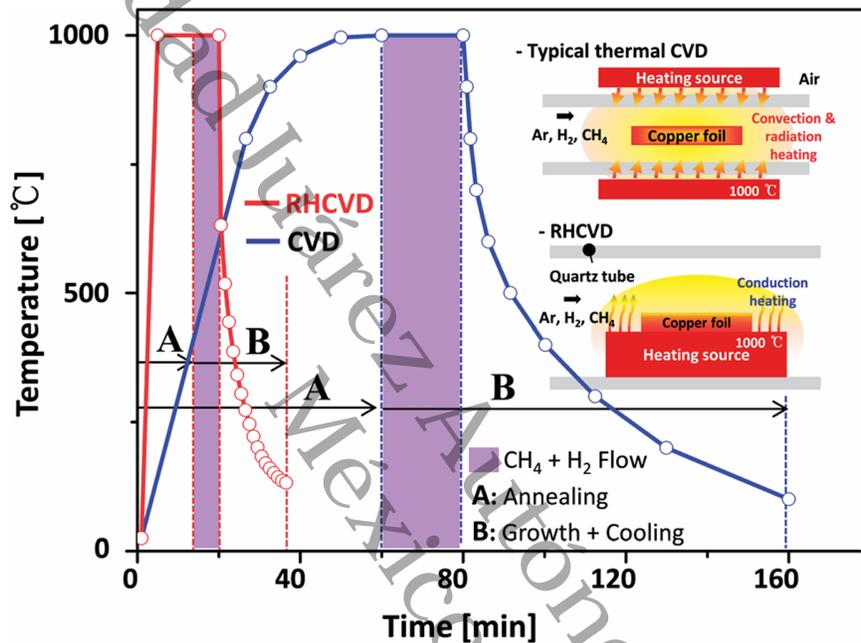


Figura 2.9: Diagrama de crecimiento del grafeno mediante CVD térmico convencional y CVD de calentamiento rápido respectivamente (S.-M. Kim y cols., 2014).

La deposición química de vapor (CVD) es la técnica por excelencia actualmente para la producción de grafeno a gran escala, empleando un sustrato ya sea metálico o semimetálico. Entre los sustratos más empleados se encuentran *Ni*, *Cu*, *Pt*, *SiC* por mencionar algunos (Y. Li, Sun, Liu, Wang, y Liu, 2020). Actualmente existen procesos de síntesis por CVD más eficientes como se observa en la Figura 2.9 donde tenemos una comparación de síntesis por CVD térmico convencional y CVD de calentamiento rápido, al comparar los procesos notamos que el tiempo de depósito del grafeno se reduce hasta en un 75% (S.-M. Kim y cols., 2014). Independientemente del método de síntesis por CVD empleado, la temperatura de trabajo oscila entre los 800°C y 1000°C, misma que dependerá del sustrato empleado y la presión del sistema (Cazzanelli y cols., 2018). En algunos casos

suele incluirse un gas catalizador con el fin de reducir el tiempo de depósito y reducir el tiempo de depósito del carbono en el sustrato (véase Figura 2.9).

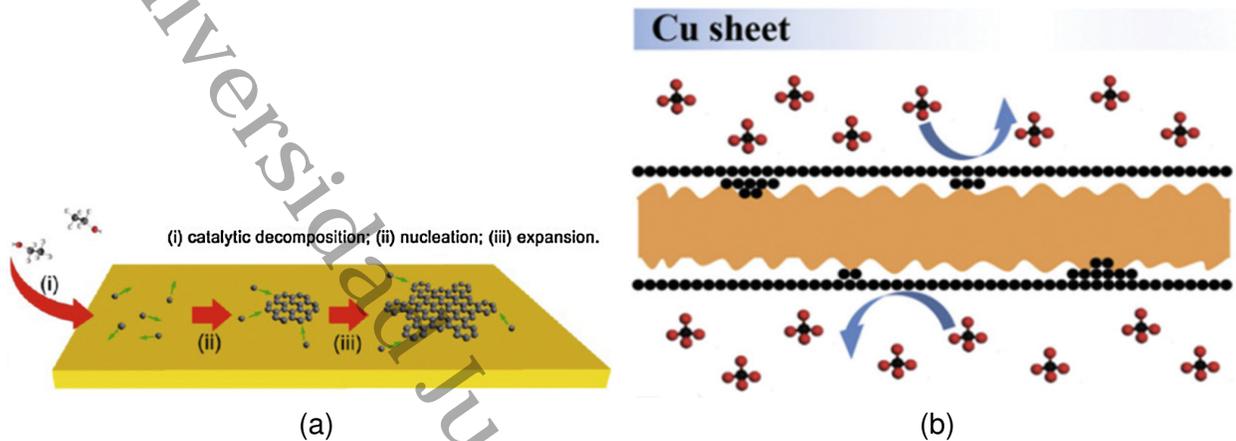


Figura 2.10: Esquemas de crecimiento de grafeno mediante CVD en (a) lámina de Cu (b) acercamiento de lámina de Cu (Zhao y cols., 2013).

En el caso del sustrato de Cu, un metal con poca solubilidad para el C, los átomos de C nuclearán y se expandirán alrededor de estos núcleos formando dominios de grafeno, estos como resultado de la descomposición de un gas hidrocarburo catalizado a altas temperaturas, mismo que se ilustra en la Figura 2.10a. A pesar de esta baja solubilidad, diversos estudios observaron el mecanismo de crecimiento por segregación en el recubrimiento formado sobre el sustrato de Cu, donde las especies de C comienzan a formar capas de grafeno una encima de otra como en la Figura 2.10b(Q. Li y cols., 2014; J. Zhang y cols., 2014). Tanto éxito ha tenido este sustrato que desde 2009 se considera el sustrato ideal para la síntesis de grafeno mediante esta técnica(X. Li y cols., 2009). En un artículo publicado por Xiangping Chen, Lili Zhang y Shanshan Chen pueden consultarse la solubilidad del carbono y los mecanismos de crecimiento para sustratos metálicos típicos para la síntesis de carbono por CVD(X. Chen y cols., 2015). Cuestiones a tener en cuenta al momento de emplear esta técnica son las impurezas que pueda tener el sustrato así como la concentración de carbono puesto que su depósito surge a partir de islas de este elemento(Warner, Schaffel, Rummeli, y Bachmatiuk, 2012). Posterior al proceso de síntesis de grafeno este debe separarse del sustrato utilizado anteriormente para lo que puede emplearse nitrato férrico, técnica que se ahondará con mayor detalle en la Sección 7.1.

2.2. Bismuto

El bismuto es un metal perteneciente al quinto grupo de la tabla periódica de los elementos químicos, mismo en el que se encuentran elementos como el nitrógeno, fósforo, arsénico y antimonio; este material ha sido ampliamente estudiado debido a su carácter de semi-metal o metaloide y su estructura romboédrica con dos átomos por celda unitaria (ver Figura 2.11), siendo esta una característica cristalina particular que le confiere propiedades distintivas como su masa efectiva del electrón, gran susceptibilidad diamagnética, gran constante dieléctrica y conductividad térmica inferior en comparación con los metales típicos, lo que tiene implicaciones significativas en su comportamiento físico y sus aplicaciones prácticas (Edelman, 1976, 1977; D.-H. Kim, Lee, Kim, y Lee, 2006).

En 2011, Dong-Ho Kim y *col/s.* estudiaron la estructura y las propiedades de transporte eléctrico de membranas de bismuto, encontrando un cambio abrupto en las propiedades eléctricas a temperaturas mayores a 523 K, causado por la oxidación de la capa de bismuto (D.-H. Kim y cols., 2006).

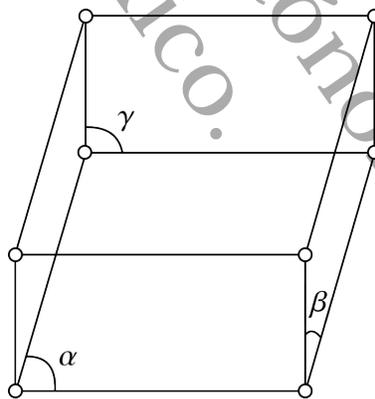


Figura 2.11: Celda unitaria del bismuto

Otra característica particular de este material es que los electrones ubicados en el nivel de Fermi tienen una longitud de onda muy grande, la cual a temperatura ambiente es entre 40 y 70 nanómetros (Charlier, Blase, y Roche, 2007), como consecuencia la observación de fenómenos cuánticos en nanoestructuras resulta más sencillo en comparación con otros materiales. El bismuto, dada su alta anisotropía y su pequeña masa efectiva

y conducción térmica, se presenta como un gran candidato para sus aplicaciones en conversiones termoelectricas (D.-H. Kim y cols., 2006).

2.2.1. Estructura de Bandas

Debido a la complejidad de la estructura del Bi, el realizar un estudio analítico de la dispersión de energía en los puntos de Dirac puede resultar complejo en comparación con el caso del grafeno puesto que la celda unitaria es una celda tridimensional, además de que se deben considerar las interacciones entre los electrones. Varios autores han obtenido la estructura de bandas para este material mediante diversos métodos numéricos con comprobaciones experimentales (Jones, 1934; D.-H. Kim y cols., 2006; Saito, Sawahata, Komine, y Aono, 2016; Wolff, 1964).

P.A. Wolff en 1964 publicó un artículo en el que desarrolló el modelo de dos bandas para el bismuto partiendo de trabajos previos (Wolff, 1964), en este trabajo se considera el siguiente hamiltoniano

$$H = \left(\frac{E_G}{2} \right) \beta + \frac{(\Delta k)^2}{2m} + i \Delta \mathbf{k} \cdot \left[\sum_{\mu=1}^3 \mathbf{W}(\mu) \beta \alpha_{\mu} \right] \quad (2.26)$$

donde $E_c - E_v = E_G$ corresponde al gap de energía definido como la diferencia de las bandas de conducción y valencia respectivamente y los vectores $\mathbf{W}(\mu)$ están dados por $\mathbf{W}(1) \propto \{u\}$, $\mathbf{W}(2) \propto \{u\}$ y $\mathbf{W}(3) \propto \{t\}$ respectivamente (ver Figura 2.12a). Entonces, para encontrar la estructura de bandas debemos encontrar el determinante de la ecuación secular

y se obtiene la ecuación que modela la estructura de bandas del Bi (Wolff, 1964)

$$E(\mathbf{k}) = \frac{(\Delta k^2)}{2m} \pm \sqrt{\left(\frac{E_G}{2} \right)^2 + \sum_{\mu=1}^3 [\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{W}(\mu)]^2} \quad (2.27)$$

dando las bandas de conducción y valencia respectivamente las cuales pueden observarse en la Figura 2.12b. Debido a la estructura del bismuto, que puede ser interpretada

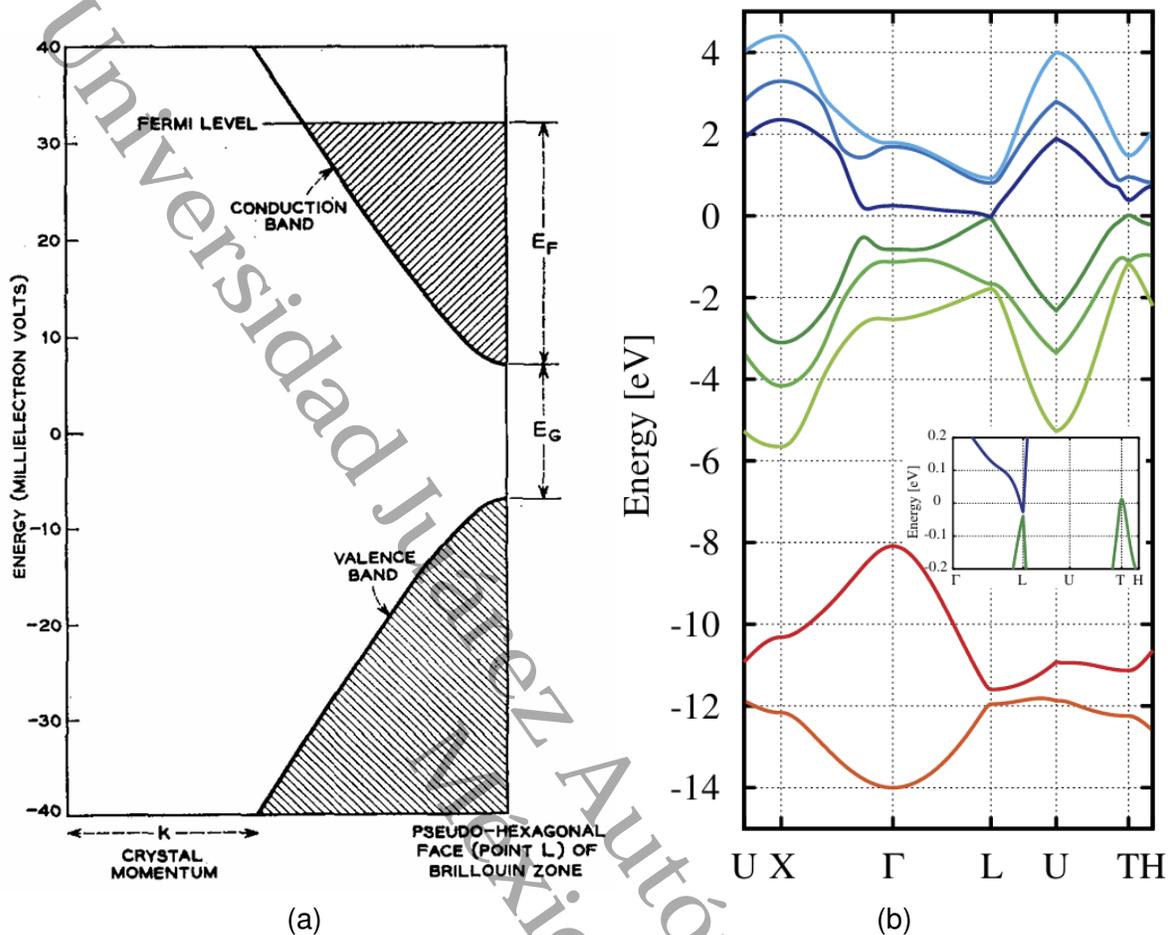


Figura 2.12: Modelos estructurales y espectro de energía del bismuto. (a) Estructura del modelo de dos bandas aplicado a los electrones en bismuto (Wolff, 1964). (b) Espectro de energía del bismuto obtenido por el modelo de enlace fuerte (Fuseya y cols., 2015).

como una construcción de subcapas cuasihexagonales, este presenta dos átomos en su celda unitaria (ver Figura 2.13a), genera igual que en el grafeno, 6 modos de vibración distribuidos en 3 acústicos y 3 ópticos.

En cada capa, un átomo presenta dos primeros vecinos en el plano (111), estos a una distancia de 4.54Å y cuatro segundos vecinos a 4.72Å .

En la Figura 2.13a se observa la primera zona de Brillouin del Bi, en esta figura se aprecian los puntos de simetría haciendo énfasis en los puntos T. Por otra parte, la Figura 2.13b muestra una proyección de la zona de Brillouin en la estructura periódica del bismuto donde se observan los puntos de alta simetría indexados respectivamente a su celda.

El espectro de energía de la Figura 2.12b es un espectro característico de los elementos químicos pertenecientes al grupo V de la tabla periódica de los elementos, esto se debe a la estructura de tipo romboédrica que tienen (ver Figura 2.13a).

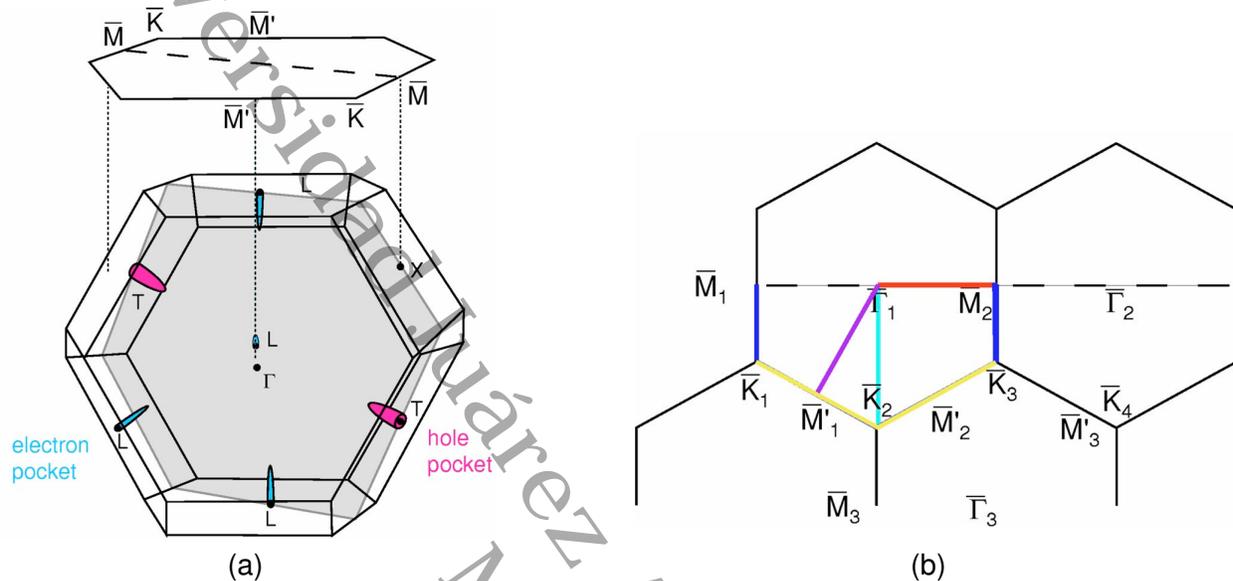


Figura 2.13: (a) Zona de Brillouin del Bi y una proyección en la superficie (100) (b) Superficie de la zona de Brillouin del Bi (100) en un esquema extendido (Hofmann y cols., 2005).

De acuerdo con su configuración electrónica, los responsables de la formación de enlaces en el bismuto son los orbitales $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$ y $|p_z\rangle$, mismo caso que en los átomos de carbono. La diferencia radica en la estructura del bismuto puesto que es tridimensional y el efecto de par inerte que influye en la formación de enlaces químicos (Lichtenberg, 2021).

De acuerdo con un estudio, para metales con pequeña masa efectiva de portadores de carga, el grosor en el cual la superposición de bandas se elimina es bastante grande (Lutskii, 1965). En nuestro caso, para el Bi es del orden de $1 \times 10^{-5} \text{ cm}$. Sin embargo, como la distorsión de la estructura del bismuto es muy débil, el gap entre las bandas de conducción y valencia es muy pequeño, dando como resultado comportamientos de un semimetal o un semiconductor (Fuseya y cols., 2015).

