



Escola Tècnica Superior d'Enginyeria
de Telecomunicació de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

PROJECTE FINAL DE CARRERA

Caracterització optoelectrònica del grafè a altes freqüències i anàlisi dels efectes produïts en el grafè degut a diferents substrats

Estudis:

Autor:

Directora:

Data:

Enginyeria Electrònica

Daniel Gabriel Cortés

Núria Ferrer Anglada

22 de juliol de 2015

Taula de continguts

Agraïments	5
Resum del projecte	6
Resumen del proyecto	7
Abstract	8
Capítol 1: Introducció	9
1.1 Motivació i context general.....	9
1.2 Estructura del projecte.....	10
1.3 Objectius	11
Capítol 2: El grafè.....	13
2.1 Introducció	13
2.2 Història	14
2.3 Estructura del grafè.....	16
2.4 Propietats mecàniques.....	17
2.5 Propietats electròniques	19
2.6 Propietats elèctriques: Resistència, resistivitat i coeficient de transmissió electromagnètica	22
2.7 Propietats òptiques.....	25
Capítol 3: Mostres de grafè	27
3.1 Mostres de grafè sobre diferents substrats.....	27
3.2 Grafè CVD obtingut a l'Institut Químic de Sarrià (IQS)	29
Capítol 4: Espectroscòpia RAMAN.....	31
4.1 Introducció	31
4.2 Espectres de Raman. Discussió	32
Capítol 5: Mesures a la banda dels THz.....	37
5.1 Espectroscòpia en la banda dels Terahertz. Domini temporal	37
5.2 Calibrat del sistema òptic de mesura.....	40
5.3 Anàlisi espectroscòpic.....	41
Capítol 6: Resultats experimentals a la banda dels THz. THz-Time Domain Spectroscopy.....	47
6.1 Caracterització dels substrats	47
6.2 Caracterització del grafè	51
6.3 Conductivitat del grafè sense dopar, depositat en diferents substrats.....	55
6.4 Conductivitat del grafè dopat-p.....	57
6.5 Impedància del grafè.....	58
6.6 Anàlisi de l'efecte del substrat	60

Capítol 7: Anàlisi comparatiu a diferents bandes espectrals	79
7.1 Introducció	79
7.2 Mesures a l'infraroig	80
7.3 Mesures a l'infraroig proper, banda visible i ultraviolat proper	84
Capítol 8: Resultats i conclusions	91
8.1 Discussions i conclusions.....	91
8.2 Continuació del treball	93
Referències bibliogràfiques.....	95

Agraïments

M'agradaria donar les gràcies, en primer lloc i molt especialment, a Núria Ferrer, per tota l'ajuda, suport i orientació que m'ha anat proporcionant en tot moment. Gràcies a la seva gran paciència i atenció que m'ha prestat sempre, ha sigut un dels suports més importants per a l'elaboració i supervisió del meu projecte i a més m'ha proporcionat la oportunitat d'aprendre moltes coses, més enllà dels temes específics que es tracta en aquest treball.

També vull donar les gràcies a en Jordi Romeu, per l'assessorament que m'ha proporcionat i que, gràcies a presentar-me i introduir-me nous mètodes de mesura que desconeixia, m'ha permès realitzar un dels estudis principals realitzats en aquest projecte.

Els meus agraïments també van dirigits a en Bernat Sempere i al Carles Colomines, de l'Institut Químic de Sarrià, a en Zahir Iqbal i Jonghwa Eom, de La universitat de Sejong i a l'empresa Graphenea per la seva col·laboració i proporcionar-nos les mostres de grafè utilitzades en el projecte realitzat.

Vull agrair també, especialment, al meu company i amic David Arcos, per estar al meu costat tant en els millors com en els pitjors moments, sent sempre una veu crítica i alhora molt constructiva que m'ha ajudat a millorar, a nivell tant personal com professional. A més, gràcies al seu suport i ajuda que m'ha ofert durant tants anys, m'ha ajudat a continuar avançant a pesar de les dificultats.

Em considero també afortunat i agraït per tota la gent a qui he conegut i compartit molts bons moments a la carrera, com la Marta Millán, Ester Gil, Pau Beltran, Jordi Romeu, Manuel Rojas, Marcos Cruz, Vladlena Trayno, Rafa Gómez, Àngel Fàbregas, Carles Criado i Jose Alejandro Cordero, entre molts altres companys, per tota l'ajuda i suport que m'han proporcionat i pels bons moments que hem viscut junts.

Pel que fa l'àmbit formatiu, estic molt agraït amb molts dels professors que m'he trobat a la carrera, sempre molt receptius a dubtes o curiositats personals, que en molts moments de la carrera he considerat molt valuós alguns dels seus consells. Per aquest motiu, m'agradaria donar les gràcies a professors com la Beatriz Otero, Anna Umbert, Miguel Ángel Lagunas, Ángel Rodríguez, Núria Ferrer, Jordi Romeu, Ignacio Gracia, Juan Manuel Rius, Lluís Pradell, Francesc Marquès i José Gómez.

Finalment, vull mostrar tot el meu agraïment més especial a la meua família, per tot el suport i llibertat que sempre m'han proporcionat i se que si he arribat a on sóc, tot es gràcies a moltíssims sacrificis que han fet, i continuen fent, per donar-me la oportunitat de continuar amb els meus estudis. Per aquests, i molt més motius, moltíssimes gràcies.

Resum del projecte

Aquest projecte representa la continuació de l'estudi realitzat anteriorment [1] sobre l'anàlisi de les propietats òptiques i electròniques que presenta el grafè a freqüències compreses a les bandes dels terahertz, l'infraroig proper, la banda visible i l'ultraviolat proper. En aquest estudi s'analitzen noves variacions del grafè respecte a les mostres estudiades en el projecte anterior amb l'objectiu d'examinar les diferents magnituds físiques que es produeixen en un material quan es deposita una monocapa de grafè a la seva superfície i així proporcionar una caracterització més detallada d'aquest material.,

Essencialment, en el projecte actual s'ha millorat els mètodes de processat de dades, optimitzant els algorismes analítics per ser capaços d'obtenir, de manera molt més eficient, un gran conjunt de propietats optoelectròniques d'un material qualsevol, en un temps computacional dràsticament inferior, amb una duració d'aproximadament 3 segons, quan anteriorment podia arribar a trigar entre 10 i 30 h.

Es presenta què és el grafè i les diverses propietats excepcionals que ofereix aquest material, presentant la seva estructura i les seves propietats conegudes. Aquest projecte estudia amb detall aquest material utilitzant diversos mètodes de mesura que permeten realitzar una caracterització espectral a freqüències de terahertz, infraroig proper, visible i ultraviolat proper i posteriorment es realitza un estudi freqüencial d'algunes de les principals propietats òptiques i elèctriques de les mostres que presenten grafè.

S'elabora un estudi i comparació de les variacions que s'obtenen per causa de factors externs, com el tipus de dopant utilitzat sobre el grafè –dopat tipus-p i no dopat–, els diferents tipus de substrat sobre el qual s'ha transferit, el número de capes que presenta aquest material i els diferents mètodes d'obtenció del grafè.

L'estudi de les propietats del grafè a les freqüències de THz s'ha realitzat amb el mètode THz-TDS, el qual permet analitzar les propietats òptiques i elèctriques de les diferents mostres de grafè, sobre diferents substrats, d'una manera molt immediata i no destructiva, ja que no implementa contactes elèctrics que puguin ocasionar defectes a l'estructura del grafè.

Donat que el dispositiu experimental associat amb aquest mètode va quedar ocasionalment no-alineat, s'ha hagut de realitzar tot un procés d'ajust i calibrat del sistema òptic amb el qual s'han obtingut noves millores en la l'obtenció de dades, aconseguint un increment en la resolució amb una amplificació de la senyal útil mesurada de 2,24 dB, i com a conseqüència directa, s'ha arribat a incrementar el rang freqüencial on les dades són vàlides, incrementant la cota superior de 2 THz a 3 THz.

A més, s'estudia l'efecte que es produeix al transferir una capa de grafè sobre la superfície d'un material realitzant un anàlisi de les propietats optoelectròniques del conjunt de les mostres per determinar la qualitat i les prestacions que tindrien per a algunes aplicacions concretes i la seva possible implantació en el mercat actual, comparant-lo amb els materials més utilitzats actualment en l'elaboració de dispositius optoelectrònics.

Resumen del proyecto

Este proyecto representa la continuación del estudio realizado anteriormente [1] sobre el análisis de las propiedades ópticas y electrónicas que presenta el grafeno a frecuencias comprendidas en las bandas de los terahercios, el infrarrojo cercano, la banda visible y el ultravioleta cercano. En este estudio se analizan nuevas variaciones del grafeno respecto a las muestras estudiadas en el proyecto anterior con el objetivo de examinar las diferentes magnitudes físicas que se producen en un material cuando se deposita una monocapa de grafeno sobre su superficie y así proporcionar una caracterización más detallada de este material.

Esencialmente, en el proyecto actual se ha mejorado los métodos de procesamiento de datos, optimizando los algoritmos analíticos para ser capaces de obtener, de forma mucho más eficiente, un gran conjunto de propiedades optoelectrónicas de un material cualquiera, en un tiempo computacional drásticamente inferior, con una duración de aproximadamente 3 segundos, cuando anteriormente podía llegar a tardar entre 10 y 30 h.

Se presenta qué es el grafeno y las diversas propiedades excepcionales que presenta este material, presentando su estructura y sus propiedades ya conocidas. Este proyecto estudia con detalle este material utilizando varios métodos de medida que permiten realizar una caracterización espectral a frecuencias de los terahercios, infrarrojo cercano, visible y ultravioleta cercano y posteriormente se realiza un estudio frecuencial de algunas de las principales propiedades ópticas y eléctricas de las muestras que presentan grafeno.

Se elabora un estudio y comparación de las variaciones que se obtienen debido a factores externos, como el tipo de dopante utilizado sobre el grafeno –dopado tipo-p y sin dopar–, los diferentes tipos de sustrato sobre el cual se ha transferido, el número de capas que presenta este material y los diferentes métodos de obtención del grafeno.

El estudio de las propiedades del grafeno a las frecuencias de THz se ha realizado con el método THz-TDS, el cual permite analizar las propiedades ópticas y eléctricas de las diferentes muestras de grafeno, sobre diferentes sustratos, de una forma muy inmediata y no destructiva, dado que no implementa contactos eléctricos que puedan ocasionar defectos en la estructura del grafeno.

Dado que el dispositivo experimental asociado con este método quedó ocasionalmente no-alineado, se ha tenido que realizar todo un proceso de ajuste y calibrado del sistema óptico con el que se han obtenido nuevas mejoras en la obtención de datos, consiguiendo un incremento en la resolución con una amplificación del señal útil medido de 2.24 dB , y como consecuencia directa, se ha llegado a incrementar el rango frecuencial donde los datos son válidos, incrementando la cota superior de 2 THz a 3 THz .

Además, se estudia el efecto que se produce al transferir una capa de grafeno sobre la superficie de un material realizando un análisis de las propiedades optoelectrónicas del conjunto de las muestras para determinar la calidad y las prestaciones que tendrían el mercado actual, comparándolo con los materiales más utilizados actualmente en la elaboración de dispositivos optoelectrónicos.

Abstract

This project represents the continuation of the previous study [1] about the analysis graphene optical and electronic properties over a wide frequency range: terahertz, near-infrared, visible band and near-ultraviolet. In this study we analyze new graphene variations compared to the samples studied in the previous project in order to examine the different physical magnitudes that are produced in a material when a single layer of graphene is transferred on its surface and thus provide a more detailed characterization of this material.

Essentially, in the current project has data processing methods has been improved, optimizing the analytical algorithms to be able to obtain, more efficiently, a large group of optoelectronic properties of any material, in a computational time dramatically lower, with a duration of approximately 3 seconds, when earlier it would took from 10 to 30 h.

We present what is graphene and its various exceptional properties that presents this material, showing its structure and known properties. This project studied in detail this material using several measurement methods that allow us to perform a spectral characterization of at THz, near infrared, visible and near ultraviolet and subsequently, we perform a frequency analysis of some of the main electrical and optical properties of samples that contains graphene.

We present a study and comparison of the obtained variations due to external factors such as the dopant type on graphene –p-doped and undoped–, a study about the different types of substrate onto which has been transferred and the number of layers of this material and the different methods of obtaining graphene.

Graphene properties studies at THz frequencies has been performed with the THz-TDS method, that allows to analyze the optical and electrical properties of different samples of graphene, on various substrates, quickly and non-destructive, because it does not implement electric contacts that may cause defects in the structure of graphene.

Given that the experimental device associated with this method was occasionally non-aligned, we had to perform an entire process of adjustment and calibration of the optical system and, as a result, we have obtained further improvements in data collection with an increase in the measured resolution with a useful signal amplification of 2.24 dB, and as a direct consequence, the frequency range of data valid was increased from 2 to 3 THz.

Furthermore, we analyze the effect produced by transferring a graphene layer on a material surface carrying out an analysis of the overall optoelectronic properties of all the samples to determine the quality and the performance that would fit in today's market, compared to the most currently used materials in the production of optoelectronic devices.

Capítol 1: Introducció

1.1 Motivació i context general

Al llarg de tota la història, la humanitat sempre ha anhelat adquirir totes les respostes i desenvolupar noves tècniques i nous mecanismes motivats per diferents factors, com ara el benestar social, afany personal per la saviesa o conflictes bèl·lics, entre altres.

La tecnologia, originada per tot el conjunt de coneixements i habilitats desenvolupades, ha evolucionat per intentar cobrir totes les necessitats demandades per l'ésser humà, sempre limitat pel grau de coneixement de les lleis de la natura, i en particular de la física, disponibles a cada època.

Aquestes necessitats han sigut cada cop més nombroses, exigents i complexes, i per això s'ha hagut de trobar nous materials que presentin propietats òptimes per a resoldre diferents tipus de carències.

No obstant, no va ser fins poc abans de la revolució industrial quan la ciència va començar a comprendre els fenòmens subjacents al comportament mecànic i químic dels materials, que va permetre tant optimitzar l'ús de propietats que presenten els materials coneguts, com cercar nous materials que proporcionin noves propietats modificant la seva composició i estructura.

A mitjans del segle XIX Auguste Bravais va proposar que alguns materials han de presentar una estructura cristal·lina, és a dir, que els seus àtoms s'han de distribuir en l'espai amb una disposició invariant en front a cert grups de simetries (translacions i rotacions), postulat que posteriorment va ser confirmat gràcies a la utilització dels raigs X, ara fa exactament 100 anys, al 1914, per William Henry Bragg. Així, gràcies als nous coneixements i eines desenvolupades en base a aquest postulat, es va originar la *crystal·lografia*, una de les ciències bàsiques en la ciència i enginyeria de materials.

Gran part de la recerca actual en l'àmbit de la ciència dels materials està orientada a l'estudi de materials nanomètrics. De fet, els nanomaterials han acaparat l'interès de la recerca científica de les últimes dècades a causa de les múltiples noves propietats que presenten en front dels anomenats macromaterials, originant així noves branques científiques com la *nanociència* i *nanotecnologia*.

Actualment existeix una gran dedicació i àmplia recerca en el camp de la nanotecnologia dels materials. El grafè, un nou material nanomètric, és un dels materials més prometedors en aquesta branca.

Les propietats que exhibeix el grafè, distintes a les de qualsevol altre material conegut, presenten un gran potencial per al desenvolupament de noves aplicacions, generant així un intens interès d'aquest material en camps com la física, química, ciència de materials, electrònica o "*smart materials*", entre altres.

A conseqüència de la gran expectació que genera aquest material i als continus descobriments de noves propietats o aplicacions que continuen publicant-se en diferents àmbits, aquest treball es realitza amb la intenció de contribuir al coneixement i la caracterització elèctrica d'aquest material a diferents bandes freqüencials sota diferents factors, com ara el dopatge utilitzat, on a més s'ha analitzat la influència pels diferents tipus de substrat utilitzats.

1.2 Estructura del projecte

El projecte realitzat es pot estructurar en dos grans blocs principals. El primer bloc es correspon a una exposició de les propietats conegudes del grafè i es presenta el seu estat de l'art. D'altra banda, el segon bloc recull la part experimental realitzada, l'anàlisi, els resultats i les conclusions de les nombroses mesures analitzades, així com una breu explicació dels mètodes de mesura emprats.

En el primer bloc, en el *Capítol 2: El grafè*, es realitza una breu introducció explicant què és aquest material i la seva estructura, així com una breu exposició de la cronologia històrica. A més, es presenten les principals propietats excepcionals que ofereix, que fan del grafè un dels materials més prometedors en l'àmbit nanotecnològic.

En relació al segon bloc de resultats i conclusions, es presenta els diferents mètodes experimentals de caracterització utilitzats i la part experimental: tant el tipus de mostres utilitzades com el seu estat. A continuació s'exposa un anàlisi del grafè a diferents bandes freqüencials: en la banda de les microones, la banda dels terahertz (THz), els infrarojos, l'espectre visible i l'ultraviolat proper.

Concretament, al *Capítol 3: Mostres de grafè* es descriu el conjunt de mostres obtingudes per a l'anàlisi i posteriorment, al *Capítol 4: Espectroscòpia RAMAN*, es presenten i analitzen els espectres de Raman obtinguts en les diferents mostres: grafè transferit sobre substrats de PET, PEN, dos tipus de silici i dos tipus de quars.

Un cop caracteritzades les mostres disponibles, es descriu l'anàlisi a diferents zones espectrals. El *Capítol 5: Mesures a la banda dels THz* detalla el mètode emprat per realitzar un anàlisi a la banda dels THz, anomenat espectroscòpia en el domini temporal (*THz Time Domain Spectroscopy*) i la part teòrica corresponent a l'obtenció de les magnituds d'interès, com la conductivitat, impedància i l'índex de refracció, entre altres. Seguidament, al *Capítol 6: Resultats experimentals a la banda dels THz*, es presenta l'anàlisi dels resultats, realitzant un estudi del conjunt format pel substrat i la capa de grafè, i finalment, dels substrats i del grafè independentment.

Les bandes de l'infraroig, l'espectre visible i l'ultraviolat proper és analitzat al *Capítol 7: Anàlisi comparatiu a diferents bandes espectrals*, on es realitza un anàlisi de la transmissió i absorció que presenten el conjunt de mostres en aquests rangs freqüencials i especialment, s'analitza la transmissió del grafè a freqüències on la resposta de l'ull humà és màxima.

Els capítols 6 (*Resultats experimentals a la banda dels THz*) i 7 (*Anàlisi comparatiu a diferents bandes espectrals*) constitueixen la part central i més original del treball, que es complementa amb els capítols 4 (*Espectroscòpia RAMAN*) i 5 (*Mesures a la banda dels THz*), per tal de donar-hi una unitat i coherència més grans.

Finalment, en el *Capítol 8: Resultats i conclusions* realitza un breu resum dels resultats obtinguts en el projecte i es posa de manifest diferents aspectes que seria interessant continuar en propers estudis.

1.3 Objectius

L'objectiu d'aquest projecte és primerament presentar que és el grafè i perquè és considerat un dels materials amb més potencial en un ampli sector tecnològic, i segonament, realitzar una caracterització de la resposta del material en un ample rang freqüencial, analitzant els efectes produïts segons el tipus de substrat.

El rang freqüencial estudiat comprèn la banda dels THz, l'infraroig, l'espectre visible i l'ultraviolat proper.

Per a realitzar un estudi de caràcter ampli, s'han utilitzat diferents tipus de substrats: polimèric (tereftalat de polietilè i naftalat de polietilè), semiconductor (silici) i material inorgànic (quars), així com diferents tipus de grafè, no dopat i dopat tipus-p.

Capítol 2: El grafè

2.1 Introducció

El grafè és un material amb un arranjament bidimensional d'àtoms de carboni d'un sol àtom de gruix fortament cohesionats en una superfície uniforme, aproximadament plana, amb ondulacions, d'un únic àtom de gruix i amb una aparença semblant a la d'una bresca d'abelles per la seva configuració atòmica hexagonal [2].

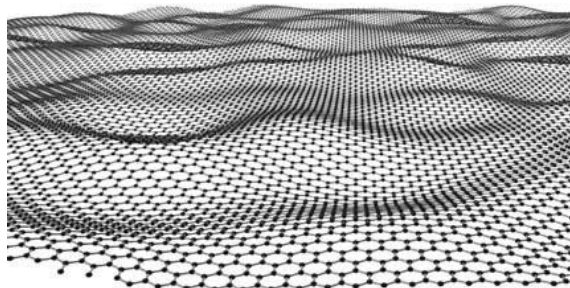


Figura 2.1 Estructura bidimensional del grafè.

Aquest nou material s'ha pogut observar de forma estable depositat sobre una gran varietat de substrats [3] o bé en suspensió [4]. Es tracta del primer cas de cristall atòmic de dos dimensions i forma part de les formes al·lotròpiques que pot presentar el carboni.

Es denomina al·lotropia a l'existència de diverses formes d'una substància o element químic, que presenti una estructura diferent però mantenint la mateixa composició química.

Aquesta monocapa es pot considerar la base per a l'estudi i comprensió de les propietats en altres al·lòtrops de carboni [5] i és que ja l'estudi de la seva existència pot ajudar en la comprensió generalitzada sobre l'estabilitat termodinàmica dels sistemes de baixa dimensionalitat. Prenent com a excepció el diamant, el grafè es pot visualitzar com el bloc constructor a partir del qual es poden formar tots els altres al·lòtrops.

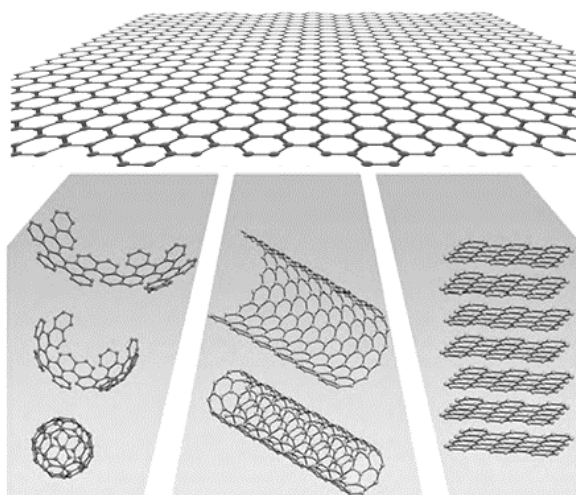


Figura 2.2 El grafè mostrat com a base en l'estructura d'altres al·lòtrops del carboni.

Convenientment enrotllat sobre sí mateix, el grafè podria formar estructures com ara el full·lerè o els nanotubs de carboni; i apilant làmines de grafè una a sobre de l'altra, es podria obtenir el

grafit. És per aquest motiu que, tot i que els procediments mencionats no constitueixen els processos reals d'obtenir aquests materials, es pot afirmar que el fet de comprendre les causes de les diverses propietats del grafè ajudaria a comprendre les propietats d'aquestes altres estructures, donades les seves similituds topològiques.

El grafè pertany a un extens grup de materials bidimensionals [6]. És un dels més estudiats teòricament i el que, per la gran varietat de propietats inusuals que presenta, millor s'ha caracteritzat [7].

Caracteritzar un material és definir les seves propietats físiques i estructurals com ara la conductivitat elèctrica, la resistivitat, l'estabilitat termodinàmica o la dimensionalitat [8], entre altres. És per aquest motiu, que per a caracteritzar al grafè és necessari sotmetre'l a un anàlisi rigorós per determinar les seves propietats.

2.2 Història

El carboni, tot i ésser un dels elements químics més estudiats, continua sent un dels elements més importants de la taula periòdica. Aquest element presenta propietats úniques, entre les que destaca tant la seva propietat de catenació, és a dir, de formar llargues cadenes d'àtoms, com la d'enllaçament múltiple, la qual li proporciona l'habilitat de realitzar formacions de dobles i triples enllaços tant amb ell mateix com amb altres elements [9].

A més de tenir una química molt més extensa que la resta d'elements de la taula periòdica, el carboni, tal i com s'ha enunciat anteriorment, té la capacitat de combinar els seus àtoms en diversos arranjaments cristal·lins o al·lòtrops. Tot i que aquesta propietat no és exclusiva d'aquest element, el carboni sí representa una singularitat respecte al nombre i varietat de les seves formes al·lotròpiques [10].

No es freqüent que existeixin materials formats pel mateix element químic que presentin característiques físiques tan diferent entre ells. És per aquest motiu que encara sorprèn el descobriment de noves formes al·lotròpiques estables del carboni, els quals s'han pogut continuar trobant gràcies a tota la recerca científica realitzada durant les últimes dècades.

Històricament, des de fa molt de temps es té constància de dos materials al·lòtrops del carboni: el diamant, compost per un conjunt d'àtoms en una xarxa tetraèdrica, i el grafit, una xarxa multicapa hexagonal plana. No obstant, durant les últimes dècades s'han descobert altres estructures, elevat el nombre d'al·lòtrops principals del carboni.

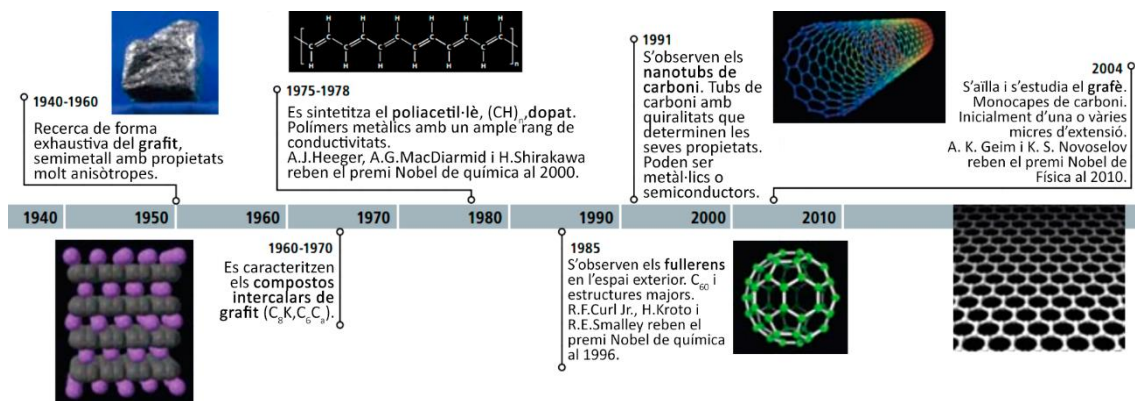


Figura 2.3 Cronograma dels últims descobriments de noves formes al·lotròpiques del carboni.

El grafit, el qual el seu terme prové de la paraula Grega “*graphein*” (escriure) [11], té una llarga història en moltes branques de la química, física i la enginyeria [12, 13, 14]. Està format per una estructura laminar que ofereix propietats elèctriques i mecàniques úniques, unides per enllaços febles de tipus Van der Waals, són considerades com a entitats independents.

En 1970 es va proposar l'existència del ful·lerè C_{60} [15, 16] però l'article, al ser publicat en japonès, no va rebre massa atenció. Finalment va ser en 1985 quan s'atribueix el descobriment del ful·lerè al estudiar les reaccions possibles en una estrella gegant vermella amb atmosfera rica en carboni [17]. El que van trobar va ser l'aparició inesperada de mol·lècules fomes només per carboni, en un nombre parell d'àtoms, entre 38 i 120 i, depenent de certes condicions, la mol·lècula C_{60} , la qual s'organitza en conformacions geodèsiques consistents en una xarxa d'anells amb un arranjament pentagonal i hexagonal que permet que l'estructura es tanqui en forma d'esfera.

Anys més tard, al 1991, s'observa un nou al·lòtrop del carboni anomenat posteriorment nanotub de carboni, mentre s'utilitzava un sistema d'evaporació mitjançant un arc elèctric, típic per a la obtenció de ful·lerens [18]. Els nanotubs de carboni formen un arranjament cilíndric amb extrems que poden ser tant oberts com tancats amb una semiesfera, que es correspondria amb la meitat d'un ful·lerè. De fet, els nanotubs poden considerar-se com el resultat de l'enrotllament d'un pla atòmic de grafit [19] o grafè.

El primer material amb una estructura molt semblant al grafè, que posteriorment s'anomenaria òxid de grafè, ja va ser estudiat el 1840 [20, 21] i 1859 [22].

No obstant, l'existència de materials estrictament bidimensionals va ser àmpliament questionada ja que els físics Peierls [23] i Landau [24] van argumentar que un pla atòmic seria termodinàmicament inestable i no podria existir. Les seves teories apuntaven a que contribucions divergents de fluctuacions tèrmiques en xarxes cristal·lines de baixa dimensió produïrien desplaçaments dels àtoms de la xarxa que serien comparables a distàncies interatòmiques, tot això a una temperatura finita [25]. Aquesta argumentació va ser extesa posteriorment a sistemes bidimensionals més generals [26] establint que no existeix ordre de llarg abast en dos dimensions, teories que van ser fortament suportades per un gran nombre d'observacions experimentals. Deguts a aquests estudis es van considerar els materials com el grafè com a materials merament acadèmics [27].

Durant l'any 1986 es va realitzar la primera recomanació per estandaritzar el concepte del que avui en dia es coneix com a grafè [28], d'on va sorgir per primer cop el nom de *grafè*, el qual deuria ser utilitzat per referir-se a una única capa de carboni. Once anys més tard, al 1997, IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) va formalitzar aquestes recomanacions incorporant-les en el seu *Compendium of Chemical Technology* [29].

Finalment, va ser l'any 2004 quan per primer cop, els físics Geim i Novoselov van aconseguir aïllar grafè mitjançant la tècnica d'exfoliació micromecànica de grafit, aprofitant les febles interaccions cohesives entre els plans atòmics que formen aquest material [3]. Va ser gràcies a aquest descobriment que els va permetre rebre el premi Nobel de física en 2010, per les seves caracteritzacions experimentals del grafè [30].

De fet, el grafè no és l'únic cristall bidimensional que s'ha obtingut experimentalment [8]. Utilitzant tant el mètode d'exfoliació de cristalls, així com la deposició química en fase vapor (*Chemical Vapor Deposition* o *CVD*), s'han obtingut cristalls bidimensionals de Nitrur de Bori (*BN*), seleniür de Niobi (*NbSe₂*), Sulfur de Molibdè (*MoS₂*) i monocapes de superconductors d'alta

temperatura ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$), obrint la porta al possible estudi experimental i teòric de sistemes bidimensionals.

2.3 Estructura del grafè

Es denomina grafè a una monocapa d'àtoms de carboni distribuïts de forma ordenada en un arranjament bidimensional. Presenten una topologia hexagonal, semblant a la d'una bresca d'abelles.

La configuració electrònica de l'àtom de carboni lliure es $C_6 = 1s^2 2s^2 2p^2$. Els electrons que es troben en els orbitals $1s$, $2s$, $2p$ posseeixen més energia de lligadura de $-290,75 \text{ eV}$, $-17,55 \text{ eV}$ i $-8,98 \text{ eV}$, respectivament [31]. És a dir, els electrons $1s$ es troben fortament lligats al nucli atòmic, i d'aquesta manera, els enllaços covalents entre els àtoms de carboni, o qualsevol altre compost, involucren únicament els orbitals $2s$, $2p$.

L'electró de valència restant es troba en un orbital atòmic p_z perpendicular al pla dels orbitals sp^2 . El solapament dels orbitals p_z no hibridats dona lloc a orbitals π en els que els electrons estan deslocalitzats al pla del grafè. És a causa d'aquests electrons deslocalitzats els que contribueixen en moltes de les propietats que presenta el grafè.

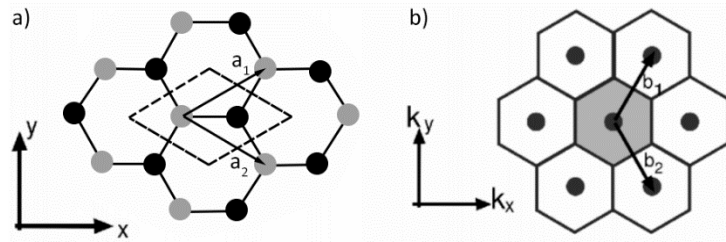


Figura 2.4 a) Regió del grafè on es mostra una cel·la unitat, representada per la discontinua, i els paràmetres de la seva xarxa i b) Regió de la xarxa recíproca on es mostra la zona Brillouin del grafè. $\vec{a}_i, \vec{b}_i$ ($i = 1,2$) són vectors unitaris i vectors de la xarxa recíproca, respectivament. La seva base està formada per dos àtoms de carboni representats com àtoms tipus A (grisos) i B (negres). Tots els àtoms de tipus A i tipus B formen una subxarxa triangular.

La xarxa cristal·lina del grafè és hexagonal i pertany al grup de simetria D_{6h} , que és format per $\{C_3, \sigma_v, \sigma_z\}$, essent C_3 les rotacions de 120° al voltant de l'eix z , σ_v la reflexió en el pla xy , i σ_z la reflexió en el pla xz [32].

En la Figura 2.4 a) es mostra la cel·la unitat del grafè representada per la línia de punts. Aquesta cel·la conté dos àtoms de carboni, els quals formen la base de la xarxa triangular del cristall. La xarxa cristal·lina queda definida pels vectors unitaris $\vec{a}_1$ i $\vec{a}_2$ de la configuració hexagonal en l'espai real, que en les coordenades cartesianes x i y de la figura, es poden expressar com:

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad \vec{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \quad (2-1)$$

On $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_0 \approx 24,6 \text{ nm}$, on $a_0 = 1,42 \text{ Å}$ és la separació atòmica entre els àtoms de carboni.

El grafè, tal i com s'ha comentat anteriorment, ha sigut l'última forma al·lotròpica del carboni en aïllar-se, degut a que no es creia que aquest material pogués existir a la realitat com una estructura bidimensional.

L'argument fonamental d'aquesta creença és causada pels arguments proposats pels físics Peierls [23] i Landau [24], que van demostrar que en un cristall estrictament bidimensional, el valor mig de les fluctuacions tèrmiques dels fonons s'escala de forma logarítmica amb la mida de la mostra amb el que la xarxa cristal·lina bidimensional es desintegraria.

L'existència del grafè és una realitat, i de fet, s'ha comprovat que tant el grafè com els altres cristalls bidimensionals trobats, no només presenten una continuïtat en les seves xarxes, sinó que a més exhibeixen una alta qualitat cristal·lina [3, 4, 6, 8, 33, 34]. Una possible explicació d'aquest fenomen és ve donada a que les xarxes cristal·lines bidimensionals presenten rugositat suficient en la tercera dimensió [4]. Les oscil·lacions en aquesta tercera dimensió poden acoblar-se a les oscil·lacions en la superfície definida pel cristall, aniquilant així les fluctuacions divergents i, per tant, estabilitzant el cristall bidimensional. La corrugació que presenta el grafè produeix un guany en l'energia elàstica suprimint les vibracions tèrmiques elevades. Aquesta última hipòtesi no acaba de ser del tot vàlida ja que s'ha aconseguit obtenir grafè ultra pla amb rugositats que presenten unes alçades mitjanes menors als 0,25 Å [35].

Una altra hipòtesi enunciada per explicar aquest fenomen és que els cristalls bidimensionals obtinguts es troben en un estat metaestable per haver siguts extrets d'un material tridimensional, on sumat al fet de presentar una mida molt reduïda, molt menor a 1 mm, i sumat als seus forts enllaços interatòmics assegurin que les fluctuacions tèrmiques no produeixen dislocacions o altres defectes cristal·lins, fins i tot a altes temperatures.

Tot i que el terme grafè va sorgir per denominar al material format per una única monocapa, actualment és utilitzat per referir-se a un material que pot estar compost per múltiples làmines atòmiques, generalment fins a 10 capes superposades en les que les seves propietats varien en funció del número de capes. Per tant, prenent com a referència la variació de les seves propietats, el grafè generalment es classifica en tres tipus: monocapa, bicapa i multicapa, format per un rang de 3 a 10 capes [36]. Les estructures que consisteixen en més de 10 capes són considerades fulls de grafè espessos i són de poc interès científic [5].

L'estabilitat en la seva estructura formada per una o més capes, el seu arranjamet hexagonal quasi lliure de defectes o impureses i les interaccions dels electrons desplaçant-se a través de la planícia bidimensional s'han vist reflectides en un conjunt de propietats, en particular electròniques, fet que desperta un gran interès per aquest material.

2.4 Propietats mecàniques

El comportament mecànic d'un material expressa la relació entre la seva resposta o deformació i l'efecte d'una càrrega aplicada o força.

Existeixen bàsicament tres tipus d'esforços o càrregues als quals un material pot ser sotmès:

- Esforç de tensió o tracció, que tendeixen a separar els extrems de la porció de material que els suporten.
- Esforç de compressió, que tendeixen a unir els extrems del volum del material que els pateixen.
- Esforç de tall, que tendeix a fer lliscar porcions adjacents del material una sobre l'altra.

- Esforç de flexió, que tendeix a corbar el material quan s'aplica una força o càrrega contra el seu eix longitudinal.

L'assaig mecànic que més informació proporciona és l'assaig de tracció, també anomenat assaig de tensió o universal, que és el que permet estudiar el comportament de deformació d'un material en funció de la tensió aplicada i de l'allargament observat [37].

Entre els paràmetres que solen obtenir-se a partir d'un assaig de tracció es troben el mòdul d'elasticitat, el límit elàstic, la resistència a la tracció i el percentatge d'elongació, entre altres.

La recerca en el context dels nanotubs de carboni revela que aquests presenten una elevada resistència a la tracció, la qual els posiciona com el material més tenaç de la naturalesa [38]. Per tant, com que el grafè es pot considerar com la base sobre la qual es sustenten aquesta i altres formes al·lotròpiques de carboni, es va predir que presentés elevats paràmetres mecànics.

Experimentalment s'ha arribat a mesurar les propietats elàstiques d'una monocapa de grafè lliurement suspesa mitjançant la nano-indentació en un microscopi de forces atòmiques [39]. En aquest estudi, s'ha trobat que el grafè és un dels materials més forts que s'han mesurat mai, presentant uns valors excepcionals del mòdul de Young, superiors a $0,5 - 1 \text{ TPa}$, el qual el revela com un material àltament resistent, és a dir, admet tensions molt elevades abans de trencar-se, de l'ordre de $340 \pm 50 \text{ N/m}$ [39, 40, 41], només comparable amb el diamant que és una altra forma al·lotròpica del carboni. Per tant, el grafè és extraordinàriament tenaç i flexible a la vegada, ja que a més es pot formar plecs i doblegaments en els seus fulls [42]. Aquesta peculiaritat és representada esquemàticament en la Figura 2.5, on es mostra una hipotètica hamaca de grafè la qual exhibeix simultàniament tenacitat i flexibilitat. De fet, si es disposés d'una hamaca de grafè d' 1 m^2 , la qual no pesaria més de $0,77 \text{ mg}$, es podria posar a sobre un pes fins aproximadament 4 Kg abans que es trenqués i seria virtualment invisible.

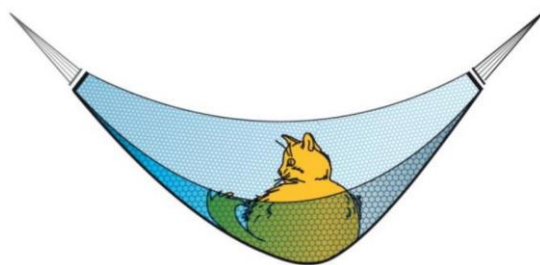


Figura 2.5 Representació esquemàtica d'una hamaca de grafè mostrant alhora flexibilitat i rigidesa.

Experimentalment, s'ha trobat que el grafè presenta una resistència de ruptura de 42 N/m . Es pot realitzar una comparació d'aquest resultat entre el grafè l'acer, per exemple, del qual se sap que el grafè té una resistència de ruptura aproximadament 100 vegades superior a la que presenta l'acer [43].

Si es considera una capa hipotètica d'acer del mateix gruix que el grafè, el qual es pot prendre com $3,35 \text{ Å} = 3,35 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, que es considera que és el gruix d'un dels plans atòmics del grafit, aquesta làmina d'acer obtindria una resistència de ruptura d'entre $0,084 - 0,40 \text{ N/m}$. Per tant, es pot considerar que el grafè és més de 100 cops més fort que l'acer [43].

D'altra banda, el grafè presenta una resistència a la tracció de l'ordre de $130 \pm 10 \text{ GPa}$ per a deformacions del 0,25% i permet deformacions en la seva xarxa cristal·lina fins un 10% de la seva mida original de forma reversible [39, 44], mentre que la major part dels sòlids no arriben

al 3%. No obstant, aquests resultats s'han pogut aconseguir només amb grafè que gairebé no presenta cap defecte ni impureses en la seva xarxa.

