# Caracterización Raman de grafeno crecido por CVD y transferido posteriormente sobre diversos sustratos

Sebatián Falcone NanoElectronic Laboratory (UTN-UIDI-CONICET), Electronic Dept. National Technological University, Medrano 951, Buenos Aires , Argentina sfalcone@est.frba.utn.edu.ar

Santiago Boyeras NanoElectronic Laboratory (UTN-UIDI-CONICET), Electronic Dept. National Technological University, Buenos Aires (UTN.BA), Argentina Carlos Alanes Nanoelectronic Laboratory (UTN-UIDI-CONICET) Electronic Dept. National Technological University, Buenos Aires (UTN.BA), Argentina carlos.n.alanes@gmail.com

Emiliano Di Liscia Gerencia de Física, GIyA, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avda. General Paz 1499, 1650 Buenos Aires, Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín, Martín de Irigoyen 3100, Gral. San Martín, Argentina diliscia@tandar.cnea.gov.ar

Hernan Giannetta Nanoelectronic Laboratory (UTN-UIDI-CONICET), Electronic Dept. National Technological University, Buenos Aires (UTN.BA), Argentina hgiannetta@frba.utn.edu.ar

Resumen: La espectroscopia Raman puede ser empleada para determinar la integridad de una muestra de grafeno y el número de capas de la misma. En el siguiente estudio se analizaron diversas muestras de grafeno crecidas por CVD y su posterior transferencia sobre vidrio u obleas de Silicio. Para el conteo de capas de grafeno se estudió la relación entre las intensidades de los picos 2D y G, como también la simetría y ancho a media máxima de estos, mientras que los defectos quedarán evidenciados por el denominado pico D. Finalmente se analizó el resultado de la transferencia de las películas mediante la metodología por PMMA y por Bifase.

#### Keywords:

CVD, Grafeno, Espectroscopia Raman, PMMA

## I. INTRODUCCIÓN

El grafeno es una de las formas alotrópicas cristalinas del carbono en la cual los átomos de carbono generan enlaces híbridos sp<sup>2</sup>, y se distribuyen hexagonalmente para formar una red cristalina 2D [1,2]. Una de las técnicas más utilizadas para la síntesis de grafeno es la de deposicion quimica de vapor (CVD) en la cual las películas de grafeno son obtenidas a partir de la descomposición a alta temperatura de un precursor que contenga carbono, para depositarse sobre un sustrato catalizador luego (generalmente metales de transición) y bajo ciertas condiciones de proceso promover el ordenamiento de los mismos en una estructuras de carbono híbridas sp<sup>2</sup> [3]. Esta técnica se ha utilizado exitosamente sobre diferentes materiales catalizadores como Cu [4].

Franco Caprarulo NanoElectronic Laboratory (UTN-UIDI-CONICET), Electronic Dept. National Technological University, Buenos Aires (UTN.BA), Argentina fcfrancapra94@gmail.com

Emilia Halac Gerencia de Física, GlyA, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avda. General Paz 1499, 1650 Buenos Aires, Gral. San Martín, Argentina halac@cnea.gov.ar

En este trabajo se analizarán diferentes muestras de grafeno obtenidas mediante CVD comparando las curvas obtenidas mediante el método de espectroscopia Raman con los antecedentes presentes en las publicaciones [5,6]. Esta técnica es ideal para la caracterización del grafeno obtenido, por tratarse de un ensayo no destructivo el cual permite estudiar su estructura y la cantidad de capas que lo conforman. Luego se analizará su posterior transferencia ya sea por el método PMMA [7,8] y por bifase [9] para determinar defectos y virtudes de cada uno de los métodos. Se observará la calidad de capas [5] y utilidad dentro del ámbito tecnológico, en base a los resultados obtenidos.

La caracterización de las muestras se realizó teniendo en cuenta posibles errores en las mediciones y se buscará llegar a una o más conclusiones que puedan ser empleadas para mejorar los métodos de síntesis del grafeno y su posterior transferencia.