En un artículo reciente publicado se reportó que las películas de Bi preparadas mediante Epitaxia de Haces Moleculares (EHM) mostraron un grado alto de transmitancia de tal forma que se encontró un balance entre luz transmitida y sus propiedades eléctricas, lo que

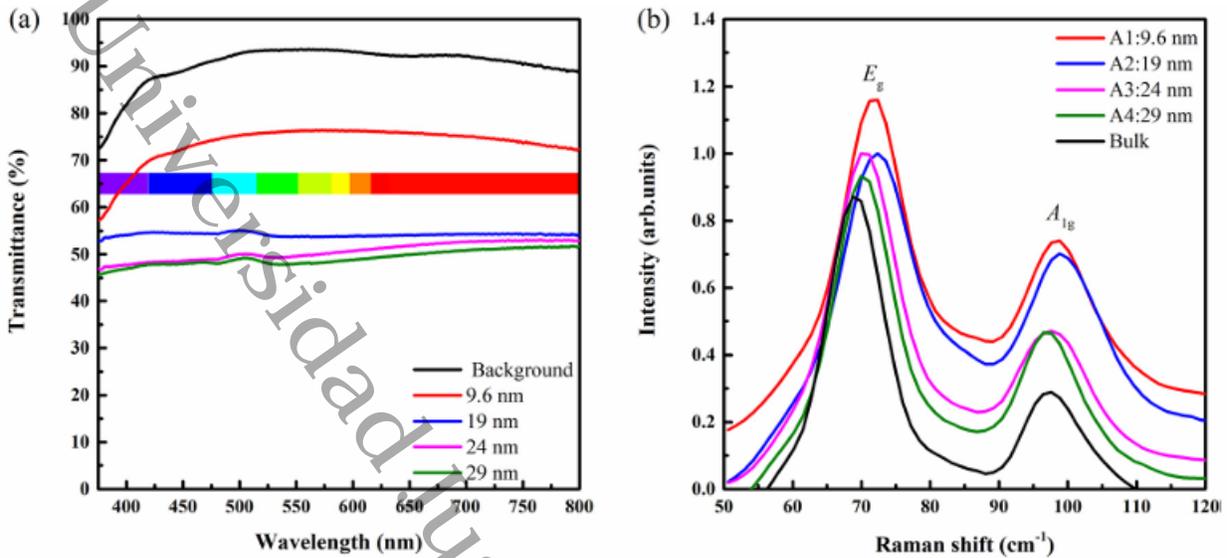


Figura 2.14: (a) Espectro de transmitancia de películas de bismuto con diferente grosor (b) Espectro Raman de películas de bismuto para distinto grosor (N. Wang y cols., 2023).

convierte a las películas de bismuto en un candidato excelente para desarrollar materiales basados en esta propiedad así como electrodos de contacto (N. Wang y cols., 2023). Por otra parte, para películas de Bi con un espesor menor a $1 \times 10^{-5} \text{ cm}$, la dependencia de la conductividad con la temperatura se aproxima a la de un semiconductor.

En la Figura 2.14 se muestra el espectro de transmitancia para distintos grosores de películas de bismuto, en el se puede observar que para películas delgadas de 9.4 nanómetros, la transmitancia llega a exceder el 70 % y, por otra parte para películas de 19 a 29 nanómetros el comportamiento es similar alcanzando hasta el 50 % de transmitancia.

De esto podemos decir que, como se expone en la Ecuación 2.24, el grosor del material es fundamental para la manipulación de propiedades ópticas. Por otra parte, en la Figura 2.14b se observa una tendencia de disminución en los picos característicos de 71cm^{-1} y 98cm^{-1} ambos asociados a los modos fonónicos E_g y A_{1g} por lo que se puede establecer una relación entre el grosor de las películas de bismuto y su transmitancia.

2.2.2. Síntesis de Películas Delgadas de Bismuto por Evaporación Térmica

La evaporación térmica es una técnica de crecimiento de películas en un sustrato de material variable, esta consiste en evaporar un material sometiéndolo a una presión de 1×10^{-6} torr la cual varía dependiendo del material a depositar, de tal manera que las partículas al pasar a un estado gaseoso transiten con mayor facilidad y puedan condensarse sobre la superficie del sustrato. Al igual que la presión, la temperatura de evaporación será distinta en función del material a depositar. Por otra parte, puede que para algunos fines este no sea el método de depósito adecuado puesto que la adherencia del material es limitada, esto como consecuencia de que los átomos son poco energéticos.

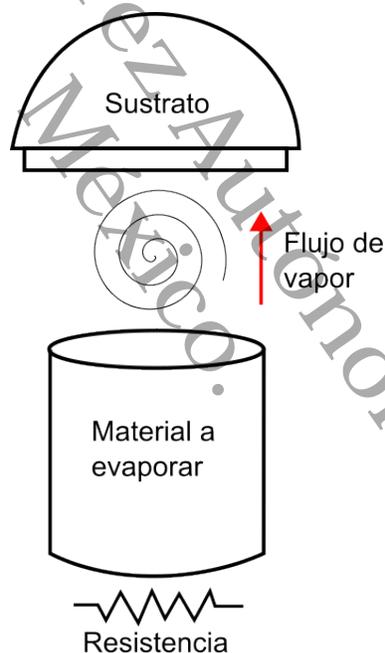


Figura 2.15: Esquema simplificado del funcionamiento de una evaporadora térmica

En la Figura 2.15 se presenta un esquema simplificado del funcionamiento de una evaporadora térmica. La duración de esta técnica de depósito dependerá en gran parte del grosor de la película deseado.

La principal ventaja de este método es la simpleza y pureza de las películas que se pueden obtener puesto que se trabaja en un alto vacío por lo que se disminuye en gran

medida la contaminación. Además, no requiere de gases precursores como en CVD o de métodos mecánicos como la exfoliación mecánica.

2.3. Espectroscopía Raman

El físico indio Chadracharya Vekata Raman en 1928, descubrió un fenómeno inelástico de dispersión de la luz, mismo que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. Sus estudios sobre este proceso, ahora llamado Efecto Raman, le valieron la obtención del Premio Nobel de Física en 1930. En 1923, al realizar un estudio de la dispersión de la luz en distintos medios, en especial agua y alcohol, se observó una variación de longitud de onda en un rayo de luz al atravesar un material transparente debido a la interacción con las moléculas del agua que, es decir, al intercambio de energía en las múltiples colisiones. Dicho proceso se puede explicar a partir de la ecuación de energía de los fotones

$$\Delta E = h\Delta\nu \quad (2.28)$$

donde h la constante de Planck y ν la frecuencia de la luz incidente.

La luz que mantiene la misma frecuencia ν que la luz incidente se conoce como *dispersión Rayleigh*, sin embargo esto no aporta información sobre la composición de la muestra. En otro orden de ideas, cuando la frecuencia de la luz dispersada tiene frecuencias diferentes a la radiación original, se tiene *dispersión Raman*.

La Ecuación 2.28 proporciona información y describe la dispersión Raman a partir de las frecuencias mismas que son equivalentes a variaciones de energía.

La espectroscopía Raman es una técnica basada en la dispersión inelástica de luz coherente monocromática de frecuencia ν_0 en la que al incidir el haz de luz en una muestra, la luz se dispersa de manera elástica en su mayor parte pero existiendo una cantidad de luz que se dispersa inelásticamente, como consecuencia existe un cambio de frecuencia.

Estos cambios de frecuencia pueden ser medidos para identificar distintos compuestos y características de diversos materiales.

2.3.1. Dispersión Rayleigh

Al incidir la luz sobre la muestra y el choque entre los fotones y los átomos del material es un choque elástico, es decir, la frecuencia del fotón incidente y el fotón emitido es la misma, por lo que no existe ninguna variación energética y se cumple que

$$E = h\nu$$

Al no existir una variación en la frecuencia y a su vez su energía no se ve afectada, no hay información de carácter espectroscópico que nos proporcione información relevante sobre el material analizado. Sin embargo, podemos decir que el material podría presentar imperfecciones en su estructura cristalina, su composición química o la orientación de la celda unitaria podría afectar la simetría y la anisotropía de la muestra

2.3.2. Dispersión-Efecto Raman

Al incidir un haz de luz sobre un material y la frecuencia y energía se ve afectada, es decir es un choque inelástico, se está hablando de Dispersión Raman. Sin embargo, existen dos casos particulares. Cuando el choque es inelástico y la frecuencia del fotón emitido es



Figura 2.16: Zonas Rayleigh, Raman-Stokes y Raman-Anti-Stokes (Otero y Cano, 2015)

menor a la frecuencia del fotón incidente se está hablando de dispersión Raman-Stokes. Este fenómeno se debe a que el material transfiere energía al fotón al interactuar, por lo que los fotones elevan su energía a un estado superior, ya sea de modo vibracional o rotacional.

Por otra parte, al tener un choque inelástico pero la frecuencia del fotón emitido es mayor a la del fotón incidente, a este fenómeno se le conoce como dispersión Raman Anti-Stokes. Esta situación se interpreta como un cambio en el estado de vibración de los átomos debido a la transferencia de energía al fotón, es decir, el átomo no se encontraba en su estado base por lo que al chocar el fotón a este se le transfiere energía y el átomo regresa a su estado fundamental (Heller y cols., 2016).

La nueva frecuencia se produce a partir de una re-emisión

$$\nu_{AS} = \nu_0 + \nu_R \quad (2.29)$$

donde:

- ν_0 es la frecuencia incidente o frecuencia original
- ν_R es la frecuencia de Raman
- ν_{AS} es la frecuencia de Raman Anti-Stokes

Cada material y compuesto químico tiene niveles de energía y frecuencias de resonancia características en función de la masa del material y el tipo de enlace puesto que la materia está constituida por átomos y enlaces vibrando.

2.3.3. Espectroscopía Raman del Grafeno

Para la correcta interpretación de la espectroscopía Raman así como los fenómenos de transporte en los materiales, es de vital importancia el comprender las interacciones electrón-fonón dentro del mismo material (Neto, Guinea, Peres, Novoselov, y Geim, 2009). Debido a la dispersión fonónica en sólidos, es bien sabido que para el caso del grafeno aparecen 6 ramas de dispersión puesto que la celda unitaria contiene dos átomos de carbono, tales ramas son resultado de interacción entre los átomos que conforman la estructura y como consecuencia la aparición de dos tipos de ramas: la rama óptica y la rama acústica, dividiéndose cada una en ramas transversales y longitudinales mismas que pueden calcularse por distintos métodos, por ejemplo la aproximación por primeros

vecinos (Falkovsky, 2007). Los fonones pueden ser pensados como ondas de propaga-

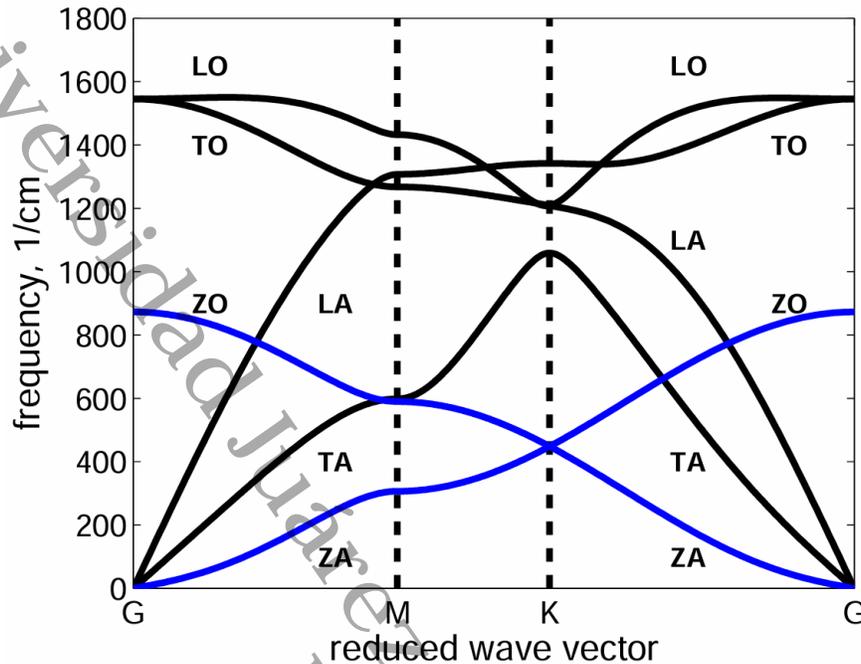


Figura 2.17: Análisis de Dispersión de Bandas del Grafeno bajo Diferentes Condiciones de Tensión: Comparación de la dispersión de bandas a lo largo de direcciones de alta simetría de la zona de Brillouin para el grafeno (Dawood y cols., 2023).

ción a lo largo del cristal que como consecuencia modifica el potencial periódico, dando como resultado la dispersión característica de los materiales. La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica vibracional ampliamente utilizada que detecta cada pequeño cambio en la geometría de la estructura y los enlaces de la molécula (Kakihana y Osada, 2003). En la Figura 2.17 se observan las bandas de dispersión fonónica en el centro de la zona de Brillouin Γ ,

$$\Gamma : A_{2u} + B_{2g} + E_{1u} + E_{2g} \quad (2.30)$$

donde se presentan cada uno de los modos fonónicos siendo dos de ellos doblemente degenerados (Ferrari y Basko, 2013). La relación de dispersión fonónica del grafeno comprende 3 ramas acústicas y tres ópticas. Donde los modos están asociados con los movimientos fuera del plano (Z), longitudinalmente (L) y transversalmente (T).

Asociado con el modo fonónico A_{2u} , el cual es producido por las vibraciones de los áto-

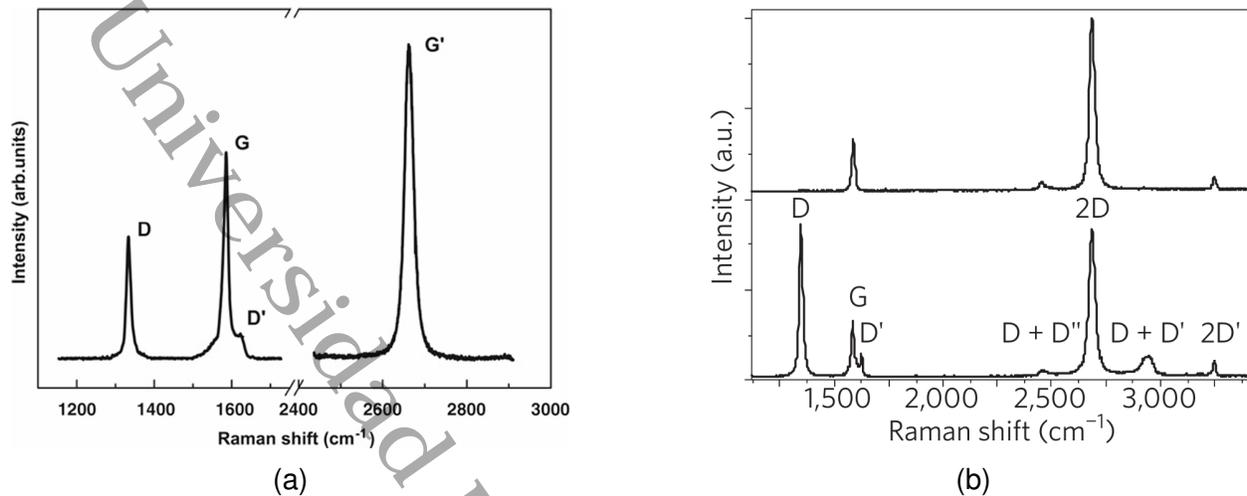


Figura 2.18: (a) Espectro Raman de un borde de grafeno, en el se muestran las bandas características D, G y G' tomado con un láser de 2.41 eV (Malard y cols., 2009). (b) Espectro Raman del grafeno (arriba) y grafeno defectuoso (abajo). Los picos característicos están identificados (Ferrari y Basko, 2013).

mos en el plano perpendicular del grafeno, se encuentra el Modo Óptico Fuera del Plano (ZO) que aparece inactivo en el espectro Raman pero activo en IR. Sin embargo, el modo (ZO) igualmente se encuentra relacionado con el modo fonónico B_{2g} siendo igualmente inactivo en espectroscopía IR y en Raman, este modo implica vibraciones fuera del plano pero se consideran diferentes simetrías. Los movimientos longitudinal Óptico (LO) y Transversal Óptico (TO) se encuentran asociados a los modos doblemente degenerados E_{1u} y E_{2g} . La diferencia entre estos dos modos es que E_{1u} presenta actividad en IR y el modo E_{2g} en Raman y es el responsable de la intensidad de la banda G (véase Figura 2.18a).