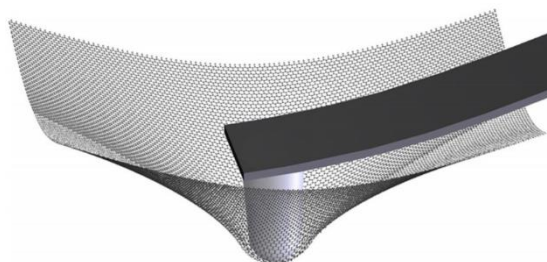


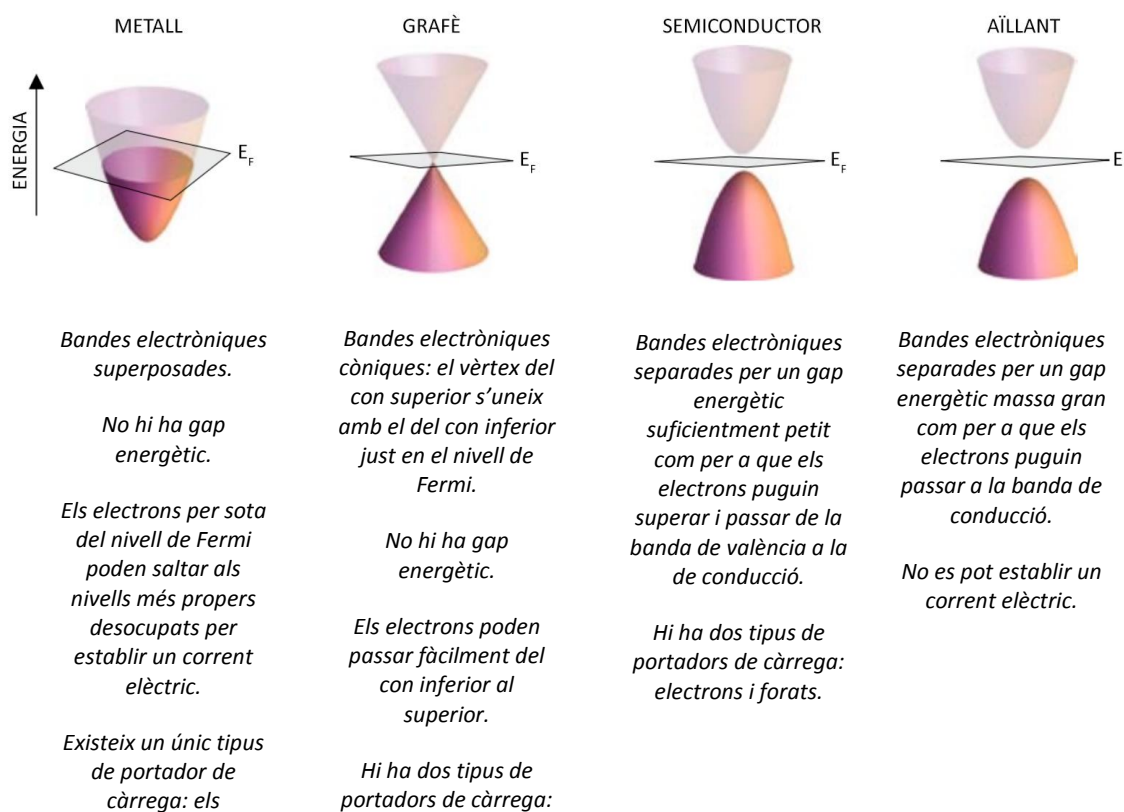
Figura 2.6 Idealització d'un microscopi de força atòmica pressionant sobre una capa de grafè.

Per mesurar aquesta resistència a la tracció, s'utilitza un microscopi de força atòmica que realitza una força perpendicular a la fulla de grafè per doblegar-la i obtenir així el seu límit elàstic [44], tal i com es mostra a la Figura 2.6.

2.5 Propietats electròniques

El grafè, en tractar-se d'una capa bidimensional d'un sol àtom de gruix, és un dels pocs sòlids bidimensionals coneguts que permet l'estudi d'una nova física d'electrons confinats en un pla.

Pel que respecta a les propietats metàl·liques o aïllants que presenta un material, són determinades per les bandes d'energies electròniques i la posició del nivell de Fermi (E_F), representat a la Figura 2.7, i de la seva estructura de bandes electròniques, on el nivell de Fermi correspon amb el nivell energètic més alt ocupat per electrons en el sòlid, fet pel qual els materials es poden classificar en materials metàl·lics, semiconductors o aïllants.



te

Figura 2.7 Estructura de bandes electròniques.

Els nivells energètics desocupats més baixos conformen la banda de conducció, que es correspon a la banda superior mostrada en la Figura 2.7, mentre que els nivells ocupats de major energia conformen la banda de valència, que es correspon a la banda inferior.

El grafè és un material que no es pot considerar com un material estrictament metàl·lic, ni semiconductor o aïllant, ja que presenta una estructura de bandes d'energies electròniques poc convencional que és completament diferent als altres materials.

En contraposició amb els altres materials estudiats, les bandes de conducció i de valència no són paraboloïdes sinó cons, coneguts com a *cons de Dirac*, units per un únic punt, de manera que la relació de dispersió $E(\vec{k})$ és lineal. A més, el nivell de Fermi es troba situat just en aquest punt d'unió, que rep el nom de *Punt de Dirac*, representat en la Figura 2.8.

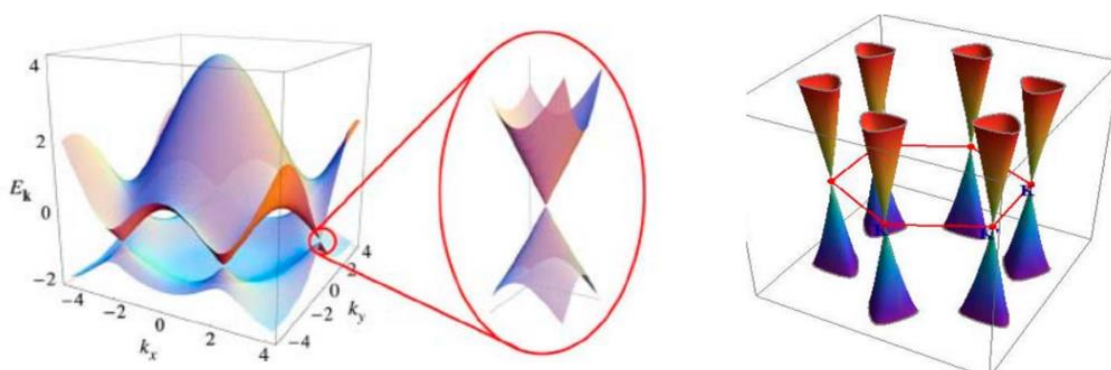


Figura 2.8 Dispersió electrònica del grafè.

Aquesta singularitat cònica que presenten les bandes d'energia del grafè s'interpreta com que la dispersió dels estats electrònics amb energies pròximes al nivell de Fermi és lineal i pot representar una dependència de l'energia E en funció del moment $\vec{p}$ de l'electró, donada per la relació $E(\vec{p}) = \pm v|\vec{p}|$ (per analogia amb els fotons, on $E(\vec{p}) = \pm c|\vec{p}|$), on v és la velocitat de Fermi, c la velocitat de la llum i $|\vec{p}|$ és el mòdul del moment en bidimensional, $|\vec{p}| = \sqrt{p_x^2 + p_y^2}$.

És precisament aquesta estructura de bandes la que permet al grafè integrar les millors propietats, des del punt de vista electrònic, tant dels metalls com els dels semiconductors. Per una banda, el grafè comparteix amb els materials metàl·lics el fet que el gap energètic, o *band gap*, entre la banda de valència i la de conducció és nul·la, amb la qual cosa facilita el pas dels electrons situats per sota del nivell de Fermi cap a la banda de conducció. Per altra banda, el grafè, de la mateixa manera que es pot observar en els materials semiconductors, presenta dos tipus de portadors de càrrega: electrons i forats. Per tant, es pot generar un corrent d'electrons (càrregues negatives) en omplir-se parcialment el con superior, i també es pot generar un corrent de forats (càrregues positives) a partir del buidament dels nivells més energètics del con inferior.

El fet que el *gap* sigui nul pot presentar tant avantatges com inconvenients segons l'objectiu que es vulgui assolir. Per una banda, es pot considerar que és una propietat interessant atès que aquest fet afavoreix la seva conductivitat elèctrica en comparació amb altres semiconductors de *gap* finit. Per altra banda, aquesta propietat també pot ser considerada com un gran inconvenient ja que no seria possible interrompre la conductivitat quan es desitges, cosa que és desitjable en aplicacions de dispositius electrònics. Per això, tal i com s'explicarà més endavant,

s'investiguen mètodes per induir un *gap* finit en el grafè, amb el que donaria solució a aquest possible inconvenient.

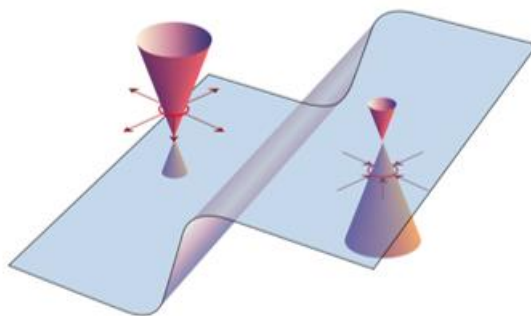


Figura 2.9 Estats electrònics del grafè en una diferència de potencial aplicada.

A la Figura 2.9 es pot observar els estats electrònics del grafè als dos costats d'una barrera de potencial. A la part de l'esquerra de la imatge, els portadors de càrrega són electrons, mentre que a la part dreta, es corresponen amb forats.

En els materials metàl·lics o semiconductors es pot observar com els portadors de càrrega presenten una certa inèrcia en el seu moviment, que es caracteritza pel fet de tenir una massa efectiva no nul·la [45], que pot ser diferent a la massa real de l'electró en el buit. Aquesta inèrcia prové d'una complexa interacció amb els camps electrostàtics de la xarxa cristal·lina. En el cas del grafè, on la relació lineal de dispersió, $E(\vec{p}) = \pm v|\vec{p}|$ (on el signe positiu i negatiu es refereix als dos cons o bandes del grafè), introdueix propietats relativistes en el moviment dels electrons del grafè, anàlogament a com el principi de la relativitat d'Einstein parla de la equivalència entre les variables espai-temps. Segons aquest principi, qualsevol dependència funcional en la distància espacial x^2 , ha de ser acompanyada d'un terme similar que depèn de l'interval de temps c^2t^2 , on c és la velocitat de la llum.

Les equacions que regeixen el moviment dels portadors de càrrega adquireixen llavors la mateixa simetria que existeix en la teoria de la relativitat, amb l'excepció que la velocitat de la llum que apareix en la teoria, ara és substituïda per la *velocitat de Fermi*, v , unes 300 vegades menor que la velocitat de la llum en el cas del grafè [46].

A causa del solapament dels orbitals p_z no hibridats dona lloc a orbitals π en els que els electrons es troben deslocalitzats del pla del grafè, amb el que determinen moltes propietats interessants del grafè, com ara el fet de poder actuar com a semiconductor amb un *gap* nul o la seva alta conductivitat elèctrica, deguda a que la dislocació electrònica produeix una elevada mobilitat de càrrega de l'ordre de $120000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ que depenen dèbilment de la temperatura. A més, s'ha arribat a obtenir mobilitats de $200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ al realitzar les mesures sobre grafè en estat de suspensió i per a densitats d'electrons de $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [47, 48, 49, 50, 51]. Aquestes mobilitats són dos ordres de magnitud majors que les del silici, que en el cas dels electrons té una mobilitat de $1400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Aquestes mobilitats tan elevades són el resultat de que en els enllaços en el grafè tres dels electrons de cada àtom de carboni estan fortament lligats als àtoms veïns, però l'electró restant que es troba en un orbital tipus p dona com a resultat un electró bastant lliure que es pot moure molt fàcilment a través de la xarxa cristal·lina [52].

El fet que els electrons en el grafè es comportin com a partícules relativistes sense massa en repòs i tinguin una velocitat efectiva de 10^6 m/s , corresponent a la velocitat de fermi que

presenta el grafè, fa que hagin de ser descrites com a partícules relativistes anomenades fermions de Dirac carents de massa [6], ja que tot i que és un factor 300 més lent que la velocitat de la llum, és encara molt més ràpid que la velocitat dels electrons en un conductor ordinari.

2.6 Propietats elèctriques: Resistència, resistivitat i coeficient de transmissió electromagnètica

L'estructura atòmica del grafè proporciona un camí amb pocs obstacles per a la circulació dels electrons, amb el que els xocs dels electrons amb els àtoms és menor que en un material tridimensional, i per tant menor efecte Joule, amb el que el material s'escalfa menys. En un material qualsevol, l'energia associada a la seva temperatura es tradueix en la vibració de la xarxa atòmica, associada a la dispersió dels fonons. Quan els electrons viatgen a través del material, poden xocar amb aquests àtoms vibrants, generant d'aquesta manera una resistència elèctrica.

Les vibracions tèrmiques tenen un efecte extremadament petit sobre els electrons en el grafè [53], amb el que els àtoms que vibren, a temperatura ambient, produeixen una resistivitat de l'ordre de $1 \mu\Omega \cdot cm$, que és prop d'un 35% menor que la resistivitat de la plata, el metall de més baixa resistivitat a temperatura ambient conegut fins al moment.

Per a dispositius optoelectrònics és indispensable una reduïda resistència superficial R_s , de geometria paral·lelepipèdica de gruix t , i una elevada transparència. Per una capa prima, la resistència superficial es defineix com $R_s = \rho/t$, on $\rho = 1/\sigma$ és la resistivitat, sent σ la conductivitat en D.C. Si la superfície és rectangular, de llargada L i amplada W , la resistència que presenta és:

$$R = \frac{\rho}{t} \cdot \frac{L}{W} = R_s \cdot \frac{L}{W} \quad (2-2)$$

On el terme L/W es pot veure com el número de quadrats de costat W que es poden superposar al resistor sense solapament. Tot i que R_s té unitats d'ohms, al igual que R , històricament se li assignen les unitats *ohms per quadre*, $\Omega_{\square}$, ja que és la resistència que tindria un quadrat de qualsevol dimensió, on $L = W$.

A continuació presentem la relació entre el coeficient de transmissió $\mathbb{T}$ i la resistència superficial R_s que presenta el grafè segons el nivell de dopatge [54]:

$$\mathbb{T} = \left(1 + \frac{G_o}{2\varepsilon_o c} N\right)^{-2} \quad (2-3)$$

On G_o és la conductància (o també anomenada conductivitat superficial), N és el número de capes del grafè i c és la velocitat de la llum. Mentre que la resistència superficial R_s està relacionada amb la conductivitat superficial en D.C. σ_s per l'expressió:

$$R_s = (\sigma_s N)^{-1} \quad (2-4)$$

Llavors, combinant les equacions (2-3) i (2-4) s'arriba a la relació:

$$\mathbb{T} = \left(1 + \frac{Z_o}{2R_s} \frac{G_o}{\sigma_s}\right)^{-2} \quad (2-5)$$

On $Z_o = 1/\varepsilon_o c \approx 377 \Omega$ és la impedància característica a l'espai lliure, ε_o és la permitivitat elèctrica en el buit i c la velocitat de la llum.

En general, es pot considerar, segons el model de Drude, $\sigma_s = n\mu e$ [36, 54], on n és el número de portadors de càrrega, μ la mobilitat i e la càrrega. És important comentar que per a $n \approx 0$, la conductivitat superficial en contínua, σ_s , no tendeix a zero sinó a un valor constant. En el cas del grafè, exhibeix una conductivitat mínima, que és la conductivitat que presenta el material en el punt de Dirac, de manera que la densitat de càrrega també es nul·la.

La conductivitat mínima és la que tindrien en corrent directe D.C. a la temperatura $T = 0 K$. Experimentalment s'han trobat valors que s'aproxima a quatre vegades el valor del quàntum de conductivitat [6]:

$$\sigma_{min} = \frac{4e^2}{h} \quad (2-6)$$

Un fet destacable és que teòricament s'han trobat diversos valors per a aquesta conductivitat mínima. D'una banda, utilitzant la fórmula de Kubo [55, 56], s'arriba a la conclusió que la conductivitat mínima hauria de ser:

$$\sigma_{min} = \frac{\pi e^2}{2h} \quad (2-7)$$

D'altra banda, utilitzant conjuntament tant la formula de Kubo [56] com la fórmula de Landauer [57] s'arriba a la conclusió que la conductivitat mínima que hauria de presentar el grafè és:

$$\sigma_{min} = \frac{4e^2}{\pi h} \quad (2-8)$$

La discrepància mostrada entorn al valor de la conductivitat mínima prové del desacord en el resultat obtingut a partir de les integrals d'un producte de deltes que apareixen en els càlculs teòrics, del que s'obtenen resultats diferents depenent de si es realitza primer la integral sobre les energies i després es pren el límit del corrent directe, o bé si aquest procés es calcula de manera inversa [56].

Altres propietats elèctriques que presenta el grafè es poden descriure a partir dels coeficients de reflexió i transmissió electromagnètica. Per obtenir aquests coeficients, s'ha de considerar primerament que les seves amplituds vénen donades per les següents expressions [58]:

$$r = \frac{1 - C}{1 + C} \quad (2-9)$$

$$t = \frac{2}{1 + C} \quad (2-10)$$

On el coeficient C ve expressat per l'expressió [59]:

$$C = 1 + \frac{4\pi}{c} \sigma(\omega) \cos(\theta) \quad (2-11)$$

On θ es correspon amb l'angle d'incidència, c és la velocitat de la llum i $\sigma(\omega)$ és la conductivitat A.C. o dinàmica. Aquesta expressió, no obstant, és únicament vàlida en el cas particular del grafè.

Respecte a la conductivitat A.C. o dinàmica, conté un terme de Drude provocat per les transicions intra-banda i un terme constant causat per les transicions inter-banda [59, 60].

$$\sigma(\omega) = \sigma^{intra}(\omega) + \sigma^{inter}(\omega) \quad (2-12)$$

$$\sigma^{intra}(\omega) = \frac{i e^2 |\mu|}{\pi \hbar (\omega + i \tau^{-1})} \quad (2-13)$$

$$\sigma^{inter}(\omega) = \frac{e^2}{4\hbar} \left[\theta(\omega - 2\mu) - \frac{i}{2\pi} \ln \frac{(\omega + 2\mu)^2}{(\omega - 2\mu)^2} \right] \quad (2-14)$$

On μ és el potencial químic, τ és el temps entre col·lisions, ω és la freqüència del camp extern aplicat, i la funció esglaó $\theta(\omega - 2\mu)$ expressa la condició d'absorció d'electrons inter-banda per a baixes T temperatures.

Com es pot apreciar a (2-14), es produeix una singularitat en el llindar d'absorció $\omega \approx 2\mu$, en comparació amb el terme intra-banda de Boltzmann-Drude (2-13), on és important per a freqüències relativament baixes, $\omega < \mu$. La singularitat logarítmica està limitada amb la temperatura. Llavors, per a temperatures baixes, es pot considerar la següent expressió:

$$\theta(\omega - 2\mu) \approx \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{\omega - 2\mu}{2T} \right) \quad (2-15)$$

El valor absolut del coeficient de transmissió $\mathbb{T} = |t|^2$ pot calcular-se amb l'ajuda de les equacions (2-10) (2-11) i (2-12), obtenint:

$$\mathbb{T} = |t|^2 = 1 - \frac{4\pi}{c} \text{Re}\{\sigma(\omega)\} \quad (2-16)$$

Per tal com es pot veure que la desviació d'aquest coeficient respecte amb la unitat és proporcional al paràmetre adimensional $e^2 \mu / \hbar c \omega$, el qual és relativament gran per a freqüències baixes de l'ordre de $\omega \approx e^2 \mu / \hbar c$, on el terme de la conductivitat intra-banda és el predominant. En canvi, per a freqüències elevades, el terme constant de la conductivitat a causa de les transicions inter-banda és predominant. En aquesta situació, la transmissió no depèn de la freqüència sinó que és controlada per la constant d'estructura fina [61]:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \quad (2-17)$$

Per tant, en el cas concret en que es produeix una incidència normal a altes freqüències, a partir de les equacions (2-12) (2-16) i (2-17), el coeficient de transmissió és:

$$\mathbb{T} = |t|^2 = 1 - \frac{4\pi}{c} \operatorname{Re}\{\sigma(\omega)\} \approx 1 - \pi\alpha \approx 97,7\% \quad (2-18)$$

Amb el que se'n dedueix que el grafè hauria de transmetre el 97,7% de la llum en la regió de l'espectre que va des de l'infraroig fins al visible, tal i com s'ha pogut comprovar experimentalment [61], on s'ha comprovat que el grafè reflecteix únicament menys d'un 0,1% de la llum incident en la regió visible, i fins un 2% aproximadament en el cas del grafè de deu capes [62]. Amb aquests resultats, es pot considerar que l'absorció òptica del grafè és proporcional al número de capes [54], cadascuna absorbint $1 - \mathbb{T} \approx \pi\alpha \approx 2,3\%$ en l'espectre visible, com es pot apreciar a la Figura 2.10.

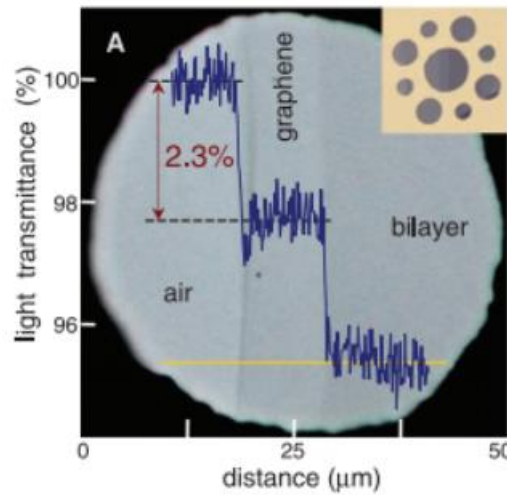


Figura 2.10 Transmittància segons l'increment del número de capes.

Recuperant la relació que presenta el grafè entre el coeficient de transmissió $\mathbb{T}$ i la resistència superficial R_s expressat en l'equació (2-5), i tenint en compte que la conductivitat superficial experimental mínima en contínua que aquest material presenta, $\sigma_{s_{min}} = 4e^2/h$, tal i com s'havia estudiat anteriorment, i el seu coeficient de transmissió $\mathbb{T}$ és del 97,7%, s'obté que el grafè presenta una resistència superficial ideal màxima de $R_s = 6,453 \text{ k}\Omega_{\square}$ per a una monocapa ideal de grafè.

Experimentalment, en el cas del grafè en suspensió, el rang del coeficient $\mathbb{T}$ i la resistència superficial R_s , es poden estimar a partir del número de portadors de càrrega de $n = 10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ i unes mobilitats de $\mu = 1000 - 20000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, que són les típiques que es poden aconseguir per capes obtingudes amb la tècnica CVD. Concretament, per un número portadors de càrrega $n = 3,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ i una mobilitat de $\mu = 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, s'ha obtingut un coeficient de transmissió del 90% i una resistència superficial de $R_s = 20\Omega_{\square}$ [63].

2.7 Propietats òptiques

A banda de les múltiples propietats elèctriques descrites anteriorment, el grafè presenta un gran conjunt de propietats òptiques que, en conjunt, contribueixen a potenciar les seves possibles aplicacions.

El grafè, tot i ser d'un sol àtom de gruix, pot ser visualitzat òpticament, mitjançant el un contrast òptic, el qual pot ser maximitzat ajustant la longitud d'ona de la llum incident [62, 64].

Una de les propietats més important del grafè és, tal i com s'ha comentat en l'apartat anterior, que aquest material transmet el 97,7% de la llum en la regió de l'espectre de l'infraroig fins al visible, on s'ha comprovat que el grafè reflecteix menys d'un 0,1% de la llum incident en la regió visible.

Una altra propietat destacable de determinats derivats del grafè és la fotoluminescència, la qual es pot aconseguir mitjançant la inducció d'un gap de banda adequat [65, 66]. La luminescència, també coneguda com a *llum freda*, és el procés d'emissió de llum, l'origen del qual no és el resultat d'estar el material a temperatures superiors a la temperatura ambient, en contraposició a altres materials.

S'han realitzat estudis que afirmen que el *gap* en el grafè, que és nul, és el resultat de l'entorn idèntic que posseeixen les dos subxarxes atòmiques en el grafè, tal i com es veu a la Figura 2.4 a). Aquest fet suggereix que trencant aquesta simetria lateral en el pla, bé en forma estructural o bé per modificacions químiques [67], es podria crear un gap de banda finit en el grafè. Per tant, el grafè es podria fer luminescent induint un *gap*, el qual es pot assolir de dos maneres principals:

- Producció de punts quàntics o nanocintes de grafè, és a dir, làmines de grafè de dimensions laterals per sota de 20 nm aproximadament, que exhibeixen un fort confinament quàntic i per tant un *gap* finit [66].
- Funcionalització covalent del grafè utilitzant tractaments físics o químics per reduir la connectivitat de la xarxa d'enllaç π .

Un exemple extrem de la funcionalització covalent del grafè és l'òxid de grafè [68], el qual està format per una làmina de grafè amb grups funcionals oxigenats, en el que molts dels seus àtoms de carboni han passat de presentar una hibridació sp^2 a sp^3 . En aquest cas, s'obre un *gap* tan gran que el material es torna elèctricament aïllant, amb una resistivitat de l'ordre de $\rho \approx 10^{12} \Omega \cdot m$.

Tot i que alguns grups han atribuït la fotoluminescència produïda en l'òxid de grafè a la emissió d'un electró del *gap* procedent de l'electró confinat en illes [39, 69, 70], altres grups afirmen que és més probable que sorgeixi desde els estats amb defectes relacionats amb l'oxigen [54, 65].

Un altre estudi experimental orientat en la recerca d'induir un *gap*, presenta la possibilitat de realitzar un gap de banda sintonitzable fins a 250 meV, utilitzant un control de porta [71]. Aquests resultats fan possibles nous aparells fotònics per generació de llum infraroja llunyana, amplificació i detecció.

Per altra banda, també s'ha obtingut electroluminiscència en grafè denominat usualment impol·lut [72], és a dir, que no presenti gairebé defectes ni imperfeccions en la seva xarxa. Tot i que l'eficiència és més baixa que la dels nanotubs de carboni, aquest resultat podria donar lloc a nous dispositius d'emissió de llum bassats totalment en grafè.

Capítol 3: Mostres de grafè

3.1 Mostres de grafè sobre diferents substrats

Per a la realització de l'estudi desenvolupat en aquest projecte, s'ha demanat a diferents centres un conjunt de mostres de grafè depositat sobre diferents tipus de substrats. Els centres amb els que s'ha realitzat una col·laboració són: la universitat de *Sejong*, ubicada a Seül (Corea del Sud); l'*Institut Químic de Sarrià (IQS)* de la universitat *Ramon Llull*, ubicada a Barcelona i la empresa *Graphenea*, ubicada a San Sebastián.

Els mètodes utilitzats per a realitzar el creixement del grafè sobre diversos substrats són diferents segons el centre on l'han produït. Per una banda, les mostres realitzades tant a la universitat de *Sejong* com a *Graphenea*, han realitzat un creixement de grafè per deposició química en fase vapor (*CVD*), utilitzant fotolitografia i litografia per feix d'electrons sobre diferents substrats. D'altra banda, l'*Institut Químic de Sarrià* ha utilitzat una tècnica pròpia i original encara pendent de patentar, també basat en la tècnica *CVD*, explicat més detalladament en el següent apartat anomenat *3.2 Grafè CVD obtingut a*. En aquest estudi, amb l'objectiu de facilitar la identificació del mètode de creixement utilitzat, es referirà al grafè crescut mitjançant la tècnica *CVD* com *grafè CVD* i al grafè crescut mitjançant la nova tècnica de l'*IQS* basada en *CVD* com *grafè CVD-IQS*.

D'altra banda, amb la intenció de continuar en l'estudi del comportament del grafè en diferents condicions, s'ha demanat mostres de grafè dopat-p i del mateix grafè sense dopar.

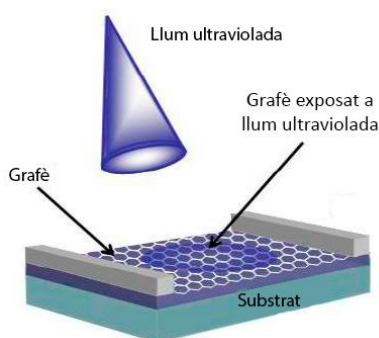


Figura 3.1 Diagrama d'una monocapa de grafè exposada a llum ultraviolada (DUV) per obtenir grafè dopat tipus-p.

El dopatge tipus-p sobre el grafè es realitza mitjançant l'exposició a llum ultraviolada en atmosfera ambient, que permet modular les propietats elèctriques del grafè, de manera que la posició del punt de Dirac es desplaça cap a tensions de porta positives sense que es produeixi degradació de la mobilitat [73].

Hem estudiat en total un conjunt de 19 mostres de grafè produït utilitzant diferents tècniques (*CVD* i *CVD-IQS*), depositat sobre diferents substrats, i amb diferents tipus de dopatge (grafè no dopat i dopat tipus-p). En particular, el conjunt de mostres disponibles es poden classificar, segons el substrat, en 3 mostres de grafè depositat sobre quars, 8 de grafè depositat sobre tereftalat de polietilè (*PET*), 1 de grafè depositat sobre naftalat de polietilè (*PEN*) i finalment 7 de grafè sobre silici.

És interessant comentar que les 3 mostres sobre quars s'han realitzat sobre làmines de quars diferents, segons els centres d'on procedeixen les mostres. D'una banda, 2 mostres s'han

realitzat amb un substrat proporcionat per l'empresa *Graphenea*, mentre que la tercera mostra, proporcionada per l'Institut Químic de Sarrià, el seu substrat procedeix de l'empresa *Vidrassa*.

Com que algunes propietats corresponents al propi substrat varien, en aquest estudi s'identificarà la procedència de cada substrat amb la finalitat de proporcionar una millor comprensió en la lectura dels resultats. Per aquest motiu, les posteriors referències quan es parli d'un substrat de quars, s'especificarà la procedència del substrat. El terme $\text{quars}_{\text{Graph}}$ s'utilitzarà per referir-se al substrat de quars procedent *Graphenea*, i $\text{quars}_{\text{Vid}}$ s'utilitzarà per referir-se al substrat de quars procedent de *Vidrassa*. Aquesta distinció serà útil atès que, com es comprovarà més endavant, aquests dos tipus de quars presentaren propietats lleugerament diferents.

Anàlogament, el silici utilitzat en les mostres provinents tant de la universitat de *Sejong* com de l'IQS també presenten propietats optoelectròniques diferents, i per aquest motiu, seguint el raonament exposat anteriorment amb la distinció dels substrats de quars, en la realització d'aquest treball es diferenciarà el silici utilitzat en les mostres de grafè CVD provinents de la universitat de *Sejong* referint-se a ell simplement com silici, mentre que al silici les mostres de grafè CVD-IQS provinents de l'IQS se l'anomenarà $\text{silici}_{\text{IQS}}$.

El gruix de les mostres és un factor molt important per a l'estudi del comportament a alta freqüència degut a les múltiples reflexions de tipus Fabry-Pérot, explicat en l'apartat 5.3 *Anàlisi espectroscòpic*, que varia segons el tipus de substrat utilitzat.

Substrat	Centre de procedència	Mètode de creixement	Tipus de dopant	Gruix del substrat	Número de mostres
PET	Universitat de Sejong	CVD	No dopat	0.11 mm	4
PET	Universitat de Sejong	CVD	Dopat tipus-p	0.11 mm	4
PEN	Graphenea	CVD	No dopat	0.17 mm	1
Silici	Universitat de Sejong	CVD	No dopat	0.6 mm	3
Silici	Universitat de Sejong	CVD	Dopat tipus-p	0.6 mm	1
Quars_{Graph}	Graphenea	CVD	No dopat	0.51 mm	1
Quars_{Vid}	Institut Químic de Sarrià	CVD-IQS	No dopat	1.18 mm	1
Silici_{IQS}	Institut Químic de Sarrià	CVD-IQS	No dopat	0.6 mm	3

Taula 3.1 Sumari on es presenten les característiques més destacades de totes les mostres analitzades.

A la Taula 3.1 es mostra de forma més concisa i explícita les característiques que presenten totes les mostres analitzades en aquest projecte.

És interessant el fet que les mostres de grafè CVD-IQS depositat sobre $\text{silici}_{\text{IQS}}$, tal i com s'exposarà en apartats posteriors corresponents a la presentació dels resultats experimentals, no poden ser analitzades amb les tècniques utilitzades en aquest estudi, degut a que el silici utilitzat com a substrat d'aquestes mostres presenta massa atenuació en els rangs freqüencials d'interès.

Tot i que aquestes mostres no ens poden proporcionar informació vàlida en l'anàlisi espectral que es realitza en aquest projecte, realment és un resultat que cal tenir en compte. Com que tots els mètodes de mesura realitzats en aquest estudi es basen en l'anàlisi per transmissió, aquestes mostres posen de manifest les limitacions d'aquestes tècniques, on un substrat molt atenuant a les bandes de freqüència d'interès pot arribar a anul·lar la possibilitat d'estudi i caracterització de les mostres a bandes freqüencials concretes.

3.2 Grafè CVD obtingut a l'Institut Químic de Sarrià (IQS)

El grafè és crescut en un reactor tubular de quars utilitzant una làmina de coure de 25 μm de gruix proporcionat per *Alfa Aesar*, utilitzada com a catalitzador. El procés es pot separar en 4 passos consecutius:

- i. Escalfament ràpid de la temperatura ambient a 950 °C.
- ii. Es realitza un recuit a 950 °C, amb una durada de 15 minuts, en un flux d'hidrogen de 30 *sccm*.
- iii. Es realitza un creixement de grafè durant 25 minuts a 950 °C en 90 *sccm* d'una barreja amb una proporció d'un 30% metà i 70% hidrogen.
- iv. Es provoca un refredament ràpid a temperatura ambient.

A continuació, es realitza una transferència del grafè des del seu substrat de creixement de coure sobre un el substrat final, quars_{vid} o silici_{iqs} en aquest estudi, utilitzant el mètode de clorur fèrric. Primerament, tant el grafè com el substrat de coure es revesteix amb PMMA, i llavors el coure és dissolt utilitzant una solució de clorur fèrric 3M. El conjunt format per PMMA i grafè es transfereix llavors a un bany d'aigua desionitzada per eliminar els residus de clorur fèrric, abans de transferir-lo en el substrat final, quars_{vid} o silici_{iqs}. Finalment, el PMMA es dissol utilitzant acetona.

Capítol 4: Espectroscòpia RAMAN

4.1 Introducció

L'espectroscòpia Raman és una tècnica de caracterització que es basa en l'examen de la radiació dispersada resultant de les col·lisions fotó-molècula per a proveir informació estructural d'una mostra. Aquesta tècnica és molt sensible a la longitud, força i arranament dels enllaços químics en un material [74].

Quan un feix de llum monocromàtica interacciona amb una mostra, l'energia de la molècula és elevada d'un estat basal cap a un *estat virtual* localitzat entre l'estat fonamental i el primer estat electrònic excitat.

Posteriorment, quan la molècula es relaxa, torna cap a un nivell més baix d'energia per emissió d'un fotó. Si la molècula torna a l'estat electrònic original, la freqüència del fotó emès és igual a la del fotó inicial i dona lloc a la dispersió Rayleigh. En canvi, quan el fotó emès presenta una freqüència més elevada que el fotó incident, existeix una transferència d'energia de la molècula cap al fotó, és a dir, la molècula es troba a un nivell superior al basal i després de la emissió, torna a l'estat fonamental. Aquest esdeveniment es denomina dispersió Raman anti-Stokes.

No obstant, en el cas que la molècula torni a un nivell vibracional més alt que el fonamental, el fotó emès presenta una freqüència menor que la de la llum d'excitació làser i per tant l'energia de la molècula s'incrementa. Aquest fenomen es coneix com a dispersió Raman Stokes [74, 75].

La dispersió Raman Stokes d'una mostra és representada per un espectre o gràfica utilitzant la intensitat de la radiació Raman emesa respecte al seu nombre d'ona, concretament, la inversa de la longitud d'ona en centímetres. En general, algunes vibracions inactives en l'infraroig són actives en Raman i és aquest fet el que les converteix en tècniques complementàries.

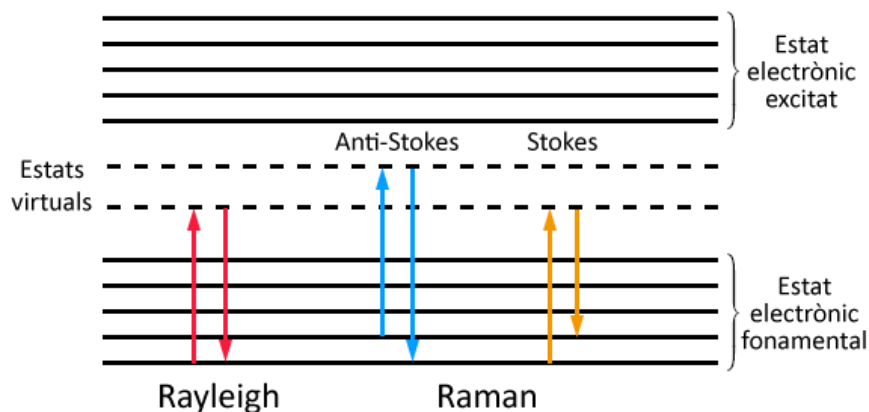


Figura 4.1 Diagrama energètic on es mostren les dispersions de Rayleigh, Raman Anti-Stokes i Raman Stokes.

La dispersió Raman és una dispersió inelàstica d'un fotó. En aquest procés, un electró s'excita des de la banda de valència cap a la banda de conducció absorbint un fotó. Aquest electró excitat es dispersa emetent, o absorbint, fonons i finalment, l'electró es relaxa a la banda de valència emetent un fotó. En general, en l'espectre de Raman s'observa el fotó dispersat amb una energia menor que la del fotó incident, causat per l'energia del fonó.

Mesurant la intensitat de la llum dispersada en funció del número d'ones (en cm^{-1}), que és el que es representa en un espectre Raman, es pot obtenir una estimació acurada de les freqüències dels fonons d'un material.

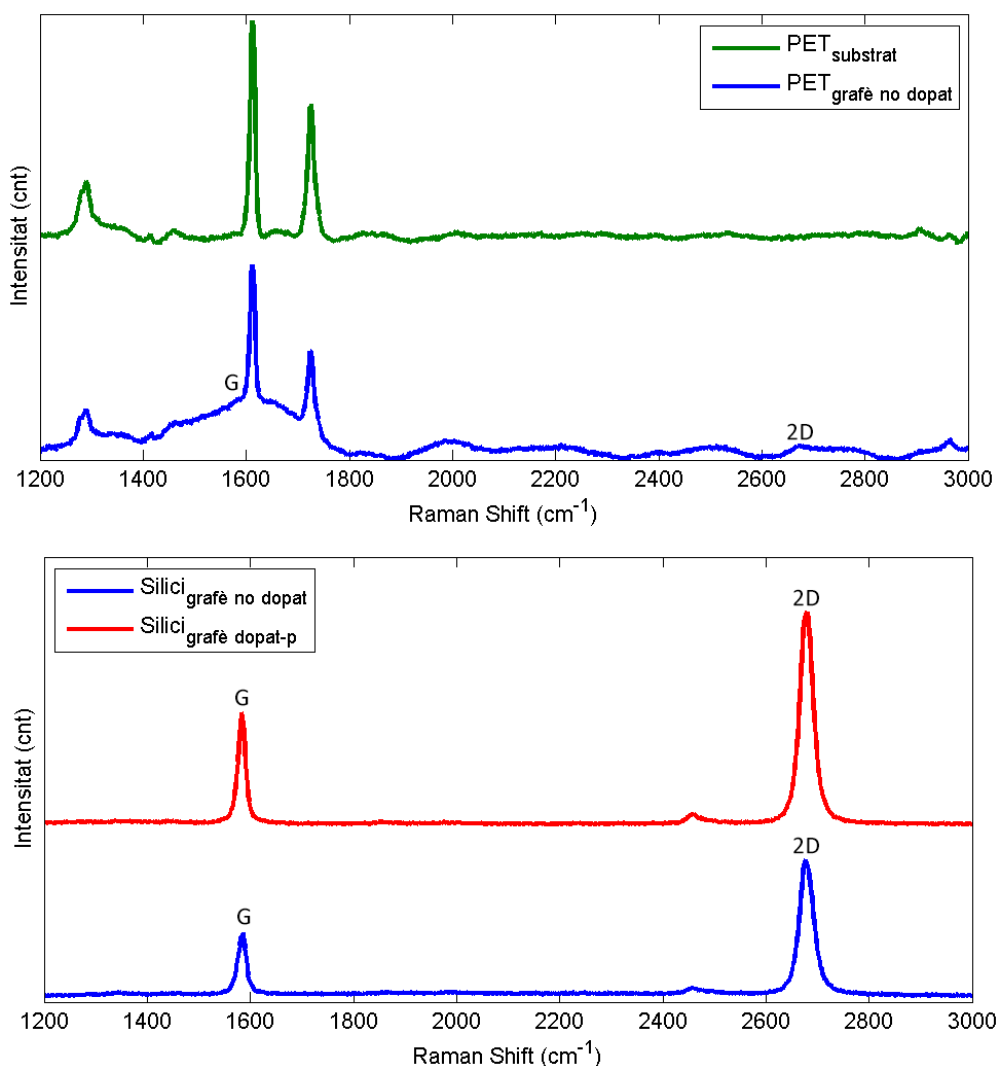
Un dels avantatges de l'espectroscòpia Raman sobre la infraroja és que l'anàlisi es realitza directament sobre la mostra, que pot ser opaca o transparent, sense que es requereixi cap preparació en especial.

4.2 Espectres de Raman. Discussió

S'utilitza espectroscòpia Raman amb una excitació làser de $532,058 \text{ nm}$ amb una potència de $0,5 \text{ mW}$, s'ha comprovat que amb aquesta potència no es degrada la mostra, per poder realitzar una identificació ràpida, precisa i robusta sobre les mostres.

L'espectroscòpia Raman en el grafè està ben descrita i les línies s'identifiquen en diferents tipus d'enllaç o defectes, de igual manera que en nanotubs de carboni o en el grafit [76] .