# II. Métodos y Materiales

El crecimiento de las películas de grafeno se realizó en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), utilizando el método de síntesis química en fase vapor "CVD", en un horno tubular sobre láminas de Cu que actuaron de catalizador y se utilizó  $CH_4$  como de fuente de C durante la deposición. Luego se analizan tres muestras, obtenidas mediante un proceso de fabricación confidencial. Dos de ellas serán transferidas a una oblea de silicio empleando PMMA [7,8] y nos

referiremos a las mismas como G22 y G26. La restante será llamada G23, la cual fue transferida empleando el método de bifase [9]. Posteriormente se realizó la caracterización RAMAN de las películas en diversas etapas del proceso, utilizando un sistema LabRAM HR Raman (Horiba Jobin-Yvon), equipado con un microscopio confocal y un detector de dispositivo de carga acoplada (CCD). Una rejilla de 1800 g/mm y un orificio de 100 µm que dan como resultado una resolución espectral de 2 cm<sup>-1</sup>. La línea de 514,5 nm utiliza un láser Ar<sup>+</sup> como fuente de excitación. Para la ubicación de la muestra se utiliza una etapa motorizada x-y-z que permite colocar la muestra con una precisión de 0,1 µm. Finalmente se utilizó una lente de objetivo de 100  $\times$  (NA 0,9), generando un punto de 1,5  $\mu$ m como spot del haz. Finalmente se emplearon herramientas de cálculo MATLAB con el objetivo de eliminar la línea base del espectro Raman y poder discernir picos con mayor claridad.

# III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Ponderando los resultados obtenidos se estimó la cantidad de capas de grafeno presentes y la calidad de la red cristalina, evaluando la cantidad de defectos presentes, su forma y ruptura parcial o completa.

# A. ANÁLISIS DE LA MUESTRA G22

Para el análisis de la G22 se realizaron las caracterizaciones Raman, luego del crecimiento por CVD (G22-CVD), de la transferencia por PMMA sobre vidrio (G22-PMMA) y sobre un sustrato de Si 100 (G22-Si). El análisis realizado sobre la deposición en el cobre de la G22-CVD (Fig. 1A) nos lleva a pensar que previo al proceso de transferencia, la muestra compartía muchas similitudes con una bicapa de grafeno con una baja incidencia de defectos. Estas suposiciones se realizan en base a la relación  $I_{2D}/I_G \sim 1.24$ , la forma de las mismas y la intensidad del pico D ~54, la cual es de baja incidencia respecto a la asociada a los picos 2D ~250.4 y G ~202.5. Posteriormente se analizaron seis sectores distintos de la muestra G22-PMMA (Fig. 1B) llegandose a la conclusión de que es el segundo punto medido es el que mejor caracteriza al conjunto de la muestra. En esta se aprecia el ensanchamiento de los picos 2D ~2693 cm<sup>-1</sup>, fenómeno que se asocia al solapamiento de al menos dos capas de grafeno [5]. Por su parte, la relación  $I_{2D}/I_{G} \sim 1.42$ no se vio alterada de manera significativa, esto puede ser un indicio de que la transferencia no produjo pliegues en la muestra. Que el pico D ~75.3 haya mantenido su amplitud relativa respecto a los picos 2D ~280.7 y G ~197.5, podría llegar a ser evidencia de que no se produjeron nuevos defectos.

Para el análisis de la G22-Si (Fig. 1C), se realizó un barrido de seis sectores distintos de la muestra y se seleccionó la quinta medición por ser la más característica del conjunto. Nuevamente podemos observar un ensanchamiento de los picos 2D y G, pero presentando un decremento en la relación  $I_{2D}/I_G \sim 1.17.3$ . Se aprecia un aumento en la intensidad del

pico D  $\sim$ 37 en comparativa a la intensidad de los picos 2D  $\sim$ 126.3 y G  $\sim$ 148.2. Todo esto nos lleva a creer que la muestra sigue tratándose de una bicapa de grafeno, que se vio dañada durante la transferencia, aunque no de manera significativa.



Fig. 1. Curvas características de la muestra G22 en las tres etapas del proceso de transferencia (A) G22-CVD, (B) G22-PMMA, (C) G22-Si.

#### B. ANÁLISIS MUESTRA G26

Para el análisis de la G26 se realizó la caracterización Raman, luego de la transferencia por PMMA sobre vidrio (G26-PMMA), cuyo resultado se puede observar en la Fig.2. A simple vista se puede observar que la relación de intensidades es  $I_{2D}/I_{G}$ ~4. Según la descripción obtenida por [11], este tipo de relación se la puede asociar con un monocapa de grafeno. Luego será necesario concentrarse en el pico D (1350 cm<sup>-1</sup>) cuyo origen puede deberse a defectos introducidos en la red al momento del crecimiento de la estructura ya que la cantidad de defectos por unidad de longitud influyen directamente en la relación  $I_D/I_G$ . Un parámetro de estimación de defectos se puede obtener mediante la ecuación desarrollada en [10] que cuantifica la distancia entre defectos presentes en la estructura dada por la ecuación 1,

