

**UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIA  
Departamento de Física**



**Método para transferencia de grafeno desde  
medio líquido y aplicaciones.**

**Víctor Daniel Carrasco Chavarría**

**Profesor Guía:  
Dr. Francisco Melo Hurtado**

**Tesis para optar al Título Profesional de,  
Ingeniero Físico.**

**Santiago – Chile  
2017**

© **Víctor Daniel Carrasco Chavarría, 2017.**

Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial Chile 3.0.

"Método de Transferencia para Grafeno desde Medio Líquido y Aplicaciones"

Víctor Daniel Carrasco Chavarría

Este trabajo de Graduación fue preparado bajo la supervisión del profesor guía Dr. Francisco Melo H., del Departamento de Física y ha sido aprobado por los miembros de la comisión calificadora del candidato, Dra. Maritza Páez, Dr. Dinesh Singh y Dr. Álvaro San Martín.

.....  
Dra. Maritza Páez

.....  
Dr. Dinesh Singh

.....  
Dr. Álvaro San Martín

.....  
Dr. Enrique Cerda  
Director

.....  
Dr. Francisco Melo  
Profesor Guía

# Resumen

Este trabajo se desarrolla y describe un nuevo método de transferencia limpia para una monocapa de Grafeno, es decir sin los molestos residuos que involucran otros tipo de procesos. Esta transferencia de Grafeno desde una lámina auto soportada en un medio acuoso lo nombramos “Capillary Stamp”.

Se ha caracterizado cada paso involucrado en el método propuesto desde el Grafeno flotando en solución de persulfato de amonio, luego flotando en agua y su posterior transferencia a superficies como silicio y PDMS, mediante técnicas de microscopia Raman y caracterización óptica.

Con el fin de complementar la caracterización del método desarrollado, se dio estudio el instante en que ocurre la transferencia de la monocapa desde el agua sobre un sustrato de PDMS de manera detallada, observando que el Grafeno al estar suspendido en agua intenta salir rápidamente de este medio iniciando la adhesión con el sustrato, para complementar lo anterior, se ha analizado la forma en que se realiza el contacto de una gota de agua con las superficies de PDMS, Grafeno y Grafito(HOPG), encontrando que las superficies son hidrofobicas, justificando el inicio de la adhesión.

Finalmente se ha aplicado este método para transferir Grafeno en un mismo sustrato de PDMS variando su modulo elástico, sustrato que está bajo un stress inducido, a los que posteriormente se libero la energía provocando arrugas en la monocapa atómica, caracterizando estas mediante la técnica de AFM y las anteriormente mencionadas. En base a estas arrugas formadas en Grafeno se dio estudio a las propiedades mecánicas de este material.

**Palabras claves:** Grafeno, Transferencia, Raman, PDMS, stress, arrugas, propiedades mecánicas.

# Tabla de Contenido

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
Introducción . . . . .	2
Estructura Atómica y Electrónica del Grafeno . . . . .	4
Caracterización Grafeno por Espectroscopia Raman . . . . .	6
Objetivos . . . . .	11
Objetivo General . . . . .	11
Objetivos específicos . . . . .	11
<b>1 Método de Transferencia “Capillary Stamp”</b>	<b>12</b>
1.1 Método de Transferencia “Capillary Stamp” . . . . .	13
<b>2 Transferencia a Varios Sustratos</b>	<b>17</b>
2.1 Transferencia a Varios Sustratos . . . . .	18
2.1.1 Transferencia en silicio . . . . .	18
2.1.2 Transferencia en PDMS . . . . .	20
2.1.3 Transferencia en PDMS ranurado . . . . .	20
<b>3 Grafeno en medio líquido</b>	<b>22</b>
3.1 Grafeno en medio líquido . . . . .	23
3.1.1 Grafeno en Persulfato de Amonio . . . . .	23
3.1.2 Grafeno en agua . . . . .	24
3.1.3 Transferencia de Grafeno . . . . .	26
3.1.4 Angulo de Contacto para Grafeno. . . . .	29
<b>4 Aplicaciones a arrugas en Grafeno</b>	<b>31</b>
4.1 Aplicaciones a arrugas en Grafeno . . . . .	32

4.1.1	Arrugas en PDMS. . . . .	33
4.1.2	Comparación de arrugas formadas sobre distintos PDMS. . . . .	35
<b>Conclusiones</b>		<b>40</b>
	Conclusiones . . . . .	41
	Proyecciones . . . . .	42
<b>Referencias Bibliográficas</b>		<b>43</b>

# Índice de tablas

3.1	Interacción sustratos con agua y el ángulo de contacto realizado en cada interacción.	30
4.1	Módulo de Young según la concentración de PDMS base/curador. . . . .	37

# Índice de Ilustraciones

1	Formas alotrópicas del carbono partiendo de la menor dimensión: Fullerenos (0 D), Nanotubo (1 D) Grafeno (2 D) y Grafito (3 D). . . . .	2
2	Proceso de exfoliación mecánica para Grafito (HOPG). . . . .	3
3	Espacio real de la red formada por el Grafeno, tipos de enlaces representados sobre un átomo en la red. . . . .	4
4	(a) Celda unitaria de la red de Grafeno, con 2 átomos en su base denotados A y B, con $a_1$ y $a_2$ como vectores primitivos en la red, (b) Primera zona de Brillouin mostrada en gris, siendo $\Gamma$ El punto central de la primera zona de Brillouin, con K y K' puntos de simetría en la red, con $b_1$ y $b_2$ vectores primitivos en el espacio recíproco. . . . .	5
5	Zonas de Brillouin del Grafeno, siendo $\Gamma$ El punto central de la primera zona de Brillouin, con K y K', Denotado con fecha verde el desplazamiento del fonón de Brillouin. . . . .	5
6	Estructura de banda electrónica del Grafeno alrededor de los puntos K y K'. . . . .	6
7	Espectro típico de Grafeno en (a) monocapa (b) bicapa. . . . .	7
8	Patrones de desplazamiento para fonones del punto $\Gamma$ de la primera zona de Brillouin en Grafeno y Grafito. Los círculos representan 2 tipos de átomos, teniendo los grises distinto movimiento a los átomos blancos (pero igual movimiento entre átomos del mismo color). Se muestra en Flechas Rojas la dirección de desplazamiento para cada átomo en la red. Se identifica, las flechas grises como los modos de los fonones en el Grafeno y grafito, siendo "R" activos en Raman, "IR" activos en Infrarrojo y sin ninguna identificación los modos inactivos. . . . .	8
9	Patrones de desplazamiento para fonones $A_{1g}$ en K, relacionado a la banda D . . . . .	9
10	desplazamiento del peak 2D respecto del número de capas . . . . .	10
1.1	Método de transferencia de Grafeno y corrosión de lámina de cobre. . . . .	15



1.2	Transferencia de Grafeno al sustrato. . . . .	16
2.1	(a) Grafeno transferido en silicio, (b) Espectro Raman de Grafeno. . . . .	18
2.2	(a) Grafeno transferido en silicio, (b) Mapa de espectroscopia Raman de Grafeno, (c) Imagen AFM de Grafeno. . . . .	19
2.3	(a) Grafeno transferido en PDMS, (b) Mapa de espectroscopia Raman de Grafeno respecto a la banda 2D , (c) Espectro Raman de Grafeno en PDMS. . . . .	20
2.4	(a) Grafeno transferido en PDMS ranurado, (b) Mapa de espectroscopia Raman de Grafeno respecto a la banda 2D, (c) Espectro raman de Grafeno en PDMS ranurado. . . . .	21
3.1	(a) Grafeno flotando en persulfato de amonio, (b) espectro Raman sobre solución de Persulfato de amonio acuoso, (c) espectro Raman sobre Grafeno flotando en persulfato de amonio acuoso. . . . .	23
3.2	(a) Grafeno flotando en agua, (b) espectro Raman sobre agua, (c) espectro Raman de Grafeno flotando en agua. . . . .	24
3.3	(a) Grafeno flotando en agua, (b) espectro Raman sobre Grafeno flotando en agua. . . . .	25
3.4	Montaje experimental para el registro de transferencia de Grafeno sobre sustrato transparente. . . . .	26
3.5	(a), (b), (c) imágenes de contacto de agua sobre PDMS en 3 fase distintas, siendo (a) antes del contacto con el PDMS, (b) y (c) durante el contacto. (d), (e), (f) imágenes de contacto de Grafeno sobre PDMS en 3 fase distintas, siendo (d) antes del contacto con el PDMS, (e) y (f) durante el contacto. (g), (h), (i) imágenes de contacto de Grafeno sobre PDMS en 3 fase distintas, siendo (g) antes del contacto con el PDMS, (h) y (i) durante el contacto. . . . .	27
3.6	Radio de contacto en función del tiempo para agua y Grafeno. . . . .	28
3.7	Montaje experimental para medición de ángulo de contacto de agua sobre los sustratos de Grafeno, HOPG y PDMS. . . . .	29
4.1	(a) Figura de PDMS curvo en la parte superior hay depositado Grafeno, (b) Figura de PDMS relajado con Grafeno arrugado. . . . .	32
4.2	Medición de AFM y Mapa de espectroscopia Raman de Arrugas en Grafeno para PDMS en concentración (a) y (e) 1:10, (b) y (f) 1:20, (c) y (g) 1:30, (d) y (h) 1:40. . . . .	34

4.3	Segmentos de corte topológico en mediciones de AFM sobre arrugas de Grafeno en PDMS de distintas concentraciones con su respectivo histograma sobre amplitud y longitud de onda media para (a) PDMS 1:10, (b) PDMS 1:20, (c) PDMS 1:30, (d) PDMS 1:40. . . . .	35
4.4	Relación entre la longitud de onda $\lambda$ y el inverso de la raíz cubica del módulo elástico $1/E_s^{1/3}$ . . . . .	38

# Introducción

## Introducción

El Carbono es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza, por sus características posee la gran propiedad de formar variadas estructuras, desde estructuras en forma tridimensional como el Diamante y el Grafito, hasta formas monodimensionales como los Fullerenos Kroto (1985). Esta capacidad del carbono es conocida como alotropía Méndez et al. (2012) es posible apreciar estos en la figura 1 y es uno de estos alotropos el que ha destacado en los últimos años, uno que es posible encontrarlo en forma bidimensional, más conocido como *Grafeno*.

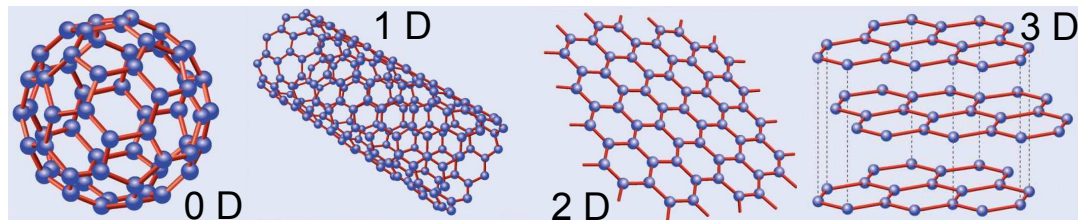


Figura 1: Formas alotrópicas del carbono partiendo de la menor dimensión: Fullereno (0 D), Nanotubo (1 D) Grafeno (2 D) y Grafito (3 D).

En el año 2004, la comunidad científica fue sorprendida gracias al trabajo de los científicos Andre Geim y Kostantin Novoselov con un trabajo titulado "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films" Novoselov et al. (2004) donde propusieron un método revolucionario, sencillo y de bajo costo para la obtención de Grafeno, consistiendo en exfoliar grafito, un material de 3 dimensiones con cinta adhesiva múltiples veces logrando obtener algunas capas monoatómicas de dos dimensiones, proceso reflejado en la figura 2 , llevando este sencillo método a ganarles el premio nobel en 2010.

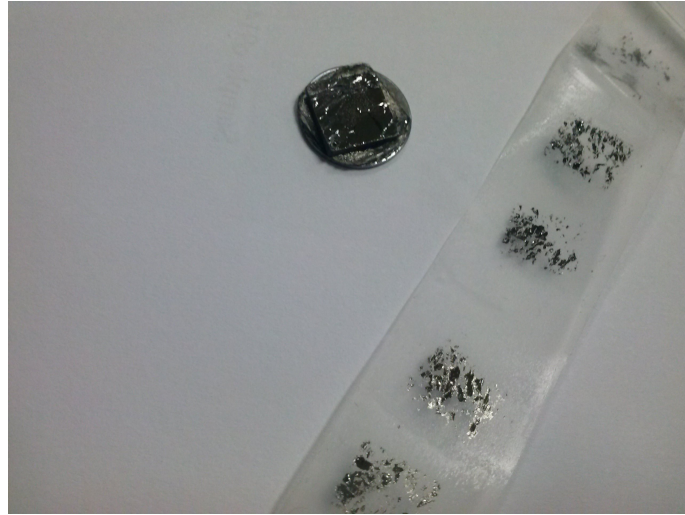


Figura 2: Proceso de exfoliación mecánica para Grafito (HOPG).

Gracias al trabajo de estos investigadores, posteriormente se encontraron extraordinarias características en este material bidimensional, el cual posee una alta movilidad de electrones que puede llegar de  $15,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  hasta  $200,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para Grafeno suspendido Bolotin et al. (2008), baja absorción de la luz blanca, transmitiendo casi el 98 % de la luz y absorbiendo cerca del 2 % de la misma Kuzmenko et al. (2008), su alto módulo de Young para una monocapa y bicapa de grafeno con valores de  $2,4 \pm 0,4$  y  $2,0 \pm 0,5$  TPa. Lee et al. (2012), el fuerte enlace covalente entre átomos de carbono y enlaces fuera del plano permiten generar una estructura con cero gap de banda en el punto de Dirac Slonczewski & Weiss (1958), su alta conductividad térmica, el efecto hall cuántico, además de muchas propiedades que se siguen estudiando de este material Rao & Ajay (2013).