Por otra parte, se tienen los modos acústicos divididos en: Acústico Longitudinal (LA), Acústico Transversal (ZA) y Acústico Fuera del Plano (ZA). Siendo importantes en la medición de fenómenos relacionados con dispersión inelástica y propiedades térmicas y mecánicas (Koshino y Son, 2019; Pop, Varshney, y Roy, 2012). El principal punto de interés es la observación de la banda D, en la longitud $\approx 1345 \text{ cm}^{-1}$ la cual se conoce como banda de desorden que se observa en la Figura 2.18. Por otra parte, la banda G está asociada con la doble degeneración en la zona de Brillouin, llamada en ocasiones G' a esta segunda banda misma que de acuerdo con un estudio realizado por el doctor José Luis Benitez Benitez en 2016 (Benítez Benítez, 2016), proviene de procesos de segundo

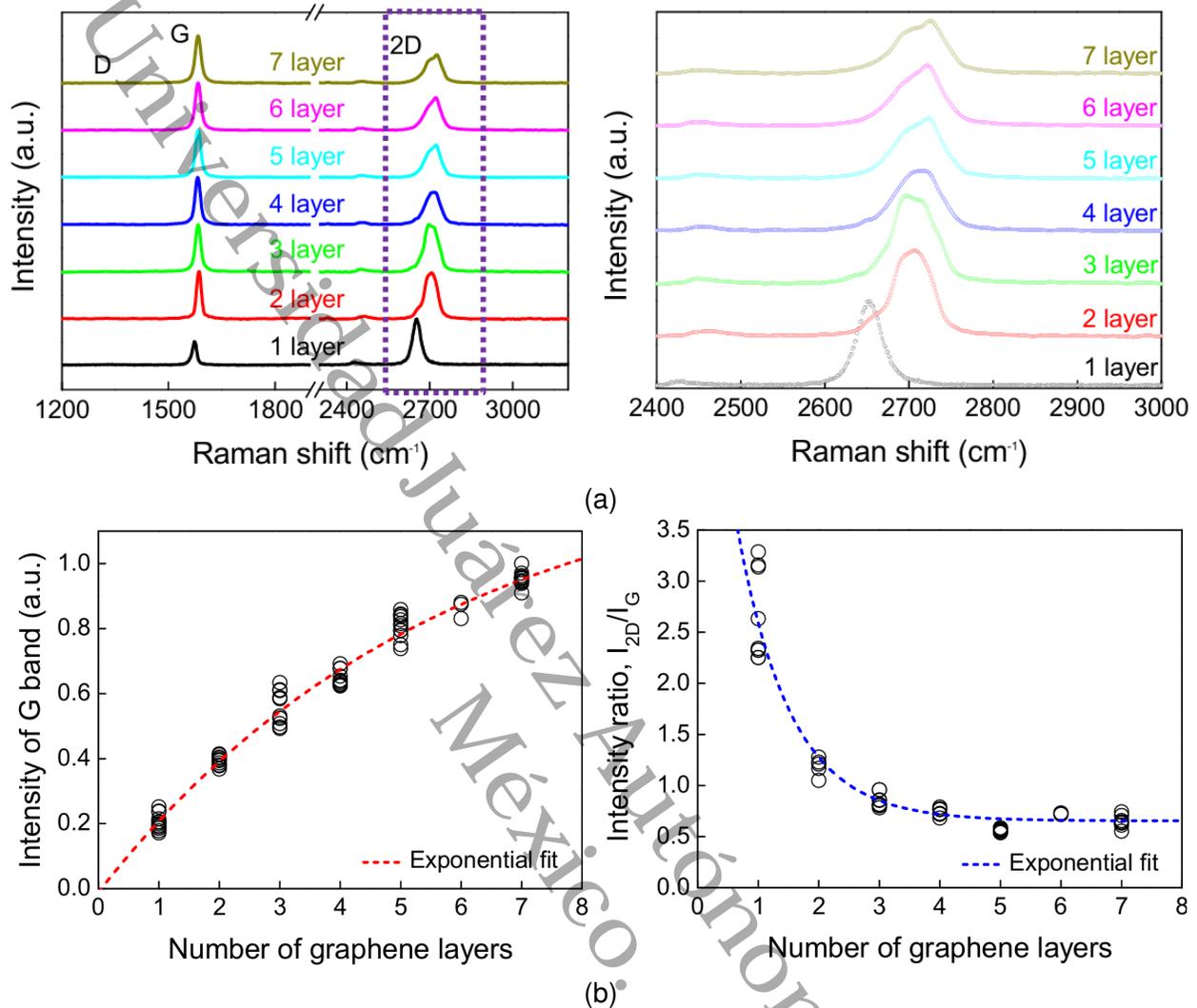


Figura 2.19: Espectro Raman de 1 a 7 capas de grafeno: (a) Evolución del espectro; (b) Intensidades de las bandas G y razón de intensidades de las bandas 2D y G (V. Kumar y cols., 2021).

orden en las frecuencias fonónicas donde se observa que la frecuencia en el modo G' es aproximadamente el doble de la frecuencia en el modo D, $\omega_{G'} \approx 2\omega_D$, puesto que es la combinación de dos fonones con momentos opuestos (ver Figura 2.18) (Ferrari y Basko, 2013).

El grafeno monocapa ha sido estudiado en años recientes y se conoce que exhibe propiedades térmicas y eléctricas excepcionales (Alaee y cols., 2012; Ornigotti y cols., 2023; Wu y Zhao, 2024), pero así como se ha observado esto, igualmente se ha reportado que estas propiedades decrecen a medida que el número de capas incrementa, es por ello que es relevante conocer las capas con las que estamos trabajando puesto que influirá

en los resultados. Para materiales basados en carbono sabemos que las bandas características son las ya estudiadas D, G y 2D (Ferrari y Basko, 2013), sin embargo, para varias capas de grafeno se reportó que la razón de intensidad de las bandas 2D y G decreció hasta en un 0.5 para 7 capas de grafeno (Hwangbo y cols., 2014). Esta relación entre la intensidad de las bandas nos proporcionan una pauta para identificar el número de capas en función de la forma, ubicación y localización de las mismas, especialmente la banda 2D que es aquella que es dependiente del número de capas. La Figura 2.19a proporciona una comparación del espectro Raman para diversas capas de grafeno en donde se observa un corrimiento de las bandas G y 2D hacia frecuencias más bajas, así como un acercamiento en el pico 2D donde se identifica la evolución de este pico (V. Kumar y cols., 2021).

2.3.4. Espectroscopía Raman del Bismuto

Debido a la naturaleza del bismuto, este material tiende a oxidarse en contacto con el ambiente (Depablos-Rivera y cols., 2021), al igual que al interactuar con radiación láser (Zepeda y cols., 2012). En la Figura 2.20 se observa un espectro típico de películas delgadas de bismuto entre 50 y 100 nanómetros.

En esta figura se puede observar la oxidación del material al intensificar la potencia del láser al pasar de 5 mW a 40 mW. De esto se pueden identificar dos bandas características en 71 cm^{-1} y 96 cm^{-1} asociadas principalmente con los modos vibracionales de los átomos del bismuto.

Por otra parte, la Figura 2.21a muestra un espectro correspondiente a distintas mediciones de la misma muestra de bismuto en el que se observa una tendencia a oxidarse, misma que es inducida como resultado de la misma caracterización por láser que, al incrementar su potencia, surgen nuevas bandas en 128 , 315 y 461 cm^{-1} que contribuyen al espectro Raman (Steele y Lewis, 2014).

Las bandas anteriormente mencionadas corresponden a la presencia de un tipo de óxido de bismuto, generalmente Bi_2O_3 en su fase β , para ello puede observarse la Figura 2.21b

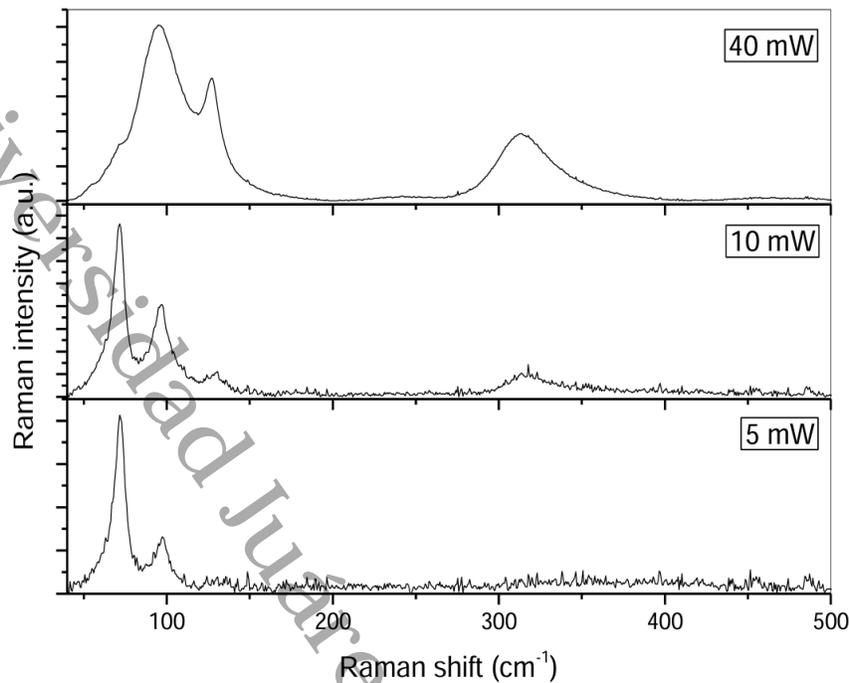


Figura 2.20: Espectro Raman de películas delgadas de bismuto a tres potencias de láser distintas: 5 *mW*, 10 *mW* y 40 *mW* (Zepeda y cols., 2012).

(Depablos-Rivera y cols., 2021). La fase del óxido obtenido puede identificarse mediante un análisis de difracción de rayos X (XRD).

2.4. Espectroscopía UV-Vis

Este tipo de espectroscopía corresponde a las transiciones electrónicas de los niveles de energía entre los orbitales atómicos al hacer incidir luz ultravioleta y visible sobre el material a analizar. De esto podemos definir al espectro ultravioleta o espectro de alta frecuencia como aquella parte del espectro que se encuentra entre los 200 y los 400 nanómetros, por otra parte se le considera a espectro visible a aquel con fronteras en los 400 y 800 nanómetros que también abarca parte del espectro de baja frecuencia o radiación infrarroja (ver Figura 2.22).

Las transiciones entre niveles de energía involucran orbitales de enlace y de antienlace o también llamados π y π^* . Al tener un electrón en la región ultravioleta visible, este podrá excitarse a un nivel de mayor energía dependiendo de la energía que le sea suministrada.

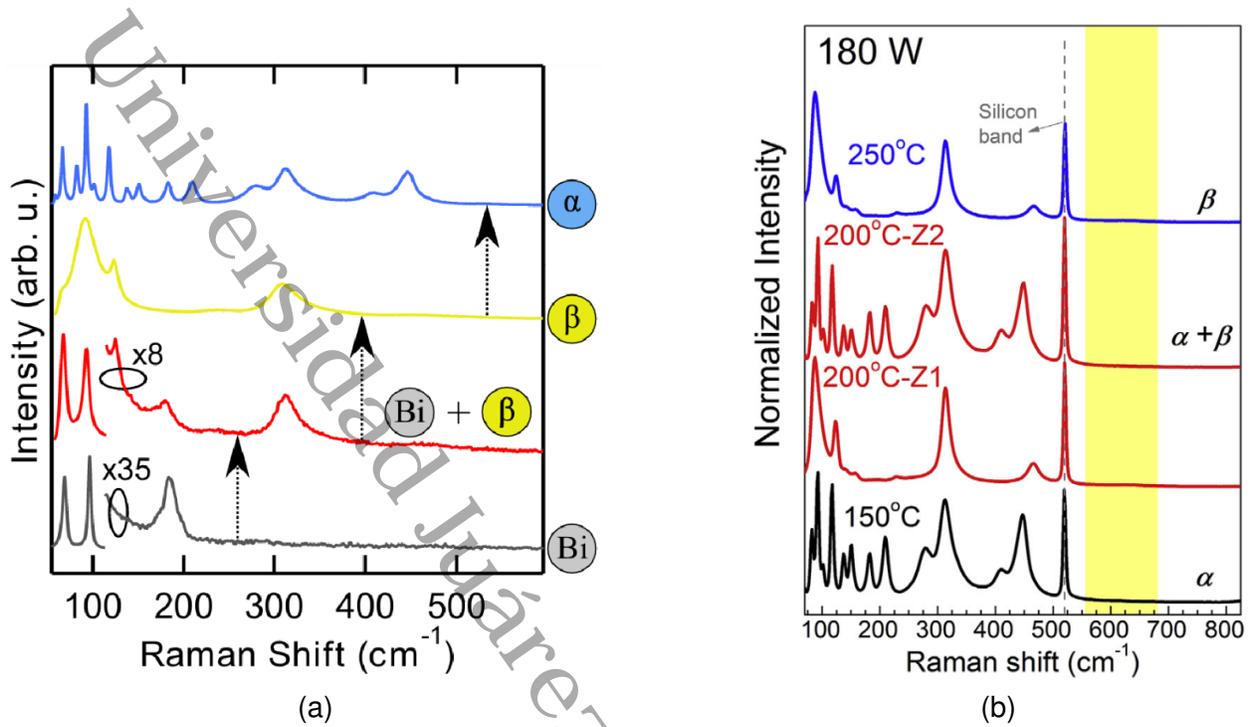


Figura 2.21: (a) Espectros Raman de bismuto y de las fases de Bi_2O_3 inducidas por láser resultantes (Steele y Lewis, 2014). (b) Espectros Raman de películas de BiO_x , depositadas a diferentes Ts y P. Las etiquetas a la derecha indican las fases identificadas mediante XRD. Z1 y Z2 representan diferentes zonas en la misma muestra (Depablos-Rivera y cols., 2021).

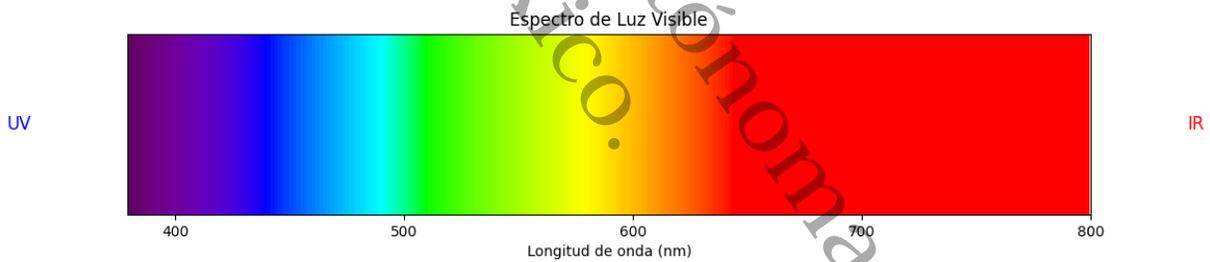


Figura 2.22: Espectro de luz Visible

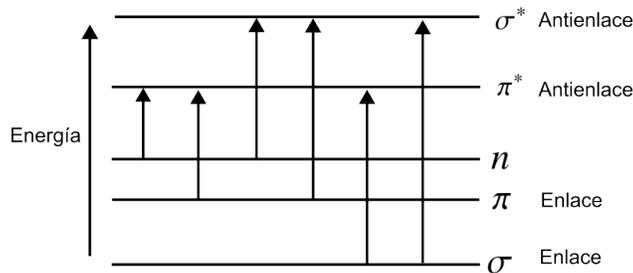


Figura 2.23: Energías relativas de orbitales comúnmente involucradas en espectroscopía UV-VIS

Por otra parte, el segundo haz incide únicamente sobre una celda transparente, al llegar al detector este igualmente recoge toda la información del haz con intensidad I y es esta la que se toma como referencia al comparar las variaciones obtenidas del análisis. Note que las intensidades son distintas puesto que en el primer caso se toma la muestra como objetivo. En otro orden de ideas, el espectrómetro compara la luz transmitida de la celda de referencia, con la cantidad de luz transmitida o absorbida por el materia.

En un limitado periodo, el detector examina aquellas longitudes de onda en que el material absorbe la luz. Dependiendo de la composición química de del objetivo de análisis serán las variaciones en las regiones del espectro UV y visible. La región UV examinada utilizada en su mayoría en la literatura abarca desde los 200 a los 400 nanómetros.

2.4.1. Reflectancia Difusa a través de una Esfera de Integración

Al realizar caracterización del tipo UV-Vis por reflectancia difusa a través de una esfera de integración se emplea el sistema óptico como el esquematizado en la Figura 2.24.

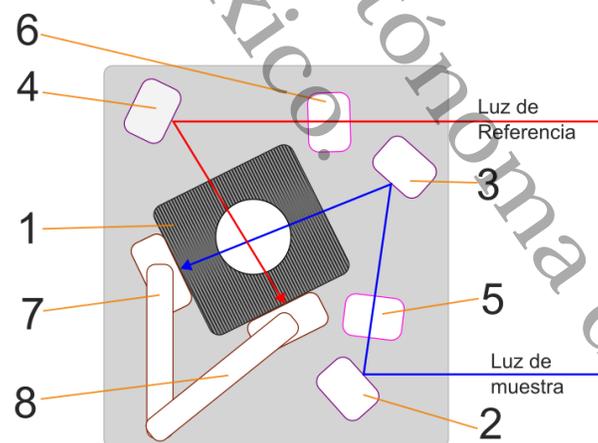


Figura 2.24: Diagrama de equipo UV-Vis: 1) Esfera de integración; 2, 3, 4) Espejos; 5, 6) Soporte de aditamento; 7, 8) Soporte de muestra (Shimadzu Corporation, 2024).

Debido a que estamos tratando con películas delgadas, debemos adecuar las ecuaciones de Beer-Lambert. La ecuación para la reflectancia incorpora la superposición de la siguiente forma

$$R(\lambda) = R_s + R_d \quad (2.31)$$

donde R_s es la reflectancia especular, la cual corresponde a la luz reflejada en a superficie de la película sin dispersión significativa, y R_d la reflectancia difusa, generada por la dispersión dentro de la misma película.

2.5. Resistividad

La resistividad es una propiedad intrínseca de los materiales que describe la capacidad que tiene un material de resistir el flujo de corriente eléctrica, es decir, que tan difícil es para los electrones el desplazamiento dentro del material y está definida por

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad (2.32)$$

donde R corresponde a la resistencia del material, A el área de la sección transversal y L la longitud de la muestra (Cárdenas Valencia y Galvis Garcia, 2011).

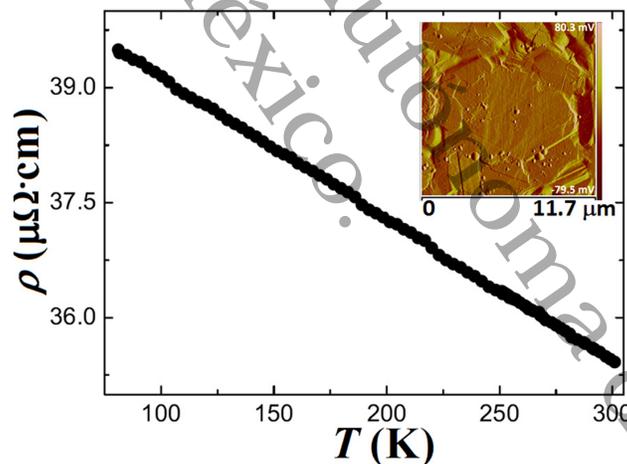


Figura 2.25: Resistividad a baja temperatura de muestras de grafeno sintetizadas por CVD. Recuadro: imagen típica de microscopía de fuerza atómica de grafeno-CVD en un sustrato de níquel (Babichev y cols., 2013)

Esta propiedad resulta efectiva para clasificar un material como conductor, semiconductor o aislante. Cabe destacar que esta ecuación puede modificarse dependiendo del sistema que se esté analizando. Para películas delgadas, esta sufre una ligera modificación al definir el área transversal como $A = t \cdot w$ donde t es el espesor de la película y w el ancho

efectivo. Dado lo anterior, podemos modificar la Ecuación 2.32 como

$$\rho = R \frac{t \cdot w}{L} \quad (2.33)$$

De acuerdo con un estudio, la resistividad para multicapas de grafeno se sitúa en alrededor de $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot cm$, esto es, $3 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ (Babichev y cols., 2013). En la Figura 2.25 se observa la resistividad en función de la temperatura donde se aprecia un decremento al aumentar la temperatura.

Por otra parte, para el caso del bismuto en películas delgadas, la resistividad tiende a variar en función del grosor de la misma. Se ha reportado que existe un aumento en la resistividad del material al disminuir el grosor de la película (Lutskii, 1965). Cabe destacar que para películas de bismuto de grosor menor a $10^{-5} cm$, la dependencia de temperatura observada de la resistividad es similar a la de los semiconductores (Das y Soundararajan, 1987; Padwick, 1997).