$$L_D^2(nm^2) = \alpha \,\lambda_L^4 \left(\frac{I_d}{I_G}\right)^{-1},\tag{1}$$

donde  $L_D$  corresponde a la distancia promedio entre defectos, *a* es un coeficiente =  $1.8 \times 10^{-9}$  y  $\lambda_L$  es la longitud de onda de excitación [10]. Utilizando  $\lambda_L = 514.5$  nm, el valor corresponde a la longitud de onda del láser monocromático incidente. La relación  $I_D/I_G$  cuyo valor ~ 0.82 (Obtenemos del espectro Raman el punto más alto del pico D ~ 90 y el punto más alto del pico G ~ 110). Reemplazando los valores anteriores en la ecuación se puede estimar obteniendo  $L_D=12.4$  nm, el cual es comparable al obtenido en [6] respecto a la distancia entre defectos y los espectros Raman correspondientes a dicha distancia. Por otra parte, la aparición del pico D podría deberse a áreas de grafeno dañado, o discontinuidades en las celdas del material. Este

fenómeno provocaría también la aparición del pico D' (~1610  $\text{cm}^{-1}$ ).



Fig. 2. Espectro Raman de la muestra G26-PMMA.

## A. Análisis de la Muestra G23

Para el análisis de la G23 se realizaron las caracterizaciones Raman, luego de la transferencia por método de bifase, transferido sobre vidrio (G23-bifase) procedimos a analizar mediante el espectro Raman sus características. Se realizó un barrido de diversos sectores de la muestra y se seleccionó dos de ellas que presentan propiedades distintivas ante el resto. En Fig. 3 se presentan los espectros mencionados, donde se aprecian las bandas principales que caracterizan al grafeno, la banda G y 2D ubicadas en ~1580 cm<sup>-1</sup> y ~2700 cm<sup>-1</sup> respectivamente [12]. En cuanto a Fig. 3 (A) la relación de intensidades de las bandas principales es de 1.05, por lo que podríamos considerar que son prácticamente idénticas en intensidad. Observamos también, que la forma de las misma se asemejan, es decir, conservan su forma aguda. Esto último nos da un indicio para comenzar a suponer la configuración estructural de la misma. Teniendo en cuenta la relación de intensidades y la evidencia hallada, podríamos decir que esta muestra podría tratarse de bicapa de grafeno, dado que la relación ronda la unidad [12]. Otro aspecto a considerar, es la no evidencia a simple vista de las bandas G' y G\*, ya que suelen aparecer con muy baja intensidad en monocapas de grafeno y se degradan conforme aumenta el número de capas. Sin embargo, la banda D se puede observar con una intensidad muy baja en ~1346 cm<sup>-1</sup>, está también suele ser un rasgo característico del grafeno, por lo que podríamos decir que no se ha degradado totalmente [14,15]. Estas últimas observaciones, junto a los resultados de las mediciones, son las que nos permiten suponer que su posible configuración sea la de bicapa.

Por otro lado, el espectro resultante en Fig. 3 (B) presenta características diferentes. En cuanto a las bandas principales G y 2D se notan claramente, su relación de intensidades es de 2.07. En este caso la banda 2D es prácticamente dos veces más grande que la banda G. Lo que observamos es que la muestra comienza a tender a presentar rasgos característicos típicos de la configuración de grafeno monocapa [15]. Esta distinción se da, primero por la relación de amplitudes mencionada anteriormente, segundo por la evidencia de la banda D y G' en ~1341 cm<sup>-1</sup> y ~2448 cm<sup>-1</sup> respectivamente . Siendo las anteriores bandas de muy baja intensidad, pero que pueden notarse un poco más que la

muestra anterior. Además, la forma de la amplitud de la banda 2D se conserva simétrica, por lo que reafirma un poco más la hipótesis.



Fig. 3. Espectro Raman, Bicapa resultado del método de bifase (A), posible monocapa (B) y (C) particularidad de la banda G en la posible monocapa.