Concretament, com que el Raman detecta molt bé els àtoms de carboni, es pot determinar qualitativament el número de capes de grafè i la seva qualitat en relació als defectes que presenta l'estructura de les diferents mostres [77]. A més, es pretén observar les variacions que provoca el dopatge en el grafè.



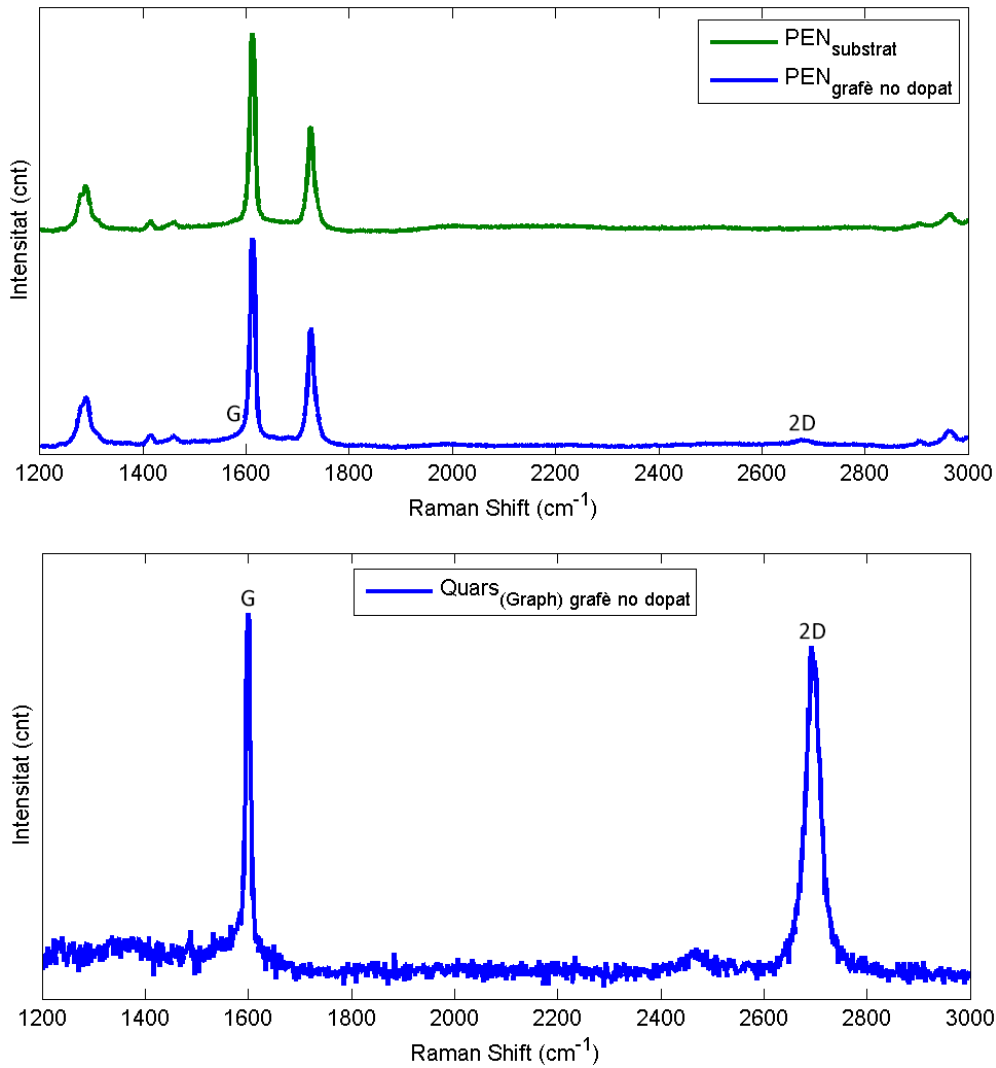


Figura 4.2 Espectroscòpia RAMAN realitzada sobre les mostres de grafè CVD, en els diferents substrats utilitzats: a) tereftalat de polietilè (PET), b) silici, c) naftalat de polietilè (PEN) i d) quars.

En la Figura 4.2 es mostren els espectres Raman de diferents mostres de grafè segons el tipus de substrat on s'ha transferit, on s'ha identificat les línies més significatives, que es descriuen a continuació.

L'espectre Raman que presenta el grafè és conegut. Típicament s'observen tres línies principals: la línia D ($\omega_D \sim 1345 \text{ cm}^{-1}$), G ($\omega_G \sim 1585 \text{ cm}^{-1}$) i la $2D$ ($\omega_{2D} \sim 2685 \text{ cm}^{-1}$). La línia G s'origina en un procés de dispersió Raman Stokes de primer ordre, corresponent a la dispersió d'un fonó òptic transversal contingut en el pla i d'un fonó òptic longitudinal. La línia $2D$ és deguda a una ressonància doble amb dos fonons òptics transversals continguts en el pla, en una dispersió Raman Stokes-Stokes, i la seva forma és molt sensible al nombre de capes que presenta el grafè. La línia D ($\omega_D \sim 1345 \text{ cm}^{-1}$) és una banda deguda al desordre que presenta un material gràfic, que es produeix a partir d'un procés de doble ressonància. La seva intensitat és proporcional a la quantitat de defectes que presenta l'estructura del grafè [76, 77, 78].

És conegut que la relació entre les intensitats de les línies $2D$ i G , I_{2D}/I_G , és un indicador per conèixer orientativament el nombre de capes que presenta el grafè, on una relació elevada, entre 1,5 i 3,5 aproximadament, es correspon a un grafè monocapa [78, 79].

En les nostres mostres, com podem veure a les gràfiques a) i c) de Figura 4.2, corresponents a les mostres de grafè sobre PET i sobre PEN, observem com les línies pròpies del substrat es superposen a les línies principals del grafè, que arriben a emascarar les bandes D, G i gairebé la banda 2D del grafè. La línia 2D del grafè en els substrats de PET o PEN són lleugerament visibles, però a causa del substrat es perd la informació de la intensitat d'aquesta línia. A causa d'aquests efectes, no es pot realitzar cap afirmació sobre la qualitat del grafè en aquestes mostres.

Referent a les altres mostres de silici i quars_{Graph}, es pot observar a les gràfiques b) i d) de Figura 4.2 que mostren una molt bona qualitat del grafè ja que la intensitat a la línia D tant en les mostres de silici com en les de quars_{Graph} és molt petita, amb el que s'extreu la conclusió que la xarxa no presenta gairebé defectes.

La relació entre les intensitats de les línies 2D i G proporcionen resultats diferents. Particularment, aquesta relació és elevada i amb una amplada de la lorentziana centrada a la banda 2D estreta en el cas del grafè transferit sobre silici (Figura 4.2 b), mentre que el grafè transferit sobre quars_{Graph} presenta una relació d'intensitats menor a la unitat (Figura 4.2 d). Concretament, en el cas de les diferents mostres de silici, les relacions I_{2D}/I_G es troben compreses en un rang entre 1.86 i 2, mentre que la mostra de grafè sobre quars_{Graph} presenta una relació de 0.89. Aquests resultats ens indiquen que el grafè sobre silici es tracta d'una monocapa de grafè, mentre que el grafè transferit sobre quars_{Graph} és, com a mínim, una bicapa o una tricapa de grafè [80, 81].

A la gràfica a) de Figura 4.2 podem analitzar l'efecte del dopant utilitzant l'espectroscòpia Raman en mostres de grafè transferit sobre silici. Concretament, s'observa un desplaçament del pic de la línia 2D cap a números d'ones més elevats, on en el cas del silici, s'ha trobat un desplaçament aproximadament de $\Delta\omega_{2D_{silici}} \sim 3 \text{ cm}^{-1}$ aproximadament. Això ens indica que el grafè presenta un dopant de tipus-p [73].

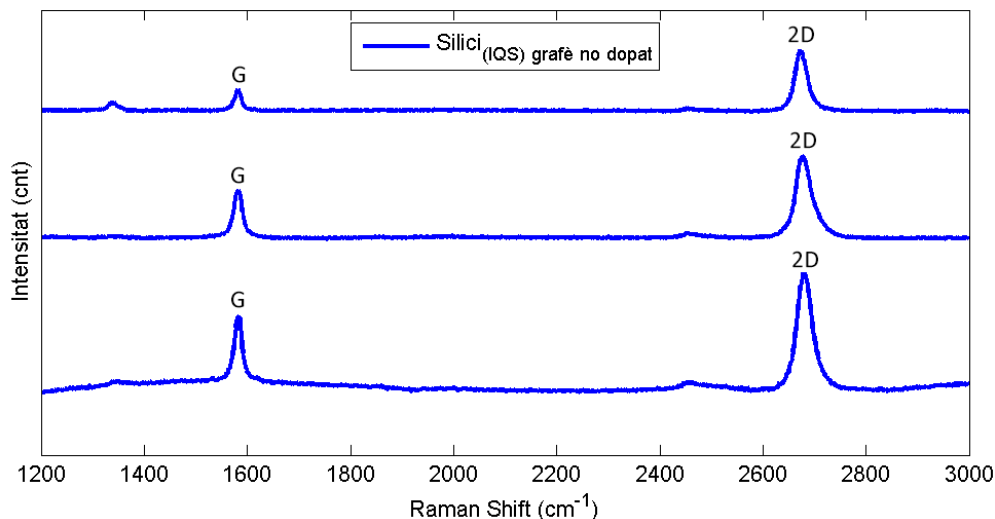


Figura 4.3 Espectroscòpia RAMAN realitzada sobre les mostres de grafè CVD-IQS transferit sobre un substrat de silici_{IQS}.

L'estudi d'espectroscòpia Raman de grafè CVD-IQS només s'ha realitzat sobre les mostres amb substrat de silici_{IQS}.

A la Figura 4.3 s'analitza l'espectroscòpia Raman de grafè CVD-IQS transferit sobre silici, on s'observa una molt bona qualitat de les mostres de grafè ja que la relació entre les intensitats

de les línies 2D i G és elevada i amb una amplada estreta de la lorentziana centrada a la banda 2D. En concret, les relacions I_{2D}/I_G obtingudes del grafè CVD-IQS es troben compreses en un rang entre 1.72 i 2.86, pel que s'associa amb un grafè monocapa.

Capítol 5: Mesures a la banda dels THz

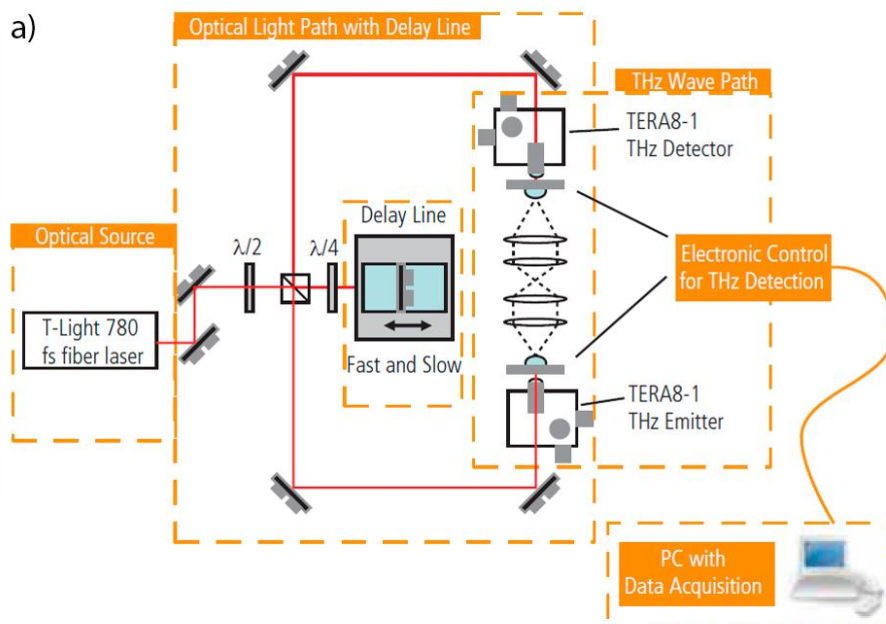
5.1 Espectroscòpia en la banda dels Terahertz. Domini temporal

L'espectroscòpia a la banda dels Terahertz (THz) és un estudi cada cop més utilitzat tant en la recerca com en la indústria o aplicacions de seguretat, entre altres. Al contrari que l'espectroscòpia realitzada a una única freqüència, els experiments amb radiació polsada de THz sondeja la resposta que presenta la mostra en un ample rang espectral de la banda dels THz de cop, sent de gran interès en el camp de caracterització espectroscòpica de materials.

La tècnica "*THz-Time Domain Spectroscopy*" (*THz-TDS*), o espectroscòpia en Terahertz en el domini temporal, consisteix en un mètode de mesura sense contactes i no destructiva, basada en un sistema de detecció coherent, implementant una tècnica sensible a la fase que permet mesures de magnituds complexes d'un material, com ara l'índex de refracció, el coeficient d'absorció o la conductivitat complexa, tant per mostres tridimensionals com per capes primes, a freqüències del GHz fins 3 THz.

Els experiments en THz-TDS normalment són realitzats en configuracions que permeten mesurar la transmissió, ja que els espectròmetres de transmissió són més fàcils d'implementar i proporcionen resultats més acurats.

En aquest estudi, les mesures en la banda dels THz s'han realitzat amb un espectrofotòmetre comercial, concretament el model *TERA K8* de *Menlo Systems*, Figura 5.1.



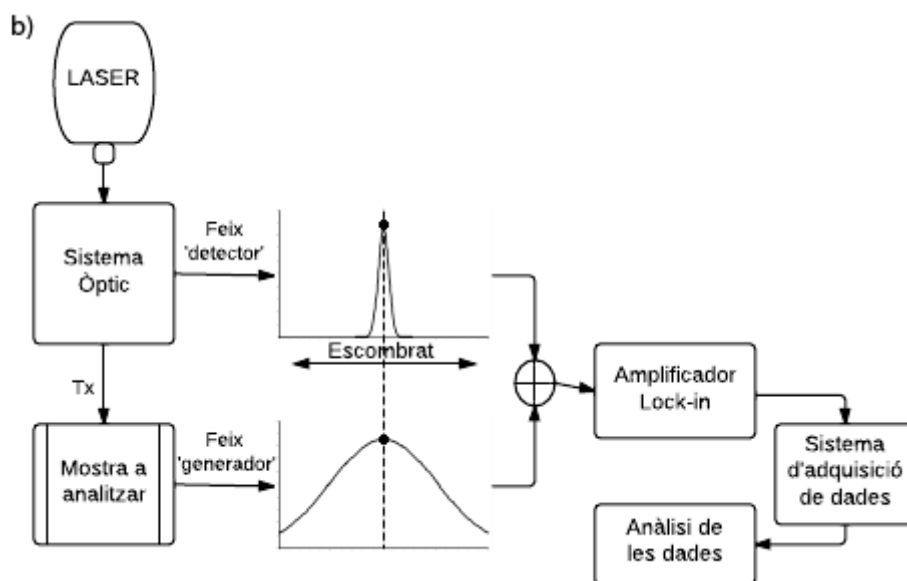


Figura 5.1 a) Esquema del sistema experimental de mesura i b) Diagrama de blocs del sistema de mesura.

La radiació dels THz de banda ampla és generada i detectada utilitzant un làser polsat de 780 nm de longitud d'ona, amb polsos menors de 100 fs , basat en una fibra òptica dopada amb Erbi (Er) i antenes fotoconductores realitzades amb materials semiconductors.

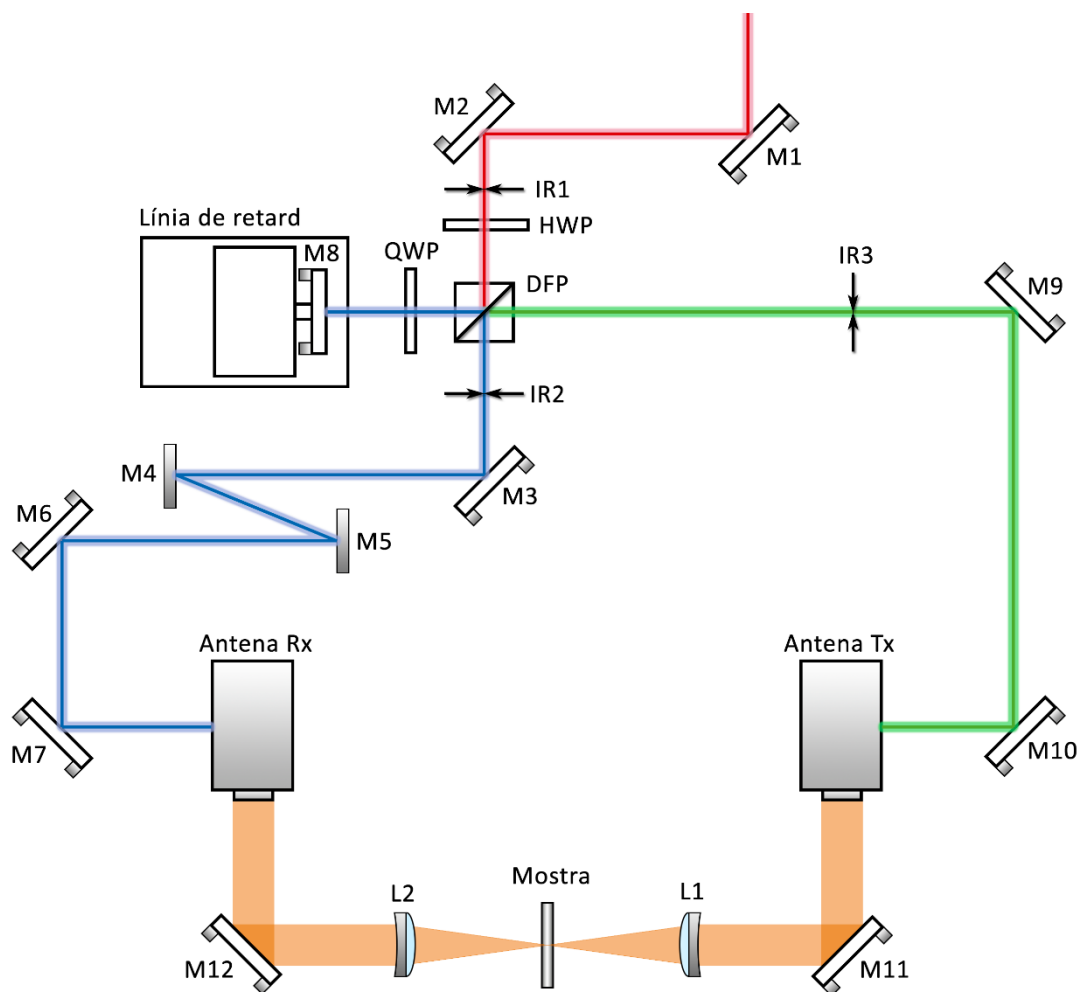


Figura 5.2 Esquema de la configuració física del sistema de mesura THz-TDS.

El feix del làser generat (representat en la Figura 5.2 amb el feix de color vermell) es propaga a través de dos miralls, *M1* i *M2*, i a través d'un diafragma d'iris, *IR1*, en el nostre cas amb l'obturador completament obert. A continuació, el feix travessa una làmina de polarització variable, prefixada amb una polarització de $\lambda/2$ (half-wave plate, *HWP*) i finalment es divideix en dos feixos, un de *generació* i l'altre de *detecció*, mitjançant un divisor de feix de polarització (*DFP*), que recorren dos camins òptics diferents cap a l'antena emissora (*Antena Tx*) i receptora (*Antena Rx*), respectivament, on un dels camins –el camí blau de la Figura 5.2– és de longitud variable, controlant així el retard dels polsos que arriben a l'antena corresponent.

El feix *detector* (representat amb el feix de color blau) travessa una làmina de polarització variable, prefixada amb una polarització de $\lambda/4$ (quarter-wave plate, *QWP*) i es reflexa des d'un mirall (*M8*) situat en un suport motoritzat de retard variable (*Línia de retard*). Aquest feix torna a travessar la làmina de polarització de $\lambda/4$ i a través del divisor de feix de polarització, el feix travessa un diafragma d'iris, *IR2*, amb un obturador completament obert, i es propaga a través d'un camí òptic (*M3*, *M4*, *M5*, *M6* i *M7*). Aquest feix de retard variable es col·lima en una obertura entre els elèctrodes de l'antena receptora (*Antena Rx*) amb la finalitat de capturar en diferents instants temporals el camp elèctric a la banda dels THz, tal i com es detallarà a continuació.

D'altra banda, el feix *generador* (representat amb el color verd), travessa un diafragma d'iris, *IR3*, amb un obturador també completament obert, i es reflexa en els miralls *M9* i *M10*, i finalment es col·lima en una obertura entre els elèctrodes de l'antena emissora (*Antena Tx*) amb la finalitat d'excitar l'antena de l'ona electromagnètica de THz. La interacció dels polsos del làser amb el material semiconductor de l'antena emissora produeix una generació de parells electròforat. Llavors, aplicant una tensió de polarització a l'antena, s'indueix un foto-corrent transitori i els portadors de càrrega accelerats emeten un camp elèctric a la banda dels THz (representat a la Figura 5.2 amb el feix de color taronja) proporcional a la derivada temporal del foto-corrent.

Aquesta radiació de THz és modulada a 10 kHz amb l'objectiu d'evitar el *soroll rosa* ($1/f$), es reflexa en el mirall *M11* i és focalitzada cap a la mostra a través de lents realitzades amb polímers (*L1* i *L2*). El camp de radiació electromagnètica resultant, transmès a través la mostra, és alterat i influenciat com a conseqüència de la resposta freqüencial que presenta el material que constitueix la mostra.

La radiació transmesa a través de la mostra es reflexa en el mirall *M12* i finalment és focalitzada cap a una antena detectora en la banda dels THz (*Antena Rx*), controlada pel feix *detector* del làser, corresponent al camí blau de la Figura 5.2. Com que el feix *detector* és un feix amb un retard variable, es mesura el camp elèctric, a diferents instants temporals mitjançant variacions del retard òptic produït en l'etapa de retard motoritzada. Aquests punts temporals únicament s'enregistren quan els feixos *generador* –camí verd de la Figura 5.2– i *detector* –camí blau de la Figura 5.2– coincideixen en l'antena receptora de THz.

Durant el procés de detecció, una fracció del pols de THz procedent de la mostra coincideix amb el pols de detecció, amb una durada de l'ordre de femtosegons, i llavors els portadors de càrrega són accelerats pel camp de THz cap a l'elèctrode. Aquest fenomen produeix un feble foto-corrent proporcional al mòdul del camp elèctric de la banda dels THz, que és mesurat en un amplificador *lock-in*, que detecta l'amplitud i la fase del senyal centrat a 10 kHz, en el que el soroll presenta una forma gaussiana.

Finalment, totes les dades obtingudes són enviades i captades per un ordinador amb un sistema d'adquisició de dades i com a resultat s'obté un senyal proporcional al camp elèctric en el domini

temporal, que posteriorment es transformarà al domini freqüencial mitjançant la transformada de Fourier, per tal de realitzar així una avaluació espectroscòpica.

5.2 Calibrat del sistema òptic de mesura

És interessant remarcar que un dels punts crítics essencials que fa possible realitzar les mesures amb aquest mètode recau en tot el procés de configuració i ajust de tots els camins òptics que intervenen en aquest mètode. Atès que el sistema opera amb un feix de polsos de l'ordre de 100 fs , que es propaga per dos camins òptics diferents, i del qual es realitza una lectura vàlida únicament quan ambdós feixos conflueixen simultàniament a l'antena receptora, es posa de manifest que una mínima modificació en un punt del camí òptic, influeix de manera significativa en la mesura final, arribant fins i tot a mesurar únicament soroll.

Durant la realització d'aquest estudi, a causa d'una incidència durant el procés d'anàlisi de les mostres, es va modificar el camí òptic del mètode de mesura. Per aquest motiu, es va haver de desenvolupar un mou calibrat en el sistema òptic, controlant tots els angles d'incidència dels miralls, reajustant les polaritzacions introduïdes en les làmines de polarització variable i mesurant que la foto-corrent generada a cadascuna de les dues antenes de THz, per tal de que estigués dins dels marges recomanats pel fabricant. Tot i que alguns estudis han balancejat el ràtio d'energia del pols làser pel feix *generador* i *detector* en un 90% i un 10%, respectivament [82], en el nostre cas es va realitzar un balancejat equitatiu entre 50% i 50%, aproximadament, entre els dos feixos.

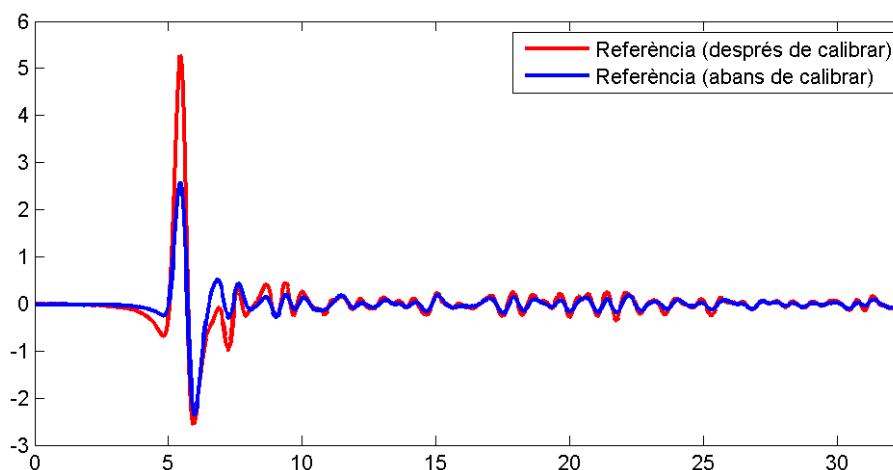


Figura 5.3 Comparativa del senyal de referència abans i després del procés de calibrar.

El resultat d'aquest procés de calibrat es pot observar a la Figura 5.3 on es mostra el camp elèctric en la banda de THz, en el domini temporal, mesurant un senyal de referència, en aquest cas l'aire.

Com es pot comprovar, el pols temporal del senyal de referència, després de calibrar, és amplificat respecte al senyal obtingut abans de realitzar el calibrat descrit. Concretament, s'ha mesurat una amplificació del pols principal de $2,24\text{ dB}$ aproximadament.

Abans del procés de calibrat, es realitzava un anàlisi de les dades en un rang freqüencial fins a 2 THz , ja que per a freqüències superiors a aquest llindar, el nivell de soroll superposat a la mesura era massa significatiu. En canvi, gràcies a l'increment d'amplificació del pols temporal principal, aconseguit amb el calibrat i ajust del sistema òptic, s'aconsegueix una major resolució

en les mesures realitzades, amb el valor afegit que a més, ara és possible realitzar l'anàlisi en un rang freqüencial comprès fins als 3 THz, augmentant així el rang freqüencial d'estudi de les mostres.

5.3 Anàlisi espectroscòpic

Utilitzant la tècnica THz-TDS en mode de transmissió, tal i com s'ha descrit, quan un pols d'ona incident de THz amb un perfil temporal $e_0(t)$ es propaga a través d'una mostra, el pols THz transmès $\tilde{y}(t)$ es pot considerar el resultat d'una convolució del pols incident amb la funció de transferència $h(t)$ que presenta la mostra:

$$\tilde{y}(t) \propto e_0(t) * h(t) \quad (5-1)$$

Que en el domini freqüencial, s'expressen com $E_0(\omega)$ i $H(\omega)$, respectivament, a partir de la transformada de Fourier:

$$\tilde{S}(\omega) = \mathcal{TF}(\tilde{y}(t)) \propto E_0(\omega) \cdot H(\omega) \quad (5-2)$$

Es mesura el camp de referència en el domini temporal, $e_{ref}(t)$, mesurant l'ona transmesa a través de l'aire sense travessar la mostra; el camp que es transmet pel substrat, $e_{sub}(t)$, mesurant l'ona que es propaga únicament a través del substrat; i finalment el camp que es propaga a través de la capa de grafè depositada sobre el substrat, $e_{graf}(t)$. Després, s'aplica la transformada de Fourier en les senyals mesurades i s'obté la resposta freqüencial del camp de referència, $\tilde{S}_{ref}(\omega)$, del substrat, $\tilde{S}_{sub}(\omega)$ i del conjunt format per la capa de grafè i el substrat, $\tilde{S}_{graf}(\omega)$.

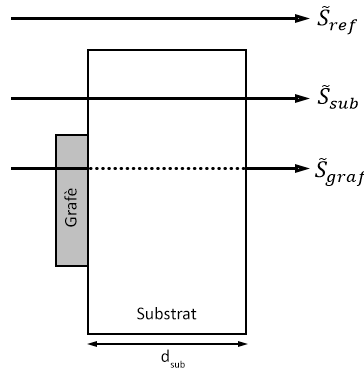


Figura 5.4 Representació del feix de transmissió.

El coeficient de transmissió complex $\tilde{T}$ es defineix com la relació en el domini freqüencial entre les amplituds de l'ona transmesa per la mostra i de l'ona de referència. En aquest estudi, cal mesurar el coeficient de transmissió per poder extreure posteriorment altres magnituds del material. Per tant, es mesura el coeficient de transmissió complex del substrat, $\tilde{T}_{sub}(\omega)$; de la mostra amb el grafè depositat sobre el substrat, $\tilde{T}_{gsub}(\omega)$, i per diferència se'n dedueix el del grafè sol, $\tilde{T}_{graf}(\omega)$, expressant-los en funció dels seus mòduls, $\rho_i(\omega)$, i fases, $\Phi_i(\omega)$:

$$\tilde{T}_{sub}(\omega) = \frac{\mathcal{TF}(\tilde{y}_{sub}(t))}{\mathcal{TF}(\tilde{y}_{ref}(t))} = \frac{\tilde{S}_{sub}(\omega)}{\tilde{S}_{ref}(\omega)} = \rho_{sub}(\omega) \cdot e^{-j \cdot \Phi_{sub}(\omega)} \quad (5-3)$$

$$\tilde{T}_{gs}(\omega) = \frac{\mathcal{FF}(\tilde{y}_{gsub}(t))}{\mathcal{FF}(\tilde{y}_{ref}(t))} = \frac{\tilde{S}_{gsub}(\omega)}{\tilde{S}_{ref}(\omega)} = \rho_{gs}(\omega) \cdot e^{-j \cdot \Phi_{gs}(\omega)} \quad (5-4)$$

$$\tilde{T}_{graf}(\omega) = \frac{\mathcal{FF}(\tilde{y}_{gsub}(t))}{\mathcal{FF}(\tilde{y}_{sub}(t))} = \frac{\tilde{S}_{gsub}(\omega)}{\tilde{S}_{sub}(\omega)} = \rho_{graf}(\omega) \cdot e^{-j \cdot \Phi_{graf}(\omega)} \quad (5-5)$$

Amb l'objectiu de mesurar la impedància i conductivitat superficial que presenta el grafè, és necessari primerament analitzar i caracteritzar el substrat per així determinar-ne l'índex de refracció complex, $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) - j \cdot \kappa(\omega)$, en el rang de les freqüències ω d'estudi.

L'expressió analítica de l'índex de refracció, $n(\omega)$, i de l'índex d'extinció, $\kappa(\omega)$, es pot expressar en funció del mòdul i la fase del coeficient de transmissió [83]:

$$n_{sub}(\omega) = \Phi_{sub} \cdot \frac{c_0}{\omega \cdot d_{sub}} + 1 \quad (5-6)$$

$$\kappa(\omega) = \ln \left(\frac{4 \cdot n_{sub}(\omega)}{\rho_{sub}(\omega) \cdot (n_{sub}(\omega) + 1)^2} \right) \cdot \frac{c_0}{\omega \cdot d_{sub}} \quad (5-7)$$

On c_0 és la velocitat de la llum i d_{sub} el gruix del substrat.

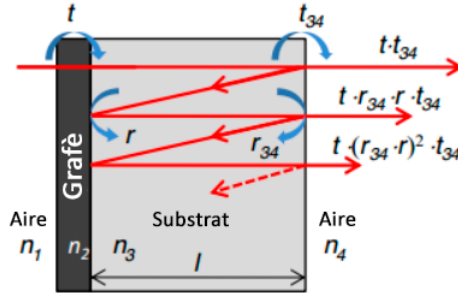


Figura 5.5 Representació del feix que es propaga a l'interior de la mostra analitzada.

Aquestes expressions analítiques són una simplificació ja que no contempen les múltiples reflexions que es propaguen a través de les mostres. De fet, normalment es produeix un conjunt de reflexions Fabry-Pérot que es solapen en el pols mesurat, tal i com es representa en la Figura 5.5. En el cas concret de capes primes, generalment de l'ordre de μm , es considera que el número de reflexions és infinit.

En general, tenint en compte les múltiples reflexions Fabry-Pérot que es poden produir a l'interior d'una mostra d'un material determinat, el coeficient de transmissió es pot expressar analíticament de la forma [84]:

$$\tilde{T}_{subteòric}(\omega) = \frac{4 \cdot \tilde{n}_{sub}(\omega)}{(\tilde{n}_{sub}(\omega) + 1)^2} \cdot e^{-j \cdot (\tilde{n}_{sub}(\omega) - 1) \cdot \frac{\omega \cdot d_{sub}}{c_0}} \cdot \sum_{FP=0}^N \left(e^{-j \cdot 2 \cdot \tilde{n}_{sub}(\omega) \cdot \frac{\omega \cdot d_{sub}}{c_0}} \cdot \left(\frac{\tilde{n}_{sub}(\omega) - 1}{\tilde{n}_{sub}(\omega) + 1} \right)^2 \right)^{FP} \quad (5-8)$$

On N és el número de reflexions Fabry-Pérot que es produeixen a l'interior del material analitzat. A partir d'aquesta expressió, és possible trobar l'índex de refracció complexa del substrat, $\tilde{n}_{sub} = n_{sub}(\omega) - j \cdot \kappa(\omega)$. Aquesta expressió no té una solució analítica, i per aquest motiu és necessari realitzar un algorisme numèric iteratiu per aconseguir aïllar tant l'índex de refracció $n_{sub}(\omega)$ com l'índex d'extinció $\kappa(\omega)$.

A l'equació (5-8) es pot identificar la contribució de les múltiples reflexions a través del sumatori des de 0 fins a N . Tot i així, com que per a capes primes es considera $N \rightarrow \infty$, es pot aplicar la relació:

$$\sum_{k=0}^{\infty} x^k = \frac{1}{1-x} \quad \text{per a } |x| < 1 \quad (5-9)$$

En el nostre cas, es considera x de manera que el seu mòdul es correspon amb l'expressió $|x| = \left| e^{-j \cdot 2 \cdot \tilde{n}_{sub}(\omega) \cdot \frac{\omega \cdot d_{sub}}{c_0}} \cdot \left(\frac{\tilde{n}_{sub}(\omega) - 1}{\tilde{n}_{sub}(\omega) + 1} \right)^2 \right|$, on s'observa que és menor a la unitat. Per tant, es pot expressar el coeficient de transmissió de la forma:

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{sub_{teòric}}(\omega) &= \frac{4 \cdot \tilde{n}_{sub}(\omega)}{(\tilde{n}_{sub}(\omega) + 1)^2} \cdot e^{-j \cdot (\tilde{n}_{sub}(\omega) - 1) \cdot \frac{\omega \cdot d_{sub}}{c_0}} \cdot \\ &\cdot \frac{1}{1 - e^{-j \cdot 2 \cdot \tilde{n}_{sub}(\omega) \cdot \frac{\omega \cdot d_{sub}}{c_0}} \cdot \left(\frac{\tilde{n}_{sub}(\omega) - 1}{\tilde{n}_{sub}(\omega) + 1} \right)^2} \end{aligned} \quad (5-10)$$

Com que les expressions dels índex de refracció i d'extinció no es poden determinar analíticament, és necessari realitzar un algorisme numèric per trobar els seus valors.

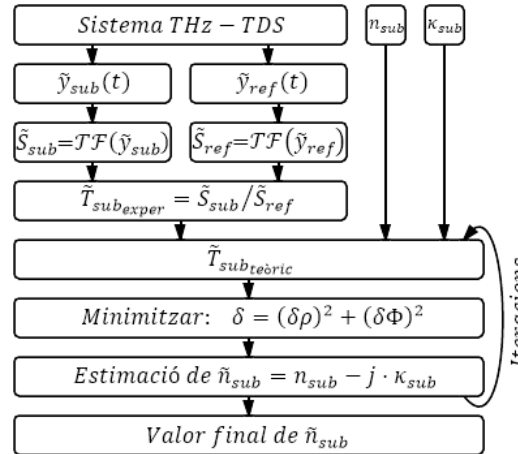


Figura 5.6 Algorisme per trobar l'índex de refracció d'un material en THz-TDS tenint en compte les múltiples reflexions internes de Fabry-Pérot.

Un cop extret el coeficient de transmissió experimental, $\tilde{T}_{sub_{exp}}(\omega) = \frac{\tilde{S}_{sub}(\omega)}{\tilde{S}_{ref}(\omega)}$, es calcula el coeficient de transmissió teòric expressat en l'equació (5-10) introduint dos valors inicials estimats, un valor per l'índex de refracció i un altre valor per l'índex d'extinció.

A continuació, a partir d'aquests valors es minimitza la funció d'error [85] $\delta = (\delta\rho)^2 + (\delta\Phi)^2$, on $\delta\rho = \log(|\tilde{\mathbb{T}}_{subteòric}|) - \log(|\tilde{\mathbb{T}}_{subexper}|)$ i $\delta\Phi = \Phi(\tilde{\mathbb{T}}_{subteòric}) - \Phi(\tilde{\mathbb{T}}_{subexper})$.

Finalment s'extreu el valor final de l'índex de refracció complex a partir de la combinació de valors que ha originat un mínim en la funció d'error.

És interessant comentar que l'algoritme implementat, tot i continuar seguint essencialment el procediment descrit, s'ha reescrit completament realitzant una optimització important que millora tant qualitativament com quantitativament el procés de l'anàlisi dels resultats, respecte a l'algoritme implementat en l'estudi anterior [1].

En l'estudi anterior, un dels passos de l'algoritme, el corresponent a minimitzar la funció d'error, es realitzava de forma iterativa fent un escombrat de diferents valors estimats dels índex de refracció i d'extinció, generant així un cost computacional molt elevat i molt lent. Amb la nova implementació, aquest procés s'optimitza gràcies a unes instruccions basades en el mètode de cerca simple de Lagarias et al. [86], que és un mètode de cerca directa que no utilitza gradients numèrics o analítics. Els resultats obtinguts amb aquesta millora han sigut molt evidents. Temporalment, l'algoritme anterior trigava de l'ordre de 10 fins a 30 hores aproximadament en acabar la seva execució, mentre que la optimització implementada ha permès millorar substancialment els temps d'execució, trigant ara 3 segons aproximadament en executar-se la instrucció. Tots aquests resultats s'han obtingut amb un processador *Intel Core i5* a 1,60 GHz.

Un cop determinat l'índex de refracció complexa del substrat, és possible mesurar la conductivitat superficial d'una capa de grafè depositada sobre el substrat estudiat.

Ja que el gruix d'una capa de grafè és molt menor que la longitud d'ona en la banda dels THz, l'ona incident es pot assumir com a uniforme a través de la monocapa. Per aquest motiu, la capa es pot interpretar com una condició de contorn per a l'obtenció de la conductivitat superficial, $\sigma_{gs}(\omega)$, que es pot extreure a partir del coeficient de transmissió mesurat [84]:

$$\tilde{\mathbb{T}}_{gs_{teòric}}(\omega) = \frac{4 \cdot \mathcal{X}(\omega) \cdot \tilde{n}_{sub}(\omega)}{\tilde{n}_{sub}(\omega) + 1} \cdot e^{-j \cdot (\tilde{n}_{sub}(\omega) - 1) \cdot \frac{\omega \cdot d_{sub}}{c_0}} \cdot \sum_{FP=0}^N \left(e^{-j \cdot 2 \cdot \tilde{n}_{sub}(\omega) \cdot \frac{\omega \cdot d_{sub}}{c_0}} \cdot \left(\frac{\tilde{n}_{sub}(\omega) - 1}{\tilde{n}_{sub}(\omega) + 1} \right) \cdot (2 \cdot \tilde{n}_{sub}(\omega) \cdot \mathcal{X}(\omega) - 1) \right)^{FP} \quad (5-11)$$

$$amb \quad \mathcal{X}(\omega) = \frac{1}{1 + \tilde{n}_{sub}(\omega) + \sigma_{gs}(\omega) \cdot Z_0} \quad (5-12)$$

On Z_0 és la impedància característica en l'espai lliure i $\sigma_{gs}(\omega)$ és la conductivitat superficial que presenta el grafè.

Continuant el raonament explicat anteriorment, en una capa fina, de l'ordre dels centenars de μm , es considera que es produeixen infinites reflexions a l'interior de la mostra, pel que el sumatori és infinit. Per aquest motiu, atès que els termes del sumatori compleixen anàlogament la propietat descrita en (5-9), es pot simplificar l'expressió:

$$\begin{aligned}
\tilde{T}_{gs\text{teòric}}(\omega) &= \\
&= \frac{4 \cdot \mathcal{X}(\omega) \cdot \tilde{n}_{sub}(\omega)}{\tilde{n}_{sub}(\omega) + 1} \cdot e^{-j \cdot (\tilde{n}_{sub}(\omega) - 1) \cdot \frac{\omega \cdot d_{sub}}{c_0}} \cdot \\
&\quad \cdot \frac{1}{1 - e^{-j \cdot 2 \cdot \tilde{n}_{sub}(\omega) \cdot \frac{\omega \cdot d_{sub}}{c_0}} \cdot \left(\frac{\tilde{n}_{sub}(\omega) - 1}{\tilde{n}_{sub}(\omega) + 1} \right) \cdot (2 \cdot \tilde{n}_{sub}(\omega) \cdot \mathcal{X}(\omega) - 1)}
\end{aligned} \tag{5-13}$$

No obstant, a diferència dels anàlisis realitzats sobre el substrat sol, la conductivitat superficial presenta una solució analítica, i per això no és necessari realitzar cap algorisme iteratiu per trobar el seu valor.