JUSTIFICACIÓN

El hecho de que el bismuto y el grafeno presenten individualmente propiedades particulares, resulta de gran interés tecnológico puesto que tienen implicaciones prácticas significativas en el campo de la nanotecnología y la electrónica avanzada.

Por lo tanto, comprender los mecanismos eléctricos de interacción de estos materiales, en respuesta a la modificación de las constricciones del sistema, resultan de gran interés en el campo de la física de estado sólido puesto que permitirá manipular su comportamiento y propiedades a conveniencia.

Asimismo, el estudio de multicapas de ambos materiales en combinación no solo expandirán el conocimiento fundamental, sino que también podrían abrir nuevas líneas de investigación en el campo de materiales compuestos y su comportamiento sujeto a restricciones. Por otra parte, el bismuto presenta propiedades que, al emplearse en películas delgadas menores a 10^{-5} *cm* se modifican. Entre estas propiedades sobresale la resistividad al observarse un comportamiento similar al de los semiconductores al variar la temperatura que, al combinarse con su alta anisotropía y su pequeña masa efectiva, se presenta como un gran candidato para sus aplicaciones en conversiones termoeléctricas (D.-H. Kim y cols., 2006; Lutskaa, 1965). Ambos materiales son del tipo Dirac puesto que presentan brechas en su estructura de bandas, por lo tanto se comportan como semi-metales que, al variar su temperatura, tienden a modificar sus propiedades resistivas. En este contexto, se espera una fuerte interacción entre estos materiales que podría favorecer al desarrollo de nuevos sistemas.

PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN

¿Cómo se modifican las propiedades ópticas y de transporte electrónico en películas delgadas de bismuto al interactuar con multicapas de grafeno de distinto espesor en distintas configuraciones?

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

HIPÓTESIS

Dado el comportamiento particular del bismuto y el grafeno como materiales tipo Dirac bajo condiciones específicas, se espera que la combinación en un arreglo de multicapas de estos materiales presente una sinergia que conduzca a efectos de transporte eléctrico mejorados, un decremento de la resistividad a bajas temperaturas y una fuerte interacción de luz-materia.

OBJETIVOS

6.1. Objetivo general

- Estudiar las propiedades ópticas y de transporte eléctricas de películas delgadas de bismuto-grafeno

6.2. Objetivos específicos

- Depositar en un sustrato de vidrio películas delgadas de bismuto de 5, 8, 11 y 15 nm de espesor, mediante evaporación térmica.
- Sintetizar multicapas de grafeno empleando el método de CVD.
- Depositar multicapas de grafeno sobre películas delgadas de bismuto por transferencia húmeda.
- Estudiar las propiedades de transporte eléctricas (resistividad a bajas temperaturas) y ópticas (absorbancia y transmitancia) de la bicapa (grafeno/bismuto).

METODOLOGÍA

7.1. Síntesis de Multicapas de Grafeno

Para la síntesis de multicapas de grafeno se empleó el método de Deposición Química de Vapor (CVD), en el cual se utilizaron los gases de Hidrógeno molecular y Metano a presión atmosférica. Se eligió como sustrato una lámina de cobre la cual tiene un espesor de 100 micras y una pureza del 99 % comercializadas por la compañía LUMEN.



Figura 7.1: Limpieza de láminas de cobre con acetona y alcohol.

Previo al depósito de grafeno, se procede a limpiar ambas caras de las láminas de cobre, empleando acetona y alcohol etílico con un algodón, esto para remover cualquier residuo no deseado como grasa y polvo resultado de la manipulación.

El sistema utilizado para el depósito de las multicapas de grafeno se encuentra descrito en la Figura 7.2. Se coloca el sustrato de cobre al centro del tubo de cuarzo y del horno tubular, posteriormente se colocan los sellos metálicos en los cuales están adaptados la línea de gas y el burbujeador.

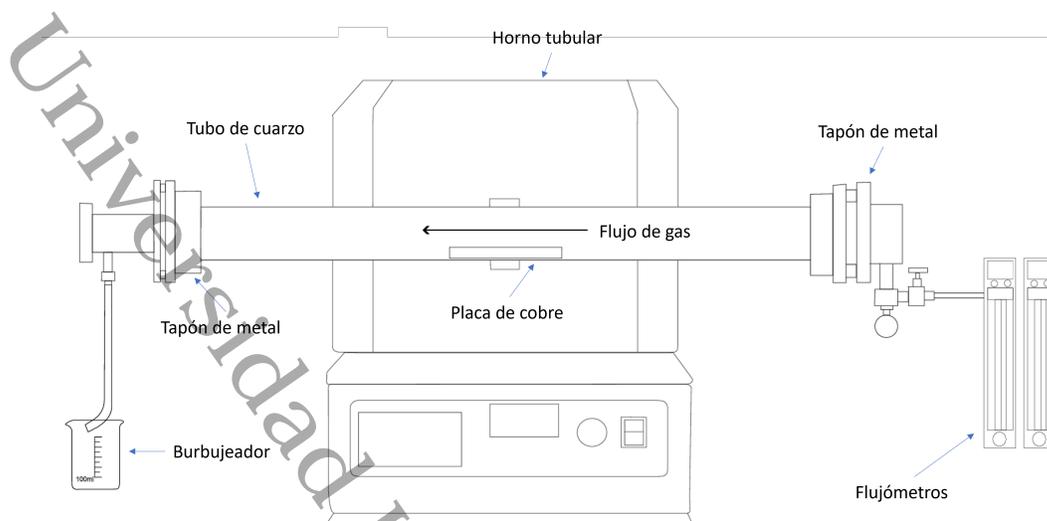


Figura 7.2: Diagrama del arreglo empleado para la síntesis de MG mediante CVD.

Una vez realizado esto, se hace circular gas hidrógeno UAP durante 10 minutos como gas de arrastre cuyo flujo es controlado gracias al flujómetro indicado en la Figura 7.2, esto para generar las condiciones necesarias para iniciar el proceso. Se programa la rampa de temperatura mostrada en la Figura 7.3. En ella podemos observar que consta de cuatro fases, siendo la primera de ellas la rampa de calentamiento con una duración de 60 minutos. La segunda fase consta del tiempo de recocido de la lámina de cobre,

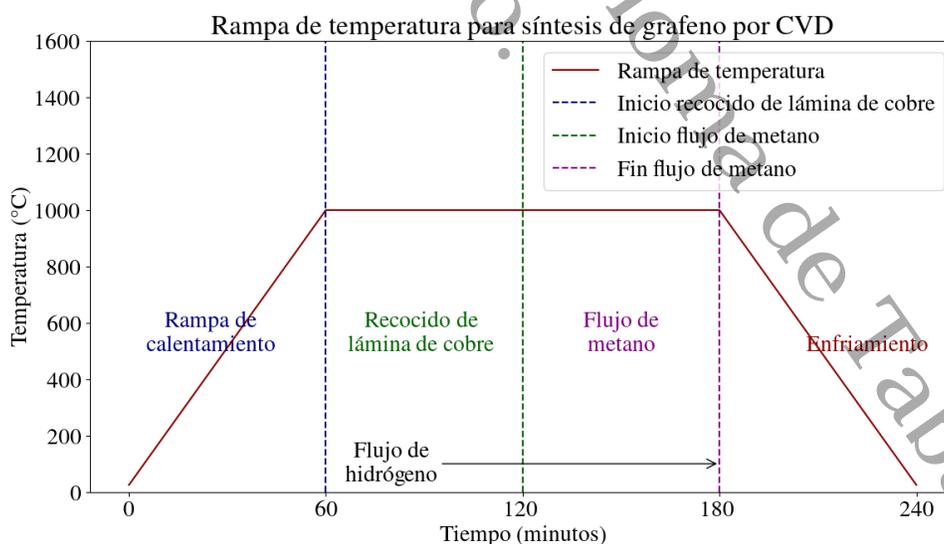


Figura 7.3: Rampa de temperatura para síntesis de grafeno por CVD.

donde se hace pasar hidrógeno molecular durante 60 minutos. Los siguientes 60 minutos

de la rampa, corresponden al depósito del grafeno en donde mediante el flujómetro se hace pasar gas metano al sistema, entonces, debido a la temperatura y a la composición de la mezcla de gases, los átomos de carbono son depositados sobre la superficie de la lámina de cobre de tal manera que se forma un recubrimiento.

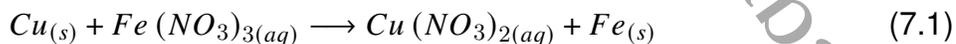
Al terminar el proceso de síntesis se cierra el suministro de los gases y se deja enfriar el sistema.

Para obtener el grafeno, el cobre debe suspenderse en una solución de nitrato férrico como se observa en la Figura 7.4a. Antes de iniciar este proceso deben cortarse los bordes de la lámina de Cu puesto que a consecuencia del método CVD, esta queda recubierta totalmente, si no se realizan los cortes el cobre no se disolverá y el material quedará inutilizable.



Figura 7.4: Multicapas de grafeno.

Al comparar las Figura 7.4a y Figura 7.4b es notorio el cambio de tinte en la solución de $Fe(NO_3)_3$ esto debido a la reacción química que tiene este compuesto con el Cu , la misma que se expresa a continuación



donde:

- $Cu_{(s)}$ corresponde a la lámina de cobre sólida
- $Fe(NO_3)_{3(aq)}$ es el nitrato férrico hidratado

- $Cu(NO_3)_{2(aq)}$ el nitrato cúprico
- $Fe_{(s)}$ el hierro metálico, de esto el oscurecimiento de la solución

El grafeno, al entrar en contacto con estos materiales, se considera inerte puesto que es un material muy estable. Por otra parte, existe la posibilidad de formación de enlaces tipo van der Waals entre el grafeno y el hierro, sin embargo, estos son enlaces físicos y no químicos, por lo que no tiene implicaciones posteriores.

Después de 5 a 7 horas, el grafeno multicapa queda suspendido en la solución de $Fe(NO_3)_3$ (Figura 7.4b), por lo que deberá trasladarse a un recipiente con agua destilada para eliminar los residuos de nitrato férrico, este proceso deberá realizarse en reiteradas ocasiones de tal forma que no quede ningún residuo ajeno al grafeno multicapa. Finalmente, las multicapas de grafeno se depositan en el sustrato de trabajo, siendo en este caso un sustrato de silicio como se observa en la Figura 7.4c para su posterior caracterización mediante diversas técnicas abordadas en la sección del Marco Teórico.

7.2. Depósito de Películas Delgadas de Bismuto

El método utilizado para el crecimiento de películas delgadas de bismuto (Bi) fue la evaporación térmica esquematizado en la Figura 7.5. Este proceso implica un sistema de refrigeración, una bomba difusora, una bomba mecánica y una campana de seguridad de vacío. Los sustratos de vidrio empleados para el depósito de bismuto son del tipo portaobjeto mismos que deben ser lavados y secados previamente. El proceso de limpieza consiste en una solución de agua desionizada, etanol y aire comprimido. Después de este proceso, cada sustrato se somete a un baño ultrasónico con agua destilada durante cinco minutos, posteriormente se secan con aire comprimido. Una vez preparado el sustrato, este se coloca en el porta sustrato, que consta de un cilindro de cobre esquematizado en la Figura 7.6:a), para medir la temperatura del sustrato al momento del depósito, se conecta un termopar. Para iniciar el proceso de vacío, previamente se prende el sistema para que empiece a calentar la bomba difusora. Inmediatamente se enciende el sistema de refrigeración con agua y a su vez, le prende la bomba mecánica que le da apoyo.

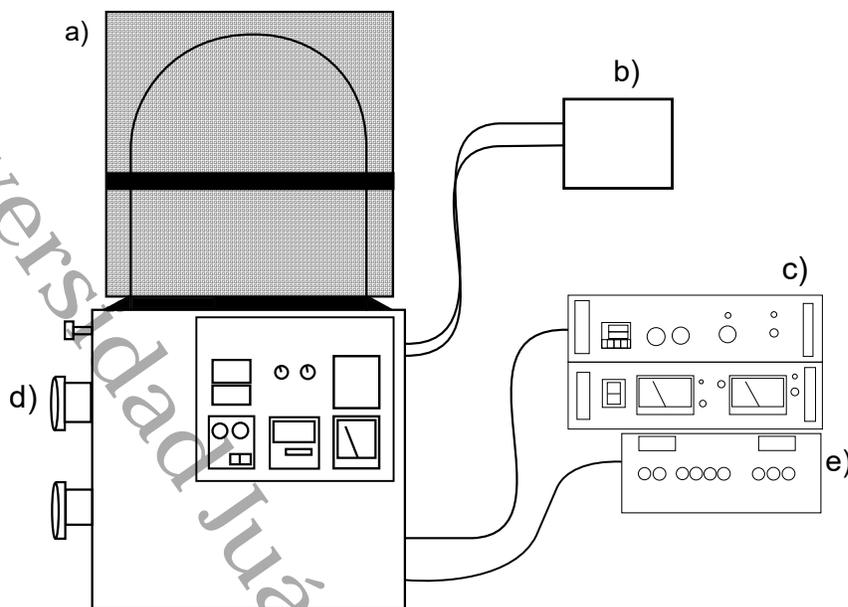


Figura 7.5: Diagrama de sistema utilizado para el depósito de películas de Bismuto: a) campana de seguridad, b) sistema de refrigeración, c) suministro de voltaje, d) válvulas de bombas difusora y mecánica, e) contador de densidad.

Este paso es crucial, puesto que la bomba mecánica está conectada a la campana de vacío y da apoyo a la bomba difusora, por lo que consta de dos válvulas. Es importante que estas válvulas no estén abiertas al mismo tiempo, por que de hacerlo el aceite de la bomba mecánica escapa, por la diferencia de presión.

Habiendo dicho las precauciones anteriores, se procede a hacer el vacío. Una vez colocado el sustrato y el cilindro de cobre con sus aditamentos, se coloca la campana y se cierra la válvula de admisión de aire. Luego, se cierra la válvula de apoyo a bomba difusora y se abre la válvula de bombeo a la campana; en este proceso hay que esperar hasta que la bomba mecánica haga un prevacío del orden de 1×10^{-4} *tor*. Habiendo hecho ese prevacío, se cierra la válvula que hace vacío con la bomba mecánica y se abre la válvula de la bomba difusora, a la par se abre la válvula de apoyo, que tiene mediante la bomba mecánica. Aquí hay que esperar que el vacío llegue del orden de 1×10^{-6} *tor*. Para hacer el depósito de las películas delgadas, el sustrato se calienta previamente a una temperatura de 100°C , este proceso se hace lentamente, en aproximadamente 15 minutos. Teniendo el sustrato a esta temperatura estabilizada, se procederá a hacer el depósito. Para hacer el depósito se utilizó una celda Knudsen (ver Figura 7.6:c)) y un

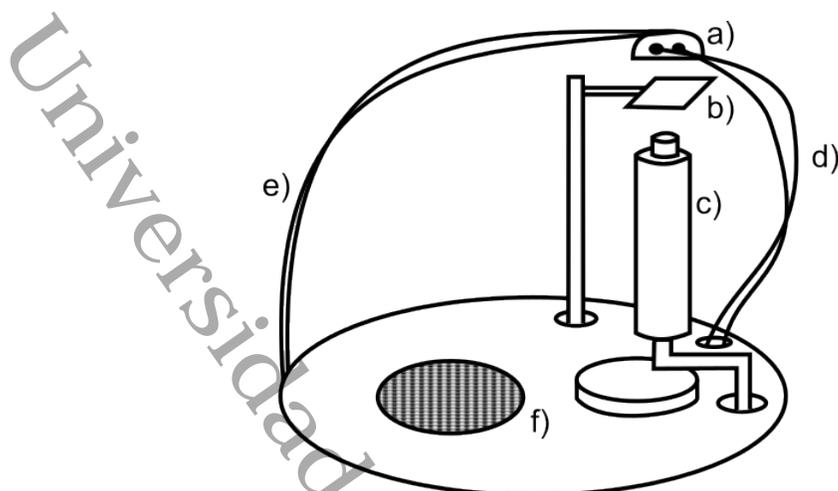


Figura 7.6: Sistema dentro de la evaporadora: a) sustrato , b) Shooter , c) Crisol y celda Knudsen, d) Cables de calentamiento de sustrato, e) Soporte de cilindro con sustrato, f) compuerta de bomba difusora

crisol de cuarzo, teniendo la precaución que el calentamiento sea constante para hacer la evaporación muy lentamente. El bismuto que se utilizó para evaporar es de la marca ALDRICH con pureza del 99 %, el cual se colocó dentro del crisol de cuarzo en la celda Knudsen.

Para iniciar la rampa de trabajo, se abre la bomba mecánica, asegurando que no esté abierta al mismo tiempo que la bomba difusora.

Una vez que la temperatura del material alcanza los 500°C aplicando un voltaje de 5 V y un amperaje de 7 A. La velocidad de depósito del material se ajusta hasta alcanzar $0.2\text{\AA}/\text{s}$. Al lograr el espesor deseado, se interrumpe el depósito desplazando el shooter, se le quita la potencia eléctrica a la celda Knudsen, así como el calentamiento al sustrato y se cierra la válvula de la bomba difusora y se deja enfriar la muestra. Finalmente, se cierra la válvula de la compuerta difusora y se cambia de la bomba difusora a la bomba mecánica, esperando la reducción de temperatura del sistema.

El proceso de evaporación es muy lento, por lo que hay que estar monitoreando el espesor deseado.

Debido a las condiciones de vacío el descenso de la temperatura es menor en comparación con un sistema a temperatura ambiente, por lo que para este caso se tarda 3 horas en enfriar.