El Grafeno hoy por hoy suele ser de fácil obtención, tanto por el método mencionado anteriormente, así como por las láminas de cobre/Grafeno Li (2009) producidas comercialmente, en este ultimo es posible obtener el Grafeno de la superficie con el método de PMMA y APS Suk et al. (2011). Estos métodos recién mencionados exigen un gran número de pasos para eliminar el cobre y posteriormente transferir la monocapa a un sustrato de interés y por ello es inevitable tener residuos de las etapas realizadas anteriormente, es por esto que hemos decidido proponer un nuevo método para obtener el Grafeno de las láminas Cu/Grafeno y su posterior transferencia desde un medio limpio como lo es el agua MQ. Con el fin de demostrar la eficiencia del método propuesto, se realizaron estudios de la monocapa en el medio líquido en el que se encuentra, así como el momento en que se transfiere y en los sustratos al cual el Grafeno fue transferido, utilizando las técnicas de espectroscopia Raman, AFM y análisis de imágenes.

## Estructura Atómica y Electrónica del Grafeno

El Grafeno es una red de átomos de carbono enlazados en forma de panal de abeja, formando un hexágono uniendo 6 átomos de carbono en el plano, como se ve en la figura 3, cada átomo está unido a 3 átomos mas formando entre ellos ángulos de  $120^\circ$ , la unión formada entre cada carbono-carbono son enlaces del tipo sigma, (estos son fuertes enlaces covalentes) los cuales estan en el plano formado por orbitales del tipo  $sp_2$ , además de un enlace del tipo  $\pi$ , formado fuera del plano.

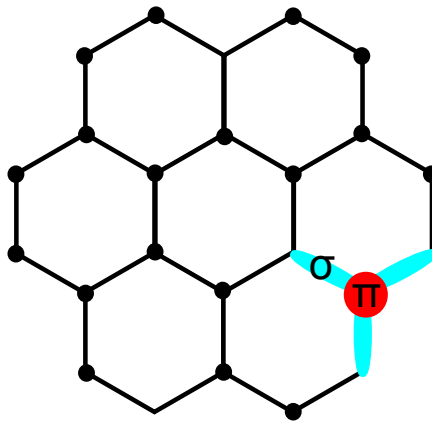


Figura 3: Espacio real de la red formada por el Grafeno, tipos de enlaces representados sobre un átomo en la red.

El Grafeno posee una celda unitaria en el espacio real como se puede apreciar en color gris de la figura 4 a), siendo  $a_1$  y  $a_2$  vectores primitivos de la red. A y B representan átomos de carbono de diferentes subconjuntos de la red, donde los átomos "A" representados en color negro tendrán distinto desplazamiento a los átomos "B" representados en color blanco (como se presenta en la sección siguiente al caracterizar el Grafeno por espectroscopia Raman).

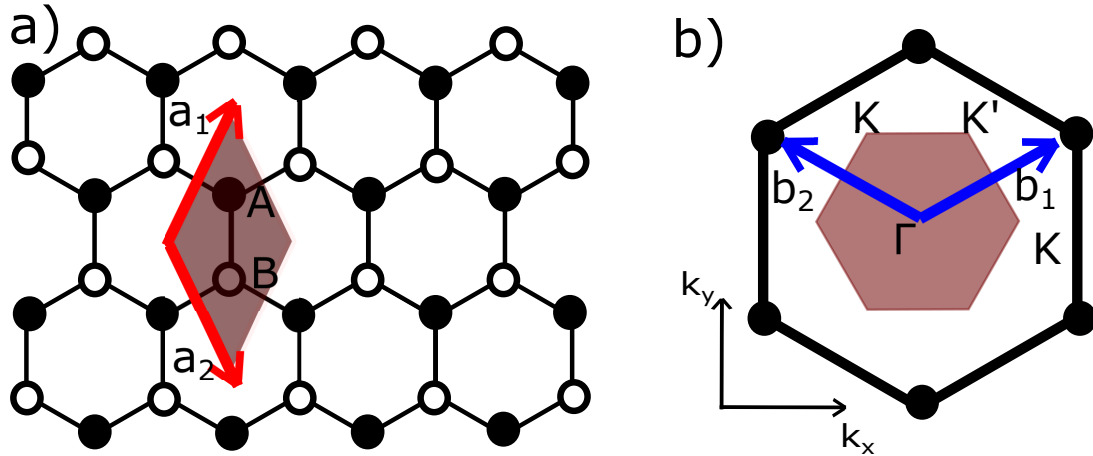


Figura 4: (a) Celda unitaria de la red de Grafeno, con 2 átomos en su base denotados A y B, con  $a_1$  y  $a_2$  como vectores primitivos en la red, (b) Primera zona de Brillouin mostrada en gris, siendo  $\Gamma$  El punto central de la primera zona de Brillouin, con K y K' puntos de simetría en la red, con  $b_1$  y  $b_2$  vectores primitivos en el espacio recíproco.

El Grafeno posee una primera zona de Brillouin como se aprecia en la figura 4 b), siendo  $\Gamma$  su punto central, K y K' puntos de alta simetría Ferrari & Basko (2013).

Respecto al movimiento del fonón de la zona de Brillouin con flecha verde se denota el vector de onda del fotón que conectara la red con una siguiente, como es posible apreciar de mejor manera en la figura 5, este fonón conectara los puntos de simetría K y K' de distintas zona de Brillouin, donde estos puntos resultan esenciales para describir la estructura de banda del Grafeno mostrada en al figura 6 Ando (2009).

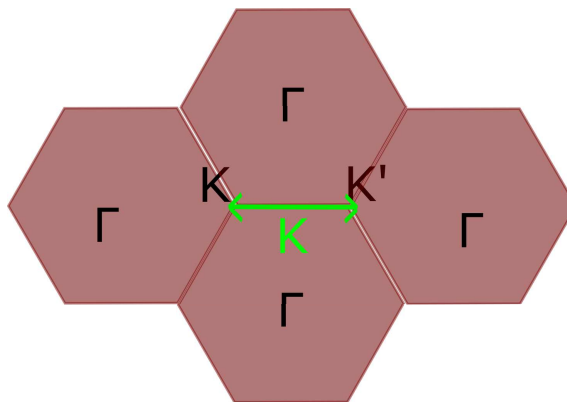


Figura 5: Zonas de Brillouin del Grafeno, siendo  $\Gamma$  El punto central de la primera zona de Brillouin, con K y K', Denotado con flecha verde el desplazamiento del fonón de Brillouin.

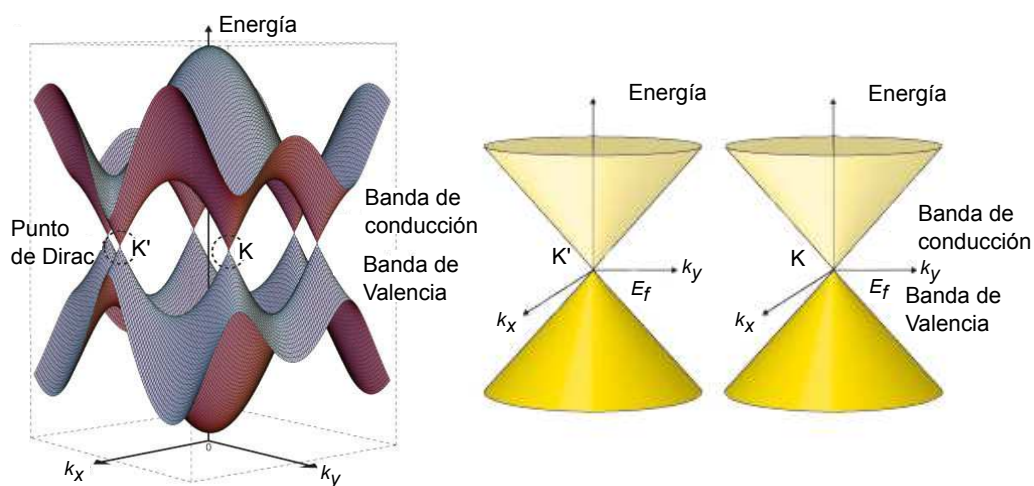


Figura 6: Estructura de banda electrónica del Grafeno alrededor de los puntos K y K'.

Como es posible apreciar la banda electrónica del Grafeno muestra una banda en la cual la banda prohibida es de energía cero, donde la banda de conducción (ocupada por los electrones libres) y la banda de Valencia (ocupada por los electrones valencia) ocupan el mismo punto.

### Caracterización Grafeno por Espectroscopia Raman

Existen variadas formas para determinar la calidad de una monocapa de Grafeno, la más conocida es la caracterización mediante espectroscopia Raman. La espectroscopia Raman es una técnica que permite la identificación y caracterización del carbono y sus alotropos, además de ser rápida, no invasiva ni destructiva, de la cual es posible derivar un sin número de información, tal como la calidad del Grafeno, el número de capas y la forma en la cual se encuentra la superficie del mismo Marquina et al. (2010a). La dispersión Raman fue descubierta en 1928 por el físico C.V.Raman Raman & Krishnan (1928), cuando la luz es dispersada de un átomo o molécula, la mayoría de los fotones son dispersados elásticamente, este efecto es conocido como Scattering o dispersión de Rayleigh (el cual es posible apreciar al realizar una medición de espectroscopia Raman), donde los fotones dispersos poseen la frecuencia y por lo tanto la misma longitud de onda que los fotones incidentes, sin embargo no todos los fotones que inciden sobre la superficie pasan por el fenómeno de Dispersión de Rayleigh, existe una pequeña fracción de esta que son dispersados a frecuencia y longitudes de onda distinta, esta dispersión inelástica es también conocida como efecto Raman. Al excitar el Grafeno con una longitud de onda conocida (generalmente una longitud de onda de 520 nm), el espectro obtenido para el Grafeno es como



se aprecia en la figura 7 Graf et al. (2006).

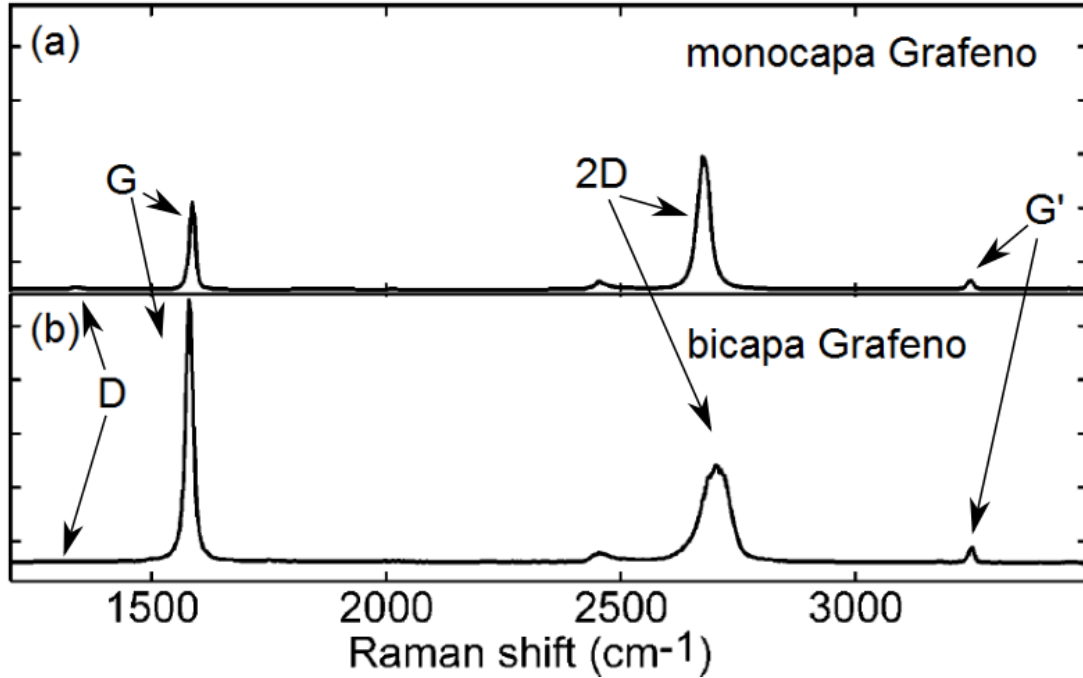


Figura 7: Espectro típico de Grafeno en (a) monocapa (b) bicapa.

Donde es posible apreciar todos los peaks D, G, 2D y G', siendo las bandas G y 2D ubicadas en  $1582 \text{ cm}^{-1}$  y  $2685 \text{ cm}^{-1}$ , las bandas de mayor intensidad y más visible. De acuerdo a la figura 7 es posible apreciar que la intensidad en los peaks se invierte al existir 2 capas de Grafeno, tendencia que se repite al aumentar el número de capas. Para comprender mejor el espectro Raman del Grafeno es necesario identificar los fonones asociados al Grafeno, siendo 3 ramas acústicas (A) y 3 ramas ópticas (O), debido a que el Grafeno posee 2 átomos en su celda unitaria. Los modos ópticos de fonones del centro de la zona de la primera zona de Brillouin formada por los átomos de carbono de la red Marquina et al. (2010a) se pueden descomponer en la siguiente representación Tuinstra & Koenig (1970).

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

Siendo los fonones  $E_{2g}$  activos en el efecto Raman,  $B_{2g}$  modos inactivos, los fonones  $A_{2u}$  y  $E_{1u}$  son característicos en infrarrojo. Los modos de vibración Raman asociados para una monocapa y bicapa es posible apreciarlos en la figura 8 y 9 Ferrari & Basko (2013).