Un cop trobada la conductivitat superficial que aporta la monocapa de grafè, és possible extreure la seva impedància superficial per quadre, amb unitats de ohms per quadre:

$$Z_{grafè}(\omega) = \frac{1}{\sigma_{grafè}(\omega)} \tag{5-14}$$

En el cas particular del grafè, com que aquest material presenta una conductivitat mínima, la qual usualment se l'anomena conductivitat mínima universal, és habitual expressar la conductivitat superficial del grafè normalitzada en unitats del valor de conductivitat mínima. No obstant, tal i com s'ha comentat anteriorment en l'apartat 2.6 *Propietats elèctriques: Resistència, resistivitat i coeficient de transmissió electromagnètica*, teòricament s'han considerat dos valors diferents a causa de diferents interpretacions matemàtiques, per a la conductivitat mínima experimental. En aquest treball, seguint la convenció més implementada actualment, es considerarà que la conductivitat superficial mínima que presenta el grafè és:

$$\sigma_{min} = \frac{e^2}{4\hbar} = \frac{\pi e^2}{2h} \approx 60.85 \mu S_{\square} \tag{5-15}$$

Ja s'ha presentat com, en funció del coeficient complex de transmissió, es pot extreure el valor de l'índex de refracció que presenta un material en el rang de freqüències dels THz. Aquesta magnitud permet analitzar altres propietats dielèctriques d'un material. Per una banda és possible calcular el coeficient d'absorció, α_{sub} , que permet mesurar la distància que pot penetrar una ona, amb una energia determinada, a través d'un material abans que l'absorbeixi:

$$\alpha_{sub}(\omega) = \frac{2}{d_{sub}} \cdot \ln \left(\frac{4 \cdot n_{sub}(\omega)}{\rho_{sub}(\omega) \cdot (n_{sub}(\omega) + 1)^2} \right) \tag{5-16}$$

On ρ_{sub} és el mòdul del coeficient de transmissió que presenta el material estudiat.

Finalment, també és possible analitzar altres propietats dielèctriques com la permitivitat complexa d'un material $\tilde{\epsilon}_{sub}$ [83] i la tangent de pèrdues d'un material, $\tan \delta_{sub}$. La permitivitat complexa d'un material és útil per descriure la interacció entre la matèria i les ones electromagnètiques i normalment es denota per $\tilde{\epsilon}_{sub} = \epsilon'_{sub} - j \cdot \epsilon''_{sub}$, on la part real ϵ'_{sub} és la constant dielèctrica i la part imaginària ϵ''_{sub} és el factor de pèrdues [87]:

$$\epsilon'_{sub}(\omega) = n_{sub}(\omega)^2 - \left(\frac{c_0 \cdot \alpha(\omega)}{2 \cdot \omega} \right)^2 \tag{5-17}$$

$$\varepsilon''_{sub}(\omega) = 2 \cdot n_{sub}(\omega) \cdot \kappa(\omega) = \frac{c_0 \cdot n_{sub}(\omega) \cdot \alpha_{sub}(\omega)}{\omega} \quad (5-18)$$

La tangent de pèrdues, d'altra banda, permet quantificar l'absorció dielèctrica d'un material i es calcula com la relació entre la part imaginària i la part real de la permitivitat complexa:

$$\tan \delta_{sub}(\omega) = \frac{\varepsilon''_{sub}(\omega)}{\varepsilon'_{sub}(\omega)} \quad (5-19)$$

Capítol 6: Resultats experimentals a la banda dels THz. THz-Time Domain Spectroscopy

6.1 Caracterització dels substrats

Amb la finalitat d'estudiar les propietats elèctriques del grafè, cal analitzar primerament les propietats dielèctriques que presenten els diferents materials utilitzats com substrats en les diferents mostres disponibles. Per tant, es realitza un estudi de diferents propietats dielèctriques que presenten els substrats de silici, quars (diferenciat com quars_{Graph} i quars_{Vid}, definits en l'apartat 3.1 *Mostres de grafè sobre diferents substrats*) tereftalat de polietilè (PET) i naftalat de polietilè (PEN).

El primer resultat a destacar és la impossibilitat d'analitzar les mostres de grafè CVD-IQS depositat sobre silici_{IQS} (definit en l'apartat 3.1 *Mostres de grafè sobre diferents substrats*). Tal i com s'ha exposat en l'apartat 5.1 *Espectroscòpia en la banda dels Terahertz. Domini temporal*, el mètode THz-TDS utilitzat al laboratori està configurat per treballar en mode transmissió, per tant l'obtenció de mesures està limitat a la capacitat de la ona dels THz a travessar un material. En aquest cas concret, s'ha trobat que el silici_{IQS} presenta una atenuació massa elevada de la ona dels THz en el rang freqüencial d'estudi, i per consegüent, s'obtenia una senyal molt dèbil, comparable amb la senyal d'error mesurada davant l'absència d'un feix de THz i, per tant, ha resultat impossible obtenir dades a partir de les mesures realitzades. Aquest ja és un resultat important ja que es posa de manifest les limitacions d'aquesta tècnica configurada en mode de transmissió.

L'alternativa possible per poder analitzar aquesta mostra és realitzar el mètode THz-TDS amb una configuració de reflexió, que tot i proporcionar resultats menys acurats, és la solució proposada per analitzar mostres que presentin un alt grau d'atenuació a les freqüències de THz. No obstant, no ha sigut possible realitzar el canvi de configuració de transmissió a reflexió a causa de limitacions tècniques, pel que finalment les mostres de grafè CVD-IQS transferit sobre silici_{IQS} no han pogut ser analitzades.

Per a caracteritzar la conductivitat elèctrica que presenta la monocapa de grafè, tal i com s'ha explicat anteriorment, és necessari trobar primerament l'índex de refracció complexa de cada substrat.

Els índex de refracció complexos dels diferents substrats es caracteritzen inicialment comparant l'espectre del senyal amb l'espectre de la referència, l'aire, minimitzant les múltiples reflexions internes de tipus Fabry-Pérot [84].

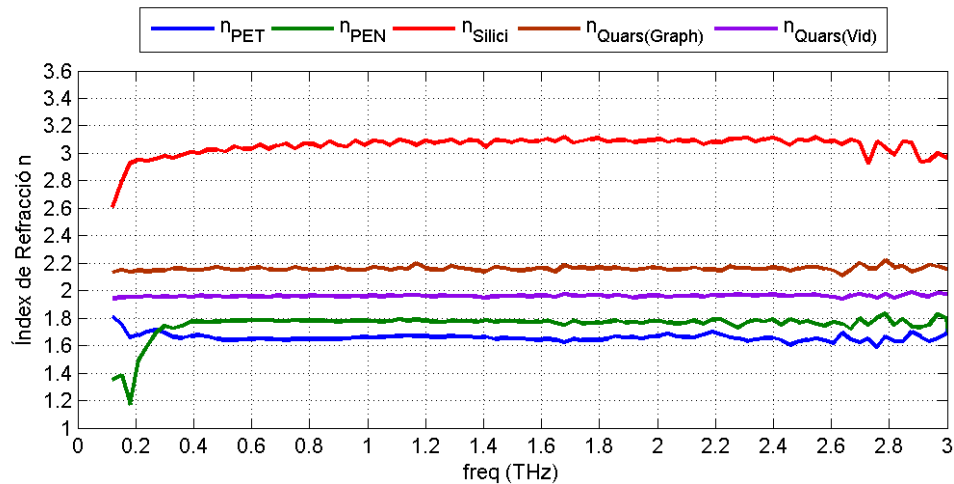


Figura 6.1 Índex de refracció del PET, PEN, silici, quars_{Graph} i quars_{Vid}.

La Figura 6.1 mostra el resultat de les mesures realitzades, descrites en el *Capítol 5: Mesures a la banda dels THz*, on s'observa una comparativa de la part real dels índex de refracció complexos que presenten els diferents materials utilitzats com a substrats.

En els resultats obtinguts es pot comprovar que els valors de l'índex de refracció que presenten els diferents tipus de substrats es mantenen gairebé constants amb uns valors mitjos que són coherents amb els valors coneguts tant de l'índex de refracció típics d'aquests materials, com amb els valors proporcionats en la fitxa tècnica dels substrats utilitzats. Concretament, els valors mitjans que s'observen es representen en la següent taula:

	n_{PET}	n_{PEN}	n_{Silici}	$n_{Quars_{Graph}}$	$n_{Quars_{Vid}}$
$n_{mitjà} \text{ mesurat}$	1.65	1.78	3.1	2.15	1.96
$n \text{ a } 1 \text{ MHz}$	1.63	1.759	3.1	2.1	1.9

Taula 6.1 Valor mitjà de la part real de l'índex de refracció, segons els diferents materials estudiats.

Particularment, s'observa que l'anàlisi dels dos tipus de quars disponibles, quars_{Graph} i quars_{Vid}, proporcionen valors diferents en l'índex de refracció, tot i tractar-se del mateix material. La discordança de valors són coherents amb els valors de l'índex de refracció exposat en la fitxa tècnica proporcionada pels respectius fabricants.

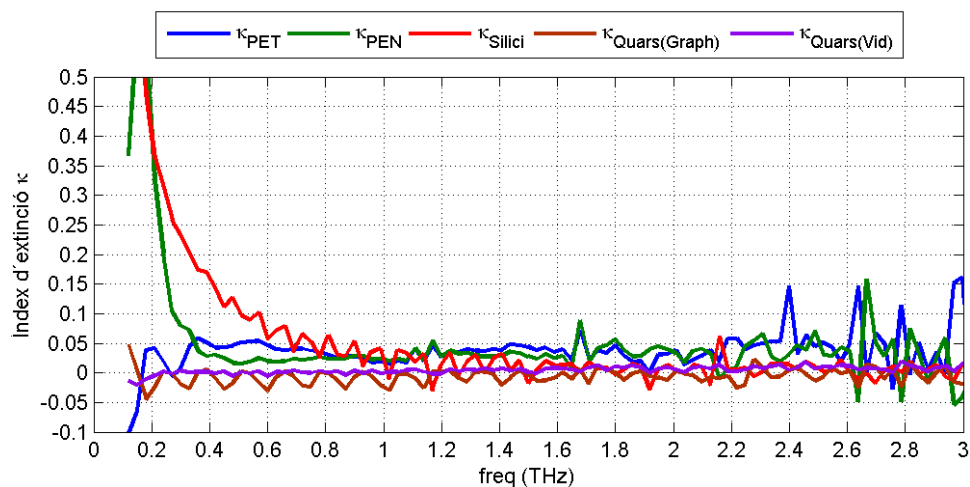


Figura 6.2 Índex d'extinció del PET, PEN, silici, quars_{Graph} i quars_{Vid}.

L'índex d'extinció i el coeficient d'absorció, quantifiquen les pèrdues dielèctriques que es produeixen en la propagació d'una ona electromagnètica a través del material, ja que la polarització de la ona no presenta una resposta instantània. A les figures 6.2 i 6.3, on es mostren l'índex d'extinció i el coeficient d'absorció, respectivament, en funció de la freqüència.

Com es pot observar a la Figura 6.2, els índex d'extinció κ dels diferents substrats, es mantenen gairebé constants en torn a un cert valor, a excepció del PEN o el silici, on a freqüències per sota de 0.3 THz en el cas del PEN, o per sota de 0.8 THz en el cas del silici, mostren uns nivells de pèrdues dielèctriques més significatives.

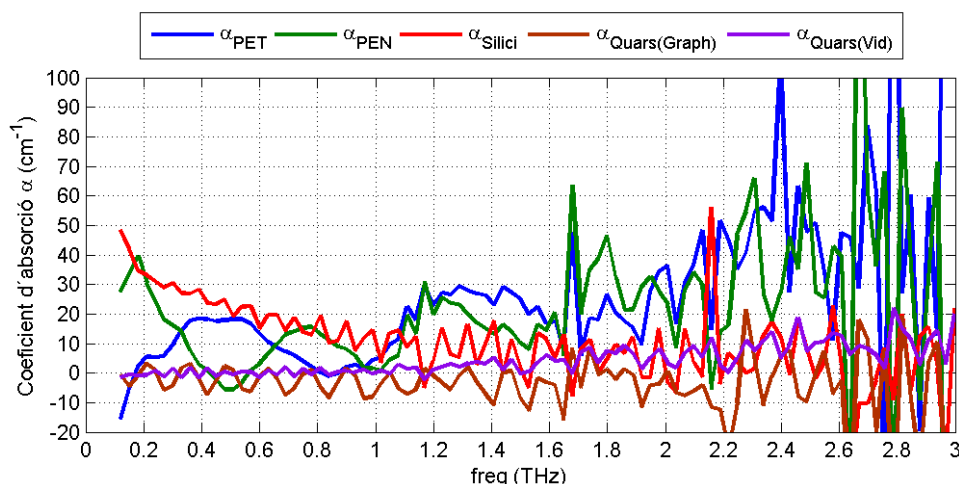


Figura 6.3 Coeficient d'absorció del PET, PEN, silici, quars_{Graph} i quars_{Vid}.

El coeficient d'absorció α representat a la Figura 6.3, presenta unes tendències diferents en els diferents materials. El coeficient d'absorció del silici presenta una tendència decreixent, en funció de la freqüència. D'altra banda, el PET i el PEN mostren una tendència creixent amb la freqüència degut a la dispersió i atenuació que poden exhibir aquests materials a altes freqüències.

Les mostres de quars_{Graph} i quars_{Vid}, per la seva banda, mantenen un coeficient d'absorció gairebé constant en tot el rang d'estudi, presentant unes pèrdues dielèctriques més baixes en comparació amb els altres substrats estudiats.

Finalment, amb l'objectiu de caracteritzar les propietats dielèctriques dels substrats per a determinar possibles aplicacions futures, es presenta l'espectre de la permitivitat dielèctrica complexa que presenta cada material (Figures 6.4 i 6.5), així com la seva tangent de pèrdues (Figura 6.6).

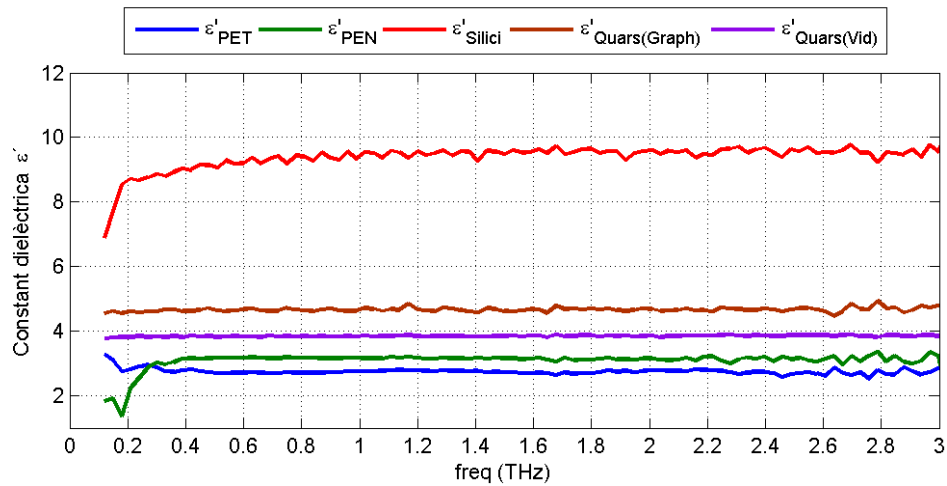


Figura 6.4 Part real de la constant dielèctrica ϵ' del PET, PEN, silici, quars_{Graph} i quars_{Vid}.

S'ha obtingut una constant dielèctrica força constant en el rang de freqüències d'estudi. Concretament, es mostra el valor mitjà de la constant dielèctrica en la Taula 6.2, proporcionant valors coherents amb els valors coneguts d'aquests materials per a freqüències inferiors.

	ϵ'_{PET}	ϵ'_{PEN}	ϵ'_{Silici}	$\epsilon'_{Quars_{Graph}}$	$\epsilon'_{Quars_{Vid}}$
$\epsilon'_{mitjà \text{ mesurat}}$	2.7	3.16	9.5	4.6	3.85
$\epsilon' \text{ a } 1 \text{ MHz}$	2.66	3.09	9.61	4.41	3.61

Taula 6.2 Valor mitjà de la constant dielèctrica, segons els diferents materials estudiats.

Tant la part imaginària de la constant dielèctrica, o factor de pèrdues, com la tangent de pèrdues són paràmetres que quantifiquen les pèrdues dielèctriques que es produeixen en el material.

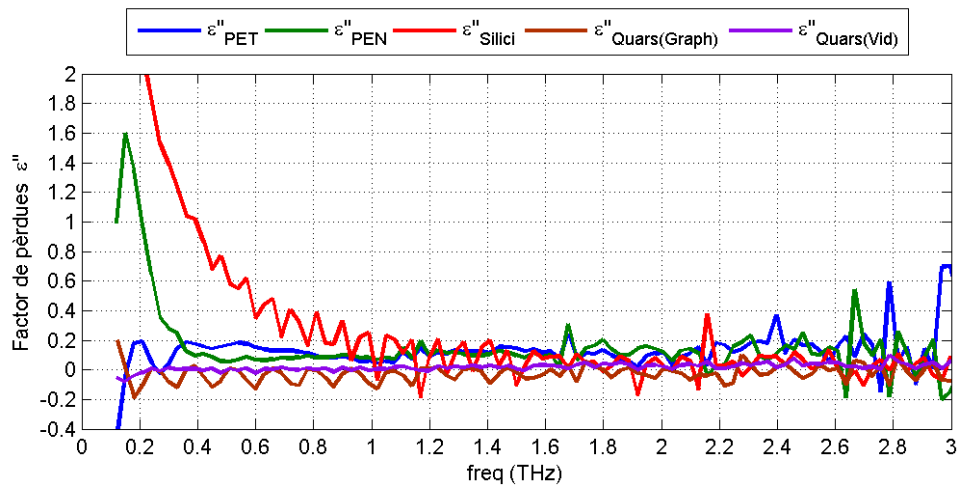


Figura 6.5 Factor de pèrdues, o part imaginària de la constant dielèctrica, ϵ'' del PET, PEN, silici, quars_{Graph} i quars_{Vid}.

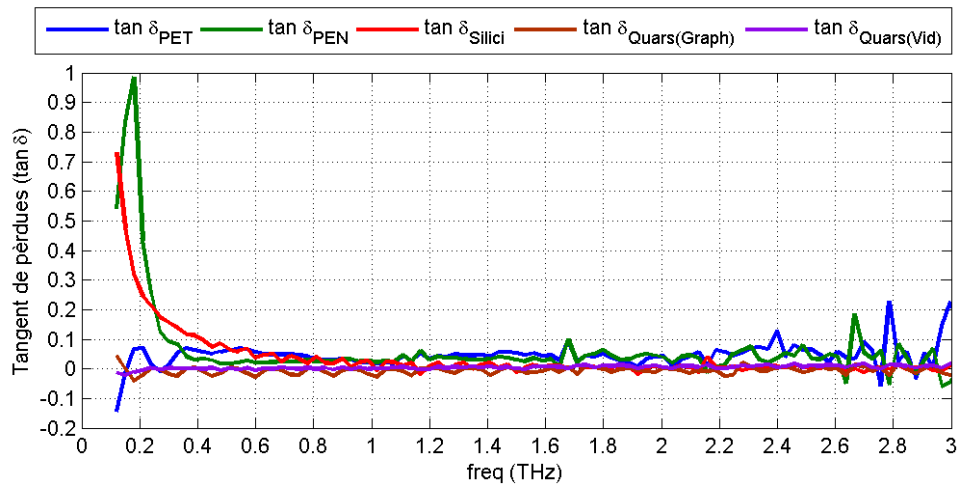


Figura 6.6 Tangent de pèrdues $\tan \delta$ del PET, PEN, silici, quars_{Graph} i quars_{Vid}.

A partir dels resultats obtinguts, observem les pèrdues dielèctriques que es produeixen en els diferents substrats en el rang freqüencial de 0,1 a 3 THz són aproximadament constants en molts casos, excepte en el silici i el PEN a freqüències per sota de 0,3 THz, on creixen fins a 10 vegades més grans.

6.2 Caracterització del grafè

Un cop obtinguts i descrits els resultats dels substrats, s'ha realitzat i analitzat les mesures obtingudes amb les mostres de grafè sobre el substrat corresponent. En base als resultats del substrat sol, en podem deduir la resposta que tindria el grafè sol, suposant que aquest no és modificat pel fet d'estar sobre el substrat, tot i que ja se sap que no és cert.

El coeficient de transmissió representa la fracció d'amplitud de la ona dels THz transmesa a través d'un material i es defineix, com s'ha explicat a l'apartat 5.3 *Anàlisi espectral*, com la relació entre la ona transmesa en el domini freqüencial i l'ona de referència de l'aire. Un cop mesurat el coeficient de transmissió tant de la mostra grafè-substrat, equació (5-4), com del propi substrat, equació (5-3), s'obté la transmitància del grafè com la relació entre el coeficient de transmissió de la mostra i del propi substrat, equació (5-5).

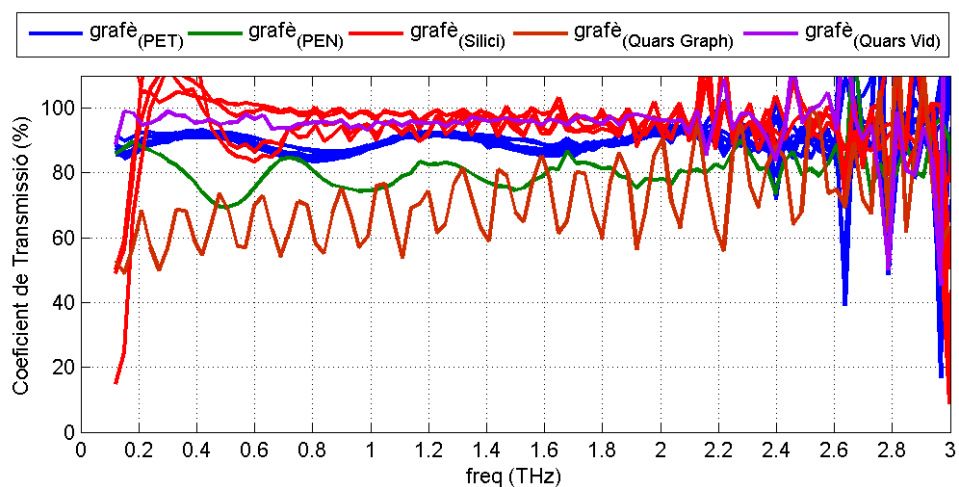


Figura 6.7 Coeficient de transmissió que presenta la capa de grafè segons el tipus de dopatge.

En la Figura 6.7, el primer resultat a destacar és que el coeficient de transmissió obtingut presenta una certa oscil·lació superposada al valor del coeficient de transmissió. Aquestes oscil·lacions són degudes a les múltiples reflexions internes de tipus Fabry-Pérot. Un dels indicis que corroboren aquesta afirmació recau en el fet que les mostres més gruixudes, com ara la de grafè depositat sobre quars_{Vid}, de 1.18 mm de gruix, el valor que pren el coeficient de transmissió és bastant més estable entorn a un valor mig, mentre que altres mostres més primes, com el PEN, amb un gruix de 0.17 mm, presenten unes oscil·lacions més pronunciades i de freqüències més grans.

Aprofundint més en aquest anàlisi, a partir tant de l'índex de refracció del material, com de la periodicitat del coeficient de transmissió deguda a les múltiples reflexions Fabry-Pérot en materials molt prims, és possible determinar el gruix de la mostra [88] mitjançant la relació:

$$d_{substrat} = \frac{c}{2 \cdot n_{substrat} \cdot \Delta f} \quad (6-1)$$

On $d_{substrat}$ és el gruix de la mostra, c la velocitat de la llum, $n_{substrat}$ l'índex de refracció del material i Δf és la separació freqüencial entre dos màxims (o mínims) locals adjacents del coeficient de transmissió.

El resultat d'aquest anàlisi és que, efectivament, els valors obtinguts dels gruixos dels diferents substrats que presenten una periodicitat en el coeficient de transmissió, es corresponen amb els valors mesurats dels gruixos de les mostres utilitzant un peu de rei amb una precisió de 0,02 mm. Per tant, es pot concloure que les oscil·lacions apreciables en el coeficient de transmissió són degudes als efectes de les reflexions internes de Fabry-Pérot i, per tant, és vàlid fer l'aproximació de que es produeixen infinites reflexions internes amb l'objectiu de contrarestar aquest efecte en anàlisis posteriors, tal i com s'ha exposat en l'apartat 5.3 *Anàlisi espectroscòpic*.

D'altra banda, respecte a les oscil·lacions amb pics més pronunciats que es produeixen a altes freqüències, corresponents a freqüències superiors a 2.6 THz aproximadament, poden ser degudes al propi mètode experimental de mesura, on la contribució del soroll en les senyals mesurats afecten de manera més intensa.

Independentment d'aquests fets, l'anàlisi dels valors que pren el coeficient de transmissió $\mathbb{T}$ en les mostres de grafè es pot classificar en dos grups: en un primer grup es pot englobar el grafè que ha sigut dipositat tant en PET, silici i quars_{Vid}; i en un segon grup, al grafè que ha sigut dipositat en un substrat de PEN o quars_{Graph}. El grafè pertanyent al primer grup, revisant la informació proporcionada a l'apartat 4.2 *Espectres de Raman. Discussió*, es correspon a una monocapa de grafè, mentre que el grafè pertanyent al segon grup es correspon, com a mínim, a una bicapa o tricapa de grafè. A partir d'aquestes consideracions prèvies, es pot observar a la Figura 6.7 que el coeficient de transmissió d'una monocapa de grafè proporciona uns valors al voltant d'un 85 i un 95%, mentre que múltiples capes de grafè proporcionen uns valors continguts en un rang inferior, entre un 60 i un 80%, aproximadament. Per tant, el fet d'afegir més capes de grafè provoca una disminució en el coeficient de transmissió mesurat a la banda dels THz, tal i com podíem esperar.

A la Figura 6.7, s'observa que en general el grafè dopat exhibeix un coeficient de transmissió inferior respecte al grafè no dopat: entre un 2% i un 5% en el PET i entre un 5% i un 10% en el cas del silici.

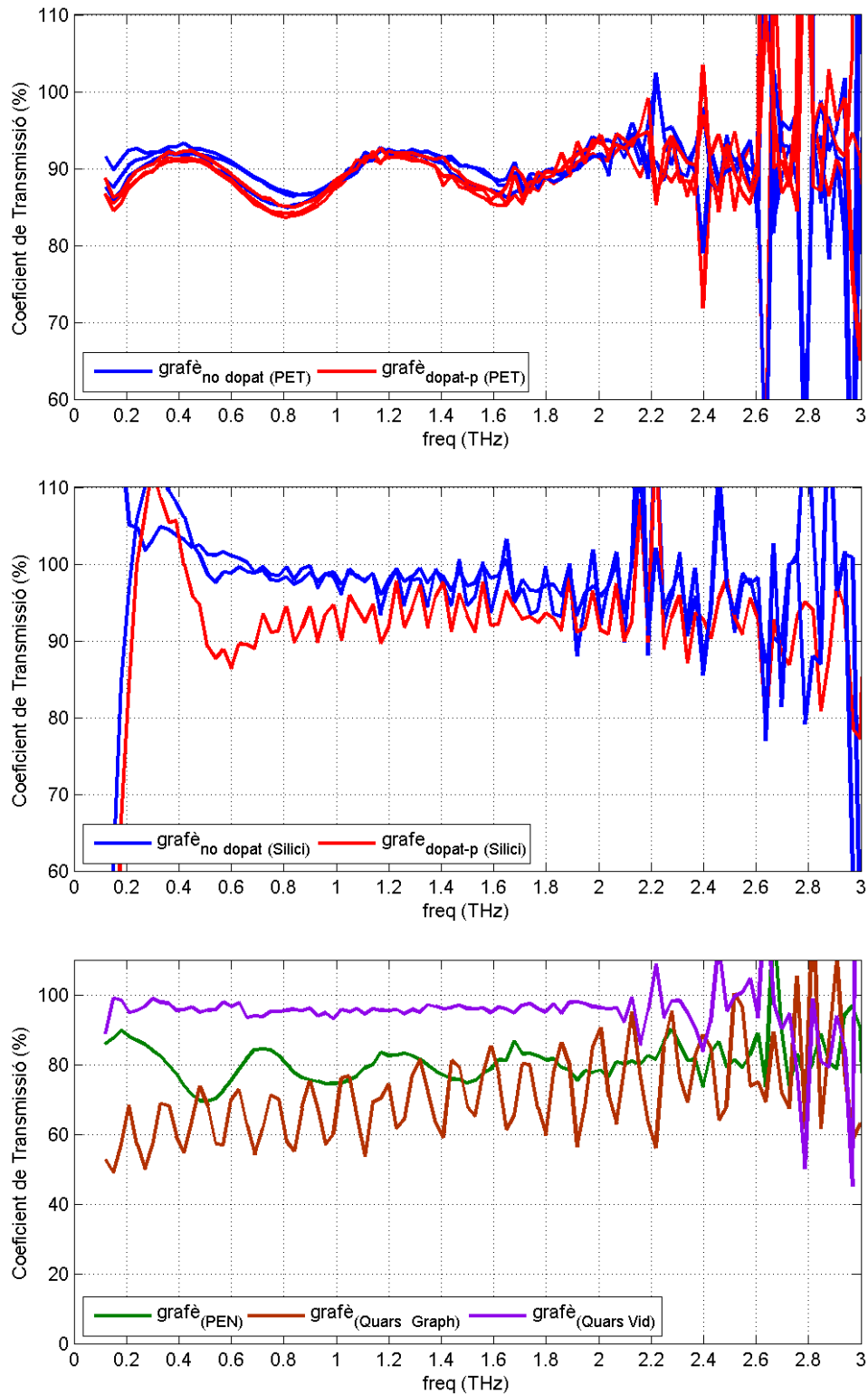


Figura 6.8 Coeficient de transmissió que presenta la capa de grafè classificat segons el tipus de dopatge i segons el tipus de substrat sobre al que s'ha depositat.

L'atenuació, mostrada a la Figura 6.9, es defineix com la pèrdua d'intensitat d'una ona propagant-se a través d'un medi, en unitats de decibel, dB. Per tant, a continuació es procedeix a quantificar l'atenuació tant del grafè CVD, dopat i no dopat, com del grafè CVD-IQS, que es pot expressar a partir del coeficient de transmissió T com:

$$A(\omega) \text{ (dB)} = 20 \cdot \log(|T(\omega)|)$$

(6-2)

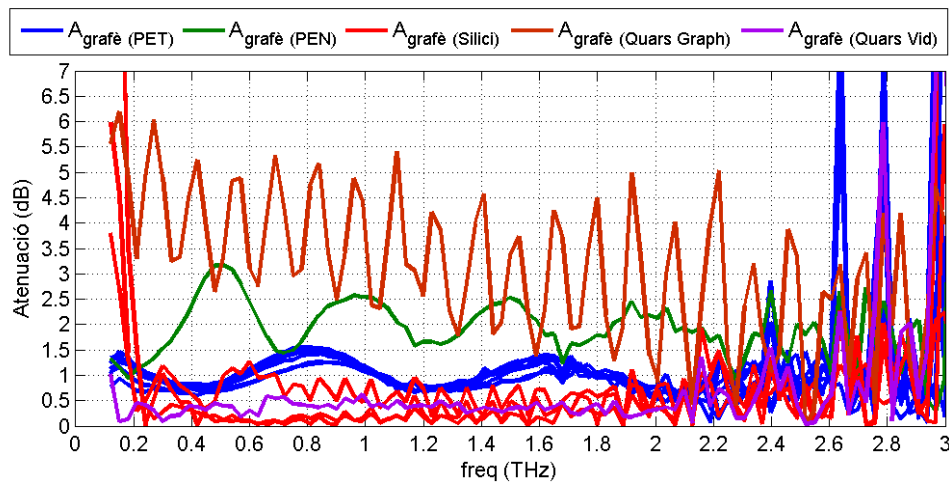


Figura 6.9 Atenuació del grafè, segons el substrat sobre on s'ha depositat.

La Figura 6.9 mostra els valors d'atenuació que pren el grafè considerat aïllat, en el rang dels THz. En aquesta representació, es mostra l'atenuació del grafè classificat segons el substrat sobre el qual està depositat i de la seva forma d'obtenció.

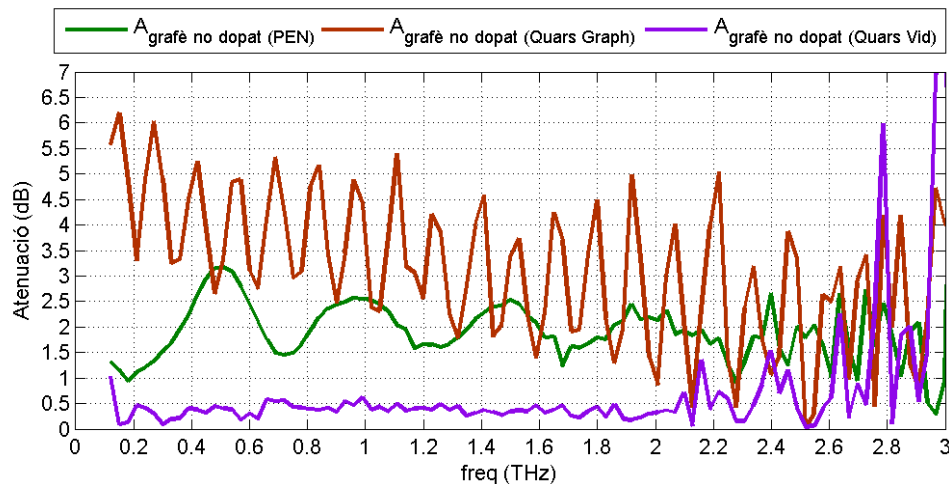


Figura 6.10 Atenuació del grafè CVD-IQS i de multicapes de grafè crescudes amb CVD.

A la Figura 6.10 s'exposa més detalladament l'atenuació que presenten multicapes de grafè, on a partir de l'estudi realitzat amb l'espectroscòpia Raman, s'ha trobat que les mostres grafè-substrat amb substrats de PET, silici i quars_{Vid} tenen dipositada a la seva superfície una monocapa de grafè, i el grafè depositat en els substrats de PEN i quars_{Graph} són bicapa o multicapa. En concret, es pot observar l'atenuació del grafè multicapa depositat tant sobre PEN com quars_{Graph}. Analitzant els valors que prenen, es veu clarament que l'efecte d'afegir més capes de grafè, obtenim grafè multicapa, té com a resultat, respecte a un grafè monocapa, un increment en l'atenuació d'ones electromagnètiques a freqüències de THz.

En una classificació segons la forma de creixement del grafè s'observa a la Figura 6.10 que el grafè CVD-IQS pren un valor gairebé constant al voltant de 0.5 dB mentre que una monocapa de grafè crescuda amb CVD, tal i com s'observa amb més detall a la Figura 6.9, presenta un rang de valors d'atenuació menors a 1 dB aproximadament. Concretament, el grafè depositat sobre

PET presenta una atenuació al voltant d'1 dB, mentre que el silici presenta valors al voltant de 0.5 dB, igual que el grafè CVD-IQS.

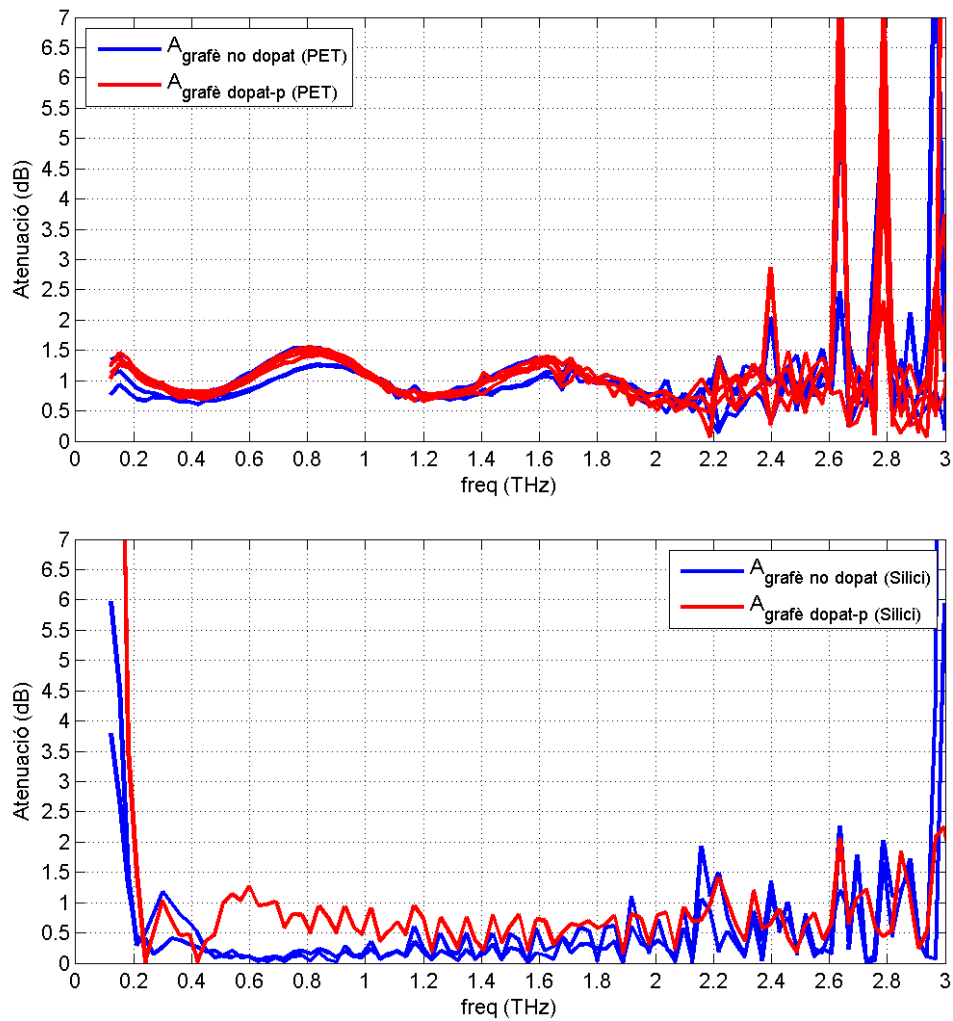


Figura 6.11 Efecte del dopant en l'atenuació del grafè.

Observant l'efecte d'un dopatge tipus-p respecte a un grafè no dopat en l'atenuació, representada a la Figura 6.11, s'observa que el grafè dopat tipus-p presenta una atenuació superior respecte al grafè no dopat, fins a un 18,7% aproximadament. En el cas del PET, s'observa que aquest increment d'atenuació no es gaire significatiu, però en el cas del silici, per a freqüències relativament baixes, inferiors a 1.2 THz, aquest increment és bastant considerable, amb un màxim de gairebé 7 vegades superior.

6.3 Conductivitat del grafè sense dopar, depositat en diferents substrats

A partir del coeficient de transmissió i de l'índex de refracció complex del substrat, és possible extreure'n la conductivitat superficial del grafè. Per aquest motiu, tots els substrats han d'estar inicialment ben caracteritzats extraient-ne el seu índex de refracció complex, a partir del seu coeficient de transmissió, amb l'objectiu d'avaluar la conductivitat superficial del grafè. Tal i com s'ha descrit en detall en l'apartat 5.3 *Anàlisi espectroscòpic*, partint de la base en que es considera al grafè com una condició de contorn amb una conductivitat superficial finita [84],

s'obté el seu valor utilitzant l'equació (5–13). Com a resultat, es troba finalment la solució analítica de la conductivitat superficial del grafè.

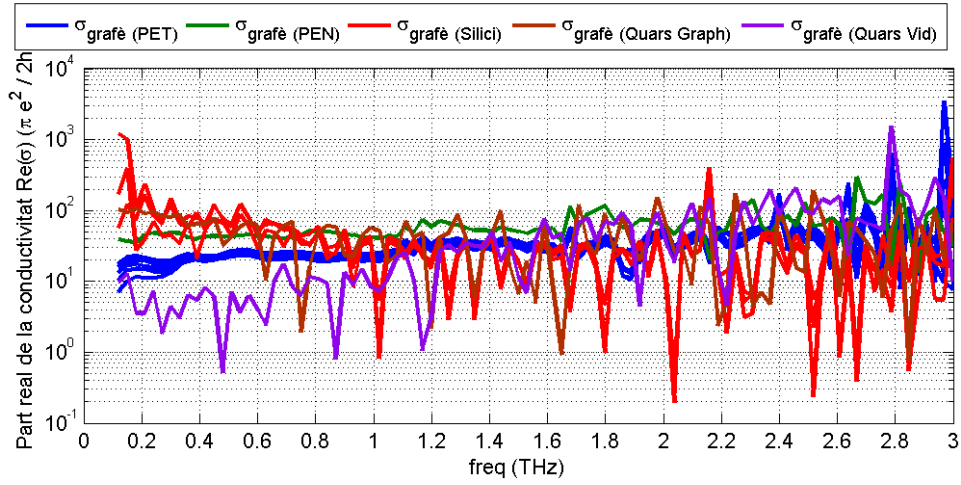


Figura 6.12 Conductivitat superficial del grafè, classificat segons el substrat on ha sigut dipositat.