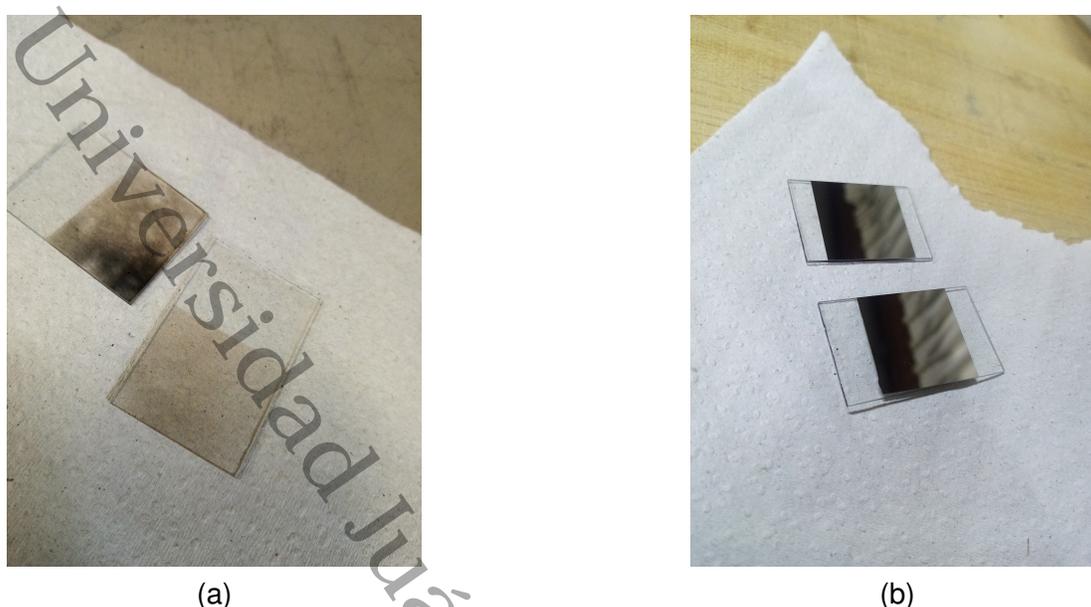


Figura 7.7: Películas delgadas de Bi de distinto grosor: (a) 5 nanómetros, (b) 22 nanómetros

Tabla 7.1: Películas de Bismuto Depositadas

Grosor	Presión
5 nm	$9.6 \times 10^{-6} \text{ Torr}$
8 nm	$7.6 \times 10^{-6} \text{ Torr}$
11 nm	$9 \times 10^{-6} \text{ Torr}$
15 nm	$9 \times 10^{-6} \text{ Torr}$

Este proceso se repite para obtener películas delgadas de Bi para los distintos espesores como se observa en la Figura 7.7. Las películas resultantes deben someterse a una serie de caracterizaciones para determinar sus propiedades de transporte eléctrico y ópticas.

Se repite este proceso para distintos espesores y se obtienen las películas delgadas de Bi como se observan en la Figura 7.7a y Figura 7.7b. En la Tabla 7.1 se indican las películas de bismuto depositadas.

7.3. Medición a Cuatro Puntas

Para la medición de la resistividad a cuatro puntas se construyó el sistema mostrado en la Figura 7.8 el cual consiste en una fuente de corriente KEITHLEY 6221 y un multímetro digital Agilent 34401A (ver Figura 7.11d), un sistema de medición de temperatura inte-

grado por un termopar de punta de grafito, un amplificador MAX6675 y un controlador Arduino (ver Figura 7.11c), un bloque de cobre conectado a un transformador variac a 140v (ver Figura 7.11b) y pintura de plata para la construcción de las cuatro puntas en la muestra.

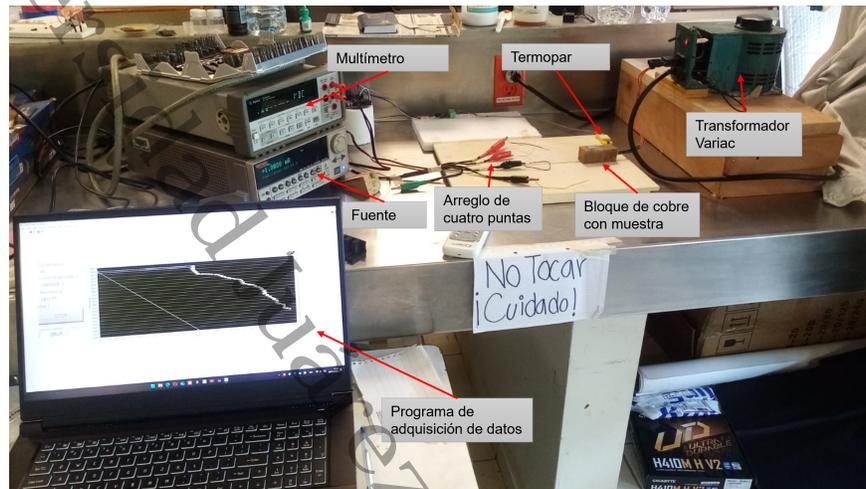


Figura 7.8: Sistema empleado para la medición de resistividad vs temperatura

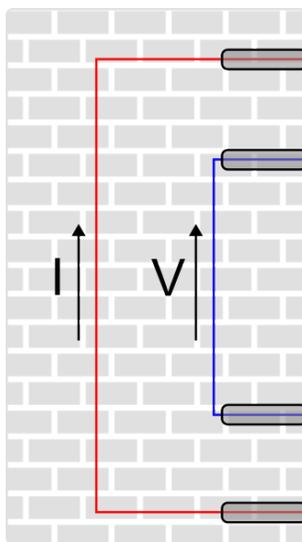
Para construir las terminales en la muestra se utilizaron alambres de cobre a los cuales se les quitó el recubrimiento y así asegurar una mejor conducción de corriente, por lo cual es necesario verificar la continuidad y la resistencia para cada uno de ellos ya que si existe alguna anomalía esto podría indicar que alguno de ellos aún tiene barniz aislante eléctrico. Por otra parte, debe considerarse el grosor de los mismos dependiendo de la naturaleza de la muestra, para este caso, se emplearon alambres de calibre .2 y 30 awg (american wire gauge), estos se pegaron al sustrato con el arreglo de películas empleando pintura de plata como pegamento (ver Figura 7.9). Este procedimiento debe realizarse con mucho cuidado puesto que si no se pegan correctamente los alambres, podrían entrar en corto circuito y dañar o arruinar la muestra, así mismo la separación de los alambres debe ser la mínima posible que, en nuestro caso, es de 1mm.

Después de este procedimiento, se verifica que exista buena continuidad y una resistencia aceptable similar a la medida anteriormente entre las puntas de los cables y entre las terminales sobre el sustrato.

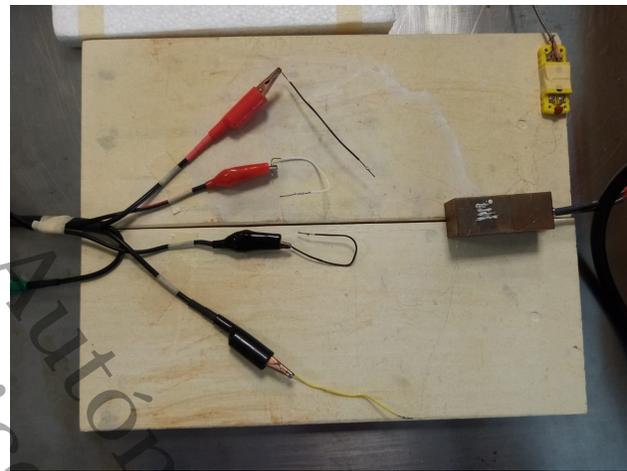
En caso de que esto no sea así podría deberse a distintos factores como el mal contacto



Figura 7.9: Acercamiento bajo microscopio de alambres de cobre pegados al sustrato mediante pintura de plata



(a) Diagrama teórico de la medición a cuatro puntas.



(b) Sistema de cuatro puntas conectado al multímetro y a la fuente de corriente para la medición de una muestra colocada sobre un bloque de cobre.

Figura 7.10: Comparación entre el diagrama teórico y el sistema de medición real de cuatro puntas.

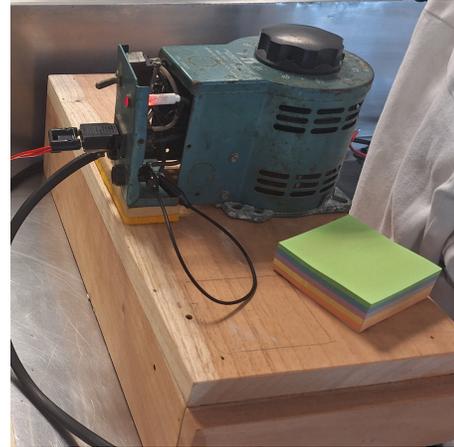
entre el cable y el sustrato, o que exista un corto entre los cables debido al mal uso de la pintura.

Posteriormente, se coloca la muestra sobre el bloque de cobre y se agrega una gota de pintura de plata entre el sustrato y el bloque, esto para asegurar una buena conducción térmica entre ambas partes. Además, se coloca el termopar sobre el sustrato y se fija con pintura de plata cuidando que este no quede sobre la película de bismuto puesto que esto afectaría la medición, se conectan los cables provenientes de la fuente KEITHLEY y el multímetro Agilent de acuerdo con el diagrama mostrado en la Figura 7.10a.

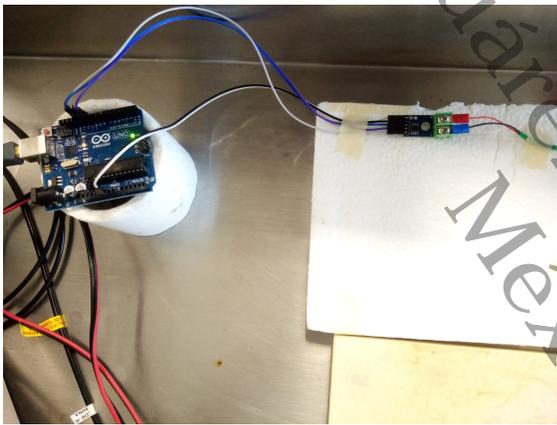
La fuente de corriente y el multímetro se conectan mediante un puerto GPIB a un pro-



(a) Muestra colocada sobre un bloque de cobre, sobre el sustrato se observan los alambres adheridos con pintura de plata y un termopar.



(b) Transformador variac utilizado para el aumento de la temperatura en la muestra.



(c) Sistema de medición de temperatura conformado por un controlador Arduino, un amplificador MAX6675 y un termopar de punta de grafito.



(d) Multímetro digital Agilent 34401A y fuente de corriente KEITHLEY 6221.

Figura 7.11: Sistema de medición de resistencia y temperatura utilizado en la muestra de estudio.

grama previamente diseñado para la adquisición de datos de la resistencia en función de la temperatura en el cual se debe establecer la intensidad de corriente y la complianza a aplicar a la muestra, en este caso hemos utilizado una complianza de 20V y una intensidad de $1\mu A$. Por otra parte, se indican las medidas de la muestra para el cálculo de la resistividad utilizando la Ecuación 2.32. Se le da inicio al programa y se enciende el transformador variac para suministrar calor a la muestra, paulatinamente se incrementa el porcentaje de corriente suministrada por el transformador variac de forma manual y observamos un aumento de la temperatura detectado por el termopar colocado sobre la muestra. Al alcanzar la temperatura deseada que en nuestro caso son $100^{\circ}C$ se apaga

el transformador variac y se deja enfriando el sistema hasta temperatura ambiente, una vez alcanzadas las condiciones iniciales se para el programa y se guardan los datos para su procesamiento posteriormente. Es recomendable realizar este procedimiento en reiteradas ocasiones para una mayor fiabilidad de los datos adquiridos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

8.1. Espectroscopía Raman del grafeno

Para conocer el número de capas de grafeno obtenidas mediante CVD, se caracterizó el material empleando espectroscopía Raman. En la Figura 8.1a se presenta el análisis Raman correspondiente a grafeno multicapa, con un acercamiento en la región 2D en la Figura 8.1b.

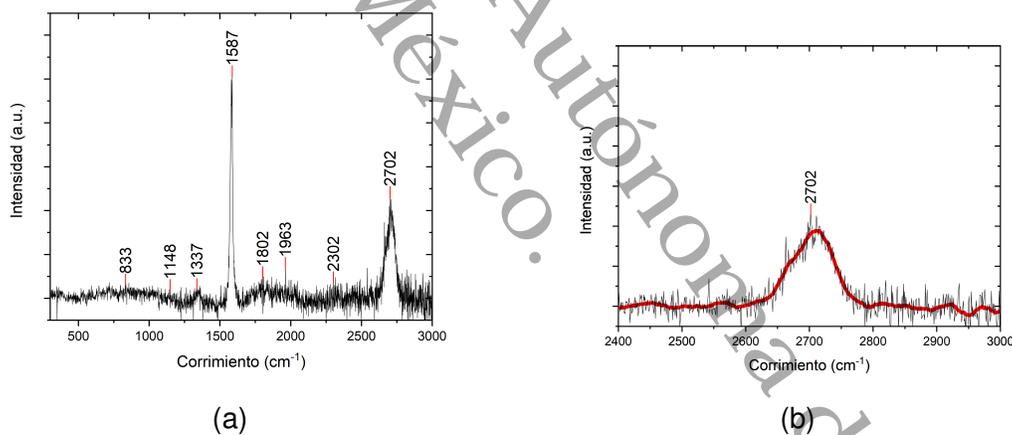


Figura 8.1: (a) Espectro Raman correspondiente a grafeno multicapa, (b) Acercamiento sobre el pico 2D del espectro Raman del grafeno

Al comparar estos resultados con la Figura 2.19a podemos notar que hemos obtenido un grafeno bicapa puesto que al obtenerse la razón de intensidades de los picos 2D es a G y, al analizar la distribución respecto a la banda de 2700 cm^{-1} en la Figura 2.19b respecto a la Figura 8.1b, se deduce que se tiene un grafeno bicapa. En nuestro caso se obtiene una razón de 1.7 lo que nos sitúa de acuerdo con la Figura 2.19b, en 2 capas de grafeno.

De igual manera se observan ligeramente los picos del tipo D+D'' también conocido co-

mo combinación de modos fonónicos, estos se encuentran presentes en los espectros Raman sin embargo no se identifican a simple vista por lo que no se consideran modos característicos del grafeno.

8.2. Espectroscopía Raman de un arreglo AB de Bi-MG

En la Figura 8.2 se observa una ampliación bajo microscopio del arreglo de películas de grafeno y bismuto, en la cual se denota la ligera presencia de óxido en la muestra como resultado de las condiciones ambientales y las mediciones efectuadas.

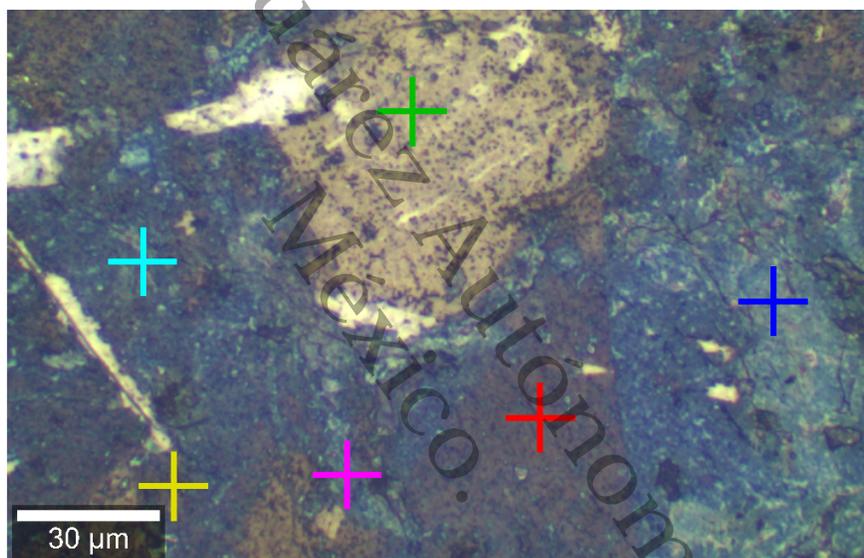


Figura 8.2: Ampliación 50x de arreglo AB de multicapas de grafeno y películas delgadas de Bismuto

En la Figura 8.3a se observa el espectro Raman del grafeno bicapa y la película de bismuto en un arreglo del tipo AB, los colores de los espectros indican las zonas marcadas en la Figura 8.2. En estos espectros se identifican los picos característicos del grafeno multicapa G y 2D.

Es bien sabido que el pico G es resultado de la creación de un fonón en el punto Γ con momento cero y como consecuencia, el electrón no viaja en la zona de Brillouin que es lo que observamos en este espectro y se intensifica debido a la presencia del bismuto.

Por otra parte, se identificó el pico correspondiente al bismuto en 105cm^{-1} . De igual ma-

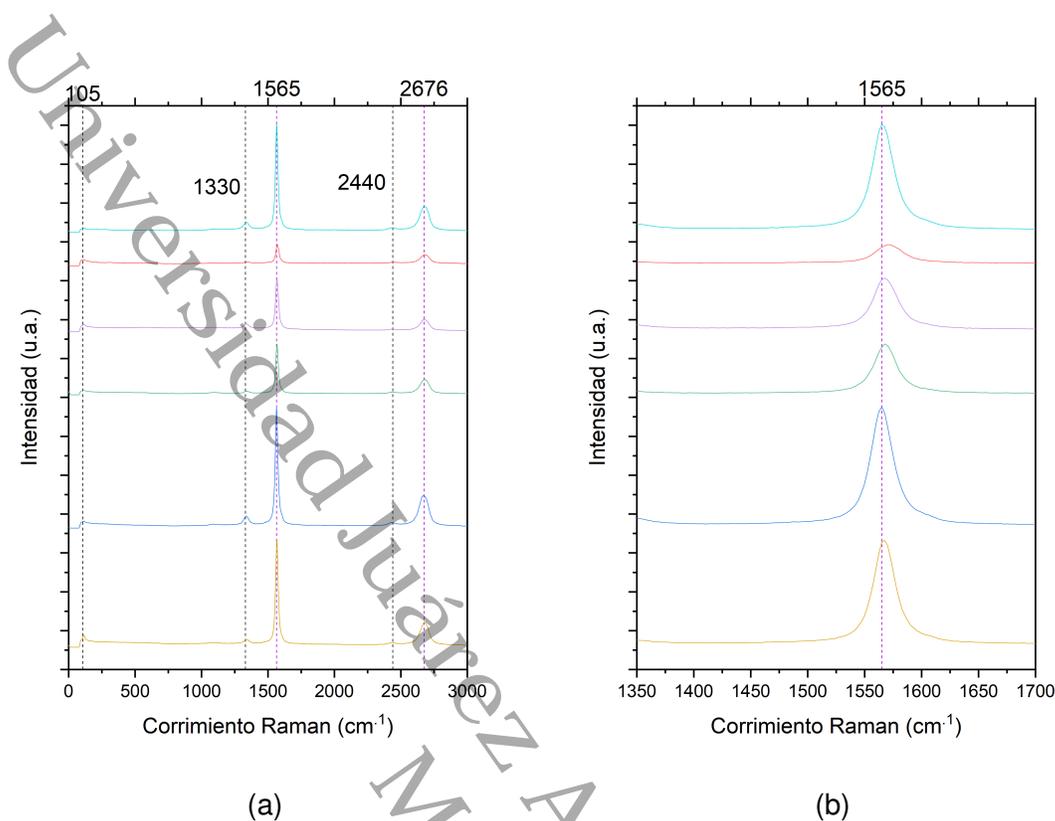


Figura 8.3: Espectros Raman de muestras de grafeno y bismuto: (a) Espectros intercalados con picos característicos indicados en las regiones de 105cm^{-1} , 1565cm^{-1} y 2676cm^{-1} . (b) Acercamiento de la banda G

nera se tiene un ligero pico asociado al sustrato de silicio en 1094cm^{-1} lo que puede ser derivado de un recubrimiento no uniforme, discontinuo o muy delgado de la película de bismuto.