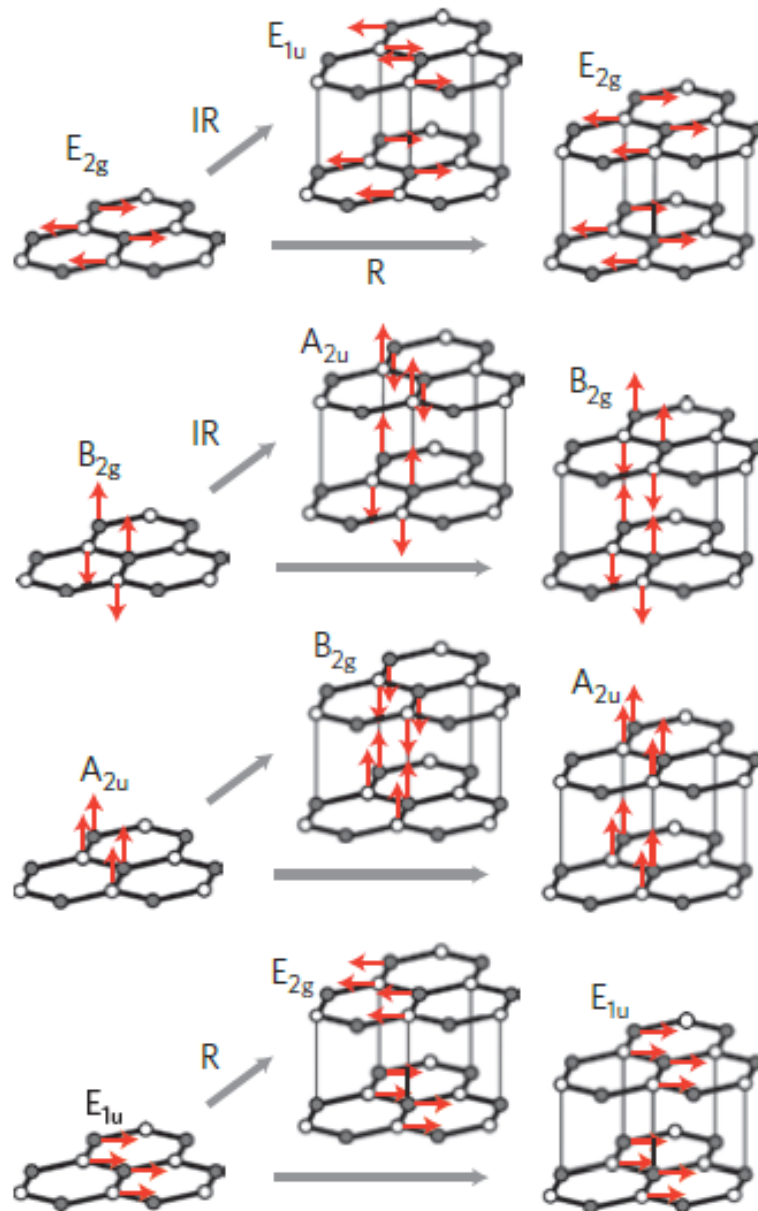


Figura 8: Patrones de desplazamiento para fonones del punto  $\Gamma$  de la primera zona de Brillouin en Grafeno y Grafito. Los círculos representan 2 tipos de átomos, teniendo los grises distinto movimiento a los átomos blancos (pero igual movimiento entre átomos del mismo color). Se muestra en Flechas Rojas la dirección de desplazamiento para cada átomo en la red. Se identifica, las flechas grises como los modos de los fonones en el Grafeno y grafito, siendo "R" activos en Raman, "IR" activos en Infrarrojo y sin ninguna identificación los modos inactivos.

Es posible apreciar los patrones de desplazamiento de fonones del punto  $\Gamma$  de la primera zona de Brillouin tanto para el Grafeno y Grafito, donde los círculos de color negro y blanco representan 2 tipos de átomos que tendrán distinto desplazamiento, pero entre átomos de igual color tendrán igual desplazamiento. Las flechas Rojas la dirección de desplazamiento para cada átomo en la red y las flechas grises como los modos de los fonones en el Grafeno y grafito, siendo “R” activos en Raman, “IR” activos en Infrarrojo y sin ninguna identificación los modos inactivos.

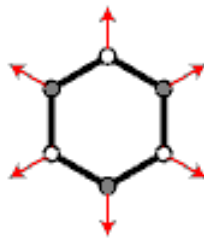


Figura 9: Patrones de desplazamiento para fonones  $A_{1g}$  en K, relacionado a la banda D

En el plano es posible identificar al modo óptico  $E_{2g}$ , dado que las vibraciones de los átomos son hacia sus vecinos, fuera del plano es posible identificar a los modos  $B_{2g}$ . La banda G, representa el primer orden de scattering raman para medios cristalinos envueltos en fonones, Este peak corresponde al fonón  $E_{2g}$  de alta frecuencia en  $\Gamma$ , esta banda se encuentra tanto en una capa de Grafeno como multicapas de este, por lo que la frecuencia de vibración de esta no depende del número de capas. La banda D es observada en todos los materiales relacionados al grafito con un desorden, este peak está asociado a los modos de expansión de la red en los 6 átomos de carbono y solo es posible divisarlo cuando existen defectos en el Grafeno cómo es posible divisar en la figura 9. La banda 2D corresponde al armónico de la banda D, donde este peak se origina por la conservación del momento la que es satisfecha por 2 fonones con desplazamientos opuestos, este peak siempre está presente. La Banda 2D, posee una clara dependencia con respecto al número de capas, aunque para el Grafeno siempre se encuentra alrededor de los  $2685\text{ cm}^{-1}$ , al variar el número de capas este se desplaza, como es posible ver en la figura 10.

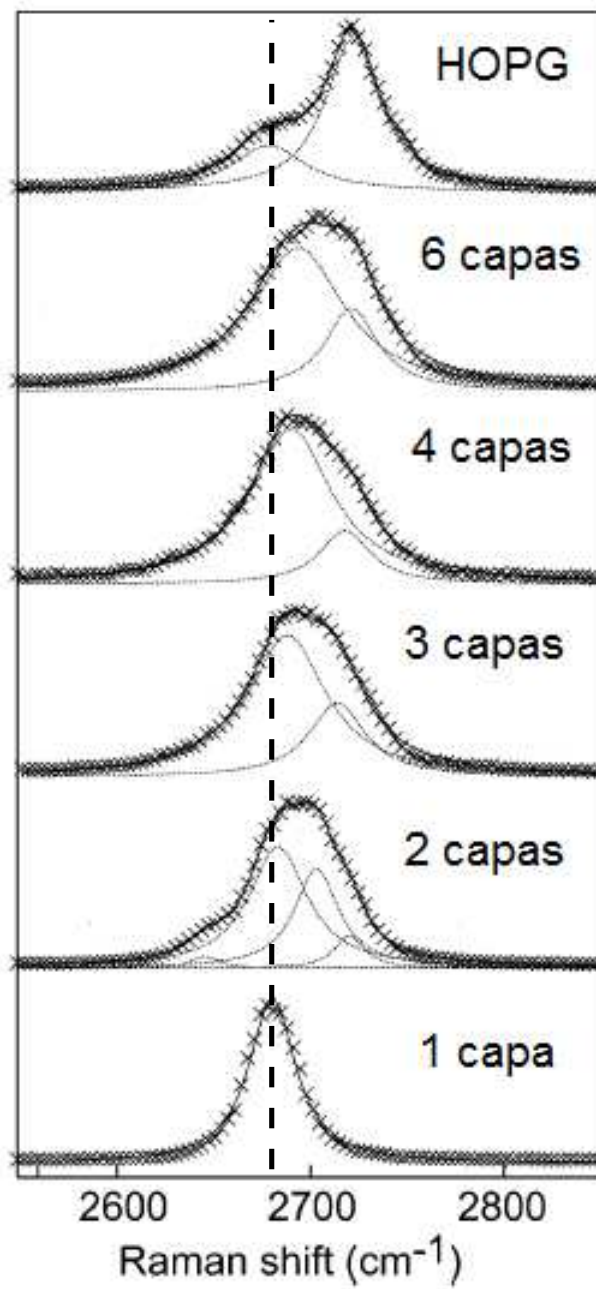


Figura 10: desplazamiento del peak 2D respecto del número de capas

## **Objetivos**

### **Objetivo General**

Desarrollo de un método para transferir una monocapa atómica de Grafeno desde un medio líquido a diversas superficies y aplicaciones del mismo.

### **Objetivos específicos**

- Desarrollo de método para transferencia de Grafeno.
- Caracterizar el Grafeno suspendido en medio líquido.
- Caracterizar la transferencia de Grafeno a distintos substratos.
- Estudio y aplicaciones de arrugas en Grafeno.

## **Capítulo 1**

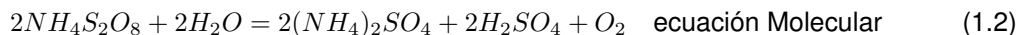
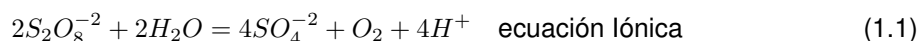
# **Método de Transferencia “Capillary Stamp”**

## 1.1 Método de Transferencia “Capillary Stamp”

El Grafeno permite su transferencia a variados sustratos, el más común y típico es el SiO<sub>2</sub>/Si, por su superficie plana y comodidad al realizar un estudio por microscopia Raman. La monocapa de Grafeno a utilizar es producida de manera comercial mediante la síntesis CVD (Chemical Vapor Deposition), en una lámina delgada de cobre de alta pureza con un espesor de 25 μm recocida a 1000°C, donde la lamina de Grafeno va creciendo. Li (2009)

Teniendo en cuenta estos antecedentes, para eliminar la lamina de cobre es necesaria una sustancia de alta corrosión para lo que es utilizado el persulfato de amonio de composición química (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> concentración de 0,1 M, este proceso conlleva 2 etapas, la primera consta en la reacción del persulfato de amonio no disuelto junto al agua Rawdon (1920) y la segunda la reacción del persulfato de amonio acuoso junto al cobre.

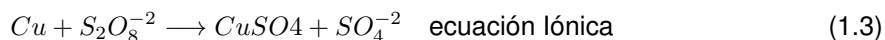
Primera etapa:



Donde la sal de persulfato de amonio junto al agua tienen como resultado persulfato de amonio acuoso más oxígeno y agua protonada. Respecto de la ecuación molecular, el persulfato de amonio junto al agua forman sulfato de amonio más ácido sulfúrico y oxígeno. En base a estos antecedentes es que la solución acuosa se desgasifica a 70°C.

Segunda Etapa:

La reacción del cobre con el persulfato es una reacción del tipo redox:



El persulfato de amonio acuoso junto al cobre generan sulfato de cobre y un ión de sulfato. Respecto a la ecuación molecular esta no es completa (debido a que el Persulfato de amonio no reacciona totalmente con el cobre), el cobre con el persulfato de amonio forman sulfato de amonio y sulfato de cobre. Los residuos de estos procesos son retirados posteriormente durante el lavado como es posible ver en el método propuesto más adelante.

Para el proceso de Capillary Stamp es diseñado un contenedor de acrílico con 2 entradas de dimensiones 15 mm. y de 5 mm. de diámetro ambas entradas con una altura de 12 mm y una salida en la parte baja del contenedor de 5 mm de diámetro y 10 mm. de largo como es posible apreciar en la figura 1.1.

El persulfato de amonio acuoso 0,1 M. es vertido dentro del contenedor hasta la altura máxima de las entradas, posteriormente se deposita la lámina de cobre/Grafeno en la entrada más pequeña del contenedor donde esta queda flotando sobre la solución. Para independizar el Grafeno de la lamina de cobre, como se menciona anteriormente es necesario corroer este metal, este proceso durara alrededor de 2 horas, obteniendo así un Grafeno que se mantiene en la interfase líquido-aire. Con esto se hace necesario retirar los desechos provocados en el proceso, por lo que esta solución es diluida en abundante agua desionizada la cual ingresa por la entrada de mayor diámetro. Para asegurarnos de obtener un Grafeno flotando sobre agua, por protocolo se opto por hacer pasar al menos 7 veces en masa de agua a la del persulfato de amonio acuoso vertido originalmente, al final de este proceso el Grafeno se encontrara flotando en agua limpia y listo para ser transferido, como se puede apreciar en la Figura 1.1. La lámina de Cu/Grafeno y las sales de Persulfato de amonio utilizada es producida por Sigma Aldrich códigos 799009-1EA,A3678-100G.



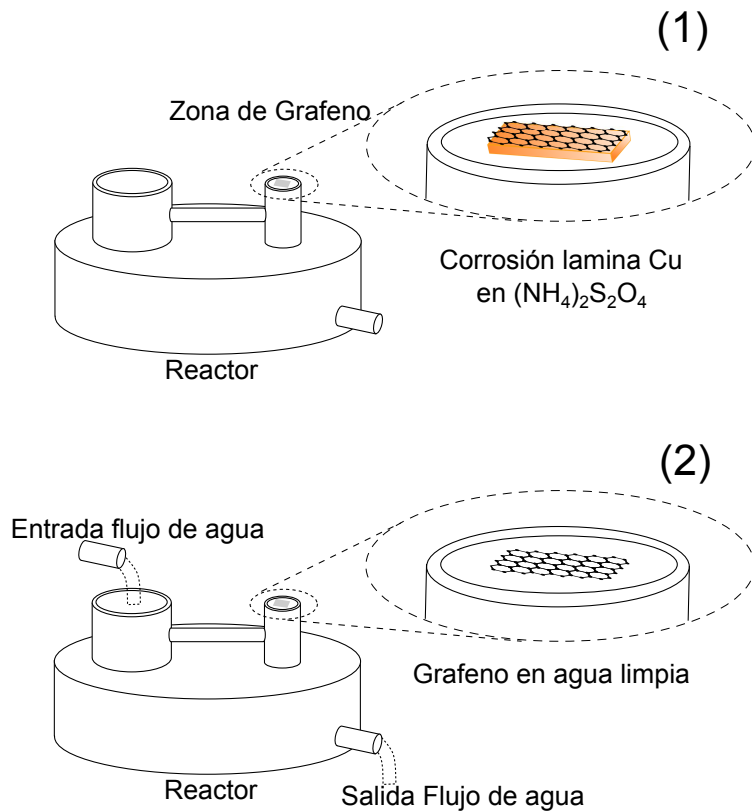


Figura 1.1: Método de transferencia de Grafeno y corrosión de lámina de cobre.