La conductivitat del grafè normalment s'expressa en funció del seu valor mínim, la conductivitat mínima del grafè, σ_{min} . A la Figura 6.12 es presenta la conductivitat superficial normalitzada, $\sigma_{gs-n}(\omega)$, en termes de la conductivitat mínima experimental, σ_{min} , és a dir, $\sigma_{gs-n}(\omega) = \sigma_{gs}(\omega)/\sigma_{min}$, on es considera que el valor de conductivitat superficial mínima és $\sigma_{min} = \pi e^2/2h \approx 60.85 \mu S_{\square}$, tal i com s'ha explicat a l'apartat 5.3 *Anàlisi espectroscòpic*. En la s'ha realitzat una classificació de la conductivitat superficial únicament del grafè considerat aïllat segons el substrat sobre el qual està dipositat.

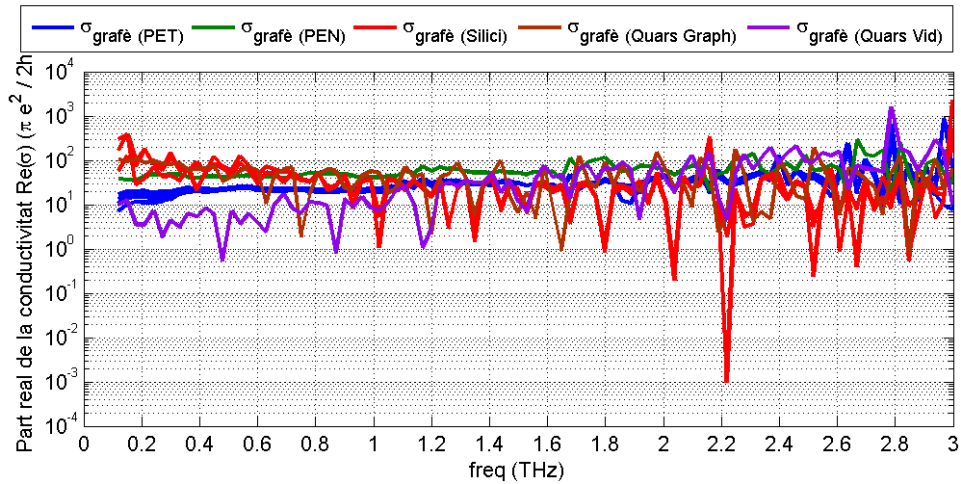


Figura 6.13 Conductivitat superficial del grafè sense dopar, classificat segons el substrat on ha sigut dipositat.

Realitzant un primer anàlisi observant exclusivament el grafè no dopat, el principal resultat que s'observa a la Figura 6.13, és que el grafè crescut amb CVD, corresponent al grafè dipositat sobre substrats com el PET, PEN, silici i quars_{Graph}, presenta una conductivitat superficial amb valors en un rang al voltant de 10 i 90 vegades el valor de conductivitat mínima, anàlogament als estudis realitzats anteriorment en altres estudis [89, 90]. En contraposició, s'observa que el grafè CVD-IQS, que és el grafè dipositat sobre quars_{Vid}, presenta valors de conductivitat menors, entre 2 i 10 cops el valor de conductivitat mínima per a freqüències inferiors a 1.2 THz, i valors al voltant entre 10 i 90 vegades per a freqüències superiors. Igual que el grafè CVD, el grafè CVD-

IQS presenta la mateixa conductivitat que el grafè CVD excepte per a freqüències inferiors a 1.2 THz, on el grafè CVD-IQS presenta una conductivitat superficial menor que el grafè CVD.

A la Taula 6.3 es presenten els valors de la conductivitat del grafè a dues freqüències concretes, classificats segons el substrat en el que estan depositats.

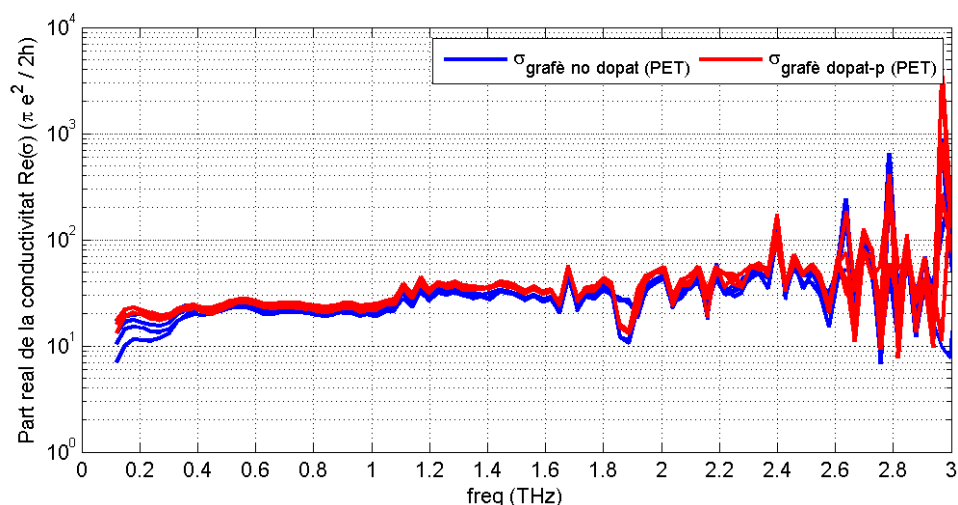
Substrat	$\sigma_{gs-n}(1\text{ THz})$	$\sigma_{gs-n}(2.5\text{ THz})$
PET	23.32	51.14
PEN	41.46	91.76
Silici	35.95	13.29
Quars_{Graph}	56.87	41.8
Quars_{Vid}	8.53	93.72

Taula 6.3 Valors de la conductivitat superficial del grafè a unes freqüències concretes, 1 THz i 2,5 THz.

Analitzem també un anàlisi de la conductivitat del grafè segons el seu número de capes. Si es realitza una comparació entre multicapes de grafè, el grafè depositat sobre PEN o quars_{Graph}, i monocapes de grafè, com el grafè depositat sobre PET, silici o quars_{Vid}, s'observa que multicapes de grafè (bicapes o tricapes) proporcionen una conductivitat superficial lleugerament superior respecte a monocapes de grafè, corroborant així estudis realitzats anteriorment [91].

6.4 Conductivitat del grafè dopat-p

Fins ara únicament s'ha parlat en termes generals del rang de valors de la conductivitat superficial que presenta el grafè en totes les mostres disponibles amb grafè no dopat. Per tant, el següent pas és realitzar un estudi de les mostres analitzades, analitzant la conductivitat del grafè no dopat i del mateix grafè dopat tipus-p.



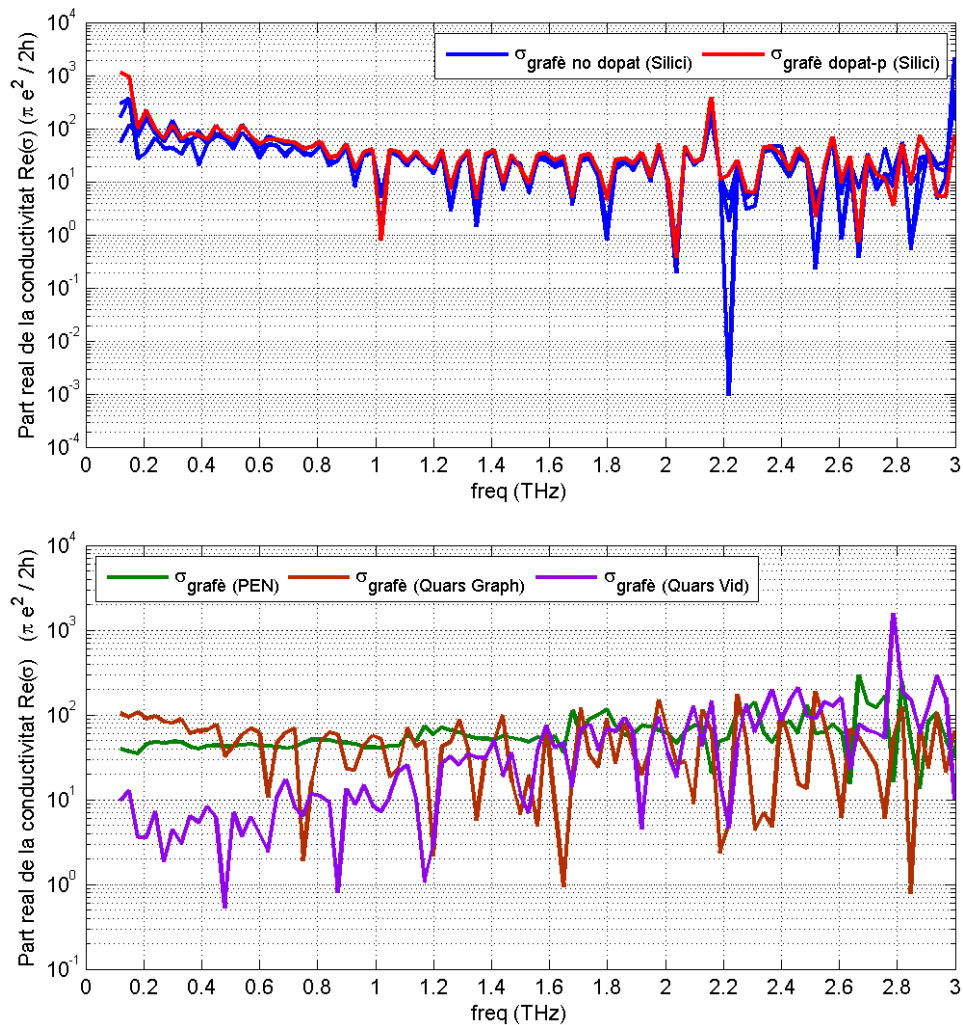


Figura 6.14 Conductivitat superficial del grafè, dopat-p i no dopat, i segons el tipus de substrat on ha sigut depositat.

Analitzant la conductivitat superficial que presenta el grafè en les diferents mostres disponibles, s'observa que el grafè dopat tipus-p presenta un valor de conductivitat lleugerament superior respecte a la conductivitat del mateix grafè no dopat però amb un increment no gaire significatiu, al voltant d'una unitat de conductivitat mínima.

6.5 Impedància del grafè

Una altra de les propietats elèctriques rellevants és la impedància, presentada a la Figura 6.15. Per definició, la impedància superficial per quadre és la inversa de la conductivitat superficial, tal i com s'expressa a l'equació (5–14) .

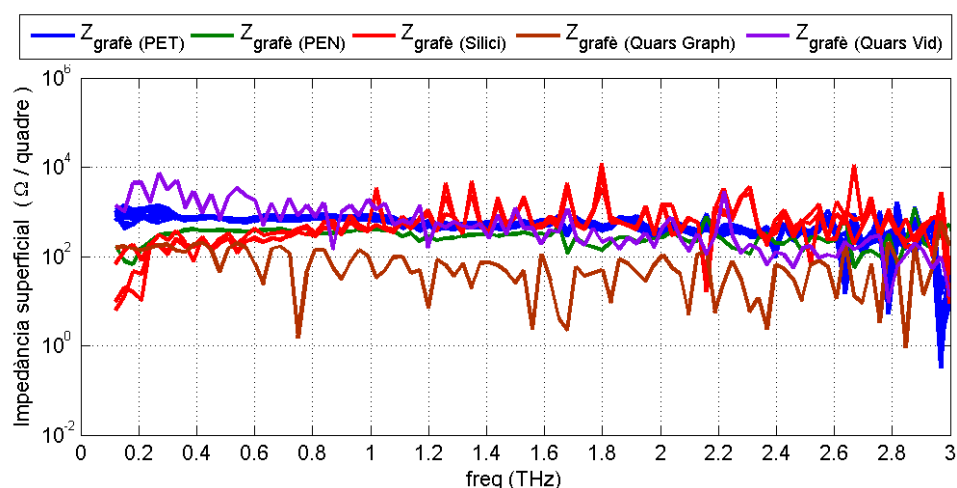
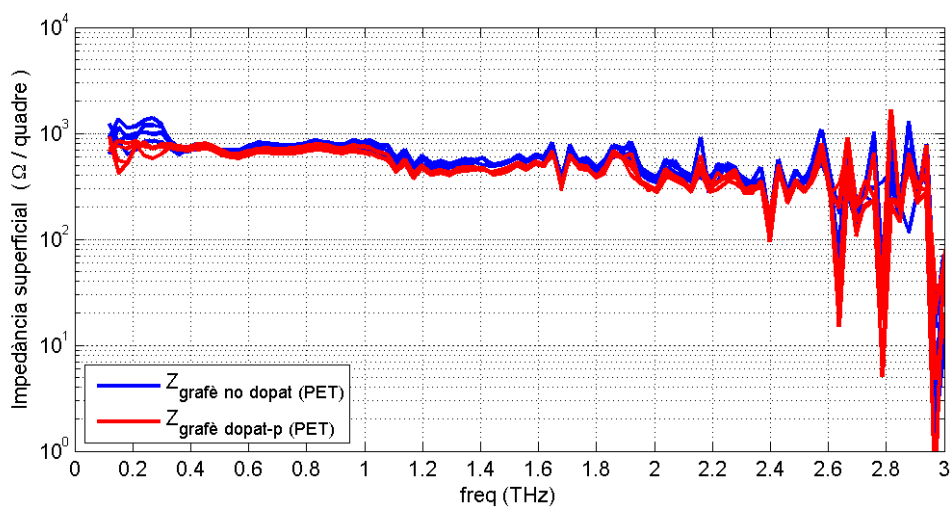


Figura 6.15 Impedància superficial del grafè, classificat segons el substrat on ha sigut dipositat.

A l'apartat 2.7 *Propietats òptiques*, s'ha comentat que el valor màxim experimental de la impedància superficial que pot presentar el grafè és de $R_s = 6,453 \text{ k}\Omega_{\square}$. Si ens fixem en els valors representats en la Figura 6.15, efectivament es corrobora que el valor de la impedància superficial està per sota d'aquesta cota màxima, a excepció d'algun pic puntual no significatiu.

A la Figura 6.16 es classifiquen els resultats segons el substrat sobre el qual el grafè ha sigut dipositat, amb l'objectiu de realitzar un anàlisi de l'efecte del tipus de dopant en el grafè.



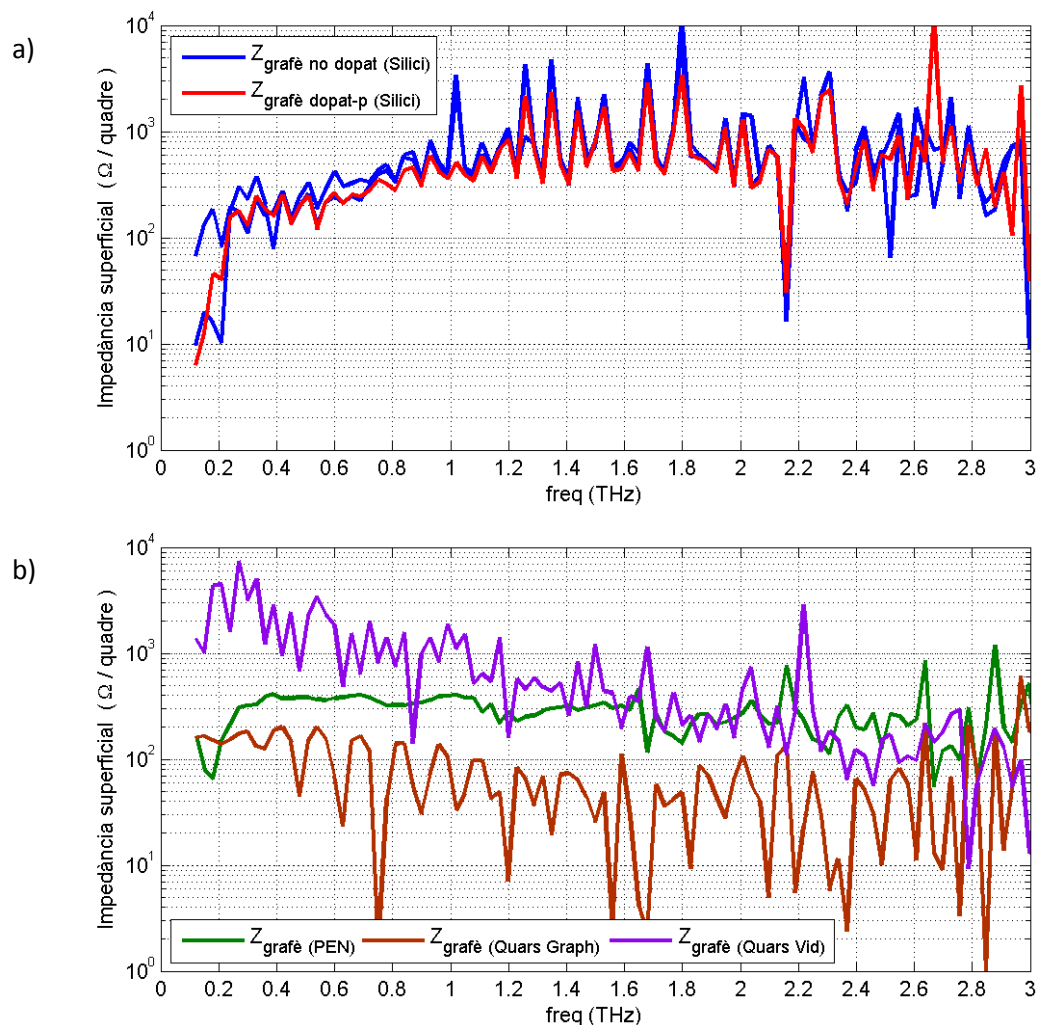


Figura 6.16 Impedància superficial del grafè: a) dopat-p comparat amb el mateix grafè no dopat i b) segons el substrat on ha sigut depositat.

Com que la impedància superficial és la inversa de la conductivitat superficial, els resultats obtinguts són inversos respecte a la conductivitat, per això donen la mateixa informació que la conductivitat.

Resumirem aquí les característiques més remarcables dels resultats, que es poden observar a les figures 6.15 i 6.16.

Per tant, tal i com era d'esperar, al realitzar un anàlisi d'impedàncies segons el número de capes que presenta el grafè analitzat, es comprova que un grafè multicapa, que és el grafè depositat tant sobre PEN com sobre quars_{Graph}, presenta una impedància inferior respecte al grafè monocapa, el grafè depositat sobre PET, silici i quars_{Vid}.

Finalment, comparant la impedància superficial segons el tipus de dopant que presenta el grafè, s'extreu que el grafè dopat tipus-p presenta un valor lleugerament inferior a la impedància del grafè sense dopar, tot i que no representa una variació rellevant.

6.6 Anàlisi de l'efecte del substrat

L'objectiu del treball és analitzar les diverses propietats del grafè sol, com a material independent i aïllat. No obstant, com que es disposa de diverses mostres d'aquest al·lòtrop de carboni depositat sobre diferents tipus de substrats, és interessant estudiar la influència del

substrat sobre les propietats del grafè, que s'han deduït considerant el grafè com condició de contorn del substrat, i les possibles variacions que poden produir les diferents propietats, respecte a la que s'obtenen analitzant el substrat sol, tal i com es mostra a la Figura 6.17.

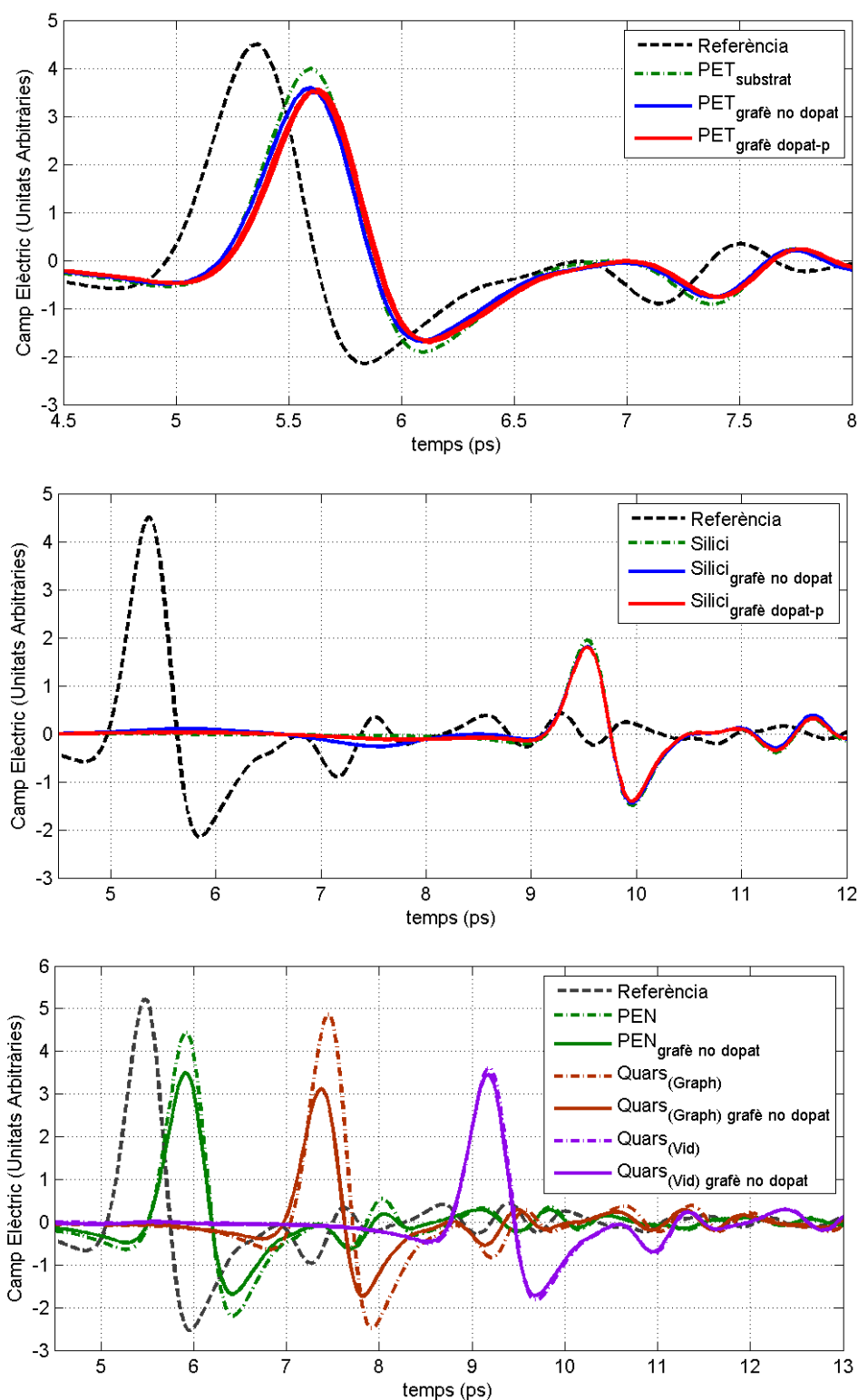


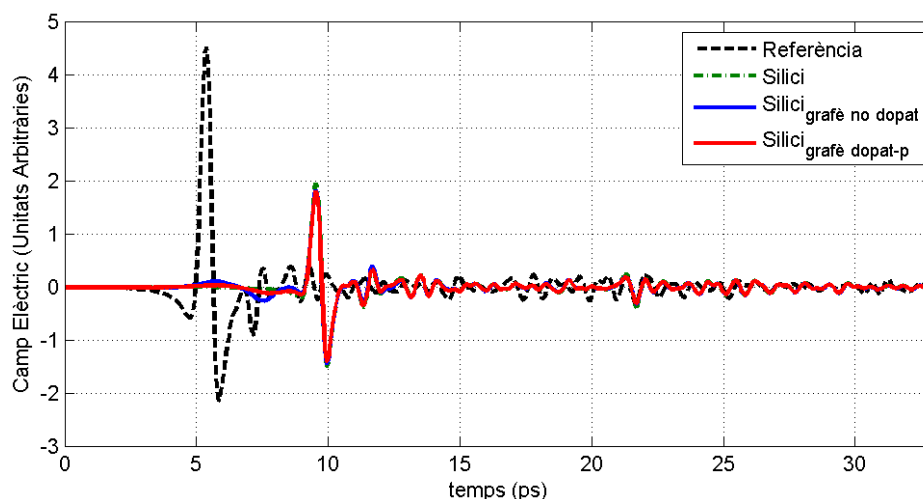
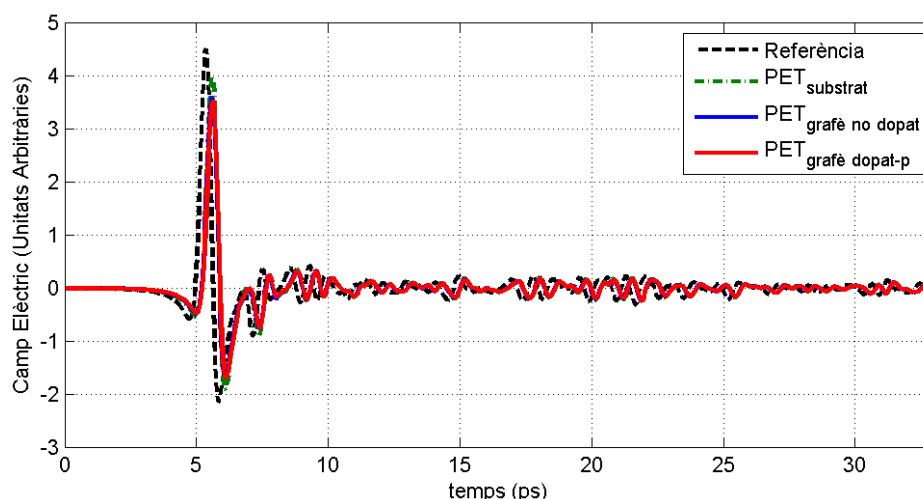
Figura 6.17 Pols principal temporal de la ona transmesa.

Un dels primers efectes que es poden observar és en l'anàlisi de del camp elèctric, que és el resultat que s'obté al mesurar amb la tècnica *THz-Time Domain Spectroscopy (THz-TDS)*

utilitzada. En la Figura 6.17 es representa el camp elèctric temporal transmès de totes les mostres disponibles, amb una resolució de $33,33\text{ fs}$.

Amb l'objectiu de facilitar la comprensió de les gràfiques mostrades, s'engloben en un mateix color les diverses mostres analitzades classificant-les segons el dopatge del grafè i segons el substrat emprat.

En l'anàlisi del camp elèctric es pot apreciar que el camp transmès a través de la mostra grafè-substrat, presenta una petita atenuació respecte al camp transmès únicament a través del substrat, però sense afegir cap distorsió aparent en el senyal, respecte al seu substrat corresponent.



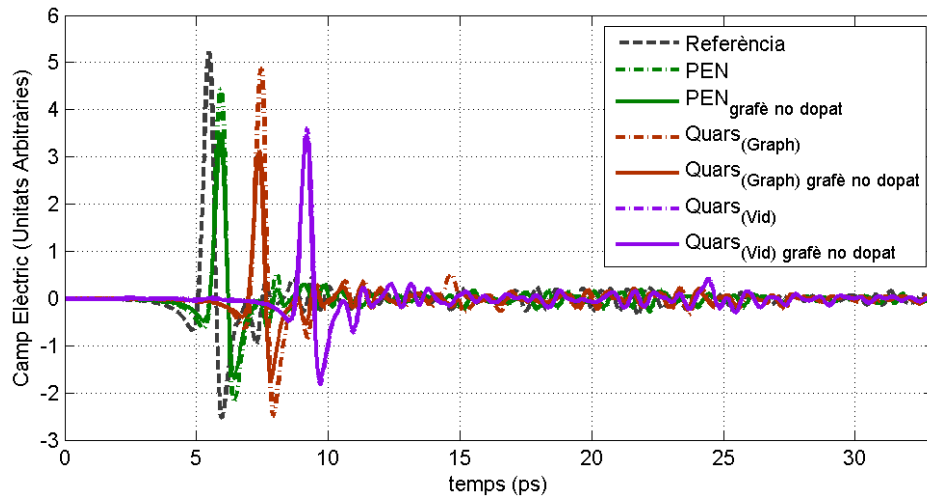
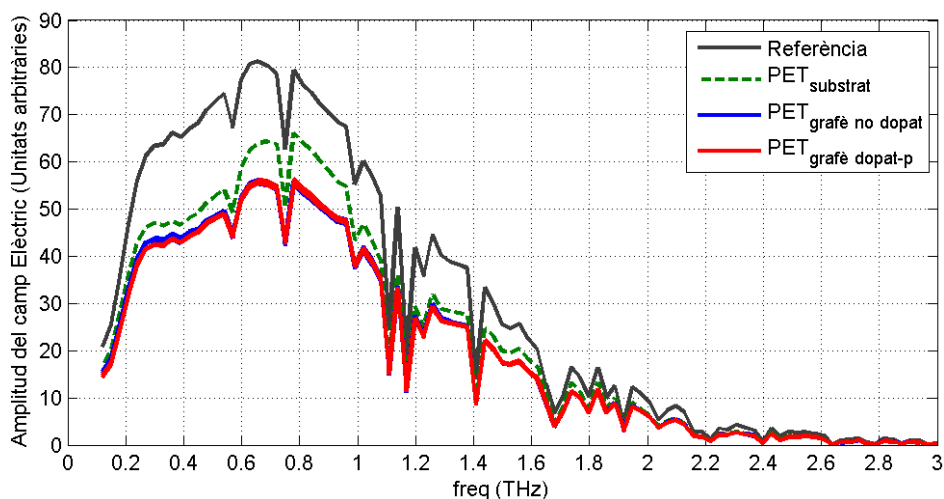


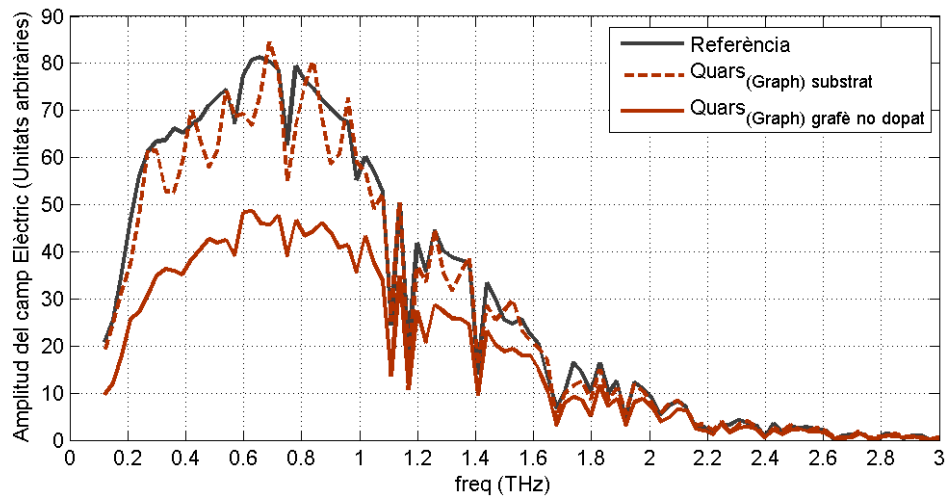
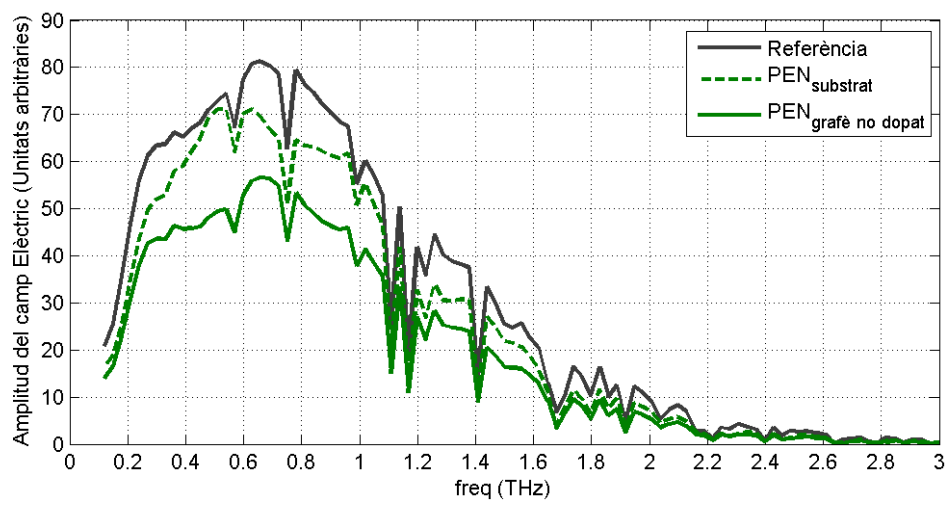
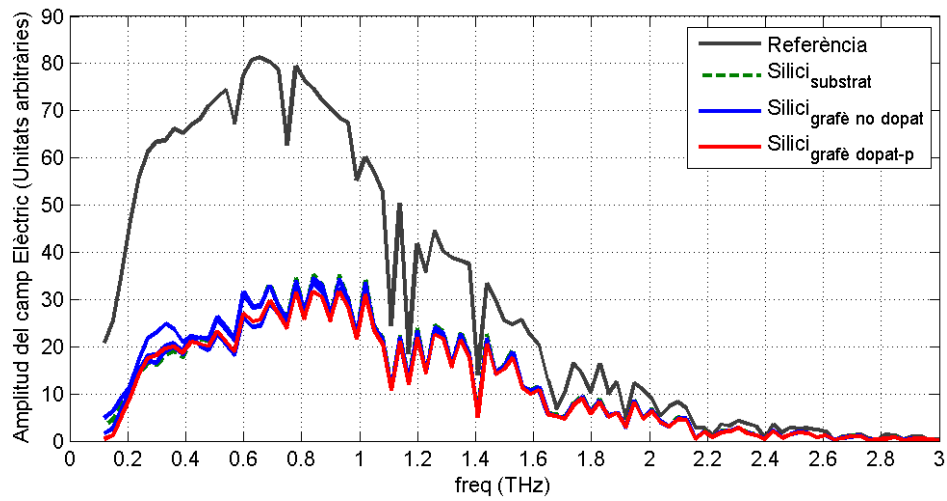
Figura 6.18 Ona temporal transmesa a la banda dels THz.

L'ona transmesa a través de la mostra grafè-substrat es correspon amb un pols principal que és el que conté tota la informació d'interès. No obstant, apareixen oscil·lacions superposades posteriors al pols principal. Aquestes oscil·lacions són provocades per una forta absorció d'aigua deguda a la humitat ambiental, que durant el procés de mesura presentava un valor mig d'un 40% aproximadament.

Un cop s'ha obtingut la dependència temporal del camp elèctric, proporcionat pel mètode de mesura THz-TDS explicat en l'apartat 5.1 *Espectroscòpia en la banda dels Terahertz. Domini temporal*, s'obté el seu espectre a la banda dels THz aplicant la transformada de Fourier (FFT) sobre la senyal temporal. D'aquesta manera, s'obté la informació tant de l'amplitud com de la fase de l'ona dels THz en el domini freqüencial.

Respecte a la forma que presenta l'espectre a la banda estudiada compresa entre 0,1 fins a 3 THz, l'amplitud de l'espectre del grafè sobre el seu substrat també presenta una atenuació, sense afegir cap pic d'absorció, respecte a l'espectre del substrat sol.





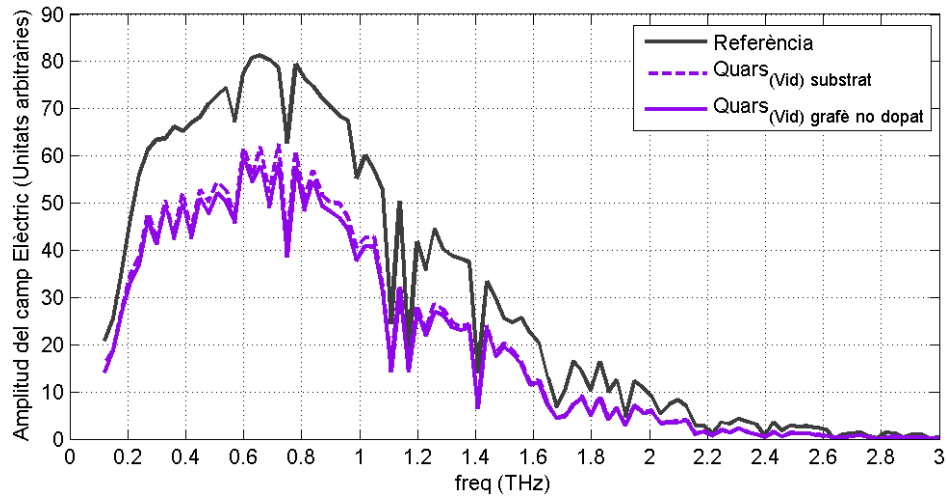
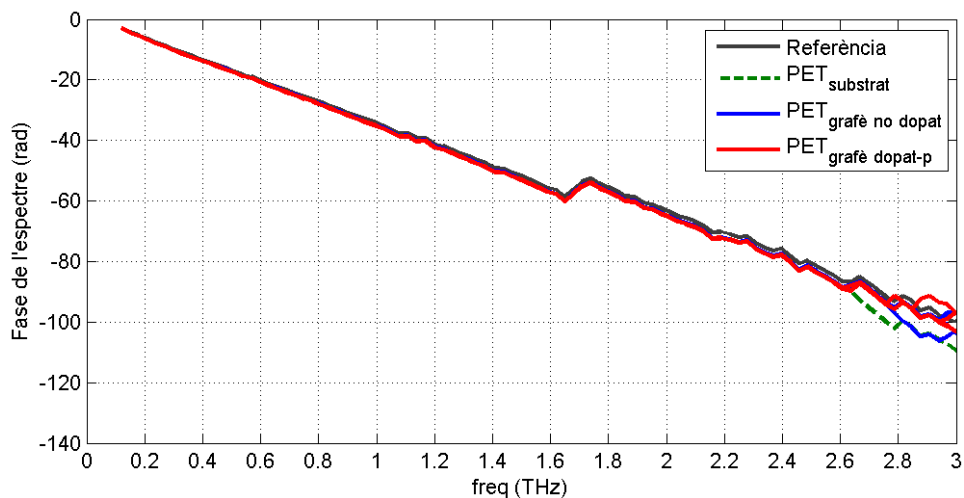


Figura 6.19 Espectre de l'amplitud del camp elèctric, pels diferents substrats sols i per les mostres de grafè sobre el substrat, dopat i no dopat.

És interessant comentar que els múltiples pics d'absorció que mostra l'amplitud del camp elèctric en el domini freqüencial, tal i com es veu a la Figura 6.19, és degut l'absorció de l'aigua de la humitat ambiental. En aquest estudi es considera negligible l'efecte d'aquests pics d'absorció. A causa que les mesures tant de les mostres com de la referència es realitzaven de manera consecutiva i que els anàlisis són relatius respecte a l'ona de referència, en aquest estudi es considera que les posicions i amplituds dels pics d'absorció són pràcticament idèntiques en les mesures realitzades i per tant els pics d'absorció queden eliminats en l'anàlisi del coeficient de transmissió.

Respecte a variacions produïdes segons el dopatge, Figura 6.19, es pot observar que diferents mostres amb un mateix dopatge i substrat, presenten petites diferències en l'amplitud. Tot i així, es veu una clara tendència en que el grafè dopat tipus-p presenta una atenuació lleugerament més elevada respecte al grafè no dopat.

Observem a la Figura 6.20 que, independentment del substrat i del dopatge, les mostres amb grafè presenten una fase lineal i invariant respecte a la fase que presenta només el substrat.