8.3. Espectroscopía UV-Vis de Bi-MG

Al realizar el análisis UV-Vis de las muestras se detectó que presentan el comportamiento esperado, puesto que al comparar el espectro de una muestra de grafeno bicapa (ver Figura 8.4a) con el análisis de las muestras del arreglo de capas de Bi-MG de la Figura 8.4b, se detectó un aumento en la absorbancia de manera considerable en la misma región tal como ha sido reportado en estudios recientes (N. Wang y cols., 2023). Tal fenómeno se asocia a la interacción con la película delgada de bismuto, ya que en bajas dimensiones este tiende a formar islas. Así mismo, el análisis UV-Vis de transmitancia

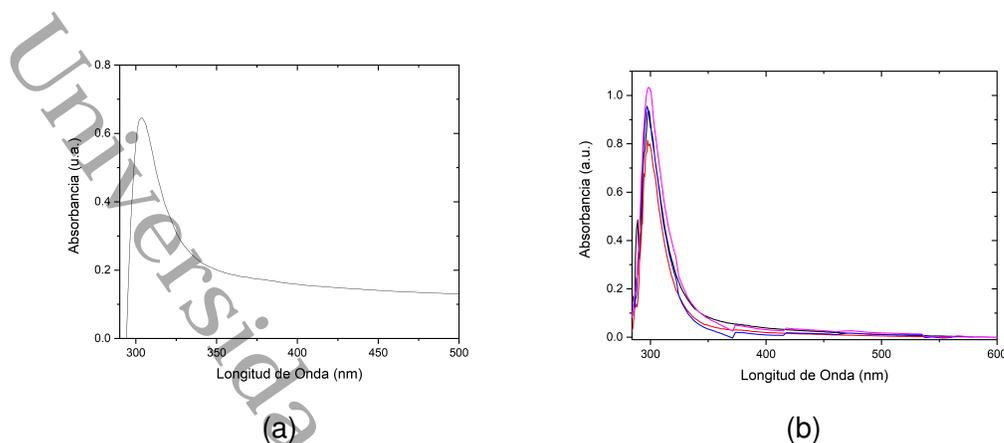


Figura 8.4: (a) Espectro UV-Vis de absorción del grafeno. (b) Espectro UV-Vis de absorción de Bi-MG

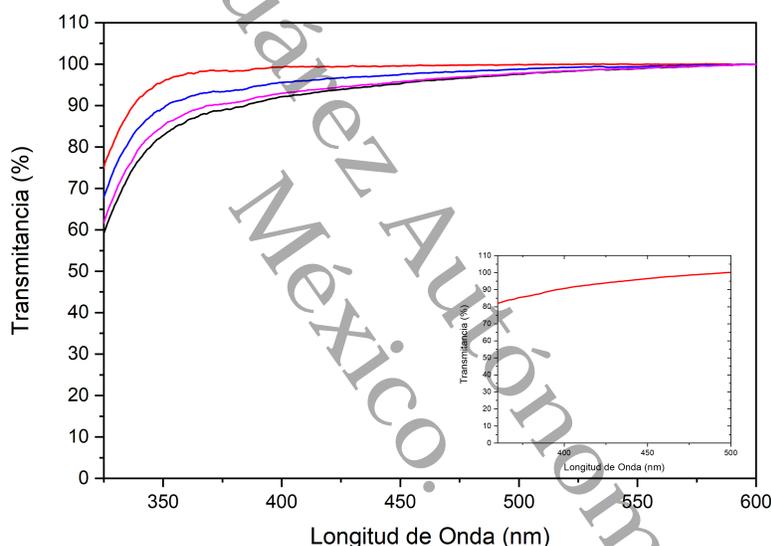


Figura 8.5: Espectro UV-Vis de Transmitancia de Bi-MG. Inseto: Análisis de grafeno multicapa.

presenta valores esperados ya que de acuerdo con la Figura 2.14 y un artículo publicado en 2023 por Nan Wand y otros (N. Wang y cols., 2023), se observa relación directa entre el grosor de la película de bismuto y la transmitancia, tendiendo esta última a aumentar para longitudes alrededor de 350nm, siendo el valor más bajo reportado del 60 %. De esto podemos notar la influencia que ha tenido el grafeno bicapa en la medición, puesto que al tener una transmitancia del 80 % (A. Kumar, Sachdeva, Pandey, y Karna, 2020), ha favorecido al incremento de esta propiedad para el bismuto a valores de hasta el 75 %.

8.4. Resistencia y Resistividad de Bi-MG

Si analizamos la Figura 8.6, notamos un comportamiento casi lineal, teniendo una resistencia de 2200Ω a temperatura ambiente descendiendo hasta alrededor de 1700Ω a 100°C . Por otra parte, se registró una resistividad de $1.7 \times 10^{-5}\Omega \cdot m$ a temperatura ambiente y se observó un descenso del 80% al incrementar la temperatura tal como se aprecia en la Figura 8.7a, alcanzando valores de hasta 1.3×10^{-5} a 100°C .

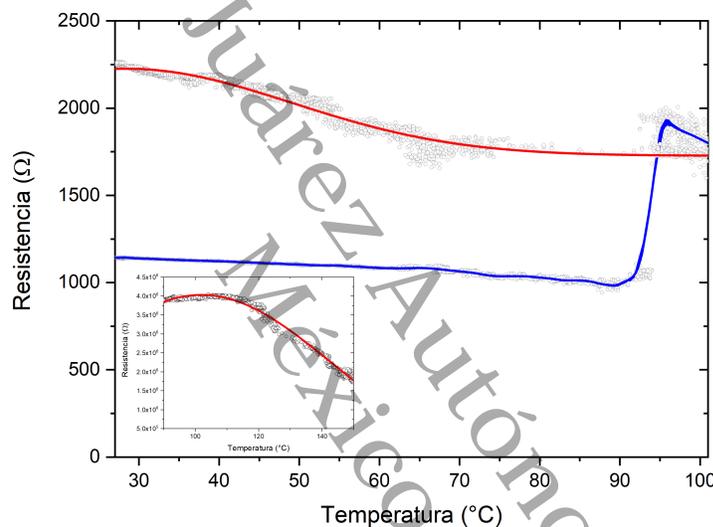


Figura 8.6: Resistencia vs Temperatura de un arreglo tipo AB de películas delgadas de Bi de 15 nm y grafeno bicapa para la rampa de calentamiento (rojo) y la rampa de enfriamiento (azul). Inserto: Análisis de un arreglo tipo AB de películas delgadas de Bi de 11 nm y grafeno bicapa para la rampa de calentamiento (rojo)

Este comportamiento ha sido estudiado por Christopher Padwick (Padwick, 1997), quien observó que por la naturaleza semimetálica del bismuto en películas delgadas y debido a efectos cuánticos de tamaño y dispersión obstaculizada por las islas del material, tiene una tendencia a comportarse como un semiconductor.

A su vez, la tendencia y valores obtenidos mediante la medición a cuatro puntas de la resistencia y la resistividad concuerdan con la literatura (Das y Soundararajan, 1987; Padwick, 1997), puesto que la resistencia, y a su vez la resistividad, disminuyen conforme aumenta la temperatura y no se observa un valor mínimo intermedio durante la medición.

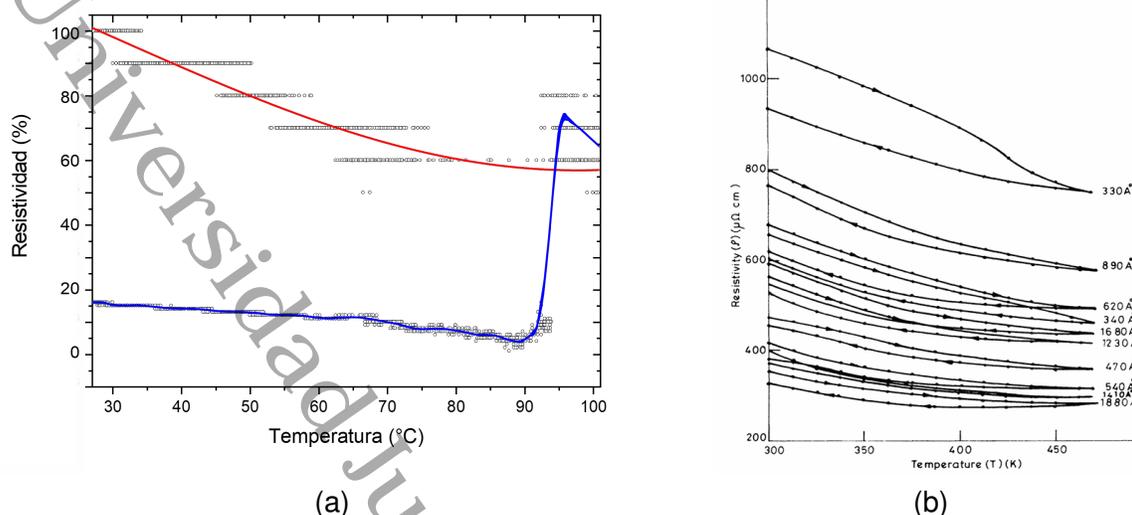


Figura 8.7: (a) Resistividad vs Temperatura de un arreglo tipo AB de películas delgadas de Bi de 15 nm y grafeno bicapa para la rampa de calentamiento (rojo) y la rampa de enfriamiento (azul), (b) Variación de la resistividad de películas delgadas de bismuto de distinto grosor en función de la temperatura (Das y Soundararajan, 1987).

Cabe mencionar que la curva de calentamiento y la curva de enfriamiento reportadas no registran los mismos valores, sin embargo, se aprecia una tendencia semejante, esto es, conforme disminuye la temperatura, aumenta la resistencia y resistividad. Esta disparidad entre los valores de ambas curvas ha sido estudiado previamente por diversos autores (Das y Soundararajan, 1987; Yu, Vijayakrishnan, Allgayer, Szkopek, y Gervais, 2024), quienes explican que esto se debe a defectos térmicamente inestables de la muestra, los cuales son eliminados o reducidos durante el calentamiento y, por lo tanto, la resistencia y resistividad presenta valores menores en la fase de enfriamiento, como ha sido reportado anteriormente por Damorada y Jayaprakash en 1980, quienes observaron una anomalía en películas de bismuto a altas temperaturas.

La razón de la diferencia en estas curvas se debe al crecimiento de una capa aislante de BiO_x en la superficie de la película. En estudios previos se ha reportado que el crecimiento de una capa de óxido en las películas delgadas de bismuto está directamente relacionado con el aumento en la resistencia y como consecuencia, en el aumento de la resistividad del material ya que el grosor efectivo de la película disminuye (Cohn y Uher, 1989). En cambio, la resistencia para películas de bismuto de mayor grosor tiende

a mantenerse constante a pequeños cambios en el grosor por el crecimiento de la capa aislante.

A pesar de presentar un comportamiento semiconductor el bismuto y el grafeno a altas temperaturas, no se registra un valor mínimo, como puede observarse en la Figura 8.6 y la Figura 8.7a lo que se justifica por la dimensión de las películas de bismuto utilizadas que, al disminuir el grosor de la película de bismuto, este tiende a aumentar su resistencia y, por consecuencia, sus propiedades de transporte electrónico (Lutskii, 1965). En otro orden de ideas, el camino libre que pueden recorrer los electrones se ve disminuido por la formación de islas del mismo material debido al método de síntesis empleado, y por ello el band gap tiende a aumentar (Yu y cols., 2024).

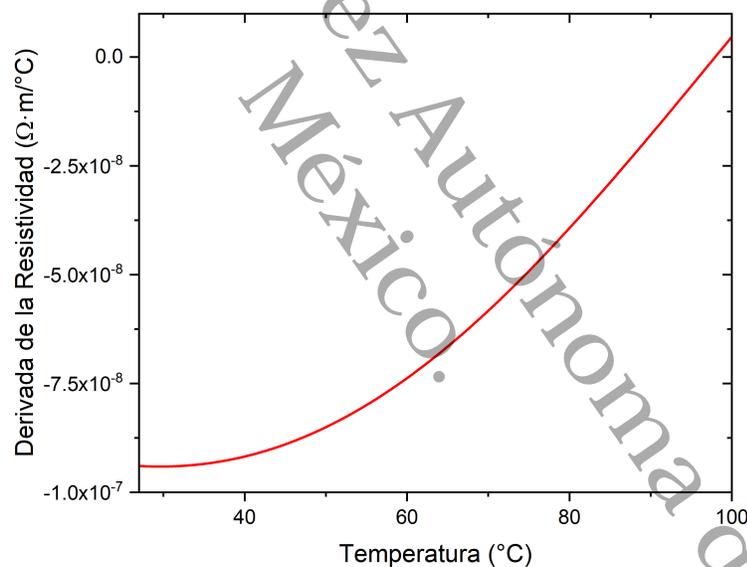


Figura 8.8: Primera derivada de la resistividad respecto a la temperatura

En nuestro caso, esta diferencia en la resistividad en la rampa de enfriamiento (Figura 8.6) se ve acentuada por la presencia del grafeno bicapa, esto es consecuencia de la orientación relativa entre el grafeno y el bismuto, ya que de acuerdo con un estudio publicado en 2020 por Naumov y Dev, el grafeno influye de gran manera en la estructura de bandas del bismuto en la zona de los conos de Dirac, reduciendo la brecha energética entre ambos, la cual variará en función de la simetría y orientación de ambos materiales

(Naumov y Dev, 2020). En la Figura 8.8 se presenta la tasa de cambio de la resistividad respecto a la temperatura la cual es negativa para temperaturas menores a 100°C , indicando que la resistividad está disminuyendo al aumentar la temperatura en el rango establecido. Por otra parte, La derivada tiende a cero al alcanzar los 100°C lo que sugiere el crecimiento de una capa aislante como Bi_2O_3 , misma que puede estar afectando considerablemente esta propiedad del material y que se acentúa por el grosor de la película de bismuto.

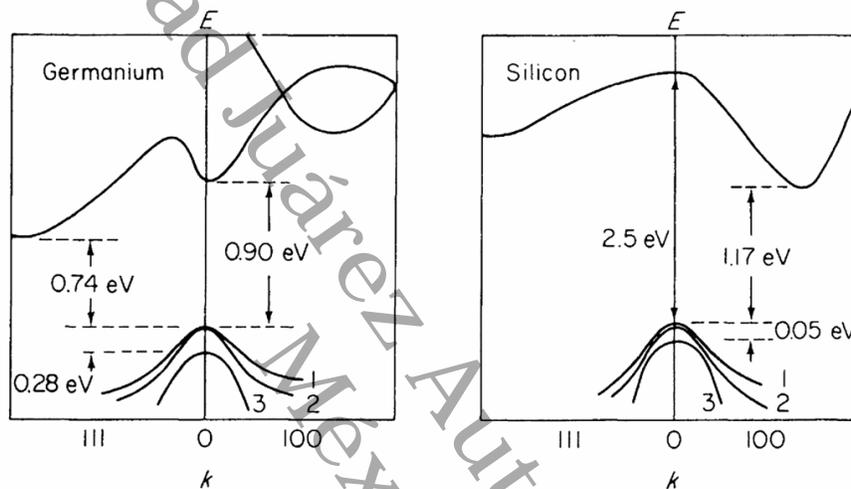


Figura 8.9: Bandas de energía $E(k)$ vs k cerca de los extremos de las bandas de conducción y valencia para Ge y Si. Las energías indicadas son para 0 K (Bube, 1992)

A diferencia de materiales como el germanio y el silicio, considerados los semiconductores más comunes, ambos muestran una estructura de bandas con band gap indirecto (ver Figura 8.9). Algunos autores consideran que el germanio presenta un band gap directo (Bube, 1992), sin embargo, al comparar su estructura de bandas con la del bismuto (ver Figura 2.12b) y la del grafeno (ver Figura 2.5), existe una gran diferencia entre estas. El germanio presenta un band gap de 0.74 eV y 0.90 eV, por otra parte, el silicio presenta un band gap de 2.5 eV y 1.17 eV. Si comparamos estos valores con los del bismuto 0.001 eV y los del grafeno 0 eV, podemos observar que este último no presenta band gap entre sus bandas de conducción y valencia. Además, el bismuto presenta un band gap directo y muy reducido en los puntos de Dirac, lo que lo convierte en un buen candidato para la conductividad eléctrica.

La combinación de los resultados anteriores sugiere que la combinación de películas del-

gadas de bismuto y grafeno, en nuestro caso bicapa, interaccionan fuertemente tanto a nivel estructural como electrónico. El aumento en la transmitancia de la muestra en comparación con el valor reportado para el bismuto, sugiere que el grafeno está modulando la luz, permitiendo así una mayor transmisión a través del material especialmente en el rango de los 300 *nm* (ver Inserto Figura 8.5). Por otra parte, la tendencia de disminución de la resistividad de la muestra con el aumento de la temperatura puede ser utilizada en sistemas que involucren la modulación de la absorbancia y/o transmitancia óptica en función de la temperatura al variar las propiedades electrónicas para el desarrollo de sensores o paneles solares.

De igual forma se observó que para películas de bismuto muy delgadas, del orden de 11 nm, a temperatura ambiente la resistencia aumentó al orden de $1 \times 10^6 \Omega$ como se observa en el inserto de la Figura 8.6, en concordancia con estudios previos (Cohn y Uher, 1989; Das y Soundararajan, 1987; Padwick, 1997; Yu y cols., 2024).

CONCLUSIONES

En el presente trabajo fue posible realizar el depósito de películas delgadas de bi, sintetizando películas desde 15 nm hasta 5 nm. Por otra parte, se sintetizaron MG empleando la técnica de deposición química de vapor. Mismas que fueron caracterizadas mediante espectroscopía UV-Vis y Raman con las que se pudo determinar el número de capas obtenidas, la absorbancia y transmitancia de los materiales. Además, se estudió la resistividad de estos materiales en conjunto en función de la temperatura. Después de analizar los resultados obtenidos se han llegado a las siguientes conclusiones:

- Al emplear la técnica CVD para la síntesis de películas de grafeno, se obtuvieron 2 capas de grafeno al analizar la relación entre los picos 2D y G y el desplazamiento de las bandas en el espectro Raman.
- Las dimensiones de las películas de bismuto desempeñan un papel importante en sus propiedades eléctricas.
- Es posible modular la transmitancia óptica de las películas delgadas de bismuto al emplear grafeno bicapa.
- La reducción de la resistividad observada, sugiere una alta interacción entre los materiales a escala cuántica, con aplicaciones prometedoras en sistemas de alta eficiencia electrónica.
- Los métodos de síntesis empleados tanto para el grafeno como para el bismuto han demostrado ser viables para obtener materiales de alta calidad con dimensiones controlables.
- La disminución de la resistividad al combinar ambos materiales a altas temperaturas sugiere una alta interacción entre estos.