Método de Capillary Stamp, paso (1) muestra la lámina de cobre con Grafeno, la cual es ubicada en la entrada más pequeña del reactor, en esta misma ubicación ocurre la corrosión de la lamina de cobre,(2) con el cobre eliminado y el Grafeno flotando sobre el persulfato de amonio acuoso, es necesario retirar los residuos del proceso, para esto se inyecta sobre la entrada mas grande del reactor un flujo controlado de abundante agua MQ.

Una vez el Grafeno se encuentra flotando en agua se encuentra listo para transferirlo, para esto fue diseñado un sistema donde se ubica el substrato y se puede bajar mediante un tornillo micrómetro hasta realizar el contacto con el grafeno de manera controlada 1.2.

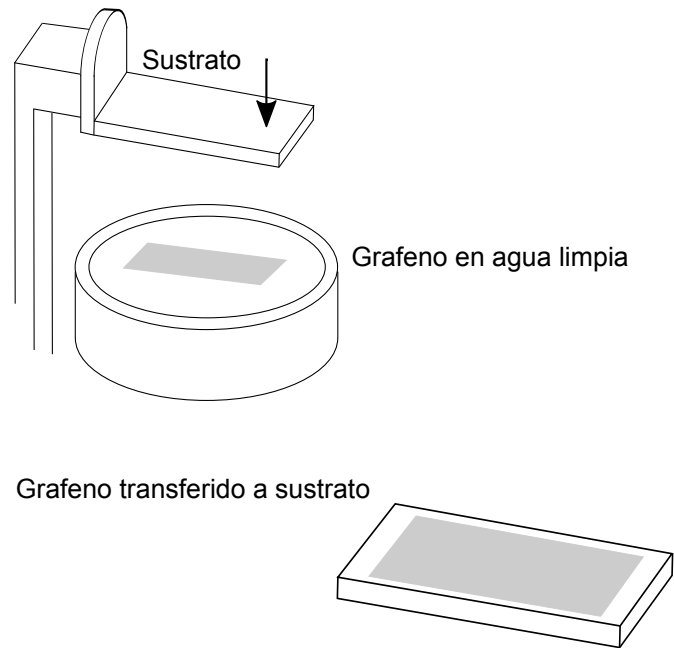


Figura 1.2: Transferencia de Grafeno al sustrato.

La superficie en la cual se desea transferir el Grafeno al sustrato es ubicada boca abajo para realizar contacto con la monocapa que se encuentra flotando. Debido a que el Grafeno es un material hidrofobico Munz et al. (2015), intentara salir del agua en la cual se encuentra flotando, por que la monocapa sera adherida rápidamente a la superficie con la que se realiza contacto quedándose en esta misma.

## **Capítulo 2**

# **Transferencia a Varios Sustratos**

## 2.1 Transferencia a Varios Sustratos

Con el método para la obtención y transferencia para el Grafeno desarrollado, se hace interesante transferirlo a algunos sustratos, la superficie referencial por excelencia son los wafers de silicio, el cual es una lámina de alta dureza compuesta por silicio (Si) y cubierta con dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), lo cual proporciona buen contraste para el posterior estudio del Grafeno transferido. La segunda superficie en la cual será transferido el Grafeno desde la interface liquido-aire, será en un polímero PDMS (Polidimetilsiloxano) marca Sylgard 184 preparado en concentración respecto del curador de 1 a 10 (1 ml de curador y 10 ml de PDMS), dejando la mezcla reposar durante 1 hora para eliminar las burbujas de aire para posteriormente ser cocido a  $70^\circ\text{C}$  durante 2 horas, el cual nos proporciona una superficie plana flexible y transparente.

### 2.1.1 Transferencia en silicio

En las figuras 2.1 y 2.2 es posible divisar el Grafeno transferido en el silicio adoptando una tonalidad más blanquecina.

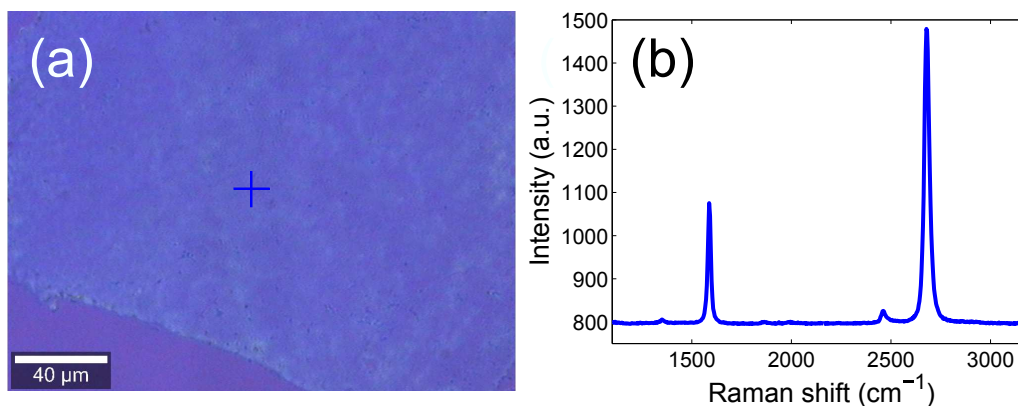


Figura 2.1: (a) Grafeno transferido en silicio, (b) Espectro Raman de Grafeno.

El espectro Raman muestra los peaks de las bandas G y 2D ubicadas en  $1582\text{ cm}^{-1}$  y  $2685\text{ cm}^{-1}$ , siendo estas las más intensas, la banda D es apenas visible, lo que demuestra que el Grafeno transferido al silicio es de buena calidad Marquina et al. (2010b)

La banda G, representa el primer orden de scattering raman para medios cristalinos envueltos en fonones, esta banda se encuentra tanto en una capa de Grafeno como multicapas de este, por lo que el valor encontrado en la medición realizada ( $1582\text{ cm}^{-1}$ ) concuerda perfectamente con lo descrito en la literatura, por lo que el Grafeno que se ha transferido está

libre de impurezas, en caso contrario, el corrimiento en la banda sería evidente Rao & Ajay (2013). La Banda 2D, posee una clara dependencia con respecto al número de capas, por lo que para una monocapa de Grafeno este valor es  $\sim 2685 \text{ cm}^{-1}$ , lo que al igual que la banda G contrasta con lo mencionado en los escritos. Con respecto a las intensidades relativas de las bandas, es posible divisar que la intensidad en la banda G es menor que la intensidad en la banda 2D, para las mediciones de una monocapa atómica de Grafeno, si esta relación fuera inversa es una clara alusión a que el número de capas es igual o superior a dos Ferrari (2007). Las anteriores características descritas para los principales peaks de las bandas del Grafeno, son una base fundamental para describir la calidad del material que ha sido transferido. No obstante se hace necesario realizar un análisis aún más detallado, ya que si bien el espectro registrado anteriormente corresponde correctamente a los resultados de estudios anteriores en este material, solo representa una muy pequeña sección en la muestra. En la figura 2.2, se aprecia un mapa de espectroscopia Raman del Grafeno en contacto al silicio y la Imagen de topología realizada por la técnica de AFM modo contacto intermitente.

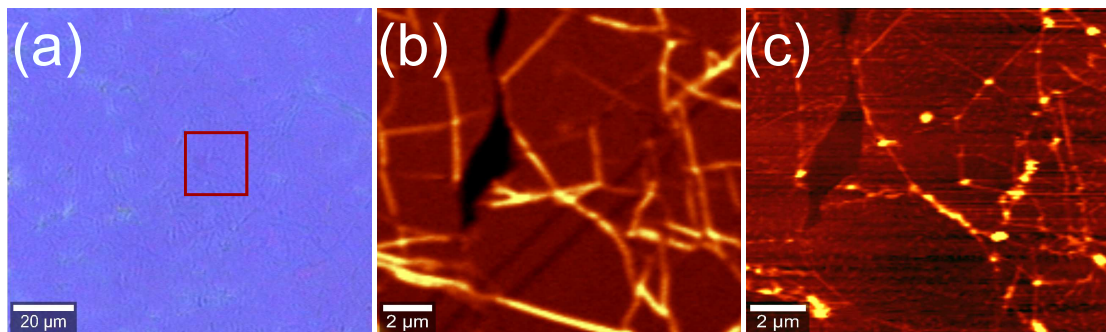


Figura 2.2: (a) Grafeno transferido en silicio, (b) Mapa de espectroscopia Raman de Grafeno, (c) Imagen AFM de Grafeno.

El mapa de espectroscopia Raman en la muestra es realizado respecto al peak 2D, debido a lo analizado anteriormente, ya que al presentarse una monocapa de Grafeno, la intensidad de este peak es mayor al presentado por la banda G y la relación de estos se invierte al presentarse dos o más capas. El mapa de espectroscopia Raman, presenta zonas oscuras donde la presencia de Grafeno es nula, no así en las zonas rojas donde existe la presencia de la monocapa atómica, respecto a las zonas amarillas la intensidad de la banda 2D es mayor, lo que podría representar que el Grafeno no está totalmente adherido a la superficie. Respecto al análisis por AFM, las zonas altas poseen tonalidades más claras, por lo que el Grafeno está un poco arrugado en estos sectores, lo que contrasta con lo visto en el mapa de espectroscopia Raman. De lo anterior, es

posible concluir que la calidad del Grafeno transferido por el método de “capillary Stamp” es de alta calidad, obteniendo una monocapa de material en lo extenso de la superficie de silicio.

### 2.1.2 Transferencia en PDMS

Con el análisis de calidad del Grafeno mediante microscopia Raman y AFM en una superficie de Si/SiO<sub>2</sub>, se hace necesario transferirlo a una superficie diferente y denotar su comportamiento, para lo cual fue elegido el PDMS preparado bajo las condiciones dadas anteriormente, los resultados de esta transferencia se muestran en la figura 2.3.

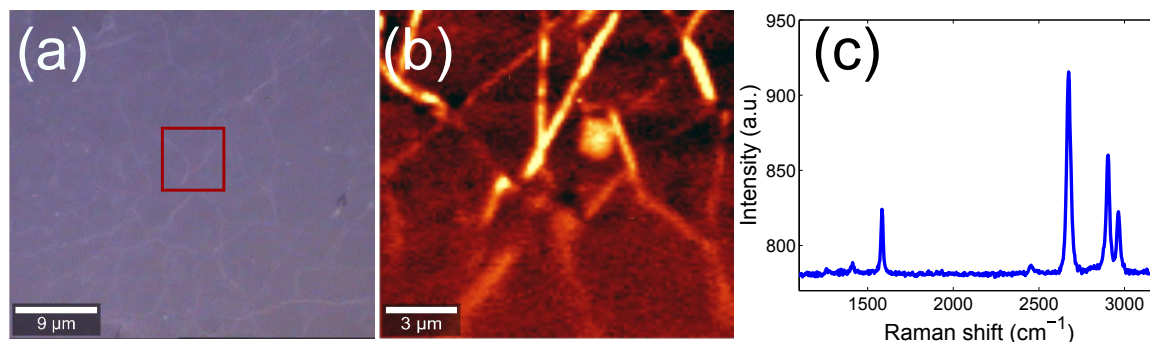


Figura 2.3: (a) Grafeno transferido en PDMS, (b) Mapa de espectroscopia Raman de Grafeno respecto a la banda 2D , (c) Espectro Raman de Grafeno en PDMS.

Se observa que las bandas G y 2D están presentes en el espectro Raman realizado sobre la muestra siendo el peak G de menor intensidad respecto al 2D, con lo que al igual que en los registros sobre Silicio, el Grafeno que se transfiere se presenta de manera integra, el resto de peaks que se ven en el espectro, corresponden al polímero de PDMS. El mapa de espectroscopia Raman fue realizado respecto a la banda 2D el que contrasta de igual manera la calidad del Grafeno en la superficie.

### 2.1.3 Transferencia en PDMS ranurado

Con el fin de probar la capacidad de transferencia de Grafeno con el método propuesto, se eligió una superficie que esta vez no sea regular como las anteriores, por lo que fue preparado PDMS en una superficie diferente, esto aprovechando la propiedad del PDMS que en estado liquido puede ajustarse al molde en el cual se encuentra. Se vierte la concentración de PDMS 1 a 10 en un molde de Silicio con ranuras que sobresalen de su superficie, para así cocer el polímero y

que la superficie presente ranuras de ancho  $10\ \mu\text{m}$  y profundidad  $5\ \mu\text{m}$ . Sobre el PDMS ranurado se transfiere el Grafeno de la misma manera que en las muestras anteriores, y el resultado de esto se muestra en la figura 2.4.

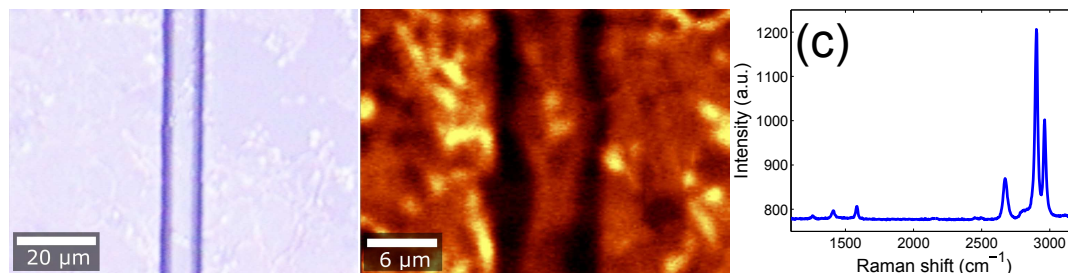


Figura 2.4: (a) Grafeno transferido en PDMS ranurado, (b) Mapa de espectroscopia Raman de Grafeno respecto a la banda 2D, (c) Espectro raman de Grafeno en PDMS ranurado.