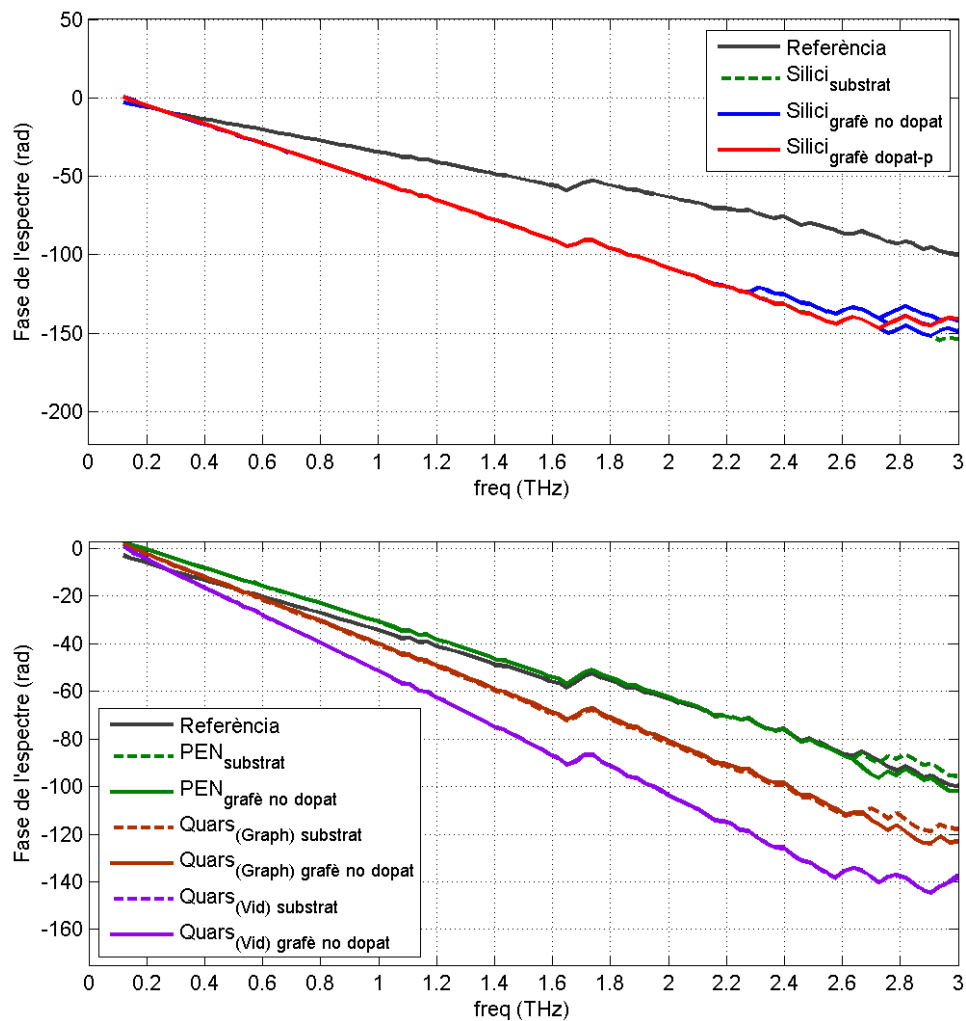
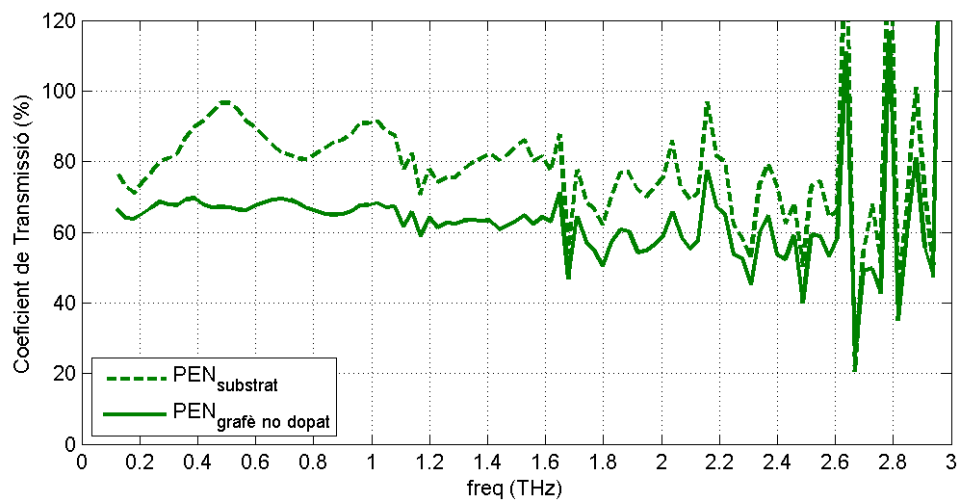
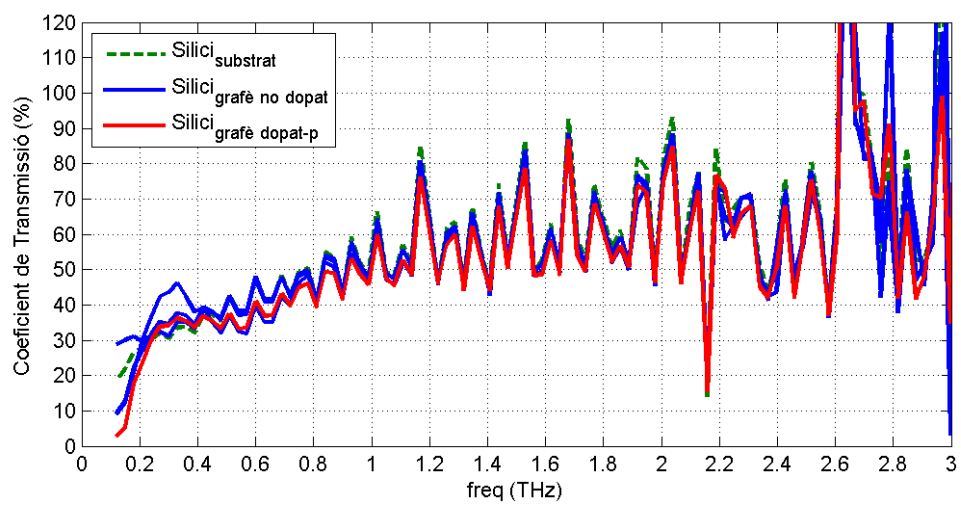
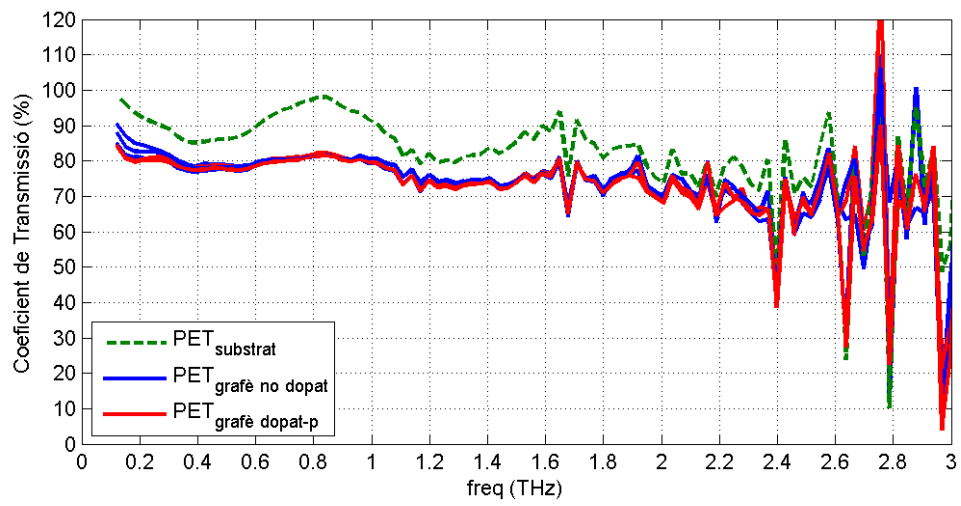


Figura 6.20 Fase de l'espectre del camp elèctric, pels diferents substrats sols i per les mostres de grafè, dopat i no dopat, transferit sobre el substrat.

En tots els casos es pot apreciar una fase lineal i estrictament decreixent. No obstant, en totes les mostres es poden observar salts en la fase a les freqüències de 1.65 i 2.6 THz aproximadament. Aquests salts, però, són salts de fase de 2π radians aproximadament.

A partir d'aquests resultats, ja que la fase és lineal, es corrobora l'afirmació que el fet d'afegir una capa de grafè sobre un substrat, no distorsiona el senyal transmès en comparació amb el substrat sol, sinó que únicament provoca un cert retard, que en el cas del grafè, no és significatiu ni apreciable.

Com s'ha comentat anteriorment, el coeficient de transmissió ens proporciona una informació molt important, tant per la informació sobre la fracció de l'amplitud d'ona electromagnètica que travessa la mostra, com per la informació d'altres propietats elèctriques i òptiques que se'n pot extreure.



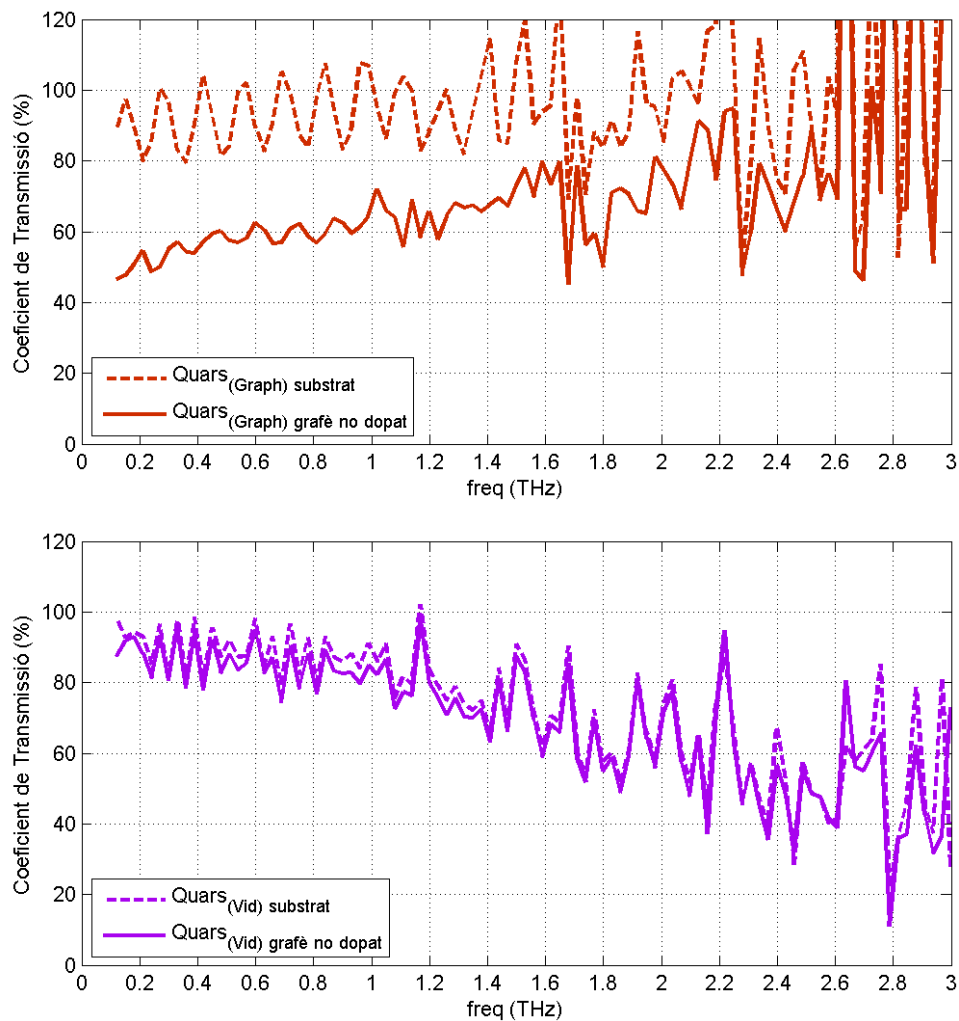


Figura 6.21 Coeficient de transmissió del grafè depositat segons el substrat i dopatge.

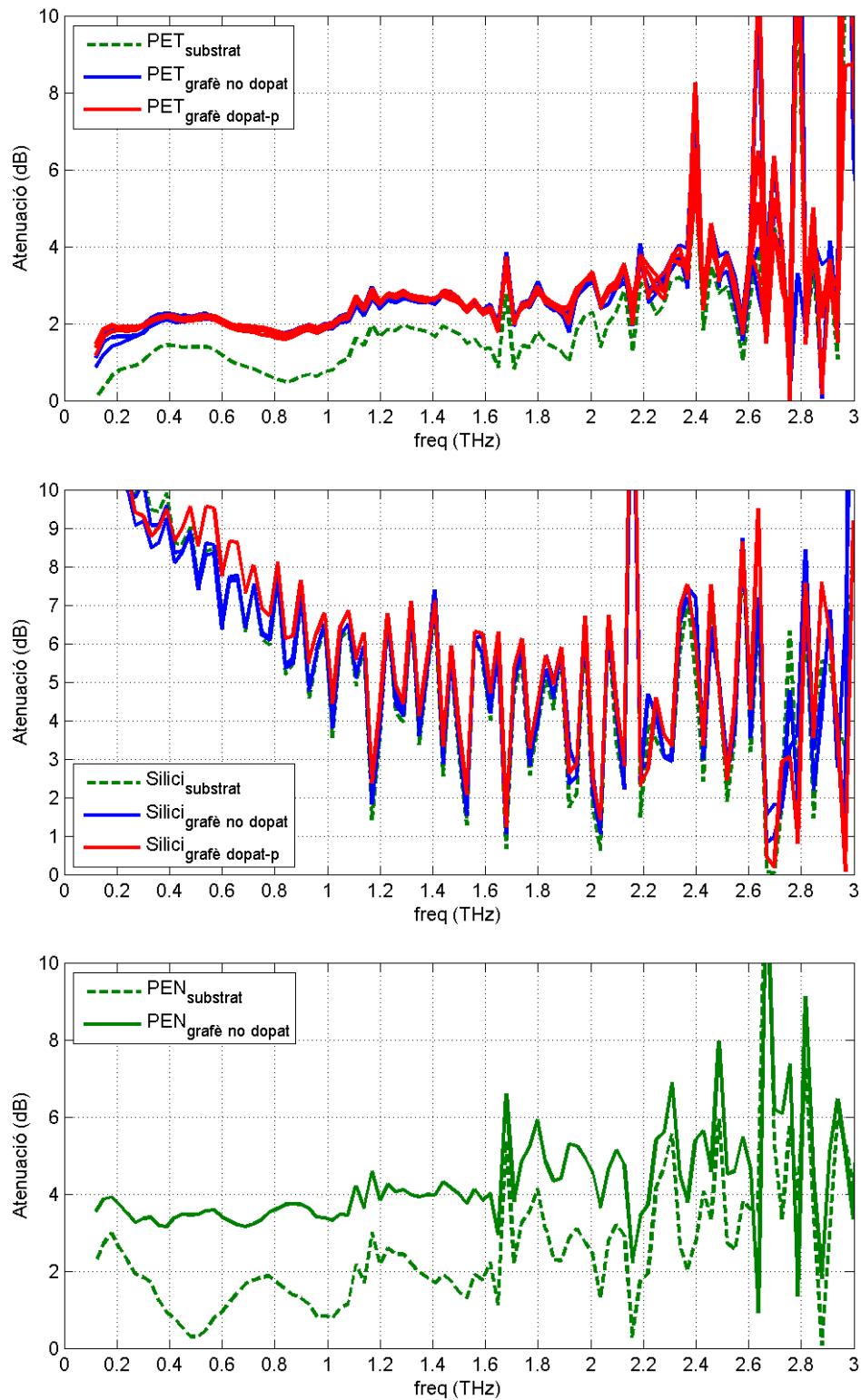
Un material que presenti una elevada transmissió òptica però que a la vegada bloquegi o atenuï les ones electromagnètiques pot ser de gran interès i utilitat per a moltes aplicacions.

A la Figura 6.21 es representa el coeficient de transmissió electromagnètica que s'extreu per les diferents mostres analitzades. Independentment del substrat utilitzat, el resultat més evident és que la mostra formada per un substrat amb grafè depositat sobre la seva superfície, amb independència del seu tipus de dopatge, presenta un coeficient de transmissió menor que el que presenta únicament el substrat.

Referent al dopatge, en termes generals es pot visualitzar que les mostres amb grafè dopat tipus-p, presenten un coeficient de transmissió lleugerament inferior respecte al grafè sense dopar, però amb un decrement no significatiu, com a màxim d'un 1.2% aproximadament.

Per tant, a la vista dels resultats, tenint en compte que la transmissió òptica es considera pràcticament la mateixa segons el tipus de dopatge, tal i com s'estudiarà més endavant en l'apartat 7.3 *Mesures a l'infraroig proper, banda visible i ultraviolat proper*, el fet d'afegir una capa de grafè sobre la superfície d'un substrat presenta més atenuació a les ones electromagnètiques, una monocapa de grafè pot arribar a atenuar fins un 15% més respecte al substrat sol i en cas de multicapes de grafè, l'atenuació pot arribar fins a un 30% aproximadament.

Concretament, per estudiar l'atenuació que presenta el conjunt format per grafè depositat sobre un substrat, es pot avaluar a partir de l'expressió (6-2).



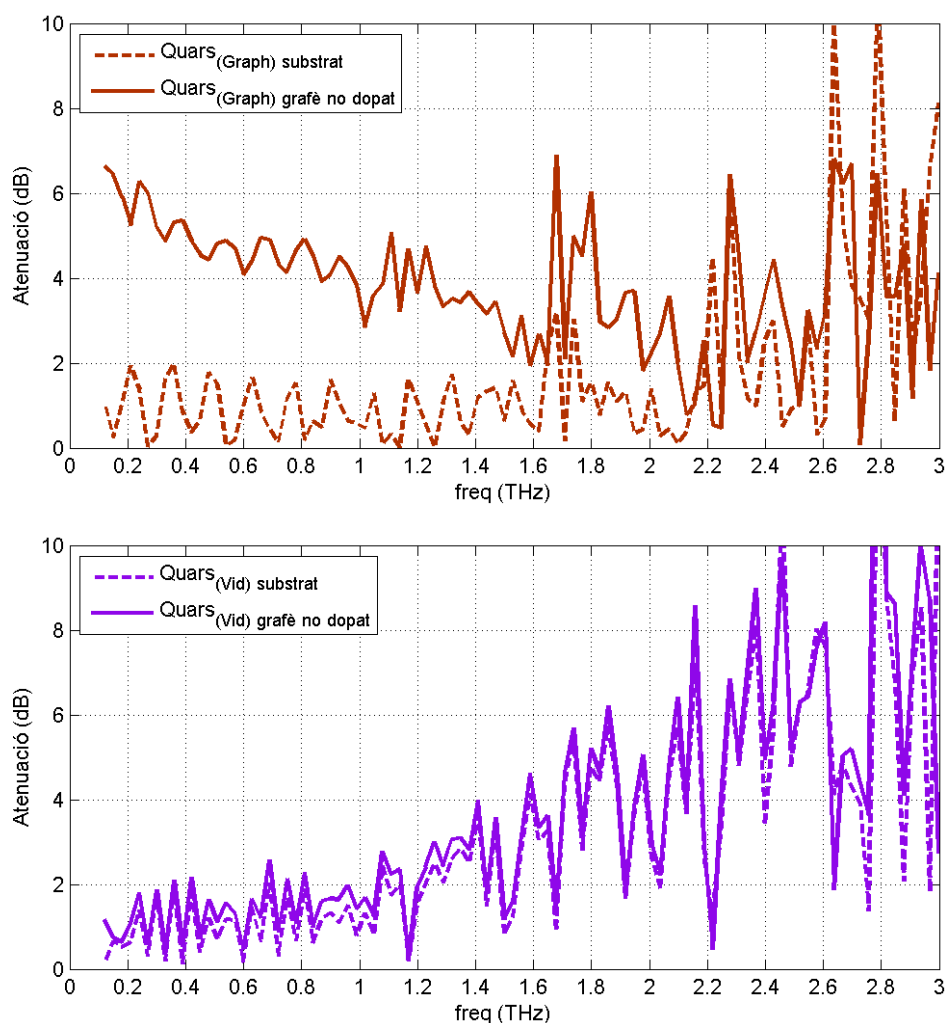


Figura 6.22 Atenuació que presenta el grafè depositat sobre diferents substrats.

A la Figura 6.22 es mostra l'atenuació que presenten les diferents mostres de grafè depositat sobre diferents substrats.

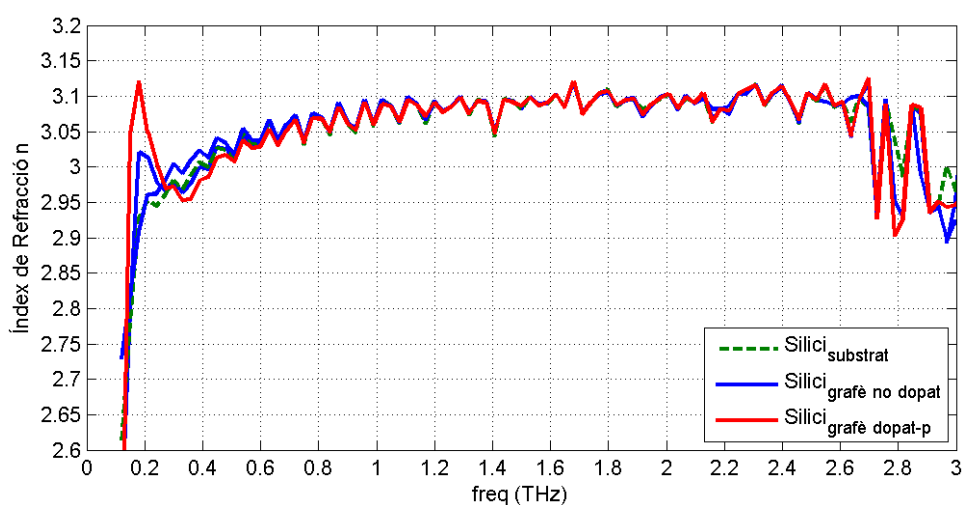
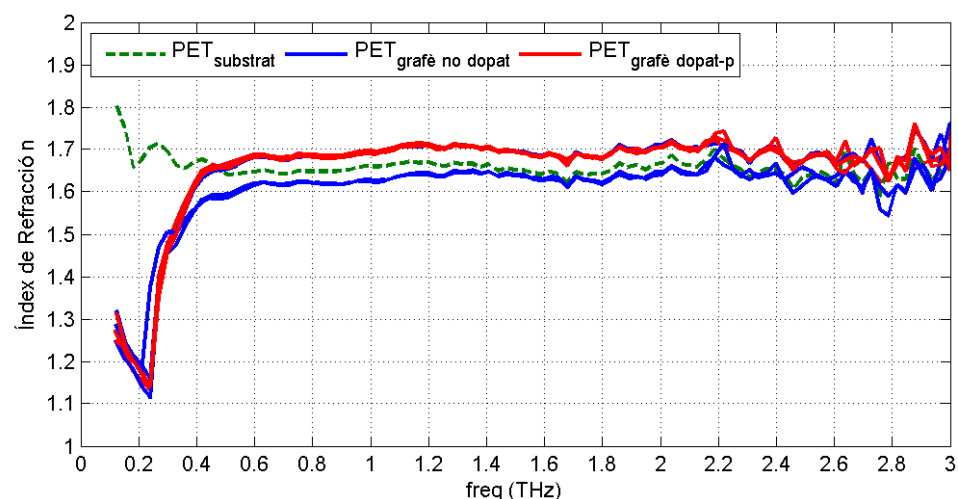
El primer resultat que es pot extreure és que, en termes generals, l'atenuació segueix la mateixa tendència que presenta el substrat sol, però amb un valor lleugerament més elevat respecte al substrat, al voltant d'un 1,1%.

Les mostres de grafè depositat sobre PET i sobre quars_{Vid} són les que presenten una atenuació menor respecte a l'atenuació del propi substrat, en comparació amb les altres mostres. En el cas concret del PET, presenta un comportament gairebé constant dins el rang de freqüències d'estudi, i les mostres sobre quars_{Vid} presenten una atenuació amb una tendència creixent a altes freqüències. En contraposició, la mostra analitzada de quars_{Graph} presenta una atenuació del substrat sol acotada dins un rang de valors compresos des de 0 fins a 2 dB aproximadament, però l'efecte del grafè en aquest substrat incrementa molt significativament l'atenuació total sobretot a baixes freqüències. Aquest increment, però, pensem que és degut a que el grafè depositat sobre quars_{Graph} és un grafè multicapa, i corroborant els resultats anteriors, es comprova que un grafè multicapa augmenta significativament l'atenuació d'ones electromagnètiques a la banda dels THz. Respecte a les mostres de grafè depositat sobre silici i sobre quars_{Graph}, són les que presenten més atenuació tot i que s'observa una tendència lleugerament decreixent cap a altes freqüències. Tanmateix, l'atenuació que presenta les

mostres amb grafè depositat sobre silici no presenta un augment significatiu respecte l'atenuació del propi substrat.

Respecte l'efecte produït pel dopatge utilitzat, s'observa que el grafè dopat tipus-p presenta una atenuació lleugerament més elevada respecte a les mostres sense dopar, en el mateix substrat.

A continuació, amb l'objectiu d'analitzar les propietats físiques del conjunt de mostres disponibles, es realitza un estudi dels seus índex de refracció i permitivitats complexes efectives que presenten el conjunt constituït per la capa de grafè depositada sobre el seu respectiu substrat.



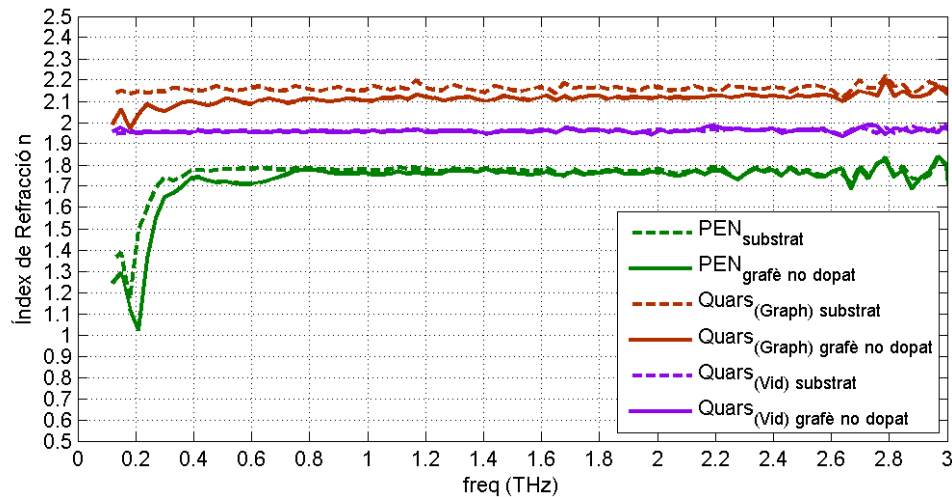


Figura 6.23 Índex de refracció efectiva.

A la Figura 6.23 es presenta l'índex de refracció efectiu, que es defineix com l'índex de refracció que presenta el conjunt format pel grafè i el substrat sobre el que està dipositat. La variació que provoca una capa de grafè sobre un substrat en el seu índex de refracció, varia segons el tipus de substrat.

Per una banda, les mostres de grafè dipositat sobre PET presenten una variació en l'índex de refracció efectiu, respecte al substrat sol, diferent segons el tipus de dopant que presenti la capa de grafè. El grafè no dopat provoca una lleugera disminució de l'índex de refracció de tot el conjunt. Concretament, s'ha mesurat un decrement mitjà al voltant d'un 2% respecte al substrat. En contraposició, el grafè dopat tipus-p provoca un lleuger increment en aquest paràmetre, presentant un increment mitjà al voltant d'un 2% respecte al substrat sol.

En substrats com el silici, el PEN i quars_{Vid} l'efecte del grafè, independentment del seu tipus de dopant, no és significatiu.

Finalment, l'índex de refracció del grafè dipositat sobre quars_{Graph} presenta un increment gairebé constant, respecte al que presenta el substrat, en tot el rang freqüencial, amb un increment mitjà d'un 2.3% aproximadament.

Quant a l'índex d'extinció κ efectiu, Figura 6.24, anàlogament als resultats obtinguts en l'estudi de l'índex de refracció del conjunt de la mostra, s'observen comportaments diferents segons el tipus de substrat.

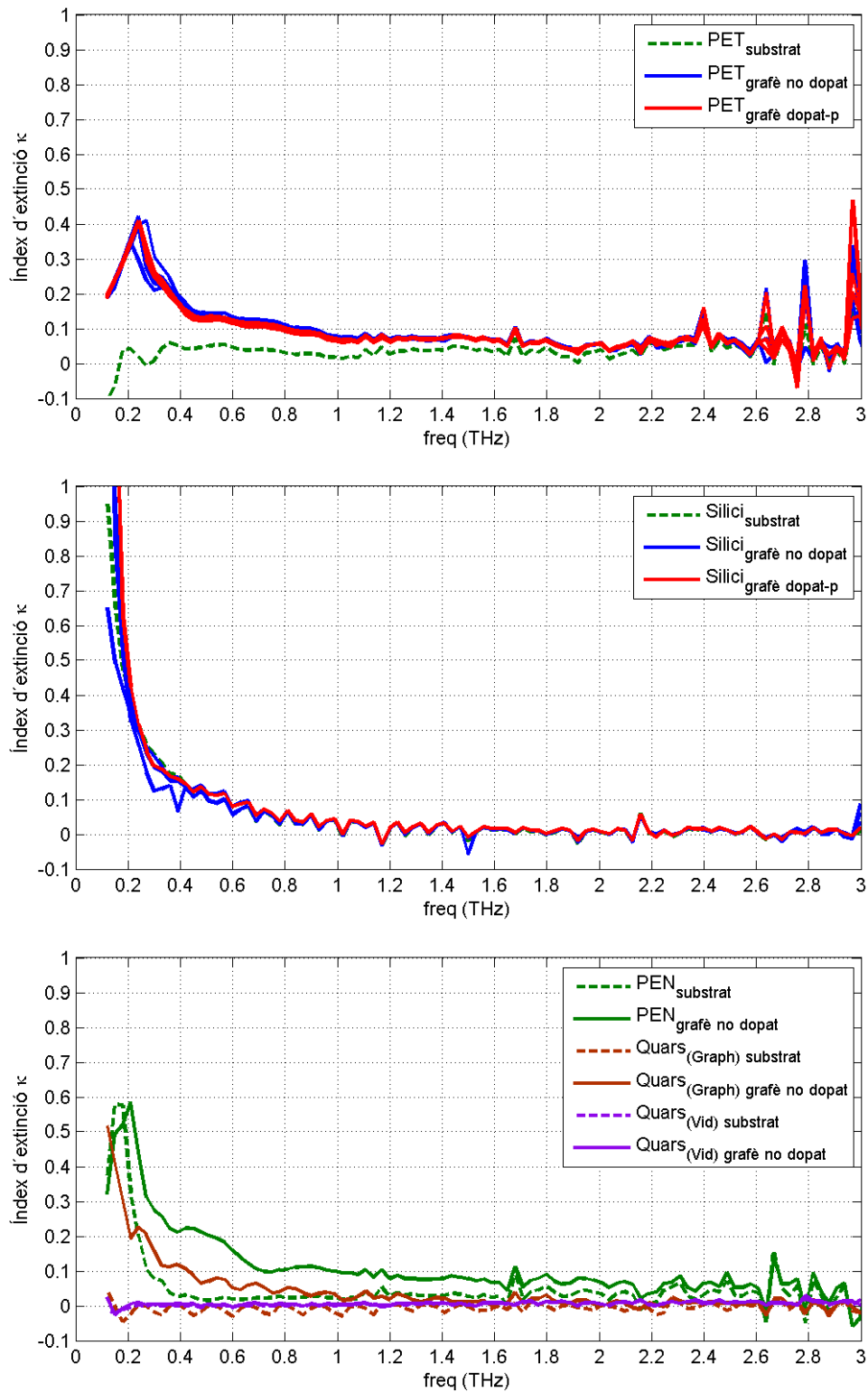


Figura 6.24 Índex d'extinció efectiu.

Concretament s'observen dos comportaments, on l'índex d'extinció de la mostra és superior respecte al substrat, o bé que el valor no varia de manera significativa.

En el cas de les mostres de silici i de quars_{vid}, l'índex d'extinció del conjunt de la mostra és pràcticament el mateix que el que presenta el substrat sol, i en conseqüència, en aquests substrats el grafè no afecta en el valor d'aquest paràmetre.

Per contra, en les mostres de grafè depositat tant sobre PET, PEN i quars_{Graph}, independentment del dopatge que presenti el grafè, s'ha obtingut un augment en l'índex d'extinció de la mostra, de manera bastant significativa per a freqüències, menors de 1.5 THz aproximadament. En canvi, per a freqüències superiors, el grafè no aporta cap increment significatiu en el valor d'aquest paràmetre.

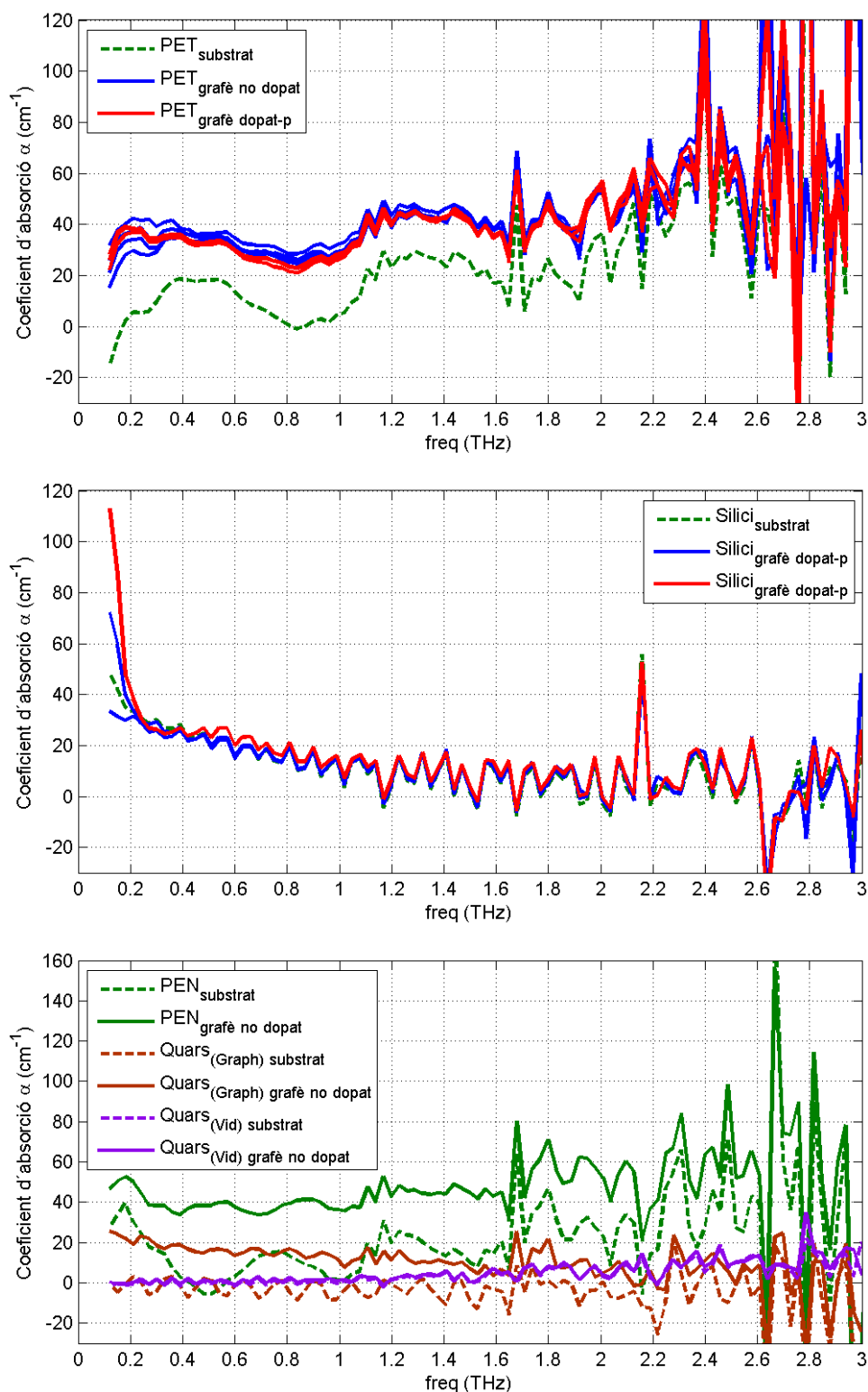


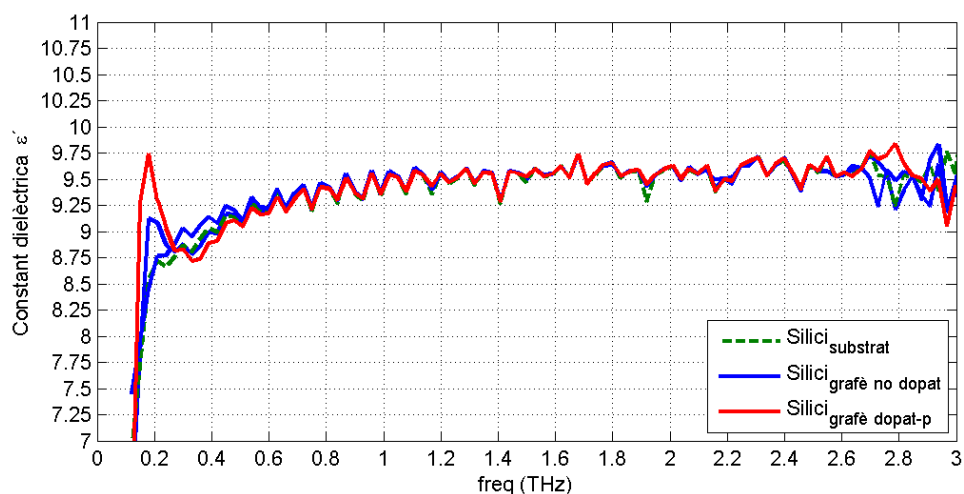
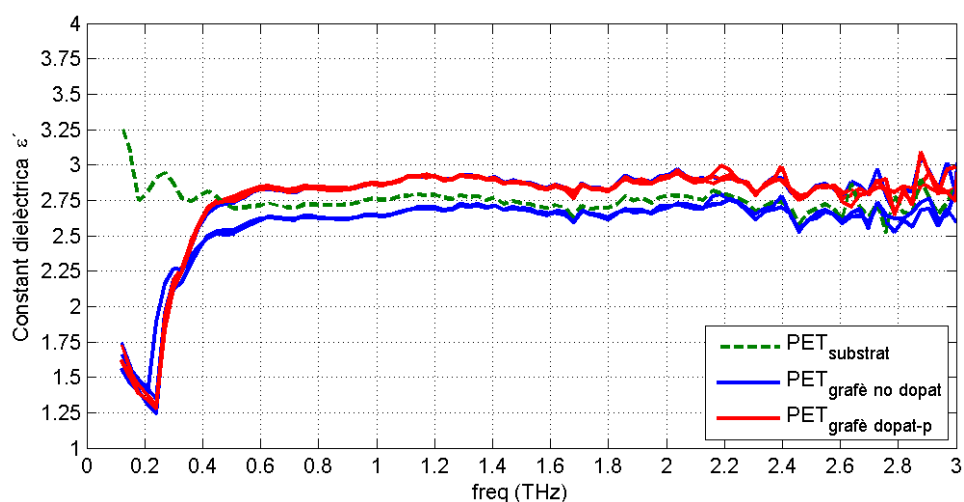
Figura 6.25 Coeficient d'absorció efectiu.

El coeficient d'absorció efectiu α , mostrat a la Figura 6.25, presenta uns resultats similars respecte als resultats anteriors. Per una banda, s'observa que el grafè no incrementa la magnitud d'aquest paràmetre, respecte al substrat sol, en materials com el silici o el quars_{vid}. En contrast, s'ha observat que en substrats com el PET, PEN i quars_{Graph} es produeix un augment bastant significatiu en la magnitud del coeficient de transmissió que presenta el conjunt de la mostra, formada per grafè i substrat.

Relacionant els resultats anteriors, respecte a la quantificació les pèrdues dielèctriques que es produeixen en les mostres en tot un ample rang espectral, s'observa que en materials com el silici o el quars_{vid}, el fet de dipositar grafè sobre la seva superfície no afecta significativament els valors respecte als que presenta únicament el propi substrat.

En relació a les propietats dielèctriques, tot seguit es realitza un estudi de l'espectre de la permitivitat dielèctrica efectiva complexa que presenta cada material (Figures 6.26 i 6.27), així com la seva tangent de pèrdues (Figura 6.28).

En la part real de la constant dielèctrica efectiva ϵ' , es pot apreciar el mateix comportament observat en l'índex de refracció, com era d'esperar, ja que segons l'expressió (5–17) per a freqüències molt elevades la part real de la constant dielèctrica és aproximadament l'arrel quadrada de la part real l'índex de refracció n .



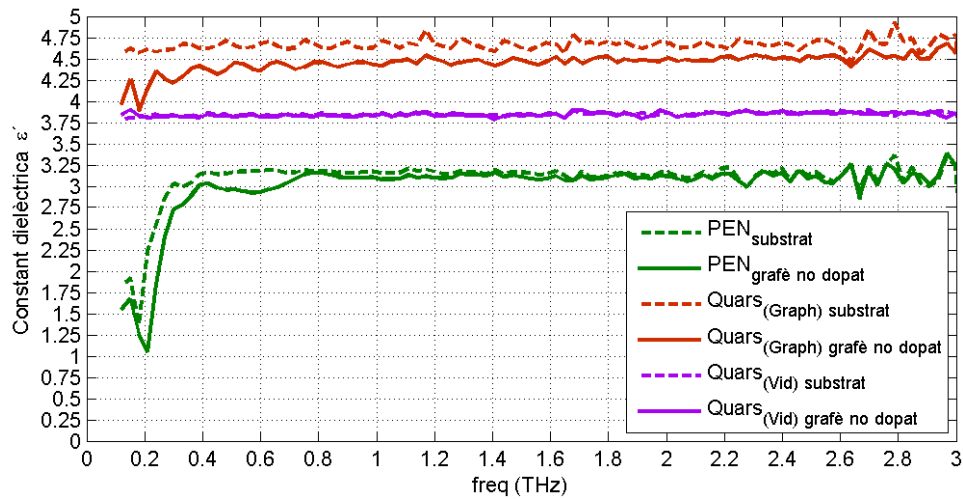
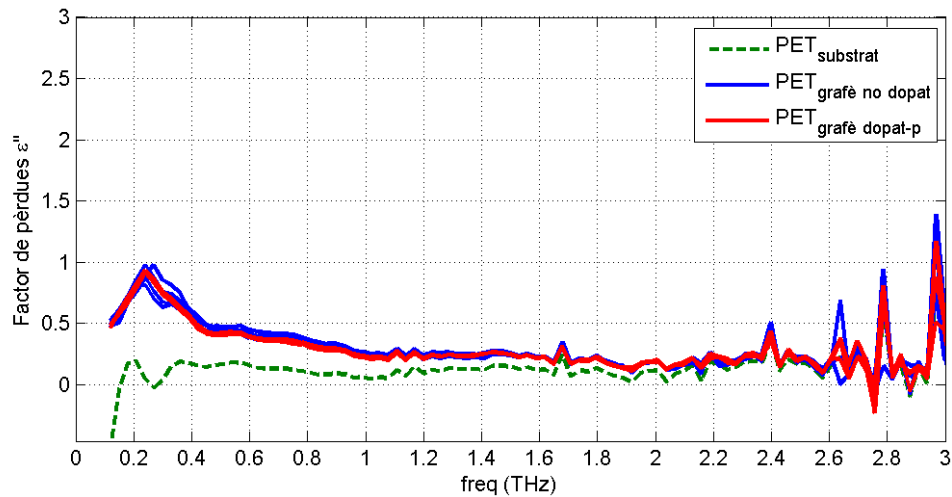


Figura 6.26 Part real de la constant dielèctrica efectiva ϵ' .