PLANES A FUTURO

Es imperativo realizar un estudio más detallado sobre las interacciones cuánticas entre el bismuto y grafeno que influyen en la alteración de sus propiedades y que dan lugar al comportamiento reportado.

- Se debe analizar la morfología de la muestra así como implementar el uso de una capa protectora para el bismuto con el fin de reducir la oxidación.
- Ampliar el rango del espectro electromagnético, y estudiar su comportamiento en la región del infrarrojo.
- Incrementar el intervalo de temperaturas en futuros estudios de resistividad, así como analizar su comportamiento a temperaturas bajas cercanas al cero absoluto.
- Analizar el comportamiento de estas propiedades al aumentar y disminuir la cantidad de capas de grafeno.

Referencias

- Alaee, R., Farhat, M., Rockstuhl, C., y Lederer, F. (2012). A perfect absorber made of a graphene micro-ribbon metamaterial. *Optical Society of America*, 20(27), 28017–28024.
5, 29
- Alwan, S. H., Omran, A. A., Naser, D. K., y Ramadan, M. F. (2023). A mini-review on graphene: Exploration of synthesis methods and multifaceted properties. *Engineering Proceedings*, 59(1).
6
- Avouris, P. (2010). Graphene: Electronic and photonic properties and devices. *Nano Letters*, 10(11), 4285-4294.
15, 16
- Babichev, A. V., Gasumyants, V. E., y Butko, V. Y. (2013). Resistivity and thermopower of graphene made by chemical vapor deposition technique. *Journal of Applied Physics*, 113(7), 076101.
- Balandin, A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., y Lau, C. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 8(3), 902–907.
- Bao, Q., y Loh, K. P. (2012). Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices. *ACS Nano*, 6(5), 3677-3694.
- Benítez Benítez, J. L. (2016). *Estudio del efecto de la temperatura en las propiedades ópticas y acústicas en multicapas de grafeno*. Universidad Nacional Autónoma de

México.

- Bindewald, E., Schibelbain, A., Papi, M., Neiva, E., Zarbin, A., Bergamini, M., y Marcolino-Junior, L. (2017). Design of a new nanocomposite between bismuth nanoparticles and graphene oxide for development of electrochemical sensors. *Materials Science and Engineering: C*, 79, 262–269.
- Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T., y Ferrari, A. C. (2010). Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, 4(9), 611–622.
- Bube, R. H. (1992). 8 - optical properties. En R. H. Bube (Ed.), *Electrons in solids (third edition)* (Third Edition ed., p. 131-170). Academic Press. Descargado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080505381500144> doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-050538-1.50014-4>
- Casiraghi, C., Hartschuh, A., Lidorikis, E., Qian, H., Harutyunyan, H., Gokus, T., . . . Ferrari, A. C. (2007). Rayleigh imaging of graphene and graphene layers. *Nano Letters*, 7(9), 2711–2717.
- Cazzanelli, E., De Luca, O., Vuono, D., Policicchio, A., Castriota, M., Desiderio, G., . . . Agostino, R. G. (2018). Characterization of graphene grown on copper foil by chemical vapor deposition (cvd) at ambient pressure conditions. *Journal of Raman Spectroscopy*, 49(6), 1006–1014.
- Charlier, J.-C., Blase, X., y Roche, S. (2007). Electronic and transport properties of nanotubes. *Rev. Mod. Phys.*, 79(2), 677–732.
- Chen, S.-C., Wu, J.-Y., y Lin, M.-F. (2018). Feature-rich magneto-electronic properties of bismuthene. *New Journal of Physics*, 20(6), 062001.

- Chen, X., Zhang, L., y Chen, S. (2015). Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals*, 210(A), 95–108.
- Cohn, J. L., y Uher, C. (1989). Electrical resistance and the time-dependent oxidation of semicontinuous bismuth films. *Journal of Applied Physics*, 66, 2045-2048.
- Cooper, D. R., D'Anjou, B., Ghattamaneni, N. R., Harack, B., Hilke, M., Horth, A., . . . Yu, V. (2011). Experimental review of graphene. *International Scholarly Research Notices*, 2012, 1–56.
- Cárdenas Valencia, J. D., y Galvis Garcia, 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*. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira. (Facultad de Tecnologías, Programa de Tecnología Eléctrica)
- Das, V. D., y Soundararajan, N. (1987). Size and temperature effects on the seebeck coefficient of thin bismuth films. *Phys. Rev. B*, 35(12), 5990–5996.
- Dawood, O. M., Thameel, M. N., y Mohammad, J. (2023). Unveiling a new raman active mode in graphene and its implications for band gap formation: A dft study. *Physica. E, Low-Dimensional systems and nanostructures*.
- Depablos-Rivera, O., Martínez, A., y Rodil, S. E. (2021). Interpretation of the raman spectra of bismuth oxide thin films presenting different crystallographic phases. *Journal of Alloys and Compounds*, 853, 157245.
- Edelman, V. S. (1976). Electrons in bismuth. *Advances in Physics*, 25(6), 555–613.
- Edelman, V. S. (1977). Properties of electrons in bismuth. *Soviet Physics Uspekhi*, 10(20), 819–835.

- Edward, M., y Koshino, M. (2013). The electronic properties of bilayer graphene. *Reports on Progress in Physics*, 76(5), 056503.
- Falkovsky, L. A. (2007). Phonon dispersion in graphene. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 105(2), 397–403.
- Ferrari, A. C., y Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*.
- Foa Torres, L. E. F., Roche, S., y Charlier, J.-C. (2020). *Introduction to graphene-based nanomaterials: From electronic structure to quantum transport* (2.^a ed.). Cambridge University Press.
- Fuchs, J.-N., y Goerbig, M. O. (2008). Electronic band structure of graphene. En *Introduction to the physical properties of graphene*.
- Fuseya, Y., Ogata, M., y Fukuyama, H. (2015). Transport properties and diamagnetism of dirac electrons in bismuth. *Journal of the Physical Society of Japan*, 84(1), 012001.
- Gusynin, V. P., Sharapov, S. G., y Carbotte, J. P. (2006). Unusual microwave response of dirac quasiparticles in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 96, 256802.
- Heller, E. J., Yang, Y., Kocia, L., Chen, W., Fang, S., Borunda, M., y Kaxiras, E. (2016). Theory of graphene raman scattering. *ACS Nano*, 10(2), 2803–2818.
- Hirai, H., Tsuchiya, H., Kamakura, Y., Mori, N., y Ogawa, M. (2014). Electron mobility calculation for graphene on substrates. *Journal of Applied Physics*, 116(8).
- Ho, Y., Wu, J., Chiu, Y., Wang, J., y Lin, M. (2010). Electronic and optical properties of

- monolayer and bilayer graphene. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 1932(368), 5445–5458.
- Hofmann, P., Gayone, J. E., Bihlmayer, G., Koroteev, Y. M., y Chulkov, E. V. (2005). Electronic structure and fermi surface of bi(100). *Phys. Rev. B*, 71, 195413.
- Hwangbo, Y., Lee, C.-K., Mag-Isa, A. E., Jang, J.-W., Lee, H.-J., Lee, S.-B., ... Kim, J.-H. (2014). Interlayer non-coupled optical properties for determining the number of layers in arbitrarily stacked multilayer graphenes. *Carbon*, 77, 454–461.
- Jones, H. (1934). Applications of the bloch theory to the study of alloys and of the properties of bismuth. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 147(861), 396–417.
- Kakahana, M., y Osada, M. (2003). Raman spectroscopy as a characterization tool for carbon materials. *Springer*, 285–298.
- Kim, D.-H., Lee, S.-H., Kim, J.-K., y Lee, G.-H. (2006). Structure and electrical transport properties of bismuth thin films prepared by rf magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 252(10), 3525–3531.
- Kim, S.-M., Kim, J.-H., Kim, K.-S., Hwangbo, Y., Yoon, J.-H., Lee, E.-K., ... Lee, S.-M. (2014). Synthesis of cvd-graphene on rapidly heated copper foils. *Nanoscale*, 6, 4728-4734.
- Koshino, M., y Son, Y.-W. (2019). Moiré phonons in twisted bilayer graphene. *Physical Review B*, 100(7).
- Kumar, A., Sachdeva, G., Pandey, R., y Karna, S. P. (2020). Optical absorbance in multilayer two-dimensional materials: Graphene and antimonene. *Applied Physics*

- Letters*, 116(26), 263102.
- 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*.
- Kusmartsev, F., Wu, W., Pierpoint, M., y Yung, W. (2014). Application of graphene within optoelectronic devices and transistors. Researchgate.
- Kuzmenko, A. B., van Heumen, E., Carbone, F., y van der Marel, D. (2008). Universal optical conductance of graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 100, 117401.
- Lee, C., Wei, X. D., Kysar, J. W., y Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887), 385–388.
- Li, Q., Chou, H., Zhong, J.-H., Liu, J., Dolocan, A., Zhang, J., ... Cai, W. (2014). Role of surface oxygen in the growth of large single-crystal graphene on copper. *ACS Nano*, 8(6), 5923-5930.
- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., ... Ruoff, R. S. (2009). Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932), 1312-1314.
- Li, Y., Sun, L., Liu, H., Wang, Y., y Liu, Z. (2020). Rational design of binary alloys for catalytic growth of graphene via chemical vapor deposition. *Catalysts*, 10(11).
- Lichtenberg, C. (2021). Molecular bismuth(iii) monocations: structure, bonding, reactivity, and catalysis. *Chem. Commun.*, 57(37), 4483–4495.
- Lima, J. R. F. (2015). Controlling the energy gap of graphene by fermi velocity engineering. *Physics Letters A*, 379(3), 179–182.

- Lutsik, V. N. (1965). Features of optical absorption of metallic films in the region where the metal turns into a dielectric. *Jetp Letters*.
- Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., y Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*.
- Marquina, J., Power, C., y Gonzalez, J. (2010). Raman spectroscopy in monolayer graphene and graphite; electron-phonon coupling and nonadiabatic effects. *Revista Tumbaga*, 5(5), 183–194.
- Nair, R., Blake, P., Grigorenko, A., Novoselov, K., Booth, T., Stauber, T., ... Geim, A. (2008). Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5874), 1308.
- Naumov, I. I., y Dev, P. (2020). Quantum materials interfaces: Graphene/bismuth (111) heterostructures. *Phys. Rev. Res.*, 2(2), 023157.
- Neto, C., Guinea, F., Peres, N., Novoselov, K., y Geim, A. (2009). The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81, 109–162.
- Novoselov, K., Fal'ko, V., Colombo, L., Gellert, P., Schwab, M., y Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419), 192–200.
- Novoselov, K., Geim, A., Morozov, S., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., y Grigorieva, I. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666–669.
- Novoselov, K. S. (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30), 10451–10453.

- Orlita, M., y Potemski, M. (2010). Dirac electronic states in graphene systems: optical spectroscopy studies. *Semiconductor Science and Technology*, 25(6), 063001.
- Ornigotti, M., Sukhorukov, A. A., Zhang, D., Pasquazi, A., Ivanov, D. A., y Malomed, B. A. (2023). Nonlinear optics in graphene: theoretical background and recent advances. *La Rivista del Nuovo Cimento*, 46(5), 299–366.
- Otero, J., y Cano, V. (2015, 08). Espectroscopía raman: Fundamento y aplicaciones. *Research Gate*.
- Padwick, C. G. (1997). *Resistivity measurements of thin films of bismuth: Applications for building bolometric detectors*. University of Regina.
- Peres, R. (2010). *Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction*. Physics Department and DFUM, University of Minho.
- Pop, E., Varshney, V., y Roy, A. K. (2012). Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS Bulletin*, 37(12), 1273–1281.
- Rani, P., y Jindal, V. K. (2013). Designing band gap of graphene by b and n dopant atoms. *RSC Adv.*, 3, 802–812.
- Reis, F., Li, G., Dudy, L., Bauernfeind, M., Glass, S., Hanke, W., ... Claessen, R. (2017). Bismuthene on a sic substrate: A candidate for a high-temperature quantum spin hall material. *Science*, 357(6348), 287–290.
- Saito, K., Sawahata, H., Komine, T., y Aono, T. (2016). Tight-binding theory of surface spin states on bismuth thin films. *Physical Review B*, 93(4), 041301.

- Shimadzu Corporation. (2024). *How to Choose Integrating Spheres and White Reference Plates*. Descargado de <https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/technical-information/uv-vis/uv-ap/white/index.html#05> (Accessed: November 6, 2024)
- Steele, J. A., y Lewis, R. A. (2014). In situ micro-Raman studies of laser-induced bismuth oxidation reveals metastability of β -Bi₂O₃ microislands. *Opt. Mater. Express*, 4(10), 2133–2142.
- Søren, J., y Thomsen, M. (2013). *Electronic and optical properties of graphene and graphene antidot structures*. Aalborg University.
- Tan, C. (2017). Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chemical Reviews*, 117(9), 6225–6331.
- Toller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., y Ruoff, R. S. (2008). Graphene-based ultracapacitors. *Nano Letters*, 8(10), 3498–3502.
- Toudert, J., Serna, R., Deeb, C., y Rebollar, E. (2019). Optical properties of bismuth nanostructures towards the ultrathin film regime. *Opt. Mater. Express*, 9(7), 2924–2936.
- Wang, F., Zhang, Y., Tian, C., Girit, C., Zettl, A., Crommie, M., y Shen, Y. R. (2008). Gate-variable optical transitions in graphene. *Science*, 320(5873), 206–209.
- Wang, N., Zhang, T., Liu, X., Zhang, H., y Zhang, J. (2023). Transparent conductivity in polycrystal bismuth thin films grown on glass by molecular beam epitaxy. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(2), 134.
- Warner, J., Schaffel, F., Rummeli, M., y Bachmatiuk, A. (2012). *Graphene: Fundamentals*

- and emergent applications*. Elsevier Science.
- Wolff, P. (1964). Matrix elements and selection rules for the two-band model of bismuth. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.
- Wu, B., y Zhao, Y. (2024). Graphene-based metamaterial absorbers. *Electromagnetic Metamaterials and Metasurfaces: From Theory To Applications*.
- Xuhai, Xu, Z., Gao, L., Liu, Y., Wu, Y., Liu, F., y Chen, Y. (2020). Advances of 2D bismuth in energy sciences. *Royal Society of Chemistry*, 49, 263–285.
- Yu, O., Vijayakrishnan, S., Allgayer, R., Szkopek, T., y Gervais, G. (2024). Anomalous hall effect in thin bismuth. *Phys. Rev. B*, 109(12), L121406.
- Zepeda, M. A., Picquart, M., y Haro-Poniatowski, E. (2012). Laser induced oxidation effects in bismuth thin films. *MRS Online Proceedings Library*, 1477(1), 28-33.
- Zhang, J., Zhu, M., Davari, E., Xiang, R., Wang, Z., Ding, F., ... Zhai, T. (2014). Direct measurement of quantum capacitance of graphene and its application for salinity sensing in graphene solution-gated field effect transistors. *Small*, 10(24), 5237-5242.
- Zhang, Y. (2010). Optical determination of gate-tunable bandgap in bilayer graphene. *Lawrence Berkeley National Laboratory*.
- Zhang, Y., Tan, Y., Stormer, H., y Kim, P. (2005). Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *Nature*, 438(7065), 201–204.
- Zhao, P., Kumamoto, A., Kim, S., Chen, X., Hou, B., Chiashi, S., ... Maruyama, S. (2013). Self-limiting chemical vapor deposition growth of monolayer graphene from ethanol.

The Journal of Physical Chemistry C, 117(20), 10755–10763.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

APÉNDICE 1

Si queremos encontrar los puntos K y K' donde la dispersión de energía debe ser cero, debemos tomar en cuenta la ecuación

$$E_k^\lambda = \lambda t |\gamma_k| \quad (11.1)$$

donde sabemos que $\gamma_k = 1 + e^{ik \cdot \mathbf{a}_1} + e^{ik \cdot \mathbf{a}_2}$ entonces, debe cumplirse

$$1 + e^{ik \cdot \mathbf{a}_1} + e^{ik \cdot \mathbf{a}_2} = 0 \quad (11.2)$$

reescribiendo en términos de los componentes de \mathbf{k}

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 &= k_x \frac{3}{2}a + k_y \frac{\sqrt{3}}{2}a \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 &= k_x \frac{3}{2}a - k_y \frac{\sqrt{3}}{2}a \end{aligned} \quad (11.3)$$

entonces,

$$1 + e^{k_x \frac{3}{2}a + k_y \frac{\sqrt{3}}{2}a} + e^{k_x \frac{3}{2}a - k_y \frac{\sqrt{3}}{2}a} = 0 \quad (11.4)$$

considerando la parte real

$$\operatorname{Re}\{\gamma_k\} = 1 + \cos\left(k_x \frac{3}{2}a + k_y \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) + \cos\left(k_x \frac{3}{2}a - k_y \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) = 0 \quad (11.5)$$

como $\cos(a + b) + \cos(a - b) = 2 \cos a \cos b$

$$\operatorname{Re}\{\gamma_k\} = 1 + 2 \cos\left(k_x \frac{3}{2}a\right) \cos\left(k_y \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) = 0 \quad (11.6)$$

entonces

$$\Re\{\gamma_k\} = \cos\left(k_x \frac{3}{2}a\right) \cos\left(k_y \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) = -\frac{1}{2} \quad (11.7)$$

por lo que

$$\begin{aligned} &\cos\left(k_x \frac{3}{2}a\right) \\ &\cos\left(k_y \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) \end{aligned} \quad (11.8)$$

por otro lado, la parte imaginaria

$$\Im\{\gamma_k\} = \sin\left(k_x \frac{3}{2}a + k_y \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) + \sin\left(k_x \frac{3}{2}a - k_y \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) = 0 \quad (11.9)$$

como $\sin(a + b) + \sin(a - b) = 2 \sin a \cos b$

$$\Im\{\gamma_k\} = 2 \sin\left(k_x \frac{3}{2}a\right) \cos\left(k_y \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) = 0 \quad (11.10)$$

por lo que

$$\sin\left(k_x \frac{3}{2}a\right) = 0 \quad (11.11)$$

$$\cos\left(k_y \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) = 0 \quad (11.12)$$

entonces

$$k_y = \frac{(2m + 1)\pi}{\sqrt{3}a} \quad (11.13)$$

además

$$k_x = \frac{4\pi}{3a} \quad (11.14)$$

por lo tanto los puntos K y K' están definidos por

$$K = \left(\frac{4\pi}{3a}, 0\right) \quad y \quad K' = \left(-\frac{4\pi}{3a}, 0\right)$$

Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	
Título de Tesis:	Propiedades de Transporte Electrónico y Óptico de Multicapas de Grafeno y Bismuto
Autor(a) o autores(ras) de la Tesis:	Marco Antonio Meza Rodríguez
ORCID:	https://orcid.org/0009-0007-5832-7339
Resumen de la Tesis:	<p>El bismuto en películas delgadas tiene una resistividad eléctrica cuyo comportamiento en función de la temperatura se asemeja al de los semiconductores, lo que lo convierte en un material de interés tecnológico. En este trabajo se estudian las propiedades electrónicas y ópticas de grafeno bicapa y películas delgadas de bismuto de 15nm de espesor. La síntesis del grafeno se realizó mediante deposición química de vapor (CVD), y las películas delgadas de bismuto fueron depositadas por evaporación térmica. Los arreglos AB de Bi-MG fueron caracterizados empleando espectroscopía UV-Vis, Raman y mediciones de resistividad en un rango de temperatura desde ambiente hasta los 100°C. Los resultados evidenciaron que la combinación de estos materiales produce cambios prometedores en la transmitancia óptica, mismos que se ven influenciados por la temperatura y el grosor de las películas de bismuto. Por otra parte, el grafeno bicapa, al actuar como un modulador de la luz al integrarse con el bismuto y, siendo la temperatura uno de los parámetros más determinantes de este estudio, modificando linealmente la resistividad del material, demuestra un alto potencial para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos transparentes y conductores, como la mejora de la eficiencia de paneles solares.</p>
Palabras claves de la Tesis	bismuto, películas delgadas, resistividad, grafeno, transmitancia óptica.