En la medición realizada con la técnica de microscopia Raman sobre la superficie de Grafeno adherido sobre el PDMS ranurado, las bandas G y 2D están presentes en el espectro, siendo el peak de  $2685\ \text{cm}^{-1}$  mayor en intensidad que el peak de  $1582\ \text{cm}^{-1}$ , con lo que la calidad del Grafeno transferido sobre el polímero de PDMS ranurado se mantiene. El mapa de espectroscopia Raman muestra mediante la intensidad alcanzada por los espectros las zonas de mayor altura en la muestra, ya que al estar la muestra en el punto focal la intensidad que se aprecia en el espectro es mayor y al estar por debajo del este punto, la intensidad del espectro disminuye. En el mapa Raman las intensidades más claras representan una superficie de mayor elevación, las zonas negras representan los bordes donde se encuentran las ranuras, lugares en los cuales la luz del láser sobre la muestra se dispersa de manera distintas a las zonas planas, provocando que la intensidad en los bordes disminuyan. El Grafeno transferido a una superficie ranurada, es capaz de mantener su continuidad sin ver comprometida su calidad y adherirse a las zonas más bajas, esto se ve representado en el mapa de espectroscopia Raman, el cual muestra siempre la señal de la banda 2D y la variación de la intensidad respecto de las zonas altas y bajas.

## **Capítulo 3**

# **Grafeno en medio líquido**



### 3.1 Grafeno en medio líquido

Analizado el Grafeno transferido por el método de “Capillary Stamp” en Si/SiO<sub>2</sub> y polímero de PDMS, se hace necesario determinar el comportamiento en la monocapa que se encuentra flotando en un medio líquido tanto Persulfato de amonio líquido así como agua, para esto se hará uso de microscopia por reflexión, así como espectroscopia Raman. Para complementar lo anterior, se estudio el momento en que el Grafeno flotando en medio líquido realiza contacto con la superficie a la cual sera transferido, dada la alta velocidad de transferencia, para dar registro del fenómeno se hará en base a una cámara de alta velocidad, con una propuesta experimental que se detallará más adelante.

#### 3.1.1 Grafeno en Persulfato de Amonio

Para eliminar el cobre de la lámina y obtener el Grafeno adherido a esta, es necesario como ya se vio corroer el metal con persulfato de amonio, luego de esta operación es que se cambia el medio para dejar el Grafeno suspendido en agua. Es en este primer paso que se hace necesario dar estudio del Grafeno flotando en persulfato de amonio, para evidenciar la calidad del Grafeno que se encuentra en esta solución y los residuos del proceso que se revelaran mediante microscopia Raman, los resultados de esto se evidencian en la figura 3.1.

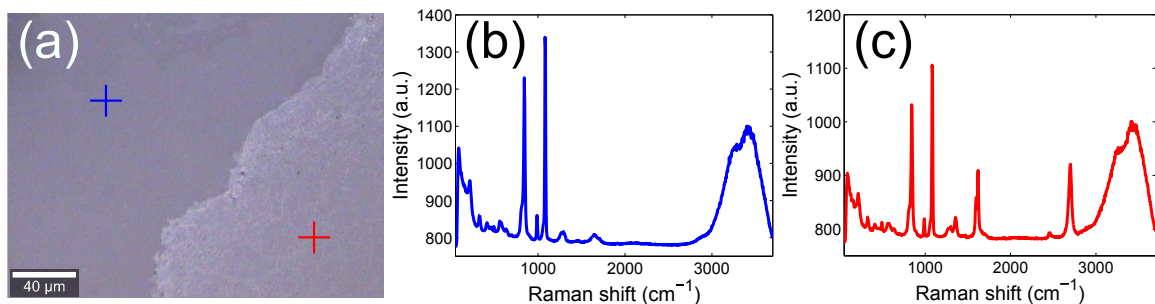


Figura 3.1: (a) Grafeno flotando en persulfato de amonio, (b) espectro Raman sobre solución de Persulfato de amonio acuoso, (c) espectro Raman sobre Grafeno flotando en persulfato de amonio acuoso.

Existe un gran contraste entre el Grafeno y el medio de persulfato de amonio líquido en el que se encuentra, tomando los espectros Raman (b) y (c), el persulfato de amonio abarca peaks en el espectro que van desde el peak de Rayleigh hasta los 1500 cm<sup>-1</sup> y un peak gigante el cual abarca desde los 2900 cm<sup>-1</sup> a 3700 cm<sup>-1</sup>, respecto al Grafeno que se encuentra flotando en

la solución, los peaks G y 2D se denotan claramente respecto de los peaks presentados en el persulfato de amonio acuoso y los residuos del proceso.

### 3.1.2 Grafeno en agua

El espectro de Grafeno en el persulfato se distingue de manera clara, pero se hace necesario retirar las sales del persulfato del medio, ya que estos contaminan el Grafeno al ser transferido, por esto es que el método propuesto retira el persulfato agregando una gran masa de agua de manera cuidadosa. Luego de este proceso el Grafeno quedara flotando en agua, como es posible divisar en la figura 3.2.

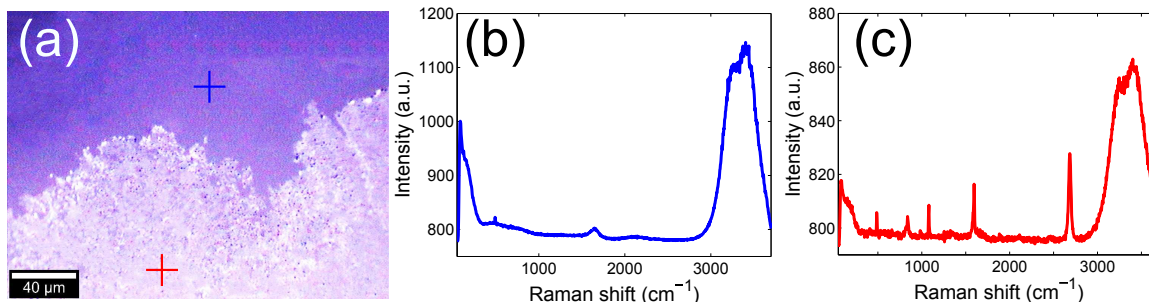


Figura 3.2: (a) Grafeno flotando en agua, (b) espectro Raman sobre agua, (c) espectro Raman de Grafeno flotando en agua.

El Grafeno flotando sobre agua es claramente visible, teniendo este una tonalidad más blanca, diferenciándose del líquido. Respecto a los espectros, en el agua figura 3.2 el espectro presenta una forma característica cerca del peak de la banda G del Grafeno y un peak gigante el cual abarca desde los  $2900\text{ cm}^{-1}$  a  $3700\text{ cm}^{-1}$ , estos espectros también son vistos al realizar la medición de Grafeno flotando en persulfato líquido, lo que indica que son espectros pertenecientes al agua. Con respecto a los peaks que van desde la señal de Rayleigh hasta los  $1500\text{ cm}^{-1}$  en su mayoría ya no están presentes, indicando que las sales de persulfato fueron retiradas del medio, dejando solo el Grafeno flotando en agua y listo para ser transferido. En la medición de espectros Raman sobre el Grafeno que está flotando sobre agua muestran se distinguen los peak de las bandas G y 2D, teniendo la banda 2D mayor intensidad a la banda G, por lo que el material que esta flotando se presenta en monocapa, en la medición realizada el espectro define de manera los peaks correspondientes de agua y Grafeno, donde el peak más ancho y grande del agua ( $2900\text{ cm}^{-1}$  a  $3700\text{ cm}^{-1}$ ) también es más intenso que los peak de Grafeno, esto debiéndose a que el medio principal es el líquido lo que abarca la gran cantidad del muestreo.

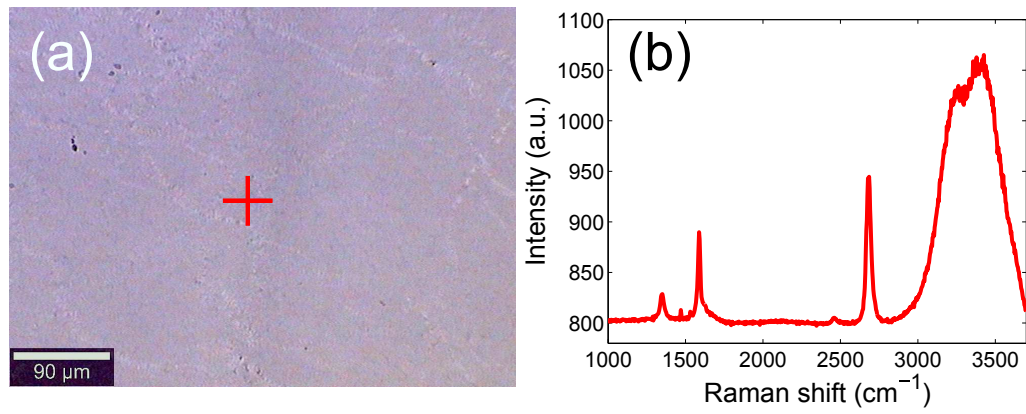


Figura 3.3: (a) Grafeno flotando en agua, (b) espectro Raman sobre Grafeno flotando en agua.

### 3.1.3 Transferencia de Grafeno

Respecto al contacto de Grafeno con la superficie, debido a la gran velocidad de transferencia del Grafeno y su poca visibilidad por medios convencionales, el montaje realizado consto en una cámara de alta velocidad y un sistema de iluminación lo bastante potente para poder divisar la capa de un átomo de espesor, el set experimental ideado es como el que se puede apreciar en la figura 3.4.

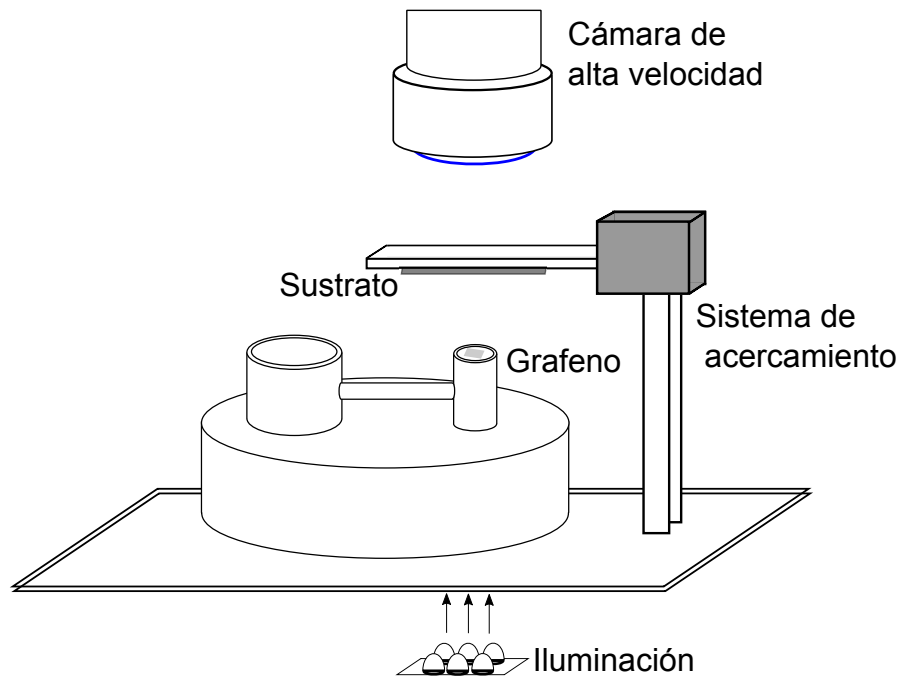


Figura 3.4: Montaje experimental para el registro de transferencia de Grafeno sobre sustrato transparente.

La cámara de alta velocidad utilizada corresponde a un modelo Phantom V.9.1, con una adquisición de imágenes de 3700 cuadros por segundo, la cual se ubica sobre la zona donde el Grafeno realiza el contacto con el PDMS, sustrato con un espesor de 0.35 mm. El sistema para acercar el sustrato al Grafeno que se encuentra flotando en el menisco de agua consto de un motor Thorlabs modelo MTS50/M-Z8 manejado con un controlador Thorlabs TDC001. Respecto al sistema de iluminación, consto en una luz del tipo LED, blanca con tonalidad fría alimentada a un voltaje de 12 V., ubicada justo debajo del reactor centrado en el lugar donde está el Grafeno. El experimento consto de un control, donde el menisco solo contiene agua y se realiza contacto sobre la superficie de PDMS, para realizar un contraste respecto al contacto del Grafeno flotando sobre el sustrato, como se aprecia en la figura 3.5.