S'ha observat un increment en la part real de la constant dielèctrica del conjunt grafè-substrat, en mostres de grafè depositat tant sobre PET com sobre quars_{Graph}. En els altres substrats, no es mesura una variació significativa respecte al substrat sol.

En detall, respecte a les mostres amb un substrat de quars_{Graph}, el grafè depositat sobre el substrat provoca un increment mig de la constant dielèctrica del conjunt de l'ordre del 6% aproximadament, mentre que la variació en mostres amb un substrat de PET depèn del tipus de dopant que presenta el grafè. En grafè dopat-p presenta un augment mitjà del valor de la constant dielèctrica és aproximadament d'un 4%, mentre que un grafè sense dopar presenta un increment mitjà de l'ordre d'un 3% aproximadament.



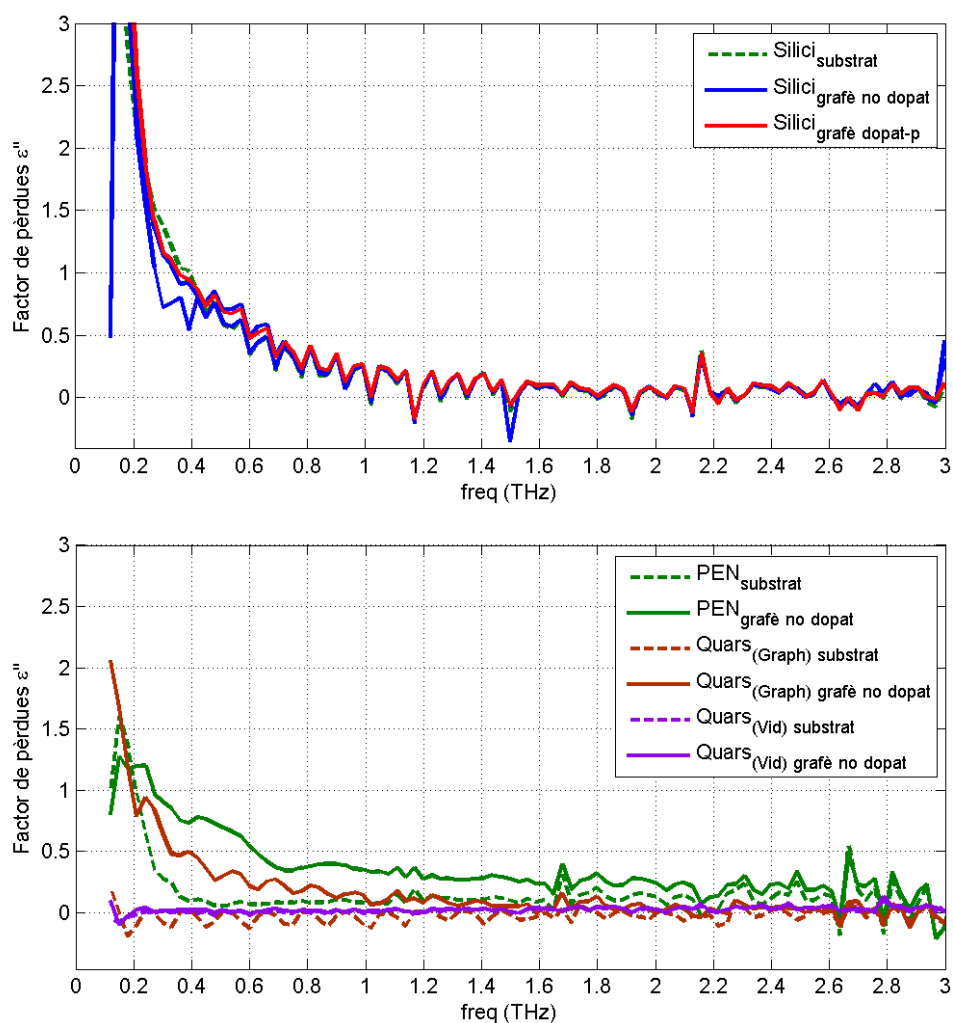
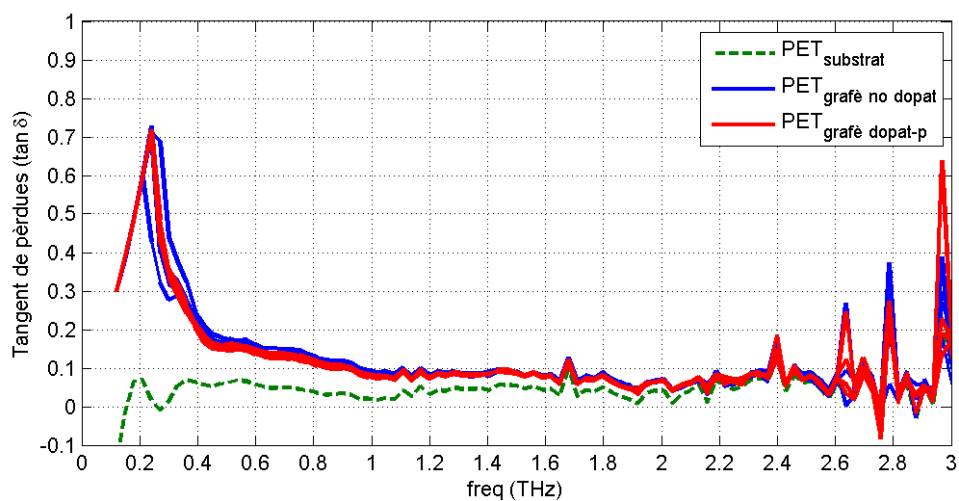


Figura 6.27 Factor de pèrdues ϵ'' .

Finalment, observem els paràmetres que quantifiquen les pèrdues que es produeixen en el material, com ara el factor de pèrdues ϵ'' (Figura 6.27) o la tangent de pèrdues $\tan \delta$ (Figura 6.28).



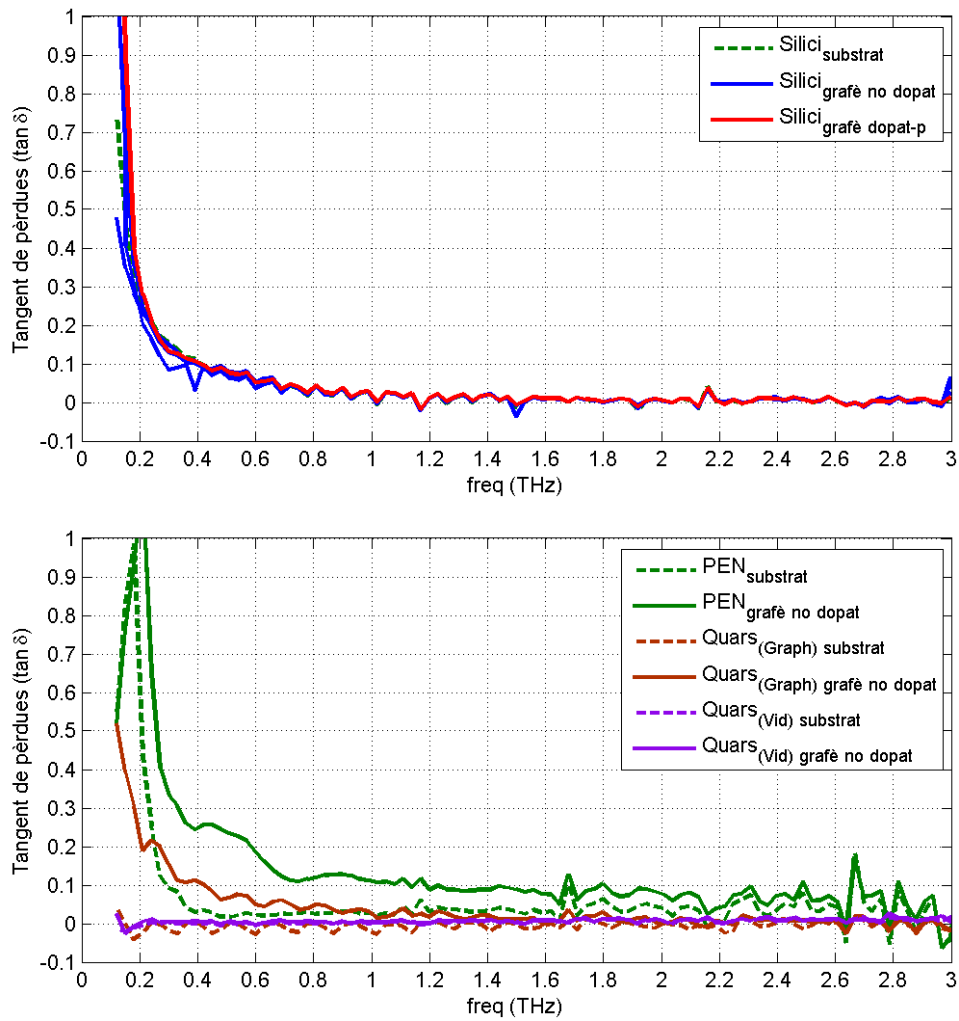


Figura 6.28 Tangent de pèrdues efectiva.

Observem que la variació que provoca una capa de grafè en les propietats físiques estudiades depèn tant del substrat sobre el qual està dipositat com del tipus de dopatge utilitzat.

Observem que el grafè CVD-IQS transferit sobre quars_{Vid}, com el grafè CVD transferit sobre silici, no fa incrementar el valor de les pèrdues dielèctriques que presenta el conjunt de la mostra, respecte al propi substrat. En canvi, en substrats com el PET, PEN i quars_{Graph} s'ha observat un augment en les pèrdues que presenta en les mostres grafè-substrat, respecte del substrat sol.

Finalment, respecte a les variacions produïdes segons el dopatge, no és apreciable cap variació significativa en la magnitud de pèrdues dielèctriques entre el grafè dopat tipus-p i el grafè no dopat.

Capítol 7: Anàlisi comparatiu a diferents bandes espectrals

7.1 Introducció

Un cop analitzat el comportament de les mostres de grafè a la banda compresa entre els 100 GHz fins als 3 THz, ens proposem caracteritzar el comportament d'aquest material a altres bandes espectrals d'interès.

De la mateixa manera que s'ha expressat anteriorment, resulta interessant per a determinades aplicacions realitzar un estudi de les propietats que presenten tant el conjunt de les mostres formades pel substrat i la capa de grafè, com la pròpia capa de grafè suposadament aïllada.

Concretament, a continuació es presenta un estudi del comportament del grafè a la banda de l'infraroig, l'espectre visible i la banda propera de l'ultraviolat.

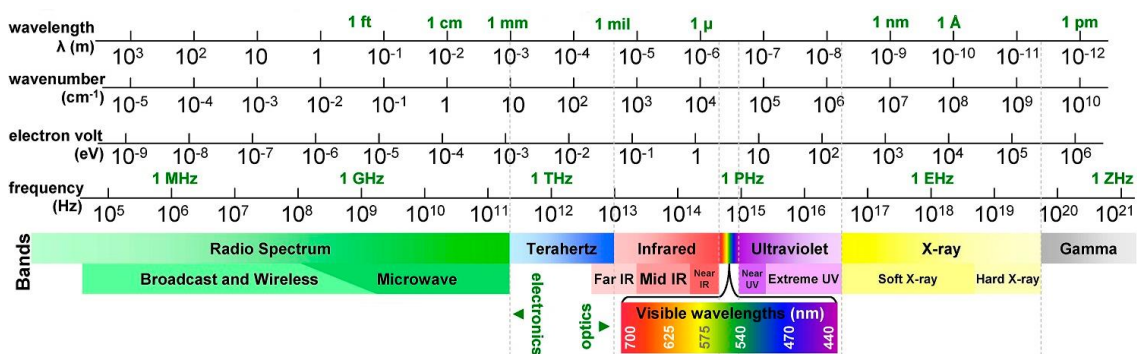


Figura 7.1 Espectre electromagnètic.

S'han realitzat mesures de transmitància i absorbància a la banda de l'infraroig, entre 349 cm^{-1} i 4000 cm^{-1} i mesures de transmitància i absorbància en el rang comprès entre l'infraroig proper, l'espectre visible i l'ultraviolat proper aproximadament per longituds d'ona entre 190 nm i 1100 nm.

Aquestes mesures s'han realitzat al CCiTUB (Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona) amb l'objectiu de comparar el seu comportament a aquestes freqüències amb les mesures realitzades a la banda de THz als laboratoris de la UPC (Laboratoris D3, Departament del TSC).

Com és habitual en espectroscòpia IR, visible i UV, les mesures realitzades només proporcionen el valor de l'amplitud de la transmitància però no de la seva fase. Per tant, no és possible analitzar altres propietats físiques com ara l'índex de refracció complexa, la permitivitat complexa, o el valor de la impedància i conductivitat superficial que presenta el grafè en aquests rangs espectrals.

En aquest estudi només es presentarà el comportament de l'espectre de l'absorbància i del coeficient de transmissió o transmitància que presenta tant la capa de grafè aïllada, com el conjunt grafè-substrat, per diferents substrats.

L'absorbància és un paràmetre que permet quantificar l'absorció de radiació electromagnètica incident, que es defineix segons la següent expressió:

$$A(\omega) = -10 \cdot \log(|T(\omega)|) \quad (7-1)$$

On $T(\omega)$ és la transmitància de la radiació electromagnètica mesurada. No obstant, aquesta expressió només és vàlida quan el gruix de la mostra analitzada és molt menor a la longitud d'ona [92]. Per tant, com que el menor gruix d de mostra que es disposa és de 0.11 mm , la condició $d \ll \lambda$ es compleix sempre en el nostre cas i l'absorbància es pot considerar vàlida per a freqüències superiors a 300 GHz aproximadament.

7.2 Mesures a l'infraroig

La banda de l'infraroig analitzada és la banda compresa entre els números d'ones de 349 cm^{-1} i 4000 cm^{-1} , o bé expressada en termes freqüencials, entre 10.47 THz i 120 THz .

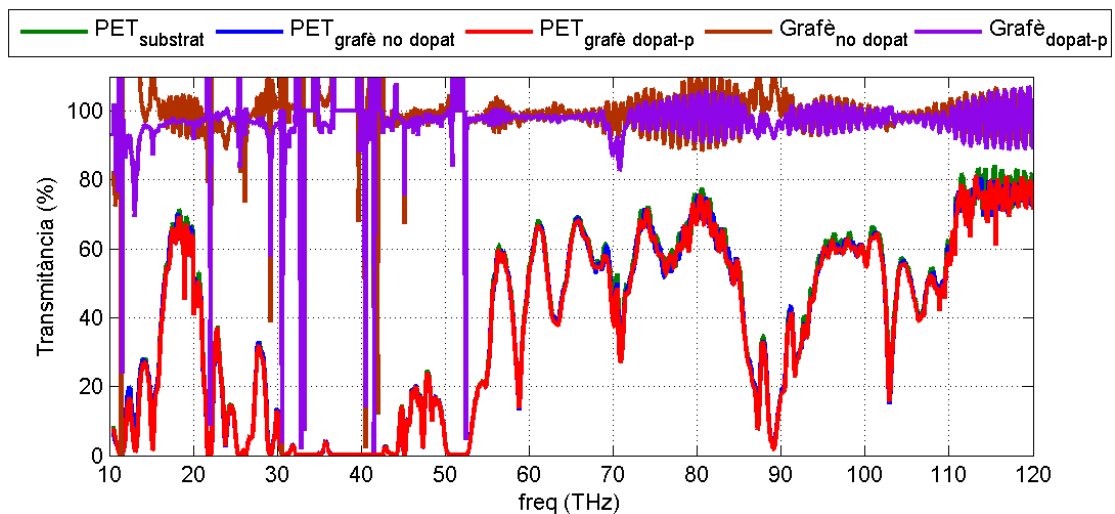
Aquest rang espectral és important per les seves aplicacions en implementacions optoelectròniques. Per aquest motiu, la caracterització del grafè tant a la banda de l'infraroig com a la franja dels THz és un procés crucial en el desenvolupament de dispositius optoelectrònics basats en aquest material.

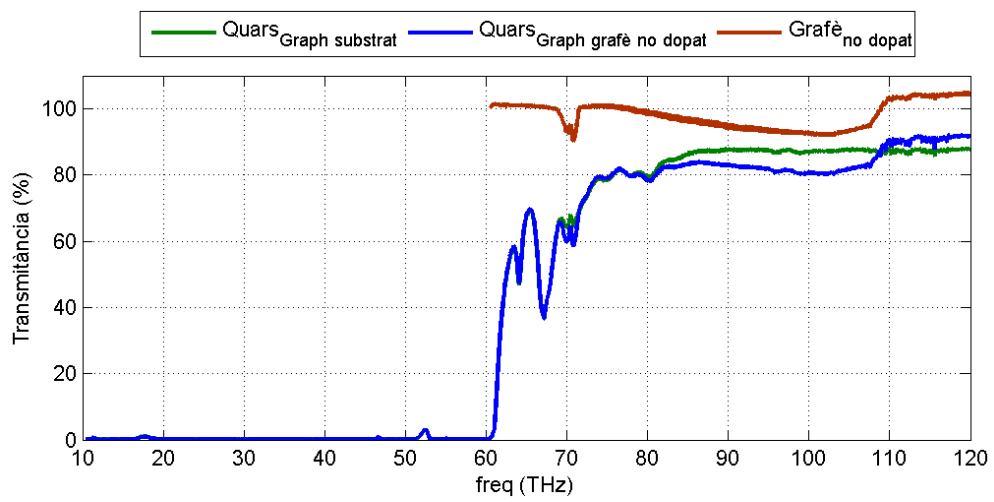
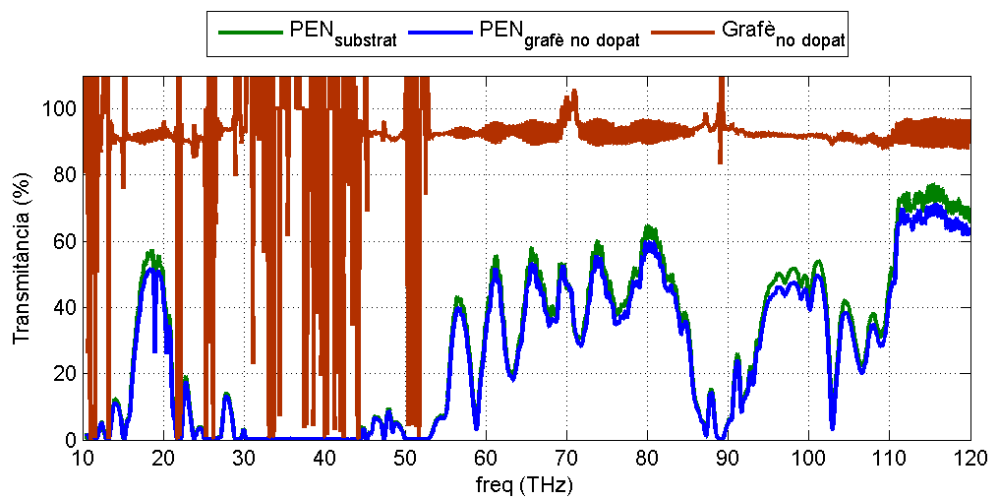
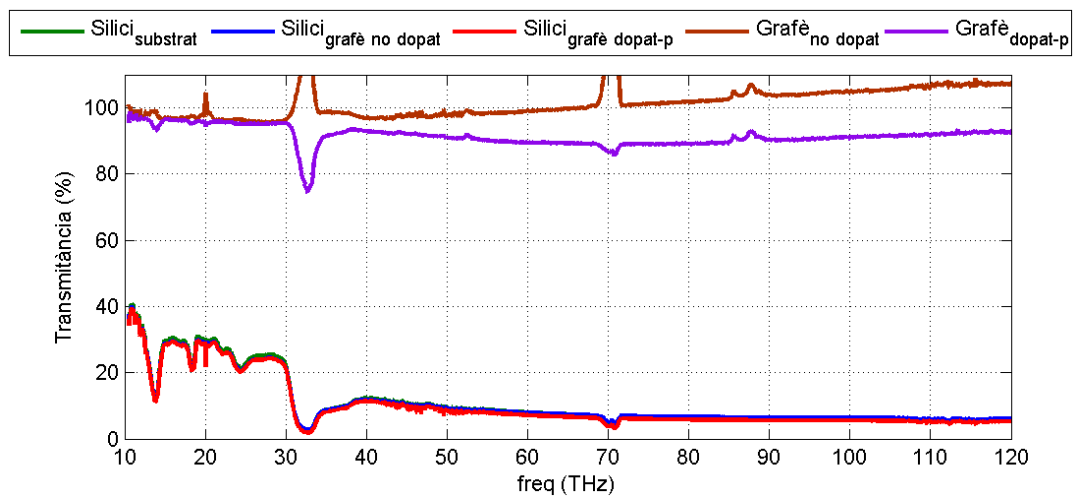
S'han realitzat mesures de transmitància a la banda de l'infraroig utilitzant l'analitzador *FTIR – FTLA 2000*, de la companyia *ABB*, a les instal·lacions del *CCiTUB*. S'ha mesurat la transmitància tant del substrat sol com de la mostra completa, composta pel substrat amb una capa de grafè transferida sobre la seva superfície, i a partir d'aquestes dades, és possible extreure'n el valor de la transmitància que presentaria únicament el grafè:

$$T(\omega)_{\text{grafè}} = \frac{T(\omega)_{\text{substrat + grafè}}}{T(\omega)_{\text{substrat}}} \quad (7-2)$$

En conseqüència, només és possible obtenir el valor de la transmitància del grafè a les zones freqüencials on la transmitància tant del substrat com de la mostra presentin valors no nuls.

Es presenten els resultats de la transmitància de les diferents mostres analitzades a la Figura 7.2, classificades segons el seu substrat. En la figura es detalla l'efecte que realitza la capa de grafè (CVD i CVD-IQS) sobre el substrat, en comparació amb el substrat sol, i la transmitància que presentaria el grafè aïllat.





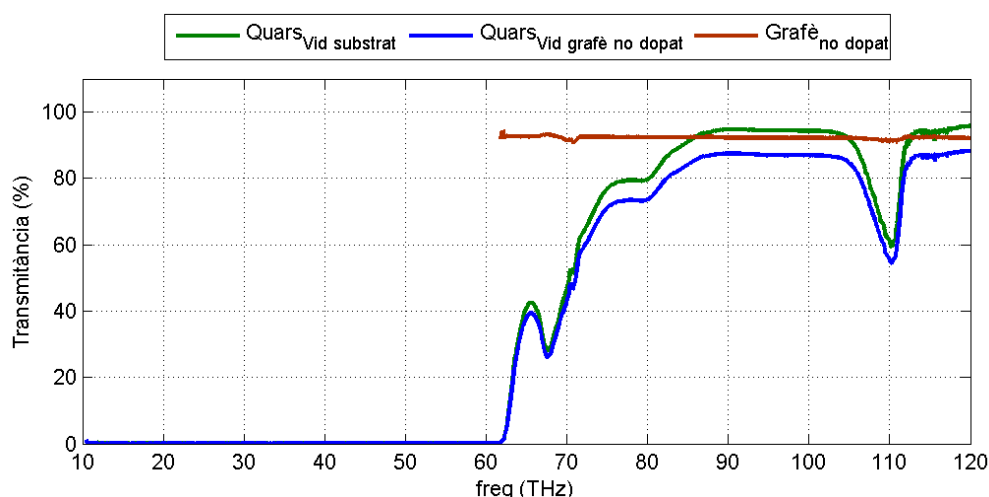


Figura 7.2 Transmissió a la banda de l'infraroig del grafè CVD i grafè CVD-IQS, dels diferents substrats i del conjunt format per les mostres.

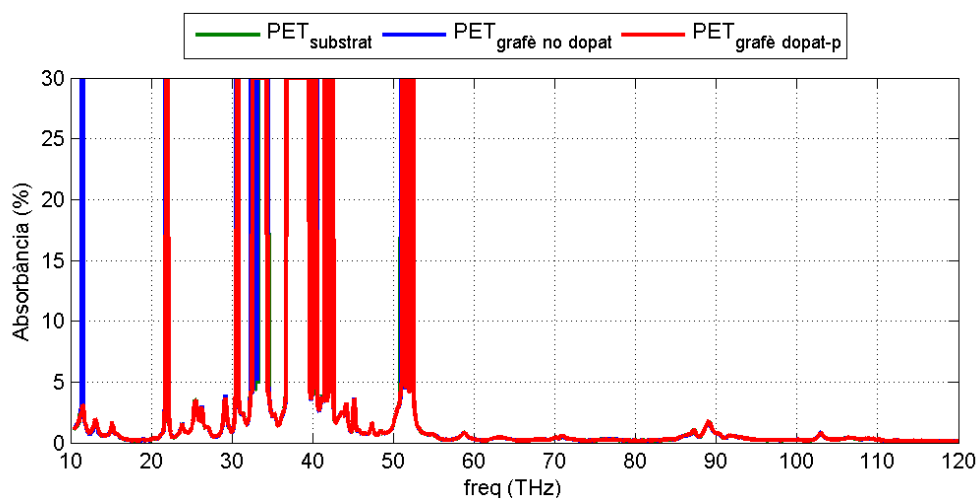
Primerament, cal remarcar els resultats que presenten les mostres de grafè amb un substrat de silici_{IQS}, proporcionades per l'Institut Químic de Sarrià (IQS). Tal i com s'ha comentat anteriorment, en concret a l'apartat 3.1 *Mostres de grafè sobre diferents substrats*, aquest substrat presenta atenuació tan elevada que no ha sigut possible realitzar un anàlisi de transmissió a cap banda freqüencial d'interès en aquest projecte.

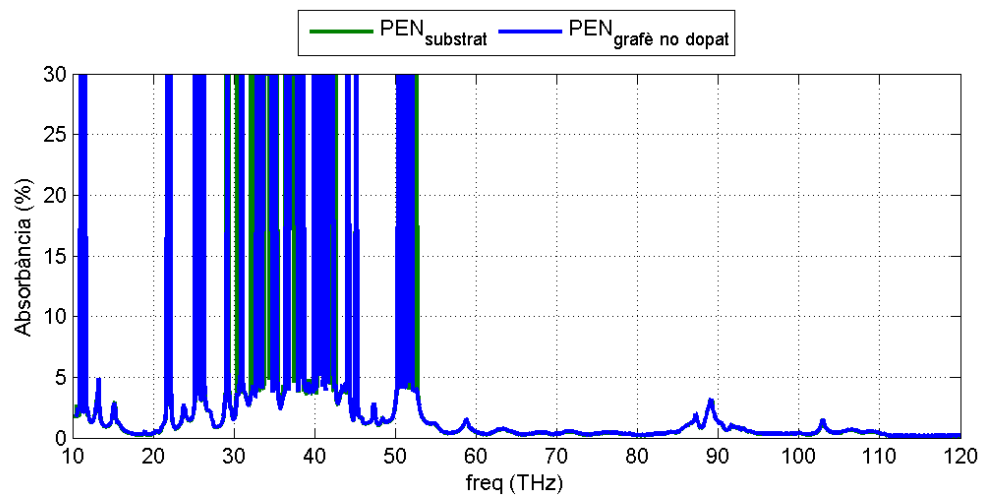
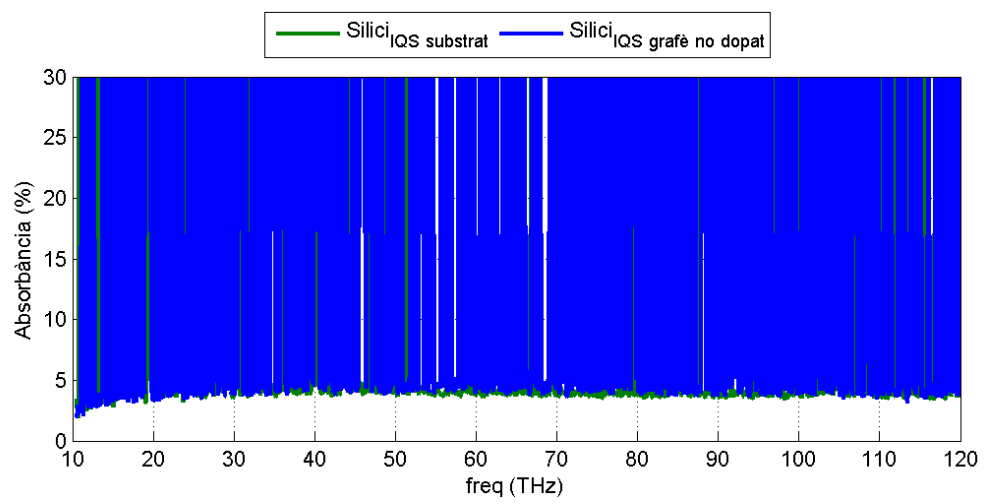
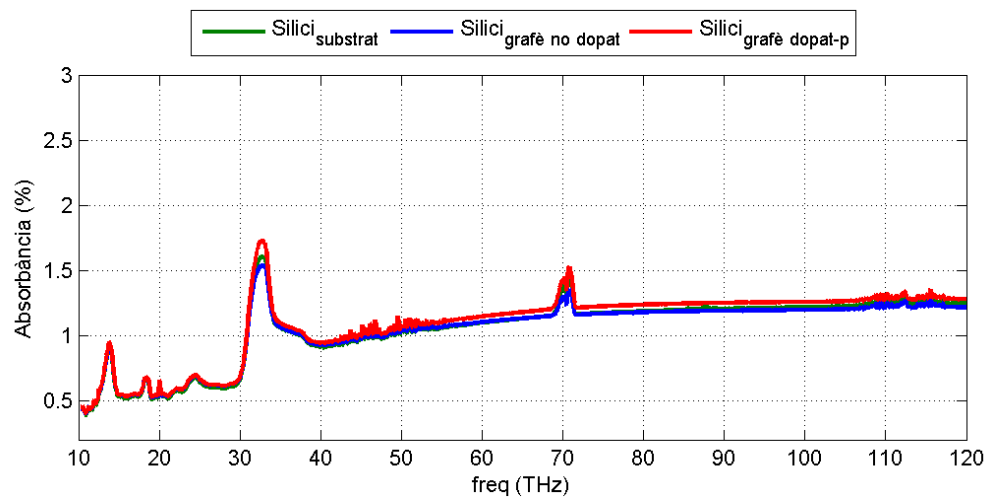
El resultat més important que s'observa a la Figura 7.2 és que el grafè presenta uns valors de transmissió superiors a un 90% en tot el rang de l'espectre d'infraroig.

Respecte la transmissió que presenta cada mostra, es mostren uns valors de transmissió molt semblants a la dels seus respectius substrats, però amb uns valors lleugerament inferiors per les freqüències més elevades.

Aquestes mesures permeten la caracterització dels materials analitzats i localitzar les freqüències d'interès on els valors de la transmissió pren valors màxims o mínims que pot resultar interessant per a determinades aplicacions.

L'absorbància, representada a la Figura 7.3, en contraposició a la transmissió, indica l'absorció electromagnètica del conjunt substrat-grafè a determinades freqüències.





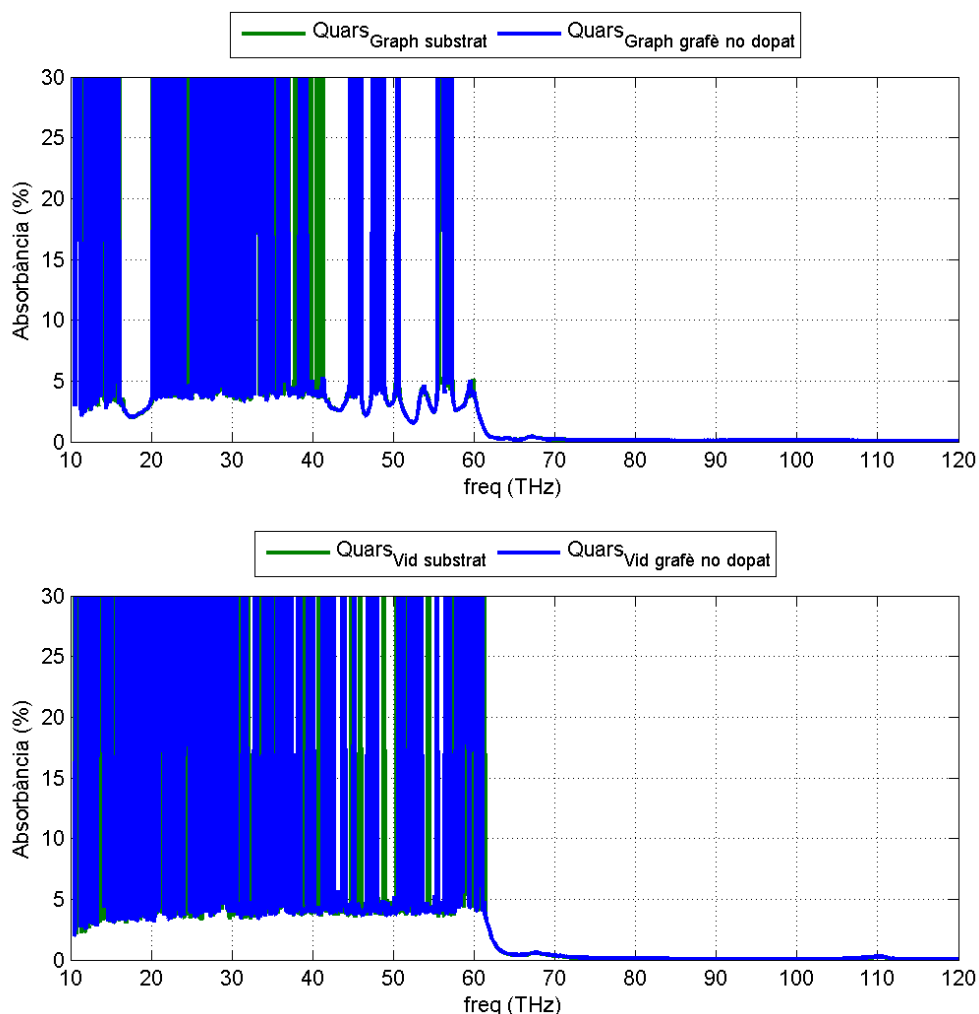


Figura 7.3 Absorbància a la banda de l'infraroig.

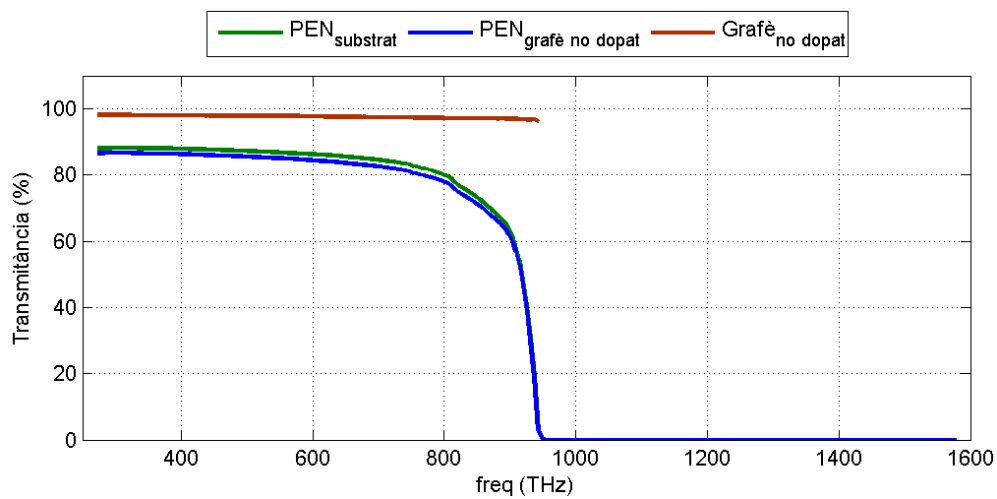
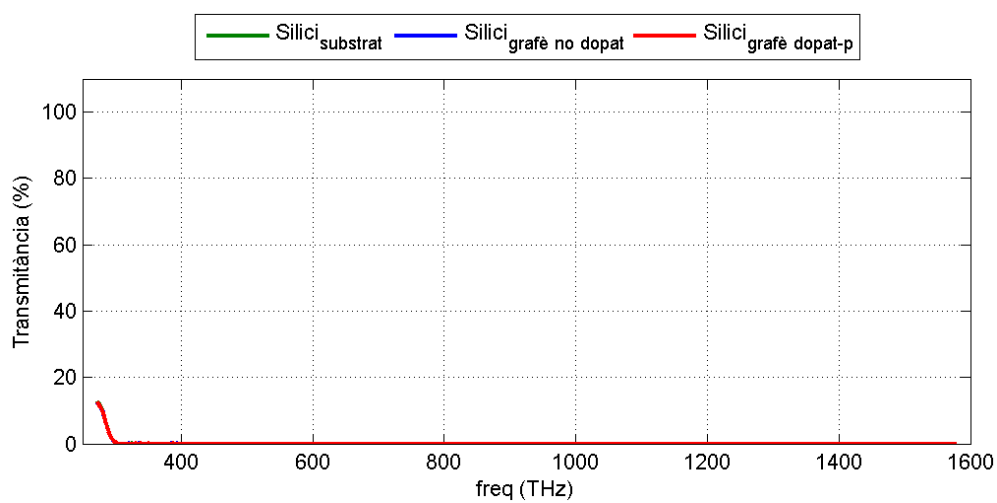
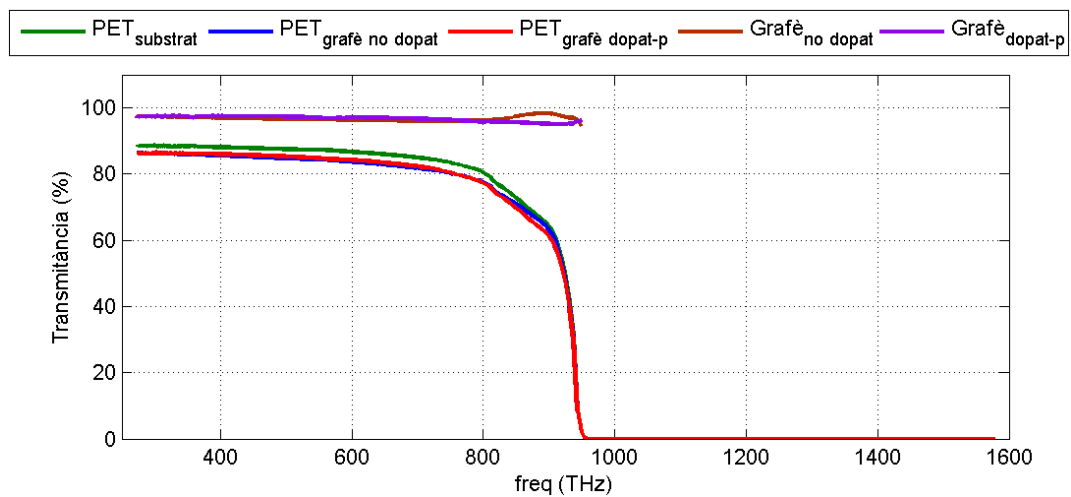
Els resultats obtinguts mostren, de manera inversa als resultats obtinguts de la transmissió, les freqüències en les que l'absorció és màxima o mínima.

Relacionant les gràfiques de transmissió i absorbància es pot comprovar que, efectivament, les freqüències on es produeix una transmissió nul·la a través del material, es correspon amb una absorbància pràcticament infinita, tal com ha de ser segons les definicions.

7.3 Mesures a l'infraroig proper, banda visible i ultraviolat proper

S'ha estudiat el grafè de totes les mostres i substrats disponibles en un ample rang freqüencial comprès entre 272 i 1579 THz aproximadament, o en termes de longitud d'ona entre 190 i 1100 nm, que correspon amb un anàlisi a l'infraroig proper, la banda visible i l'ultraviolat proper.

S'ha realitzat la mesura de la transmissió, utilitzant el sistema *Analytic Jena Specord 205* a les instal·lacions del *CCiTUB*, tant de les diferents mostres com dels diferents substrats. A partir d'aquestes mesures, se n'extreu la transmissió del grafè, utilitzant l'equació (7-2) presentada anteriorment.