Sin embargo, al observar bien la forma de de amplitud de la banda G, se observa que sus lados presentan una pequeña deformación por la presencia de otros picos en sus laterales próximos, como se muestra en Fig. 3 (C). Si bien el pico en el lateral derecho de la banda G, llamado banda D', se sabe cierta información y sus posibles causas de la misma [10], lo intrigante de este hecho es la detección del pico que se pega en el lateral izquierdo de la banda G. Esto es una posible incentivación al estudio e investigación de aquel fenómeno. En un principio, en este último espectro, dadas las características propias de la muestra nos daría a suponer que podría tratarse de una configuración de monocapa. Lo destacable de esta muestra es la relación de intensidades  $I_{2D}/I_G$  que prácticamente están dados por números enteros en ambos casos Fig. 3. Podría llegar a ser de interés el estudio de estas para una investigación futura.

# IV. CONCLUSIONES

Luego de analizar las distintas muestras (G22-G23-G26), y las diversas transferencias utilizadas (PMMA-Bifase) se puede observar que en la muestra G26 transferida por PMMA se han obtenido los mayores valores de relación de intensidades I2D/IG~4 los cual hace pensar que esta muestra presenta la mejor relación compatible con una estructura monocapa. Aunque no hay que olvidar que se trata de una estructura con gran cantidad de defectos, se establece un punto de inicio para futuras mejoras del proceso de fabricación de las muestras . Finalmente en la muestras G23 transferida por el método de bifase se pueden observar buenos resultados de los espectros Raman, por lo que este proceso podría llegar a ser utilizado para futuras pruebas u otras aplicaciones de interés.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Dr. Santiago Barrionuevo y al Dr. Francisco Ibanez (INIFTA – CONICET- UNLP), por el crecimiento de las películas de grafeno, y al Laboratorio de Nanoelectrónica, Ing. Sebastián Pasos, Ing. Fernando Aguirre, Ing. Gabriel Marolli, Dr. Felix Palumbo, por las discusiones de resultados. Este trabajo ha sido parcialmente financiado por subsidios erogados por las siguientes instituciones: UTN.BA subproyectos CCUTNBA0006569, EIUTIBA4764TC, MATUNBA4936, UTNBA5182, UTNBA6615, CONICET bajo Proyecto No. PIP 11220130100077CO y MINCyT subproyectos PICT 2016/05719, PME 2015.

## REFERENCES

- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva y A. A. Firsov, «Electric field effect in atomically thin carbon films», Science, vol. 306, n.o 5696, págs. 666-669, 2004.
- [2] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker y S. Seal, «Graphene based materials: Past, present and future», Progress in Materials Science, vol. 56, n.o 8, págs. 1178-1271, 2011.
- [3] A. Ambrosi, C. K. Chua, A. Bonanni y M. Pumera, «Electrochemistry of graphene and related materials», Chemical Reviews, vol. 114, n.o 14, págs. 7150-7188, 2014, PMID: 24895834.
- [4] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo y R. S. Ruoff, «Large-Area synthesis of High-Quality and uniform graphene films on copper foils», Science, vol. 324, n.o 5932, págs. 1312-1314, 2009.
- [5] Mark Wall, "The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness", 2011, Thermo Fisher Scientific.
- [6] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. Martins Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, and A. C. Ferrari (2011). "Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies.
- [7] Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. Science 2009, 324 (5932), 1312–1314.
- [8] Ghoneim, M. Efficient Transfer of Graphene Physical and Electrical Performance Perspective. 2012.
- [9] Guohui Zhang, Aleix G. Güell, Paul M. Kirkman, Robert A. Lazenby, Thomas S. Miller, Versatile Polymer-Free Graphene Transfer Method and Applications, ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 12, 8008–8016 <u>https://doi.org/10.1021/acsami.6b00681</u>
- [10] Beams, R., Gustavo Cançado, L., & Novotny, L. (2015), "Raman characterization of defects and dopants in graphene".
- [11] Zhenhua Ni, Yingying Wang, Ting Yu, and Zexiang Shen, "Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene", 28 August 2008.
- [12] B. Aissa, N. K. Memon, A. Ali y M. K. Khraisheh, «Recent progress in the growth and applications of graphene as a smart material: A review», Smart Materials, pág. 58, 2015.
- [13] Zhengzong Sun , Zheng Yan , Jun Yao , Elvira Beitler , Yu Zhu & James M. Tour, "Growth of graphene from solid carbon sources"
- [14] Duhee Yoon, Hyerim Moon, Hyeonsik Cheong\*, Jin Sik Choi, Jung Ae Choi and Bae HoPark, "Variations in the Raman Spectrum as a Function of the Number of Graphene Layers", 2008.
- [15] Yanping Liu, Zongwen Liu, Wen Siang Lew and Qi Jie Wang, "Temperature dependence of the electrical transport properties in few-layer graphene interconnects", 2013.