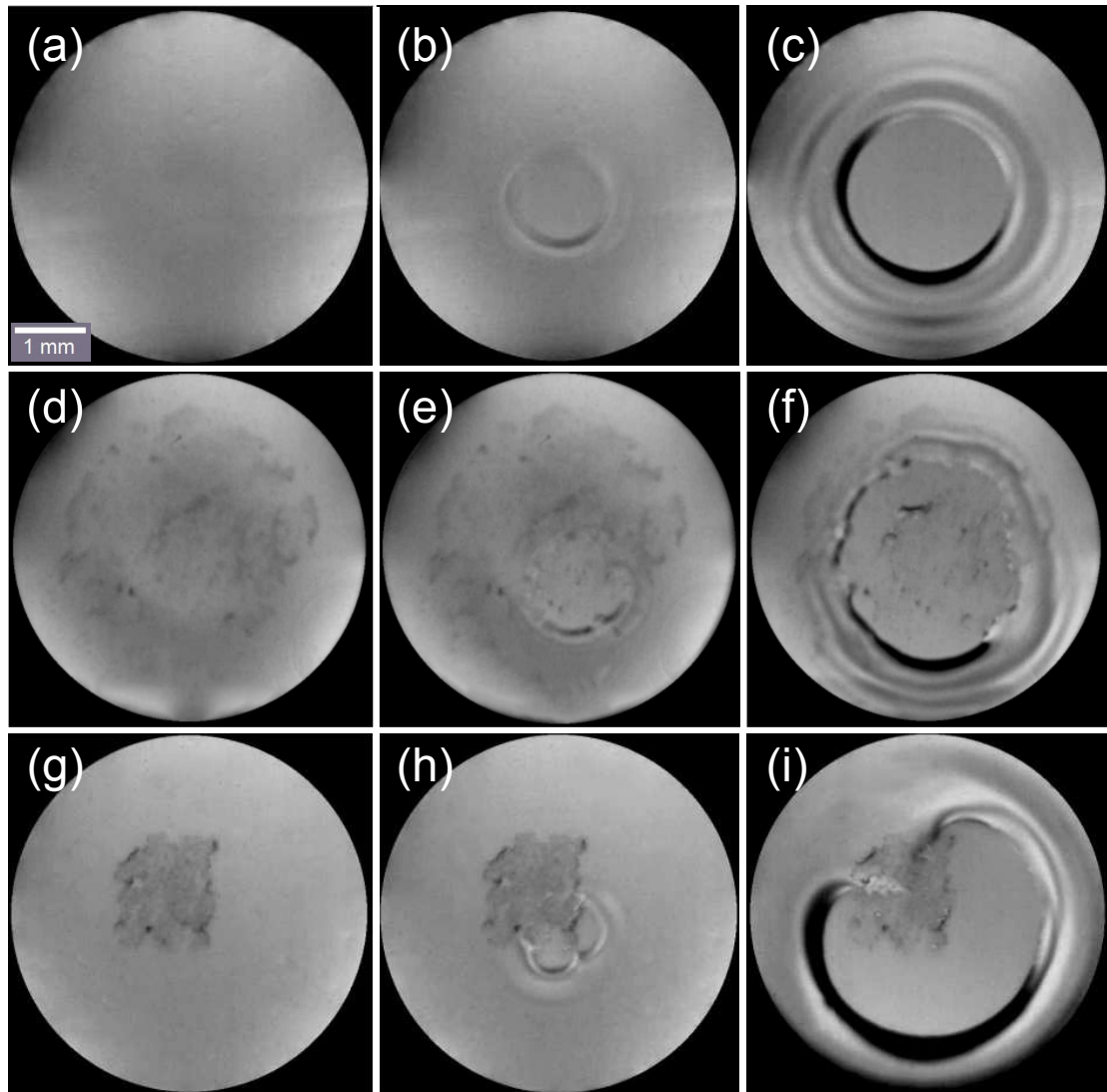


Figura 3.5: (a), (b), (c) imágenes de contacto de agua sobre PDMS en 3 fase distintas, siendo (a) antes del contacto con el PDMS, (b) y (c) durante el contacto. (d), (e), (f) imágenes de contacto de Grafeno sobre PDMS en 3 fase distintas, siendo (d) antes del contacto con el PDMS, (e) y (f) durante el contacto. (g), (h), (i) imágenes de contacto de Grafeno sobre PDMS en 3 fase distintas, siendo (g) antes del contacto con el PDMS, (h) y (i) durante el contacto.

Es posible apreciar en el contacto del agua sobre el PDMS como la superficie del agua realiza contacto directo en el centro del menisco, teniendo una forma regular circunferencial durante todo el periodo de transferencia. Respecto al Grafeno, al realizar el contacto sobre la superficie de PDMS se aprecia que el contacto no comienza desde el medio líquido, si no que

comienza desde el Grafeno mismo que está flotando en agua, siendo el inicio del contacto predominante durante todo el proceso y difundiendo el agua de manera irregular sobre la superficie.

Al ser la superficie de Grafeno hidrofóbica Munz et al. (2015), al igual que el PDMS Stanton et al. (2011), la monocapa intenta escapar lo más rápido del medio acuoso en el cual se encuentra, por lo que el contacto comienza entre estas 2 superficies, respecto al agua debido a su alta tensión superficial, se deforma por el lugar donde el Grafeno da su primer contacto al PDMS como es posible apreciar en la figura 3.5. La forma de contacto entre el agua y el PDMS es regular, respecto al contacto del Grafeno flotando y el PDMS, como ese refleja en las figuras anteriores, para dar evidencia de la diferencia de estos cambios se dio estudio al radio de contacto tanto para el PDMS como para el Grafeno en agua como se aprecia en la figura 3.6.

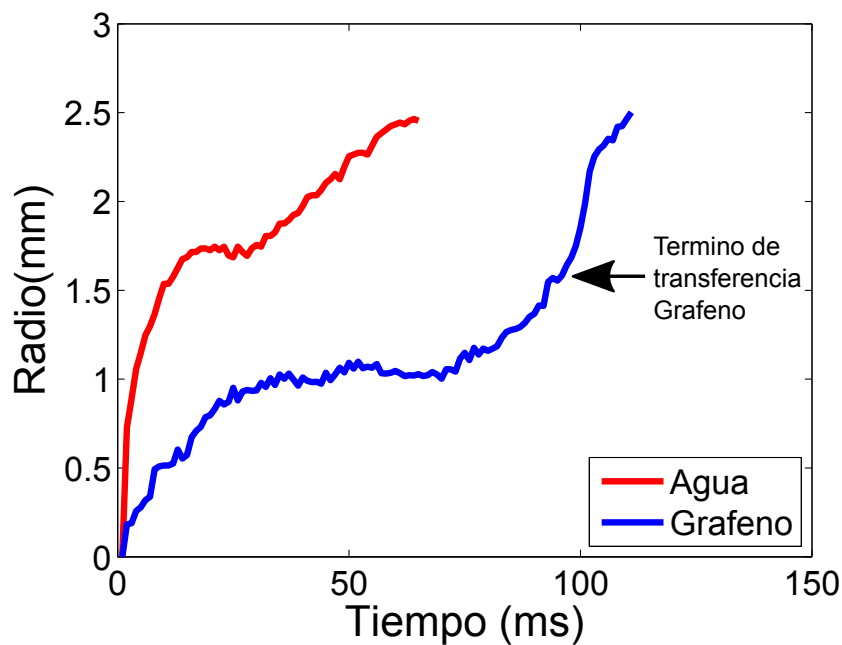


Figura 3.6: Radio de contacto en función del tiempo para agua y Grafeno.

Para determinar el Radio de contacto se calcula el área de contacto de la superficie en cada frame tomado por la cámara de alta velocidad (según sea agua o Grafeno) con el polimero de PDMS y en base a esto se determina el radio. El radio de contacto para el agua que realiza contacto con el polimero y para el Grafeno que se encuentra flotando en agua ,terminan convergiendo en un mismo punto cercano a las 2.5 mm, esto se debe a que la superficie de agua en contacto puede expandirse un diámetro máximo igual al diámetro del sector donde se

encuentra el menisco (hay que tener en cuenta que el tamaño del Grafeno depositado es menor que el diámetro total del menisco).

El inicio del contacto tanto para el líquido con y sin Grafeno es igual. Para el agua que realiza contacto con el PDMS la velocidad de avance es mayor, terminando el contacto con la superficie es un tiempo menor (60 ms) a que esta estuviese con Grafeno, además de mantenerse de manera homogénea y regular. El cambio en la curva de contacto para el agua se explica en la variación que presenta el capilar al estar en contacto con la superficie, estabilizándose luego. Para el líquido con Grafeno la transferencia al sustrato lleva un tiempo mayor y de manera mucho mas irregular debido a que la monocapa interactúa tanto con el líquido así como con la superficie, terminando la transferencia de Grafeno (como se indica en la figura) alrededor de los 100 ms, luego de este punto la curva se estabiliza indicando que solo el medio líquido esta realizando contacto con el sustrato y asemejándose en este tramo a la del agua en contacto con el PDMS.

### 3.1.4 Ángulo de Contacto para Grafeno.

El ángulo de contacto de una gota de agua con respecto a algún sustrato es relevante para determinar la mojabilidad y el grado de adhesión de esta sobre el sustrato. Por lo que para ángulos mayores o igual a  $90^\circ$  el líquido (en este caso agua) no moja la superficie y no existe adherencia entre el sustrato y el líquido, caso contrario ocurre cuando el ángulo de contacto es menor a  $90^\circ$  Wenzel (1936). El montaje experimental propuesto consta de una cámara CCD puesta a un costado de la gota de agua que interactúa con la superficie de PDMS, Grafeno y HOPG, como se aprecia en la figura 3.7.

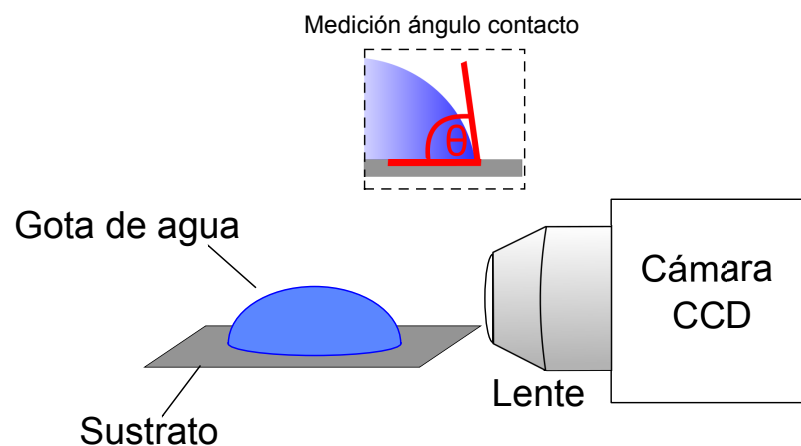


Figura 3.7: Montaje experimental para medición de ángulo de contacto de agua sobre los sustratos de Grafeno, HOPG y PDMS.

En el montaje experimental se ubicó una cámara CCD Thorlabs modelo DCC1645C junto a un lente objetivo de 5x. Esto se realizó a temperatura ambiente con un gota de aproximadamente 10  $\mu$ l. El experimento consto de un control de agua sobre un sustrato de PDMS el cual posee las características del experimento hecho con la cámara rápida, otra superficie de HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite) y sobre Grafeno.

La tabla 3.1 muestra los ángulos de contactos del agua sobre sustratos de PDMS, HOPG y Grafeno.

Interacción	Ángulo ( $^{\circ}$ )
Agua-PDMS	117,29 $\pm$ 0,72
Agua-Grafeno	97,74 $\pm$ 2,09
Agua-HOPG	88,68 $\pm$ 0,82

Tabla 3.1: Interacción sustratos con agua y el ángulo de contacto realizado en cada interacción.

La interacción entre el agua y el polímero de PDMS, posee un ángulo de contacto mayor la interacción Agua-HOPG y Agua-Grafeno, siendo teniendo estos 2 últimos ángulos de contactos más cercanos. Para los 3 tipos de interacciones el ángulo de contacto es mayor a 90 $^{\circ}$  por lo que en ningún caso hay adhesión, ni mucho menos mojado sobre las superficies. Dados este análisis, tanto el Grafeno como el PDMS poseen superficies hidrofóbica, por lo que el Grafeno al estar flotando en este medio líquido, al tener contacto con otra superficie hidrofóbica como lo es el polímero, intentara escapar lo más rápido posible del agua, interactuando de manera más violenta sobre la superficie en cuestión, manteniendo la totalidad de su morfología al ser transferido.



## **Capítulo 4**

# **Aplicaciones a arrugas en Grafeno**

## 4.1 Aplicaciones a arrugas en Grafeno

Con el estudio de transferencia de Grafeno en varias superficies y como interactúa este al momento de estar en contacto con una superficie desde el medio líquido, en este capítulo se desarrolla una aplicación al método ya propuesto y analizado. Para esto se transferirá una monocapa de Grafeno sobre 4 sustratos de PDMS, que estarán en distintas concentraciones que van de 1:10 (3 ml de curador y 30 ml de PDMS), 1:20 (1,5 ml de curador y 30 ml de PDMS), 1:30 (1 ml de curador y 30 ml de PDMS) y 1:40 (0.75 ml de curador y 30 ml de PDMS). La preparación del PDMS marca SYLGARD 184, será vertido en un contenedor de acrílico esterilizado donde será mezclado con el curador en las concentraciones especificadas anteriormente, este proceso de revolverlo dejara burbujas de aire, por lo que la mezcla se dejara reposar durante 1 hora para eliminar el aire en la mezcla, realizado este proceso, el contenedor de acrílico será sellado para evitar la contaminación con el ambiente, para posteriormente cocerlo en el horno marca Digital Binder Modelo ED 53, durante 2 horas, el cual proporcionara una superficie plana, flexible y transparente. Las concentraciones de PDMS van desde la más dura (1:10) hasta la más blanda (1:40). Los sustratos de PDMS con dimensiones de ancho 25 mm, largo 35 mm y 6 mm de alto, curvándolos desde el lado más ancho, donde posteriormente se depositara el Grafeno, para luego liberar la tensión (es utilizada la parte más ancha para evitar que se rasgue el material depositado al PDMS cuando este vuelva a su estado normal), esto provoca que el PDMS vuelva sus estado natural plano y la monocapa depositada sobre él se arrugue, como se ve en la figura 4.1.