<p>Referencias citadas:</p>	<p>Alaee, R., Farhat, M., Rockstuhl, C., y Lederer, F. (2012). A perfect absorber made of a graphene micro ribbon metamaterial. <i>Optical Society of America</i>, 0(27), 28017–28024.</p> <p>Alwan, S. H., Omran, A. A., Naser, D. K., y Ramadan, M. F. (2023). A mini-review on graphene: Exploration of synthesis methods and multifaceted properties. <i>Enginee-ring Proceedings</i>, 59(1).</p> <p>Avouris, P. (2010). Graphene: Electronic and photonic properties and devices. <i>Nano Letters</i>, 10(11), 4285-4294.</p> <p>Babichey, A. V., Gasumyants, V. E., y Butko, V. Y. (2013). Resistivity and thermopower of graphene made by chemical vapor deposition technique. <i>Journal of Applied Physics</i>, 113(7), 076101.</p> <p>Balandin, A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., y Lau, C. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. <i>Nano Letters</i>, 8(3), 902–907.</p> <p>Bao, Q., y Loh, K. P. (2012). Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices. <i>ACS Nano</i>, 6(5), 3677-3694.</p> <p>Benítez Benítez, J. L. (2016). Estudio del efecto de la temperatura en las propiedades ópticas y acústicas en multicapas de grafeno. Universidad Nacional Autónoma de México</p> <p>Bindewald, E., Schibelbain, A., Papi, M., Neiva, E., Zarbin, A., Bergamini, M., y Marcolino-Junior, L. (2017). Design of a new nanocomposite between bismuth nanoparticles and graphene oxide for development of electrochemical sensors.</p>
-----------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

	<p>Materials Science and Engineering: C, 79, 262–269.</p> <p>Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T., y Ferrari, A. C. (2010). Graphene photonics and optoelectronics. <i>Nature Photonics</i>, 4(9), 611–622.</p> <p>Bube, R. H. (1992). 8 - optical properties. En R. H. Bube (Ed.), <i>Electrons in solids (third edition) (Third Edition ed., p. 131-170)</i>. Academic Press.</p> <p>Descargado de https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080505381500144 doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-050538-1.50014-4</p> <p>Casiraghi, C., Hartschuh, A., Lidorikis, E., Qian, H., Harutyunyan, H., Gokus, T., Ferrari, A. C. (2007). Rayleigh imaging of graphene and graphene layers. <i>Nano Letters</i>, 7 (9), 2711–2717.</p> <p>Cazzanelli, E., De Luca, O., Vuono, D., Policicchio, A., Castriota, M., Desiderio, G., Agostino, R. G. (2018). Characterization of graphene grown on copper foil by chemical vapor deposition (cvd) at ambient pressure conditions. <i>Journal of Raman Spectroscopy</i>, 49(6), 1006–1014.</p> <p>Charlier, J.-C., Blase, X., y Roche, S. (2007). Electronic and transport properties of nanotubes. <i>Rev. Mod. Phys.</i>, 79(2), 677–732.</p> <p>Chen, S.-C., Wu, J.-Y., y Lin, M.-F. (2018). Feature-rich magneto-electronic properties of bismuthene. <i>New Journal of Physics</i>, 20(6), 062001.</p>
--	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

	<p>Chen, X., Zhang, L., y Chen, S. (2015). Large area CVD growth of graphene. <i>Synthetic Metals</i>, 210(A), 95–108.</p> <p>Cohn, J. L., y Uher, C. (1989). Electrical resistance and the time-dependent oxidation of semicontinuous bismuth films. <i>Journal of Applied Physics</i>, 66, 2045-2048.</p> <p>Cooper, D. R., D'Anjou, B., Ghattamaneni, N. R., Harack, B., Hilke, M., Horth, A., Yu, V. (2011). Experimental review of graphene. <i>International Scholarly Research Notices</i>, 2012, 1–56.</p> <p>Cárdenas Valencia, J. D., y Galvis Garcia, 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. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira. (Facultad de Tecnologías, Programa de Tecnología Eléctrica)</p> <p>Das, V. D., y Soundararajan, N. (1987). Size and temperature effects on the seebeck coefficient of thin bismuth films. <i>Phys. Rev. B</i>, 35(12), 5990–5996.</p> <p>Dawood, O. M., Thameel, M. N., y Mohammad, J. (2023). Unveiling a new raman active mode in graphene and its implications for band gap formation: A dft study. <i>Physica. E, Low-Dimensional systems and nanostructures</i>.</p> <p>Depablos-Rivera, O., Martínez, A., y Rodil, S. E. (2021). Interpretation of the raman spectra of bismuth oxide thin films presenting different</p>
--	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

	<p>crystallographic phases. <i>Journal of Alloys and Compounds</i>, 853, 157245.</p> <p>Edelman, V. S. (1976). Electrons in bismuth. <i>Advances in Physics</i>, 25(6), 555–613.</p> <p>Edelman, V. S. (1977). Properties of electrons in bismuth. <i>Soviet Physics Uspekhi</i>, 10(20), 819–835</p> <p>Edward, M., y Koshino, M. (2013). The electronic properties of bilayer graphene. <i>Reports on Progress in Physics</i>, 76(5), 056503.</p> <p>Falkovsky, L. A. (2007). Phonon dispersion in graphene. <i>Journal of Experimental and Theoretical Physics</i>, 105(2), 397–403.</p> <p>Ferrari, A. C., y Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. <i>Nature Nanotechnology</i>.</p> <p>Foa Torres, L. E. F., Roche, S., y Charlier, J.-C. (2020). Introduction to graphene-based nanomaterials: From electronic structure to quantum transport (2.a ed.). Cambridge University Press.</p> <p>Fuchs, J.-N., y Goerbig, M. O. (2008). Electronic band structure of graphene. En <i>Introduction to the physical properties of graphene</i>.</p> <p>Fuseya, Y., Ogata, M., y Fukuyama, H. (2015). Transport properties and diamagnetism of dirac electrons in bismuth. <i>Journal of the Physical Society of Japan</i>, 84(1), 012001.</p> <p>Gusynin, V. P., Sharapov, S. G., y Carbotte, J. P. (2006). Unusual microwave response of dirac quasiparticles in graphene. <i>Phys. Rev. Lett.</i>, 96, 256802.</p>
--	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

	<p>Heller, E. J., Yang, Y., Kocia, L., Chen, W., Fang, S., Borunda, M., y Kaxiras, E. (2016). Theory of graphene raman scattering. <i>ACS Nano</i>, 10(2), 2803–2818.</p> <p>Hirai, H., Tsuchiya, H., Kamakura, Y., Mori, N., y Ogawa, M. (2014). Electron mobility calculation for graphene on substrates. <i>Journal of Applied Physics</i>, 116(8).</p> <p>Ho, Y., Wu, J., Chiu, Y., Wang, J., y Lin, M. (2010). Electronic and optical properties of monolayer and bilayer graphene. <i>Philosophical Transactions of the Royal Society</i>, 1932(368), 5445–5458.</p> <p>Hofmann, P., Gayone, J. E., Bihlmayer, G., Koroteev, Y. M., y Chulkov, E. V. (2005). Electronic structure and fermi surface of bi(100). <i>Phys. Rev. B</i>, 71, 195413.</p> <p>Hwangbo, Y., Lee, C.-K., Mag-Isa, A. E., Jang, J.-W., Lee, H.-J., Lee, S.-B., . . . Kim, J.H. (2014). Interlayer non-coupled optical properties for determining the number of layers in arbitrarily stacked multilayer graphenes. <i>Carbon</i>, 77 , 454–461.</p> <p>Jones, H. (1934). Applications of the bloch theory to the study of alloys and of the properties of bismuth. <i>Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences</i>, 147 (861), 396–417.</p> <p>Kakihana, M., y Osada, M. (2003). Raman spectroscopy as a characterization tool for carbon materials. <i>Springer</i> , 285–298.</p>
--	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

	<p>Kim, D.-H., Lee, S.-H., Kim, J.-K., y Lee, G.-H. (2006). Structure and electrical transport properties of bismuth thin films prepared by rf magnetron sputtering. <i>Applied Surface Science</i>, 252(10), 3525–3531.</p> <p>Kim, S.-M., Kim, J.-H., Kim, K.-S., Hwangbo, Y., Yoon, J.-H., Lee, E.-K., Lee, S.-M. (2014). Synthesis of cvd-graphene on rapidly heated copper foils. <i>Nanoscale</i>, 6, 4728-4734.</p> <p>Koshino, M., y Son, Y.-W. (2019). Moiré phonons in twisted bilayer graphene. <i>Physical Review B</i>, 100(7).</p> <p>Kumar, A., Sachdeva, G., Pandey, R., y Karna, S. P. (2020). Optical absorbance in multilayer two-dimensional materials: Graphene and antimonene. <i>Applied Physics Letters</i>, 116(26), 263102.</p> <p>Kumar, V., Kumar, A., Lee, D.-J., y Park, S.-S. (2021). Estimation of number of graphene layers using different methods: A focused review. <i>Materials</i>.</p> <p>Kusmartsev, F., Wu, W., Pierpoint, M., y Yung, W. (2014). Application of graphene within optoelectronic devices and transistors. <i>Researchgate</i>.</p> <p>Kuzmenko, A. B., van Heumen, E., Carbone, F., y van der Marel, D. (2008). Universal optical conductance of graphite. <i>Phys. Rev. Lett.</i>, 100, 117401.</p> <p>Lee, C., Wei, X. D., Kysar, J. W., y Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. <i>Science</i>, 321(5887), 385–388.</p>
--	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

	<p>Li, Q., Chou, H., Zhong, J.-H., Liu, J., Dolocan, A., Zhang, J., . . . Cai, W. (2014). Role of surface oxygen in the growth of large single-crystal graphene on copper. <i>ACS Nano</i>, 8(6), 5923-5930.</p> <p>Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Ruoff, R. S. (2009). Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. <i>Science</i>, 324(5932), 1312-1314.</p> <p>Li, Y., Sun, L., Liu, H., Wang, Y., y Liu, Z. (2020). Rational design of binary alloys for catalytic growth of graphene via chemical vapor deposition. <i>Catalysts</i>, 10(11).</p> <p>Lichtenberg, C. (2021). Molecular bismuth(iii) monocations: structure, bonding, reactivity, and catalysis. <i>Chem. Commun.</i>, 57 (37), 4483–4495.</p> <p>Lima, J. R. F. (2015). Controlling the energy gap of graphene by fermi velocity engineering. <i>Physics Letters A</i>, 379(3), 179–182.</p> <p>Lutskii, V. N. (1965). Features of optical absorption of metallic films in the region where the metal turns into a dielectric. <i>Jetp Letters</i>.</p> <p>Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., y Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. <i>Physics Reports</i>.</p> <p>Marquina, J., Power, C., y Gonzalez, J. (2010). Raman spectroscopy in monolayer graphene and graphite; electron-phonon coupling and nonadiabatic effects. <i>Revista Tumbaga</i>, 5(5), 183–194.</p> <p>Nair, R., Blake, P., Grigorenko, A., Novoselov, K., Booth, T., Stauber, T., .Geim, A. (2008). Fine structure</p>
--	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

	<p>constant defines visual transparency of graphene. Science, 320(5874), 1308.</p> <p>Naumov, I. I., y Dev, P. (2020). Quantum materials interfaces: Graphene/bismuth (111) heterostructures. Phys. Rev. Res., 2(2), 023157.</p> <p>Neto, C., Guinea, F., Peres, N., Novoselov, K., y Geim, A. (2009). The electronic properties of graphene. Rev. Mod. Phys., 81, 109–162.</p> <p>Novoselov, K., Fal'ko, V., Colombo, L., Gellert, P., Schwab, M., y Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. Nature, 490(7419), 192–200.</p> <p>Novoselov, K., Geim, A., Morozov, S., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., y Grigorieva, I. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 306(5696), 666–669.</p> <p>Novoselov, K. S. (2005). Two-dimensional atomic crystals. Proceedings of the National Academy of Sciences, 102(30), 10451–10453.</p> <p>Orlita, M., y Potemski, M. (2010). Dirac electronic states in graphene systems: optical spectroscopy studies. Semiconductor Science and Technology, 25(6), 063001.</p> <p>Ornigotti, M., Sukhorukov, A. A., Zhang, D., Pasquazi, A., Ivanov, D. A., y Malomed, B. A. (2023). Nonlinear optics in graphene: theoretical background and recent advances. La Rivista del Nuovo Cimento, 46(5), 299–366.</p> <p>Otero, J., y Cano, V. (2015, 08). Espectroscopía raman: Fundamento y aplicaciones. Research Gate.</p> <p>Padwick, C. G. (1997). Resistivity measurements of thin films of bismuth: Applications for</p>
--	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

	<p>building bolometric detectors. University of Regina.</p> <p>Peres, R. (2010). Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction. Physics Department and DFUM, University of Minho.</p> <p>Pop, E., Varshney, V., y Roy, A. K. (2012). Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. <i>MRS Bulletin</i>, 37 (12), 1273–1281.</p> <p>Rani, P., y Jindal, V. K. (2013). Designing band gap of graphene by b and n dopant atoms. <i>RSC Adv.</i>, 3, 802–812.</p> <p>Reis, F., Li, G., Dudy, L., Bauernfeind, M., Glass, S., Hanke, W., Claessen, R. (2017). Bismuthene on a sic substrate: A candidate for a high-temperature quantum spin hall material. <i>Science</i>, 357 (6348), 287–290.</p> <p>Saito, K., Sawahata, H., Komine, T., y Aono, T. (2016). Tight-binding theory of surface spin states on bismuth thin films. <i>Physical Review B</i>, 93(4), 041301.</p> <p>Shimadzu Corporation. (2024). How to Choose Integrating Spheres and White Reference Plates. Descargado de https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/technical-information/uv-vis/uv-ap/white/index.html#05 (Accessed: November 6, 2024)</p> <p>Steele, J. A., y Lewis, R. A. (2014). In situ micro-raman studies of laser-induced bismuth oxidation reveals metastability of β-Bi_2O_3 microislands. <i>Opt. Mater. Express</i>, 4(10), 2133–2142.</p>
--	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

	<p>Søren, J., y Thomsen, M. (2013). Electronic and optical properties of graphene and graphene antidot structures. Aalborg University.</p> <p>Tan, C. (2017). Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. <i>Chemical Reviews</i>, 117 (9), 6225–6331.</p> <p>Toller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., y Ruoff, R. S. (2008). Graphene-based ultracapacitors. <i>Nano Letters</i>, 8(10), 3498–3502.</p> <p>Toudert, J., Serna, R., Deeb, C., y Rebollar, E. (2019). Optical properties of bismuth nanostructures towards the ultrathin film regime. <i>Opt. Mater. Express</i>, 9(7), 2924–2936.</p> <p>Wang, F., Zhang, Y., Tian, C., Girit, C., Zettl, A., Crommie, M., y Shen, Y. R. (2008). Gate-variable optical transitions in graphene. <i>Science</i>, 320(5873), 206-209.</p> <p>Wang, N., Zhang, T., Liu, X., Zhang, H., y Zhang, J. (2023). Transparent conductivity in polycrystal bismuth thin films grown on glass by molecular beam epitaxy. <i>Journal of Materials Science: Materials in Electronics</i>, 34(2), 134.</p> <p>Warner, J., Schaffel, F., Rummeli, M., y Bachmatiuk, A. (2012). <i>Graphene: Fundamentals and emergent applications</i>. Elsevier Science.</p> <p>Wolff, P. (1964). Matrix elements and selection rules for the two-band model of bismuth. <i>Journal of Physics and Chemistry of Solids</i>.</p> <p>Wu, B., y Zhao, Y. (2024). Graphene-based metamaterial absorbers. <i>Electromagnetic Metamaterials and Metasurfaces: From Theory To Applications</i>.</p>
--	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

	<p>Xuhai, Xu, Z., Gao, L., Liu, Y., Wu, Y., Liu, F., y Chen, Y. (2020). Advances of 2D bismuth in energy sciences. Royal Society of Chemistry, 49, 263–285.</p> <p>Yu, O., Vijayakrishnan, S., Allgayer, R., Szkopek, T., y Gervais, G. (2024). Anomalous hall effect in thin bismuth. Phys. Rev. B, 109(12), L121406.</p> <p>Zepeda, M. A., Picquart, M., y Haro-Poniatowski, E. (2012). Laser induced oxidation effects in bismuth thin films. MRS Online Proceedings Library, 1477 (1), 28-33.</p> <p>Zhang, J., Zhu, M., Davari, E., Xiang, R., Wang, Z., Ding, F., Zhai, T. (2014). Direct measurement of quantum capacitance of graphene and its application for salinity sensing in graphene solution-gated field effect transistors. Small, 10(24), 5237-5242.</p> <p>Zhang, Y. (2010). Optical determination of gate tunable bandgap in bilayer graphene. Lawrence Berkeley National Laboratory.</p> <p>Zhang, Y., Tan, Y., Stormer, H., y Kim, P. (2005). Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. Nature, 438(7065), 201–204.</p> <p>Zhao, P., Kumamoto, A., Kim, S., Chen, X., Hou, B., Chiashi, S., Maruyama, S. (2013). Self-limiting chemical vapor deposition growth of monolayer graphene from ethanol. The Journal of Physical Chemistry C, 117 (20), 10755–10763.</p>
--	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------