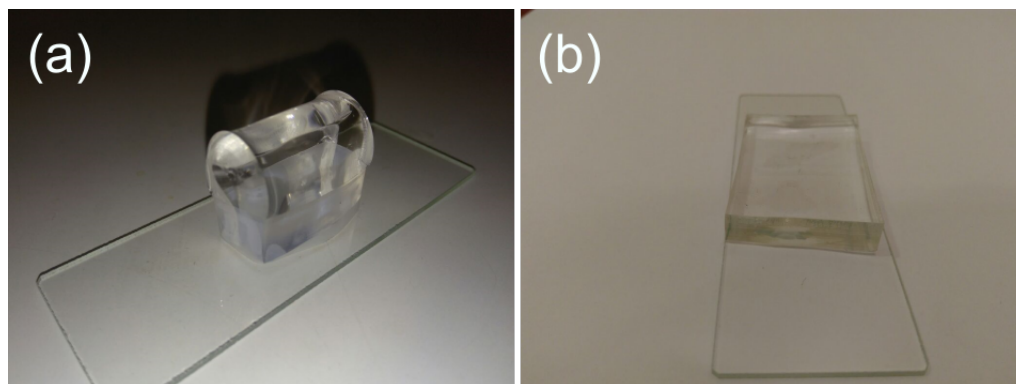


Figura 4.1: (a) Figura de PDMS curvo en la parte superior hay depositado Grafeno, (b) Figura de PDMS relajado con Grafeno arrugado.

Las condiciones iniciales para las distintas concentraciones de PDMS fueron las mismas, curvandolos de forma que se aprecia en la figura 4.1 para luego transferir el Grafeno sobre esta

superficie tensionada y finalmente liberar la tensión de la superficie provocando que el Grafeno depositado se arruge.

#### **4.1.1 Arrugas en PDMS.**

Para realizar el análisis sobre las arrugas provocadas en las distintos módulos de Young de PDMS con las diferentes concentraciones realizadas (ver sección 5.1) se utilizaron las técnicas de AFM y espectroscopia Raman, las mediciones se aprecian en la figura 4.2.

Los resultados obtenidos por técnica de AFM muestran claramente las arrugas de Grafeno sobre la superficie de PDMS, respaldando esto los mapas de espectroscopia Raman realizado respecto al peak 2D, ya que claramente donde se presentan las arrugas la superficie se encuentra cubierta por la monocapa. Las arrugas para las concentraciones de 1:10, 1:20 y 1:30 muestran claramente arrugas horizontales a la dirección donde fue liberada la tensión del polímero curvo, cada una de estas concentraciones presentaron alturas que varían desde  $\sim 1$  nm hasta los  $\sim 10$  nm para la concentración de 1:10,  $\sim 2$  nm hasta los  $\sim 10$  nm para la concentración de 1:20 y  $\sim 2$  nm hasta los  $\sim 33$  nm para la concentración de 1:30. Respecto a la concentración de PDMS mas blanda 1:40 las arrugas formadas por el Grafeno no presentan una orientación en comparación a las concentraciones anteriores como se observa en la figura 4.2, teniendo alturas que varían desde  $\sim 1$  nm hasta los  $\sim 35$  nm.

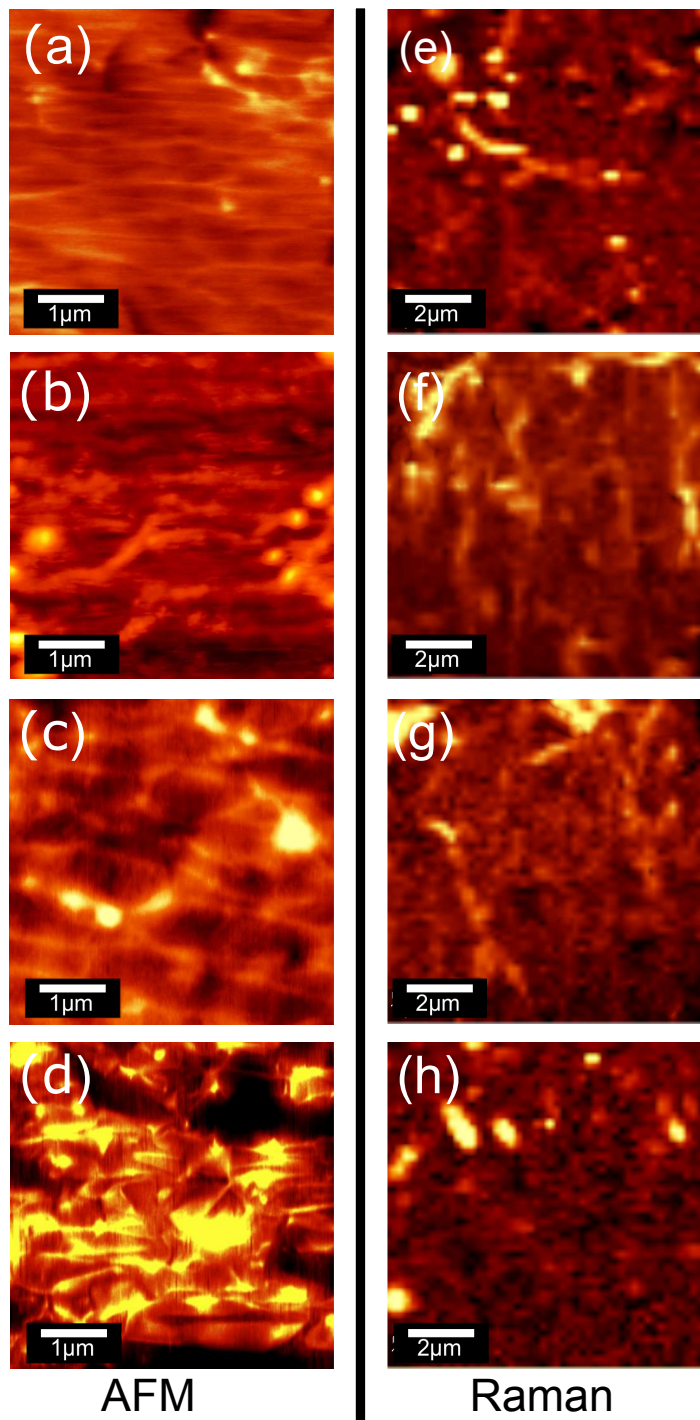


Figura 4.2: Medición de AFM y Mapa de espectroscopia Raman de Arrugas en Grafeno para PDMS en concentración (a) y (e) 1:10, (b) y (f) 1:20, (c) y (g) 1:30, (d) y (h) 1:40.

### 4.1.2 Comparación de arrugas formadas sobre distintos PDMS.

En torno a las amplitudes y longitudes de onda para Grafeno arrugado según el PDMS al cual estuvo arraigado, realizando cortes de sección perpendiculares a la dirección de liberación de tensión en el polímero, los resultados expuestos son posibles apreciarlos en la figura 4.3.

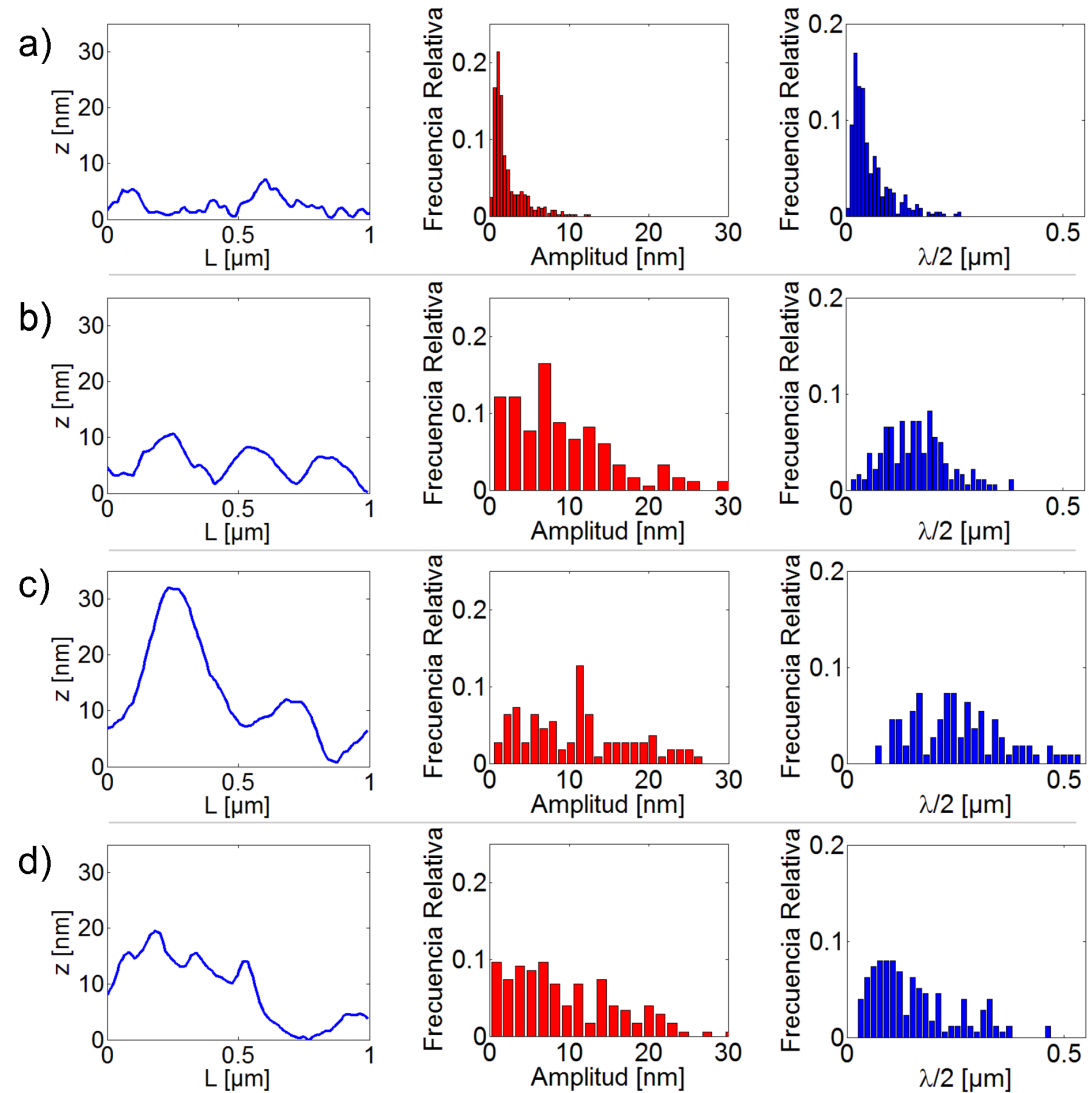


Figura 4.3: Segmentos de corte topológico en mediciones de AFM sobre arrugas de Grafeno en PDMS de distintas concentraciones con su respectivo histograma sobre amplitud y longitud de onda media para (a) PDMS 1:10, (b) PDMS 1:20, (c) PDMS 1:30, (d) PDMS 1:40.

Para el PDMS en concentración de 1:10, las arrugas formadas tienen un promedio de amplitud y longitud de onda  $\lambda/2$  de 2,2908 nm y  $0,0563\mu\text{m}$ . La longitud de onda  $\lambda_0$  característica corresponde a  $0,045\mu\text{m}$  la cual varía entre los valores [ $0,008\mu\text{m};0,524\mu\text{m}$ ] y la amplitud característica de 1,06 nm con variación [ $0,212\text{ nm};12,5\text{ nm}$ ].

Para el PDMS en concentración de 1:20, las arrugas formadas tienen un promedio de amplitud y longitud de onda  $\lambda/2$  de 9,5926 nm y  $0,1616\mu\text{m}$ . La longitud de onda  $\lambda_0$  característica corresponde a  $0,38\mu\text{m}$  la cual varía entre los valores [ $0,03\mu\text{m};0,76\mu\text{m}$ ] y la amplitud característica de 6,94 nm con variación [ $0,12\text{ nm};29,40\text{ nm}$ ].

Para el PDMS en concentración de 1:30, las arrugas formadas tienen un promedio de amplitud y longitud de onda  $\lambda/2$  de 11,6087 nm y  $0,2556\mu\text{m}$ . La longitud de onda  $\lambda_0$  característica corresponde a  $0,49\mu\text{m}$  la cual varía entre los valores [ $0,14\mu\text{m};1,02\mu\text{m}$ ] y la amplitud característica de 11,40 nm con variación entre [ $1,10\text{ nm};26,22\text{ nm}$ ].

Para el PDMS en concentración de 1:40, las arrugas formadas tienen un promedio de amplitud y longitud de onda  $\lambda/2$  de 9,9120 nm y  $0,1531\mu\text{m}$ . La longitud de onda  $\lambda_0$  característica corresponde a  $0,18\mu\text{m}$  la cual varía entre los valores [ $0,06\mu\text{m};0,92\mu\text{m}$ ] y la amplitud característica de 6,76 nm con variación entre [ $0,86\text{ nm};31,40\text{ nm}$ ].

Es posible determinar que desde un PDMS más duro a uno más blando desde los rangos 1:10 hasta el 1:30 (rangos donde las arrugas vistas en AFM se presentan de manera uniforme), las longitudes de onda, así como las amplitudes que se forman en el Grafeno arrugado van aumentando, donde el PDMS de concentración 1:10, fue capaz de formar sobre el Grafeno las arrugas con amplitud y longitud de onda más pequeñas en contraste al Grafeno arrugado sobre el PDMS de 1:30 donde la amplitud y longitud de onda son mayores y en el orden de los micrómetros, cosa que demuestra la topología y los cortes observados en la figura 4.3. Cabe destacar que en estas concentraciones anteriores es posible divisar un patrón de comportamiento en las arrugas formadas sobre el Grafeno (como se ve en las imágenes de AFM). Respecto a la concentración más blanda el PDMS 1:40 a lo largo de toda la muestra presenta el Grafeno arrugado presenta variadas longitudes de onda y amplitudes, y no representa un patrón claramente definido tal y como lo hicieron las concentraciones de PDMS anteriores.

Con las longitudes de onda determinadas para las arrugas en Grafeno medidas, se hace interesante el estudio de las propiedades mecánicas de este material, por lo que centramos nuestro estudio en el módulo de rigidez del Grafeno, el cual caracteriza el cambio de forma que experimenta un material verse sometido a esfuerzos, es este caso una monocapa, la cual se vio sometida a una gran deformación por como fue transferida al polímero y luego liberada la energía del mismo.

El próximo paso a seguir para el estudio del módulo de rigidez en el grafeno, es adquirir los módulos elásticos o módulos de Young para cada concentración de PDMS Wang et al. (2014) que viene dado por la ecuación 4.1.

$$E_s = \left( \frac{20MPa}{n} \right) \quad (4.1)$$

Donde  $E_s$  el módulo elástico para el PDMS y  $n$  es la proporción entre el polímero base y el curador, con esto cada concentración tiene un modulo como se aprecia en la tabla 4.1.

Concentración PDMS	Módulo de Young(MPa)
1:10	2,0
1:20	1,0
1:30	0,6
1:40	0,5

Tabla 4.1: Módulo de Young según la concentración de PDMS base/curador.

Al aumentar la concentración entre PDMS y Curador el modulo elástico va disminuyendo de manera inversa, siendo el PDMS de concentración 1:10 el de mayor módulo de Young y la concentración de 1:40 la de menor modulo elástico siendo cercana a la concentración de 1:30. Una vez determinados los módulos elásticos del polímero a distinta concentración es posible determinar el módulo de rigidez de Grafeno mediante la ecuación 4.2 Brau et al. (2013).

$$\lambda_0 = 2\pi \left( \frac{3B}{E_s} \right)^{1/3} \quad (4.2)$$

Donde  $B$  es el módulo de rigidez y  $\lambda_0$  es la longitud de onda característica para el Grafeno. En base a esto podemos determinar gráficamente el modulo de rigidez del Grafeno como es posible apreciar en la figura 4.4.

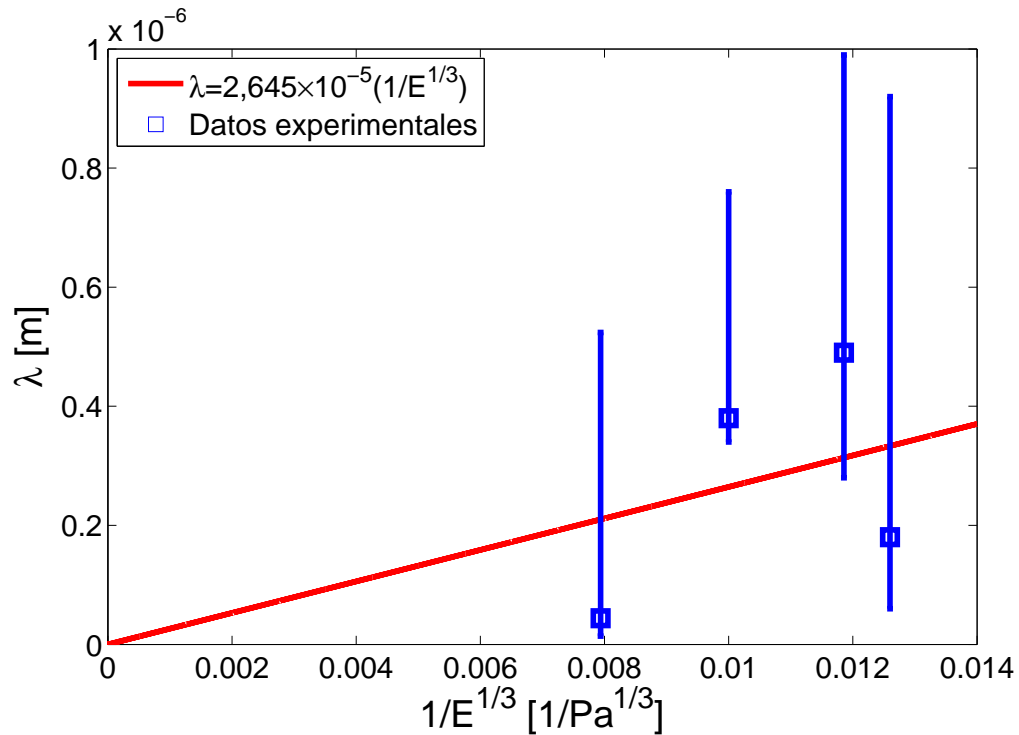


Figura 4.4: Relación entre la longitud de onda  $\lambda$  y el inverso de la raíz cubica del módulo elástico  $1/E_s^{1/3}$

Como se aprecia la relación entre la longitud de onda  $\lambda$  y el inverso de la raíz cubica del módulo elástico  $1/E_s^{1/3}$  se comportan de manera lineal. Los cambios en la medidas experimentales de el modulo elástico se correlacionan con el aumento de las longitudes de onda en las arrugas esto se ve en los sustratos de PDMS formados con las concentraciones de 1:10 hasta 1:30

para el PDMS de 1:40 que podemos señalar que es el mas blando, la relación entre la longitud de onda y el módulo elástico se aparta de la tendencia que siguen los puntos anteriores, además de ser el punto donde la longitud de onda presenta una mayor dispersión.

La ecuación determinada en el gráfico anterior nos permite el cálculo del modulo de rigidez para el Grafeno, ya que la relación indicada en la figura 4.4, viene determinada con  $y = \lambda$ ,  $x = 1/E_s^{1/3}$  y la constante  $2,645 \times 10^{-5} = 2\pi(3B)^{1/3}$ , siendo  $B = 2,3906 \times 10^{-14}[\text{Nm}]$  ó  $1,4922 \times 10^5[\text{eV}]$ . Cabe destacar que las ondulaciones para el Grafeno son aún mas pequeñas que lo reportado en otros trabajos donde el módulo de rigidez varia entre los valores desde  $0,85[\text{eV}]$  hasta  $2,93[\text{eV}]$  Shenoy et al. (2008) Wei et al. (2012) Liu & Zhang (2009) Kang & Lee (2012). Tomando en cuenta los antecedentes anteriores y la relación para el módulo de rigidez



la cual tiene una fuerte dependencia en la longitud de onda, notamos que hay punto, el de concentración de 1:10 que permite determinar el módulo de rigidez del Grafeno con un valor  $B = 2,2894 \times 10^{-19} [Nm]$  ó  $1,429 [eV]$  valor similar a los registros de otros trabajos.

Pensamos que esta variación en los cálculos del módulo elástico se debe al stress que fue sometido el Grafeno al arrugarse de manera tan violenta, ya que la energía liberada por el polímero al pasar a un estado de relajo es alta formando grandes variaciones en el tipo de arrugas de una misma muestra. No obstante para las arrugas de Grafeno formadas en el polímero de configuración mas dura, el PDMS en concentración de 1:10 formo arrugas de manera adecuada permitiendo la comparación mencionada anteriormente.

# Conclusiones

## Conclusiones

El método propuesto en este trabajo de tesis de “Capillary Stamp” para transferir Grafeno de un medio líquido a un sustrato, es capaz de mostrar la fácil transferencia de una monocapa sobre un sustrato blando como lo es el PDMS y un sustrato duro como el Si/SiO<sub>2</sub>, cuya calidad de transferencia se comprueba mediante los métodos de espectroscopia Raman y caracterización óptica de este elemento, mostrando además que no hay compromiso de los procesos en dicha calidad del Grafeno, manteniendo la integridad de la monocapa posterior a la corrosión de la lamina que cobre que la soportaba, así como en solución, en agua y en los sustratos a los que fue transferido.

Se estudió el momento en que el Grafeno soportado en agua realiza contacto con la superficie del sustrato, mostrando que este es el primero en entrar en contacto con la superficie dado que la monocapa de Grafeno siempre se haya en la cúspide del menisco formado por el agua y dado la hidrofobicidad entre ambas superficies el Grafeno se mantiene estable en su posición y se adhiere al sustrato escapando del medio acuoso.

En el capítulo 3, fue estudiada la transferencia de Grafeno en la superficie mediante una cámara de alta velocidad como se aprecia en la figura 3.4, logrando captar de manera eficaz la rápida transferencia, sin embargo el montaje además el propone un sistema de iluminación para visualizar en gran detalle el Grafeno suspendido en medio líquido solo con una cámara, sin necesidad de siempre utilizar en el estudio óptico el microscopio de reflexión.

En el análisis de las arrugas en una monocapa de Grafeno fue aplicado el método propuesto transfiriendo Grafeno sobre una superficie de PDMS inicialmente tensionada, luego al que posteriormente relajarse produce arrugas en la superficie de la monocapa. Esta transferencia formo diversas ondulaciones superficiales según los distintos módulos elásticos del PDMS, estas arrugas se nota claramente que dependen de la rigidez del sustrato (módulo elástico del PDMS).

Este Grafeno soportado en PDMS es caracterizable por las técnicas de microscopia Raman y AFM, mostrando facilidad para determinar atributos como las amplitudes y longitudes de onda mencionadas anteriormente, es con estas variables que es posible estudiar propiedades mecánicas en esta monocapa atómica como lo es el módulo de rigidez, obteniendo información sobre el cambio de forma en el Grafeno transferido sometido a deformaciones.

## Proyecciones

Este trabajo agrega una nueva manera de formar arrugas en la superficie de Grafeno solo depositando este en una superficie elástica que este pre tensionada, además de variar las propiedades de las arrugas en una monocapa solo cambiando el módulo elástico del sustrato a soportar la monocapa. Esta forma de generar arrugas permite el estudio de variadas propiedades mecánicas sin el uso de técnicas altamente sofisticadas ni tratamientos en la monocapa tan complicados.

Respecto al método de “Capillary Stamp” para transferencia de Grafeno a resultado ser efectivo no solo en las superficies caracterizadas y estudiadas en este trabajo, si no además se ha implementado en la encapsulación de nanopartículas de plata para su posterior estudio y actualmente se hace interesante implementarlo en la encapsulación para muestras biológicas.

Para complementar mejor el estudio que se ha realizado seria el de transferir Grafeno en PDMS pre tensionados con un modulo elástico menor a los ya estudiados, llegando a concentraciones de 1:50 y menores, para seguir estudiando el comportamiento de las arrugas formadas en Grafeno, ya que la concentración menor utilizada denota una diversidad de arrugas como se ve en la figura 4.3 comportamiento que seria interesante de seguir estudiando.

# Referencias Bibliográficas

- Ando, T. (2009). The electronic properties of graphene and carbon nanotubes. *NPG Asia Materials*.
- Bolotin, K., Sikes, K., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., & Stormer, H. L. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*.
- Brau, F., Damman, P., Diamantb, H., & Witten, T. (2013). Wrinkle to fold transition: influence of the substrate response. *Soft Matter*.
- Ferrari, A. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*.
- Ferrari, A. & Basko, D. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*.
- Graf, D., Molitor, F., Ensslin, K., Stampfer, C., Jungen, A., Hierold, C., & Wirtz, L. (2006). Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Letters*.
- Kang, J. & Lee, S. (2012). Molecular dynamics study on the bending rigidity of graphene nanoribbons. *Computational Materials Science*.
- Kroto, H. (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature*.
- Kuzmenko, A., van Heumen, E., Carbone, F., & van der Marel, D. (2008). Universal optical conductance of graphite. *Phys. Rev. Lett.*
- Lee, J., Yoon, D., & Cheong, H. (2012). Estimation of young's modulus of graphene by raman spectroscopy. *Nano Lett.*
- Li, X. (2009). Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*.

- Liu, P. & Zhang, Y. (2009). Temperature-dependent bending rigidity of graphene. *Applied Physics Letters*.
- Marquina, J., Power, C., & González, J. (2010a). Espectroscopía raman del grafeno monocapa y el grafito: acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos. *Tumbaga*.
- Marquina, J., Power, C., & González, J. (2010b). Espectroscopía raman del grafeno monocapa y el grafito: acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos. *Tumbaga*.
- Méndez, M., Rosu, H., & Torres, L. (2012). Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono. *Acta Universitaria*.
- Munz, M., Giusca, C., Myers, R., Gaskill, D., & Kazakova, O. (2015). Thickness-dependent hydrophobicity of epitaxial graphene. *ACS nano*.
- Novoselov, K., Geim, A., Morozov, S., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S., & Grigorieva, I. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*.
- Raman, C. & Krishnan, K. (1928). A new type of secondary radiation. *Nature*.
- Rao, C. N. R. & Ajay, K. (2013). *Graphene: Synthesis, Properties, and Phenomena* (1 ed.). Wiley-VCH.
- Rawdon, H. (1920). Use of ammonium persulfate for revealing the macrostructure of iron and steel. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*.
- Shenoy, V., Reddy, C., Ramasubramaniam, A., & Zhang, Y. (2008). Edge-stress-induced warping of graphene sheets and nanoribbons. *Physical Reviews Letters*.
- Slonczewski, J. & Weiss, P. (1958). Band structure of graphite. *Phys. Rev.*
- Stanton, M., Ducker, R., MacDonald, J., Lambert, C., & McGimpsey, W. (2011). Superhydrophobic, highly adhesive, polydimethylsiloxane (pdms) surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Suk, J., Kitt, A., Magnuson, C., Hao, Y., Ahmed, S., An, J., Swan, A., Goldberg, B., & Ruoff, R. (2011). Transfer of cvd-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates. *ACS Nano*.
- Tuinstra, F. & Koenig, J. (1970). Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*.
- Wang, Z., Volinsky, A., & Gallant, N. (2014). Crosslinking effect on polydimethylsiloxane elastic modulus measured by custom-built compression instrument. *Journal of Applied Polymer Science*.

Wei, Y., Wang, B., Wu, J., Yang, R., & Dunn, M. (2012). Bending rigidity and gaussian bending stiffness of single-layered graphene. *Nano Letters*.

Wenzel, R. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*.