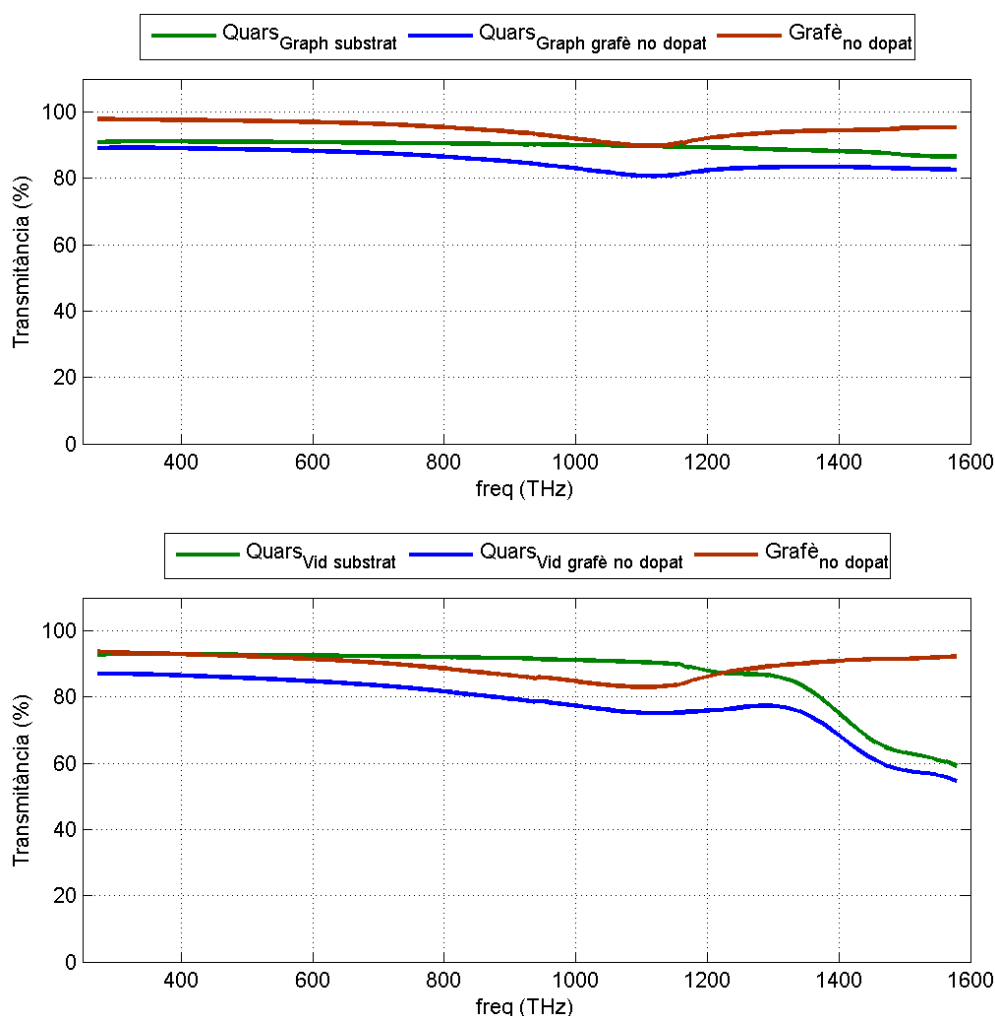


Figura 7.4 Transmitància a l'infraroig proper, espectre visible i ultraviolat proper del grafè CVD, grafè CVD-IQS, dels substrats sols i del conjunt de les mostres formades per grafè transferit sobre un substrat.

A la Figura 7.4 es representa la transmitància obtinguda en el rang espectral d'estudi. En contraposició als valors obtinguts en la banda de l'infraroig, en aquesta banda espectral no es produeixen pics freqüencials en transmissió.

Com a comentari, cal exposar que el silici, al ser un material opac en aquest rang freqüencial, presenta una atenuació nul·la en gairebé tot l'espectre analitzat, per això no el presentem aquí.

Partint del fet que la mesura s'extreu per comparació, tal i com s'ha comentat a l'apartat anterior, només és possible determinar la transmitància del grafè sempre i quan la transmitància del propi substrat no sigui nul·la. Per tant, per poder representar la transmitància del grafè en tot el rang d'estudi, és necessari que el material no presenti cap valor nul en la transmitància a aquestes bandes freqüencials. Particularment, els materials dels que es disposa que compleixin aquest requisit són el quars_{Graph} i quars_{Vid}.

Analitzant els valors de la transmitància del grafè mostrats en la Figura 7.4, es pot comprovar com el grafè presenta un valor molt alt de transmitància en tot l'espectre comprès en el rang de l'infraroig proper, el rang visible i el rang de l'ultraviolat proper.

Un fet remarcable, només visible en les mostres de quars és que la transmitància del propi grafè presenta un pic d'absorció ample i poc intens, centrat a la freqüència de 1111 THz, amb una amplada del pic a l'alçada meitat de 394,9 THz en el grafè depositat en quars_{Graph} i de

450,2 THz en el grafè depositat en quars_{Vid}. En ambdós casos, la diferència relativa de la transmitància és d'aproximadament un 1,1%.

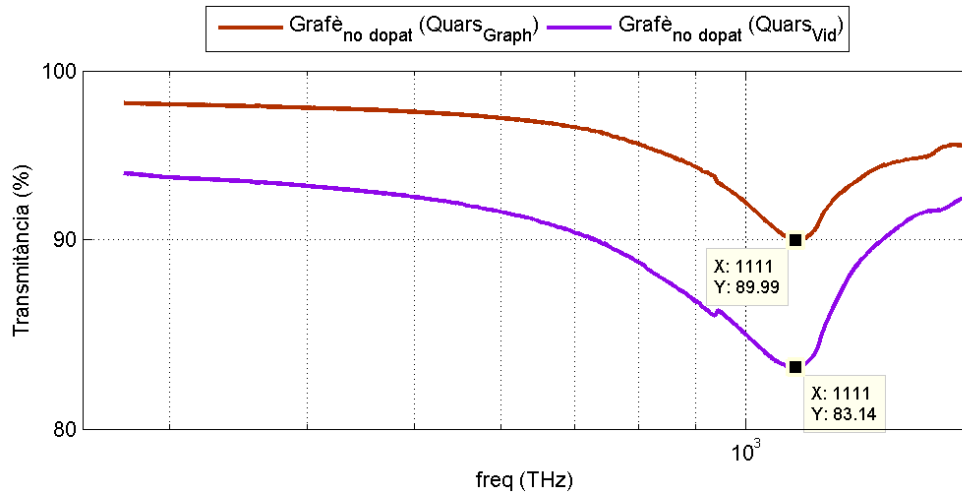


Figura 7.5 Pic d'atenuació del grafè a altes freqüències. L'amplada del pic a l'alçada meitat és de 394,9 THz en el grafè depositat en quars_{Graph} i de 450,2 THz en el grafè depositat en quars_{Vid}.

Concretament, representant la transmitància del grafè en escala logarítmica, Figura 7.5, és més notòria la presència d'aquest pic d'absorció. Cal remarcar un resultat interessant, i és que el pic d'atenuació del grafè es produeix a la mateixa freqüència en ambdues formes de grafè, tant en grafè CVD com en grafè CVD-IQS, concretament centrat a la freqüència de 1111 THz, que es correspon amb una longitud d'ona de 270 nm. Aquest pic es produeix com a conseqüència de les dispersions pròpies que es produeixen en el grafè [93].

Aquest pic d'absorció, tal i com s'ha comentat, només és visible en mostres de grafè transferit sobre un substrat de quars. Els altres substrats com el PET o el PEN, només són transparents per a freqüències superiors a 955 THz aproximadament, que es correspon amb una longitud d'ona de 314 nm.

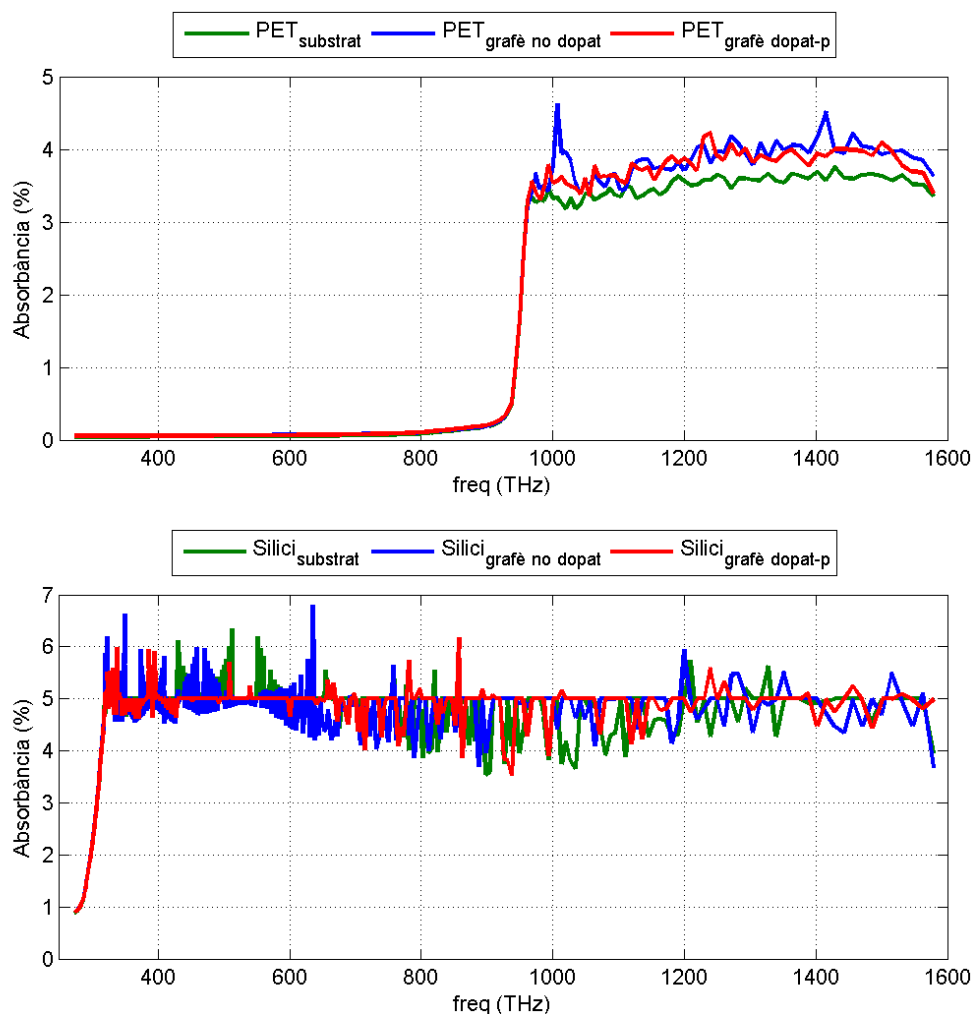
Per estudiar la propietat de transparència del grafè per a la seva implementació en aplicacions optoelectròniques, es mesura la seva transmitància, veure Taula 7.1, a una freqüència de 545.45 THz corresponent a una longitud d'ona de 550 nm (color verd), on la resposta espectral de l'ull humà és màxima.

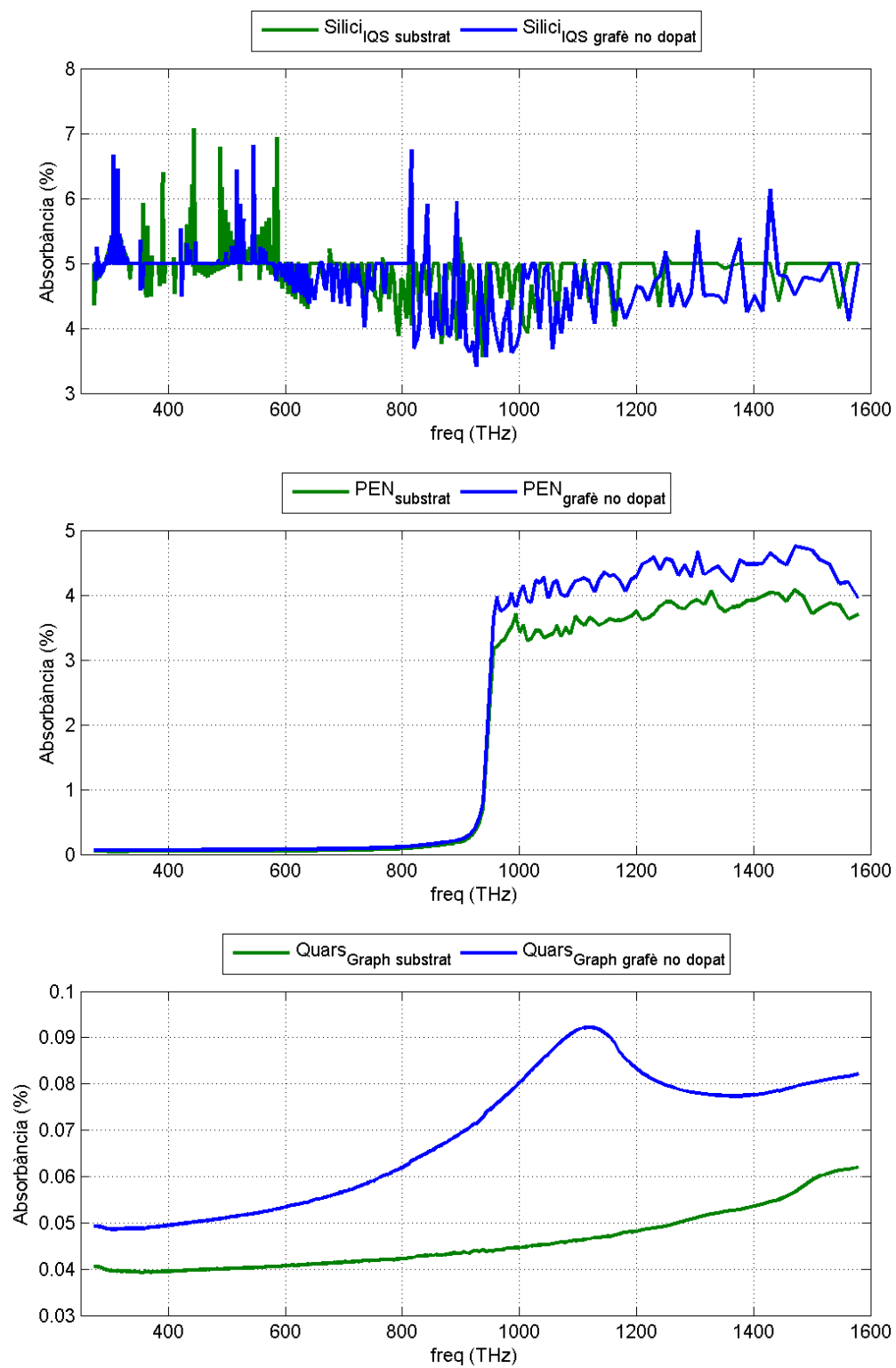
	T_{substrat}	$T_{\text{substrat+grafè}}$	$T_{\text{grafè no dopat}}$	$T_{\text{grafè dopat-p}}$
PET	87.44%	84.56%	96.7%	—
PET	87.44%	85%	—	97.2%
Silici	0%	0%	—	—
Silici_{IQS}	0%	0%	—	—
PEN	87%	85.24%	97.98%	—
Quars_{Graph}	91.12%	88.7%	97.35%	—
Quars_{Vid}	92.79%	85.47%	92.11%	—

Taula 7.1 Valor de la transmitància T analitzada a la freqüència de 545.45 THz (550 nm)

A la Taula 7.1 es mostra la transmitància tant del grafè CVD, del grafè CVD-IQS, dels substrats i dels conjunts grafè-substrat. Els valors obtinguts, tal i com s'esperava, es corresponen amb els resultats reportats en estudis anteriors [54]. El grafè CVD-IQS, que és la mostra citada quars_{Vid}, presenta un valor reduït de transmitància comparat amb els altres.

Analitzant més en detall la transmitància que presenta únicament la capa de grafè, s'observa que pren valors molt pròxims al valor teòric de 97.7%, calculat a l'equació (2-18), a la freqüència de 545,45 THz (550 nm). Respecte al grafè CVD-IQS transferit sobre un substrat de quars_{vid} s'ha obtingut un valor de la transmitància d'un 92.11%. Aquest valor, tot i representar una transparència bastant elevada, seria un valor baix si la mostra es tractés d'una monocapa de grafè. Tot i que a partir de l'anàlisi de l'espectroscòpia Raman es va deduir que el grafè CVD-IQS és monocapa, degut a la tècnica pionera utilitzada per fer el creixement del grafè, on l'estructura del grafè és diferent, principalment en la mida del gra, dels dominis i els seus defectes, poden aparèixer zones localitzades de bicapes o multicapes de grafè que, en conjunt, podria ser el causant de la disminució del valor de la transmitància.





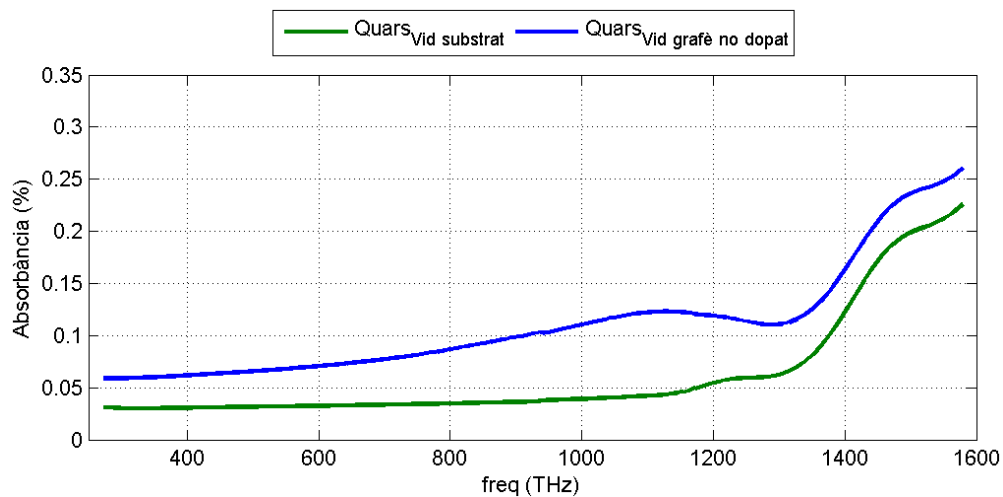


Figura 7.6 Absorbància a l'infraroig proper, espectre visible i ultraviolat proper del grafè CVD, grafè CVD-IQS, dels substrats sols i del conjunt de les mostres formades per grafè transferit sobre un substrat.

A la Figura 7.6 es presenta l'absorbància tant dels substrats com del conjunt de les mostres substrat-grafè. Per les seves definicions, les conclusions que en podem treure de l'absorbància són anàlogues a les que en podem treure de la transmissió. En concret, s'observa en les gràfiques corresponents a l'anàlisi de les mostres de grafè sobre $\text{silici}_{\text{Graph}}$ i $\text{silici}_{\text{IQS}}$ el pic d'absorció causat per l'efecte del grafè a la freqüència de 1111 THz .

Capítol 8: Resultats i conclusions

8.1 Discussions i conclusions

S'ha realitzat un estudi espectroscòpic en un ampli marge freqüencial, que inclou la banda dels THz, l'infraroig, l'espectre visible i l'ultraviolat proper, analitzant la resposta que presenta el grafè depositat sobre diversos tipus de substrats, com el PET (tereftalat de polietilè), PEN (naftalat de polietilè), dos tipus de silici (referenciats com silici i silici_{IQS}) i dos variants de quars (referenciats com quars_{Graph} i quars_{Vid}).

Analitzant la resposta del substrat sol com de la resposta que presenta tot el conjunt de la mostra substrat-grafè, s'ha arribat a realitzar una caracterització del propi grafè, analitzant en les diferents mostres, la contribució que aporta el substrat sobre el qual s'ha transferit el grafè.

En aquest estudi s'han analitzat les variacions que es produeixen en diferents propietats del grafè en un extens rang espectral, provocats per un gran conjunt de factors externs, com ara variant el tipus de substrat en els quals es transfereix, canvis en el dopatge (dopat tipus-p i no dopat), canvis en el mètode de creixement i obtenció del grafè (CVD i CVD-IQS) i canvis en el número de capes (monocapa i multicapa) que presenta aquest al·lòtrop de carboni.

En l'àmbit dels THz, per a la realització d'aquest projecte s'ha realitzat i desenvolupat un conjunt d'algorismes que permeten, primerament, realitzar i automatitzar el procés d'obtenció de les mesures a la banda dels THz utilitzant el mètode de mesura THz-TDS. S'han obtingut les senyals temporals del camp elèctric proporcionats pel mètode de mesura, tant de l'aire, utilitzat com a referència, del substrat sol i del conjunt de la mostra formada per grafè transferit a un determinat substrat. L'algorisme desenvolupat permet, un cop se li proporciona el gruix del substrat, optimitzar el procés de càlcul del conjunt de propietats optoelectròniques, detallades i exposades en la present memòria. S'han obtingut les propietats dels substrats i del grafè, a la banda dels THz.

Més detalladament, alguns dels resultats més rellevants trobats en l'anàlisi espectroscòpic a la banda dels THz, ens corroboren que el grafè CVD presenta una conductivitat superficial al voltant d'un rang de valors compresos entre 10 i 90 vegades el valor de conductivitat mínima del grafè, $\sigma_{min} = \pi e^2 / 2h$. En contraposició, el grafè obtingut amb la forma innovadora de creixement del grafè descrita breument en aquest estudi, grafè CVD-IQS, presenta una conductivitat superficial amb un comportament diferent. Per a freqüències relativament baixes, menors de 1.2 THz, presenta una conductivitat entre 2 i 10 cops el valor de σ_{min} , molt per sota respecte al grafè CVD, però per a freqüències superiors, la conductivitat pren valors molt similars a la conductivitat del grafè CVD.

A banda del tipus de creixement del grafè, existeixen altres factors que influeixen en el valor de la conductivitat superficial del grafè, com el seu número de capes. Concretament, s'ha trobat que un grafè multicapa presenta una conductivitat lleugerament superior respecte al grafè monocapa, confirmant així estudis anteriors.

Respecte a les variacions de la conductivitat segons el tipus de dopant que presenta el grafè, s'ha trobat que en general el grafè dopat tipus-p presenta un valor de conductivitat lleugerament superior respecte a la conductivitat del grafè no dopat.

És interessant remarcar el fet que com tots els substrats utilitzats són molt aïllants i el grafè és transferit sobre la seva superfície, la conductivitat que presenta el grafè és la mateixa que la conductivitat que presenta tot el conjunt de la mostra.

D'altra banda, en aquest anàlisi s'ha pogut comprovar que el fet de depositar una capa de grafè transferit sobre un substrat provoca una atenuació en l'amplitud de les ones electromagnètiques sense modificar la seva fase, produint un decrement en el seu coeficient de transmissió o transmitància. Tot i així, la transmitància del grafè és una propietat que també és susceptible a variacions degudes a diferents factors externs, com el número de capes del grafè, el tipus de dopatge o el mètode d'obtenció del grafè, entre altres.

S'ha observat que el número de capes de grafè afecta en la magnitud del factor de transmissió, de manera que s'ha trobat que un grafè multicapa presenta una menor transmitància respecte al grafè monocapa. Més detalladament, a la banda dels THz s'ha obtingut que el grafè CVD monocapa presenta uns valors entre un 85 i un 95% aproximadament i un valor pròxim al 97% a la banda de l'infraroig. En canvi, el grafè CVD multicapa presenta una transmitància entre un 60 i un 80% a la banda dels THz i al voltant del 92% a la banda IR.

Des del punt de vista de les variacions de la transmitància degudes al tipus de dopatge que presenta el grafè, s'ha trobat que en general, un grafè CVD dopat tipus-p provoca un lleuger decrement en la transmitància del material respecte al mateix grafè CVD sense dopar en totes les bandes freqüencials estudiades. Com a excepció a aquest fet cal destacar la mostra de grafè CVD transferit sobre silici, on s'ha trobat que a la banda de l'infraroig, el decrement en la transmitància és molt més pronunciat, de l'ordre d'un 15% per a les freqüències més elevades de l'infraroig.

Un altre factor estudiat és com afecta en la transmitància el procés d'obtenció del grafè. Concretament, s'ha trobat que la transmitància d'un grafè CVD i d'un grafè CVD-IQS presenten variacions diferents segons la banda espectral d'estudi. Concretament, una monocapa de grafè CVD presenta una transmitància a la banda dels THz entre un 85 i 95% aproximadament i de l'ordre d'un 97% a les bandes tant de l'infraroig, visible i ultraviolat proper. En contraposició, el grafè CVD-IQS presenta una transmitància propera al 96% a la banda dels THz i al voltant d'un 92% a les bandes de l'infraroig, visible i ultraviolat. Per tant, trobem que el grafè CVD-IQS presenta una transmitància lleugerament superior, respecte al grafè CVD, a la banda dels THz i una transmitància notòriament inferior a la banda de l'infraroig, visible i ultraviolat proper. Això és degut probablement a la estructura que presenta aquest grafè és diferent degut a la nova tècnica de creixement utilitzada, on es produeixen variacions principalment en la mida del gra, en els dominis i també els defectes

Com a resultat especialment interessant del treball, es destaquen les possibles aplicacions com a material de capa prima, conductor i transparent. Tenint en compte que en l'actualitat, els materials més utilitzats per a conductors transparents tenen com a base semiconductors [94], com ara l'òxid d'indi (In_2O_3) [95], l'òxid de zinc (ZnO) [96] o l'òxid d'estany (SnO_2) [94], o bé compostos ternaris basats en les seves combinacions [54]. En aquest cas, el material predominant és l'òxid d'indi-estany (ITO), compostat per un 90% de In_2O_3 i un 10% de SnO_2 [94], que presenta comercialment una transmitància de l'ordre del 74% [97], a 550 nm que és on la resposta espectral de l'ull humà és màxima, i una resistència superficial de $R_s = 10 \Omega_{\square}$ sobre un substrat de vidre [74] i $R_s = 60 - 300 \Omega_{\square}$ sobre un substrat de tereftalat de polietilè (PET) [98].

Concretament, la transmitància obtinguda a una longitud d'ona de 550 nm, equivalent a una freqüència de 545.45 THz, que és on la resposta de l'ull humà és màxima, s'ha trobat que totes les mostres amb grafè analitzades, excepte el silici que és opac a aquesta freqüència, presenten una transmitància bastant elevada, superior a la que presenta l'ITO, a més que presenta una conductivitat elèctrica més elevada. Concretament, s'ha trobat que tot el conjunt de les mostres de grafè transferit sobre un substrat, presenten una transmitància entre un 85 i un 88.7% a la freqüència de 545.45 THz i l'ITO, en contraposició, presenta una transmitància d'un 74%. Per tant, totes les mostres analitzades, a excepció amb substrat de silici, són millors candidats per a dispositius optoelectrònics transparents, i més concretament, mostres de grafè transferit sobre PET o PEN presenten molt potencial tant per al desenvolupament, implementació i optimització de dispositius optoelectrònics on la flexibilitat sigui un gran valor afegit, com ara elèctrodes flexibles i transparents, cel·les solars fotovoltaïques o blindatge electromagnètic, entre altres.

Finalment, a banda de tots els resultats trobats i analitzats, és interessant comentar que tot i que l'algorisme desenvolupat i implementat per a optimitzar i automatitzar tot el procés d'anàlisi de propietats del grafè a la banda dels THz, el qual ha sigut l'estudi central d'aquest projecte, a més també permet realitzar un anàlisi exhaustiu per a la caracterització de materials a la banda dels THz, el qual és un element central en la base de recerca de molts altres àmbits. Per tant, s'ofereix una eina molt útil i fiable per a la caracterització espectral de materials.

8.2 Continuació del treball

En aquest projecte s'ha presentat l'estudi realitzat sobre les diferents mostres disponibles en un ampli rang de freqüències. No obstant, és interessant comentar que encara es pot aprofundir molt més en la recerca que s'ha presentat en aquest treball.

Per una banda, s'ha expressat en el projecte que per a freqüències elevades no és gens trivial el procés d'analitzar les propietats d'una capa aïllada de grafè donat a que no es pot eliminar completament la contribució que aporta el substrat a aquestes freqüències. Per tant, si fos possible per disponibilitat de recursos tecnològics, seria interessant aïllar físicament una capa de grafè obtenint així un grafè en estat de suspensió, és a dir, una capa de grafè que no ha sigut transferit sobre cap substrat, i a continuació utilitzar el mateix mètode de mesura explicat en aquest projecte per determinar directament les propietats intrínseques que presenta aquest material.

D'altra banda, l'aprofundiment en la recerca de les propietats del grafè CVD-IQS, el qual ha presentat resultats molt interessants, seria molt enriquidor per intentar donar explicació a alguns dels resultats trobats, com ara el baix nivell de transmitància obtingut tot i ser una monocapa de grafè, o bé la variació freqüencial de la seva conductivitat superficial, per exemple.

Finalment, la continuació més directa que es pot realitzar d'aquest treball és, un cop proporcionats tots els resultats en un ample rang espectral, mostrant els avantatges i inconvenients que presenta cada mostra analitzada, realitzar un estudi sobre possibles aplicacions on les propietats presentades puguin ser d'especial interès. En particular, s'han trobat característiques i propietats idònies per al desenvolupament i optimització de dispositius optoelectrònics flexibles i transparents.

Referències bibliogràfiques

- [1] D. Gabriel Cortés, «Caracterització optoelectrònica del grafè sobre diferents substrats a altes freqüències,» 2014.
- [2] C. Rodríguez Gonzalez i O. V. Kharissova, «Propiedades y aplicaciones del grafeno,» de *Ingenierías*, Enero-Marzo 2008.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva i A. A. Firsov, «Electric field effect in atomically thin carbon films,» de *Science* 306, 2004, pp. 666-669.
- [4] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth i S. Roth, «The structure of suspended graphene sheets,» de *Nature* 446, 2007, pp. 60-63.
- [5] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov i A. K. Geim, «The electronic properties of graphene,» de *Reviews of modern physics*, January-March 2009.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos i A. A. Firsov, «Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene,» de *Nature* 438, 2005, pp. 197-200.
- [7] M. I. Katsnelson, «Graphene: Carbon in two dimensions,» de *Materials today*, 2007, pp. 20-27.
- [8] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov i A. K. Geim, «Two-dimensional atomic crystals,» de *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 102, 2005, pp. 10451-10453.
- [9] G. R. Canham, «Química Inorgánica descriptiva, 2ª ed.,» de *Prentice Hall*, 2000, pp. 257-258.
- [10] H. O. Pierson, «Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. Properties, processing and applications,» de *Noyes Publications*, 1993, pp. 11-13.
- [11] R. K. Kalyoncu i H. A. Taylor, «Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology,» de *John Wiley & Sons*, 2005, p. 771.
- [12] B. T. Kelly, «Physics of graphite,» de *Applied Science Publishers*, 1981.
- [13] M. S. Dresselhaus i G. Dresselhaus, «Intercalation compounds of graphite,» de *Advances in Physics* 30, 1981, p. 139.
- [14] D. J. Page, «The industrial graphite engineering handbook,» de *UCAR Carbon Company*, 1991.
- [15] E. Osawa, de *Chemical Abstracts*, 74, 75698v, Kagaku (Kyoto), Chem. Abstr., 1971, 74, 75698v, 1970, pp. 854-863.

- [16] E. Osawa i Z. Yoshida, «Aromaticity,» de *Chemical Monograph Series 22*, Kagaku-dojin (Kyoto), 1971, pp. 174-178.
- [17] H. W. Kroto, J. R. Heath, O. S. C., C. R. F. i R. E. Smalley, «C₆₀: Buckminsterfullerene,» de *Nature 318*, 1985, pp. 162-163.
- [18] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon,» de *Nature 354*, 1991, pp. 56-58.
- [19] M. J. O'Connell, «Carbon nanotubes: Properties and applications,» de *Taylor & Francis Group*, 2006, pp. 17-18.
- [20] C. Schafhäutl i J. Prakt, «Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gallungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden,» de *Journal für Praktische Chemie 21*, 1840, pp. 129-157.
- [21] C. Schafhäutl, «On the combinations of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable iron,» de *Philosophical Magazine Series 3*, 1840, pp. 570-590.
- [22] B. C. Brodie, «On the atomic weight of Graphite,» de *Philosophical transactions*, 1859, pp. 249-259.
- [23] R. Peierls, «Quelques propriétés typiques des corps solides,» de *Annales de l'institut Henri Poincaré 5*, 1935, pp. 177-222.
- [24] L. D. Landau, «Zur Theorie der phasenumwandlungen II,» de *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion 11*, 1937, pp. 26-35.
- [25] L. D. Landau i E. M. Lifshitz, «Statistical Physics, Part I,» de *Pergamon Press*, 1968.
- [26] N. D. Mermin, «Crystalline order in two dimensions,» de *Physical Review 176*, 1968, pp. 250-254.
- [27] E. Fradkin, «Critical behavior of disordered degenerate semiconductors,» de *Physical Review 33*, 1986, pp. 3257-3262.
- [28] H. P. Boehm, R. Setton i E. Stumpp, «Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds,» de *Carbon 24*, 1986, pp. 241-245.
- [29] IUPAC, «Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"),» de *Blackwell Scientific Publications*, 1997.
- [30] Nobel Media AB, «The Nobel Prize in Physics 2010,» [En línia]. Available: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/.
- [31] G. Grosso i G. P. Parravicini, «Solid state physics,» 2000, p. 153.
- [32] A. P. P. Nicholson i D. J. Bacon, «A new force-constant model for graphite,» de *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1977.

- [33] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer i P. Kim, «Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene,» de *Nature* 438, 2005, pp. 201-204.
- [34] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen i R. S. Ruoff, «Graphene-based composite materials,» de *Nature* 442, 2006, pp. 282-286.
- [35] C. H. Lui, L. Liu, K. F. Mak, G. W. Flynn i T. F. Heinz, «Ultraflat graphene,» de *Nature* 462, 2009, pp. 339-341.
- [36] A. K. Geim i K. S. Novoselov, «The rise of graphene,» de *Nature materials*, 2007.
- [37] M. N. Salán, «Tecnología de proceso y transformación de materiales,» de *Edicions UPC*, 2005, pp. 37-38.
- [38] Y. M.-F., O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly i R. S. Ruoff, «Strength and breaking mechanism os multiwalled carbon nanotubes under tensile load,» de *Science* 287, 2000, pp. 637-640.
- [39] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar i J. Hone, «Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,» de *Science* 321, 2008, pp. 385-388.
- [40] I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande i P. L. McEuen, «Mechanical properties of suspended graphene sheets,» de *Journal of Vacuum Science & Technology* 25, 2007, pp. 2558-2561.
- [41] F. Scarpa, S. Adhikari i A. S. Phani, «Effective elastic mechanical properties of single layer graphene sheets,» de *Nanotechnology* 20, 2009.
- [42] A. K. Geim, «Graphene: Status and prospects,» de *Science* 324, 2009, pp. 1530-1534.
- [43] Compiled by the Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences, «Graphene. Scientific background on the Nobel Prize in Physics 2010,» de *The Royal Swedish Academy of Sciences*, 2010.
- [44] Dirección General de Armamento y Material. Subdirección General de Tecnología e Innovación., «Monografías del SOPT nº12. Propiedades y aplicaciones del grafeno,» de *Ministerio de Defensa de España*, 2013.
- [45] J. González, M. A. Hernández i F. Guinea, «Electrónica del grafeno,» de *Investigación y ciencia* 408, 2010, pp. 42-49.
- [46] M. Dragoman, D. Dragoman i A. A. Muller, «High frequency devices based on graphene,» de *30th International Annual Conference of Semiconductors*, 2007, pp. 53-56.
- [47] C. T. J. Low, F. C. Walsh, M. H. Chakrabarti, M. A. Hashim i M. A. Hussain, «Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications,» de *Carbon* 54, 2013, pp. 1-21.

- [48] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim i H. L. Stormer, «Ultrahigh electron mobility in suspended graphene,» de *Solid State Communications* 146, 2008, pp. 351-355.
- [49] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak i K. Geim, «Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer,» de *Physical Review Letters* 100, 2008, p. 016602.
- [50] X. Du, I. Skachko, A. Barker i E. Y. Andrei, «Approaching ballistic transport in suspended graphene,» de *Nature Nanotechnology* 3, 2008, pp. 491-495.
- [51] S. Unarunotai, Y. Murata, C. E. Chialvo, N. Mason, I. Petrov, R. G. Nuzzo, J. S. Moore i J. A. Rogers, «Conjugated carbon monolayer membranes: Methods for synthesis and integration,» de *Advanced Materials* 22, 2010, pp. 1072-1077.
- [52] I. Rojas, C. Mora i H. J. Herrera Suárez, «Bandas de energía, origen y consecuencias,» de *Latin-American Journal of Physics Education* 1, 2007, pp. 89-94.
- [53] M. S. Fuhrer, C. N. Lau i A. H. MacDonald, «Graphene: Materially Better Carbon,» de *MRS Bulletin* 35, 2010, pp. 289-295.
- [54] F. Bonaccorso, Z. Sun i A. C. Ferrari, «Graphene photonics and optoelectronics,» de *Nature Photonics* 4, 2010, pp. 611-622.
- [55] S. Ryu, C. Mudry, A. Furusaki i A. W. W. Ludwig, «Landauer conductance and twisted boundary conditions for Dirac fermions in two space dimensions,» de *Physical Review B* 75, 2007, p. 205344.
- [56] K. Ziegler, «Minimal conductivity of graphene: Nonuniversal values from the Kubo formula,» de *Physical Review B* 75, 2007, p. 233407.
- [57] M. I. Katsnelson, «Zitterbewegung, chirality, and minimal conductivity in graphene,» de *European Physical Journal B* 51, 2006, pp. 157-160.
- [58] C. A. Balanis, «Advanced Engineering Electromagnetics,» de *Ch 5: Reflection and Transmission*, 2012, pp. 173-258.
- [59] L. A. Falkovsky, «Optical properties of graphene,» de *Journal of Physics: Conference Series* 129, 2008, p. 012004.
- [60] V. P. Gusynin, S. G. Sharapov i J. P. Carbotte, «On the universal AC optical background in graphene,» de *New Journal of Physics* 11, 2009, p. 095013.
- [61] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres i A. K. Geim, «Fine structure constant defines visual transparency of graphene,» de *Science* 320, 2008, p. 1308.
- [62] C. Casiraghi, A. Hartschuch, E. Lidorikis, H. Qian, H. Harutyunyan, T. Gokus, K. S. Novoselov i A. C. Ferrari, «Rayleigh imaging of graphene and graphene layers,» de *Nano Letters* 7, 2007, pp. 2711-2717.

- [63] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Z, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y. J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong i S. Iijima, «Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes,» de *Nature Nanotechnology* 5, 2010, pp. 574-578.
- [64] P. Blake, K. S. Novoselov, A. H. Castro Neto, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim i E. W. Hil, «Making graphene visible,» de *Applied Physics Letters* 91, 2007, p. 063124.
- [65] T. Gokus, R. R. Nair, A. Bonetti, M. Böhmmler, A. Lombardo, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari i A. Hartschuh, «Making graphene luminescent by oxygen plasma treatment,» de *ACS Nano* 3, 2009, pp. 3963-3968.
- [66] Y. Li, Y. Zhao, H. Cheng, Y. Hu, G. Shi, L. Dai i L. Qu, «Nitrogen-doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups,» de *Journal of the American Chemical Society* 134, 2012, pp. 15-18.
- [67] G. Lu, K. Yu, Z. Wen i J. Chen, «Semiconducting graphene: Converting graphene from semimetal to semiconductor,» de *Nanoscale* 5, 2013, pp. 1353-1368.
- [68] G. Eda, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. Kim i M. Chhowalla, «Insulator to Semimetal Transition in Graphene Oxide,» de *Journal Physical Chemistry* 113, 2009, pp. 15768-15771.
- [69] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee i H. Dai, «Chemically Derived, Ultrasooth Graphene Nanoribbon Semiconductors,» de *Science* 319, 2008, pp. 1229-1232.
- [70] H. Vedala, D. C. Sorescu, G. P. Kotchey i A. Star, «Chemical Sensitivity of Graphene Edges Decorated with Metal Nanoparticles,» de *Nano Letters* 11, 2011, pp. 2342-2347.
- [71] F. Wang, Y. Zhang, C. Tian, C. Girit, A. Zettl, M. Crommie i Y. R. Shen, «Gate-Variable Optical Transitions in Graphene,» de *Science* 320, 2008, pp. 206-209.
- [72] S. Essig, M. C. W., A. Vijayaraghavan, M. Ganzhorn, S. Dehm, F. Hennrich, F. Ou, A. A. Green, C. Sciascia, F. Bonaccorso, K. P. Bohnen, H. V. Löhneysen, M. M. Kappes, P. M. Ajayan, M. C. Hersam, A. C. Ferrari i R. Krupke, «Phonon-Assisted Electroluminescence from Metallic Carbon Nanotubes and Graphene,» de *Nano Letters* 10, 2010, pp. 1589-1594.
- [73] M. Z. Iqbal, Structural and electrical characterization of doped graphene and carbon nanotube networks, 2014.
- [74] M. J. Pelletier, «Analytical applications of Raman Spectroscopy,» de *Blackwell Science*, 1999, pp. 1-8, 224.
- [75] D. A. Skoog, F. J. Holler i T. A. Nieman, «Principios de análisis instrumental, 5ª ed.,» de *Mc Graw Hill*, 2001, pp. 463-469.
- [76] M. S. Dresselhaus, D. G., R. Saito i A. Jorio, «Raman spectroscopy of carbon nanotubes,» de *Physics Reports* 409, 2005, pp. 47-99.

- [77] W. Xu, N. Mao i J. Zhang, «Graphene: A Platform for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy,» de *Small* 9, 2013, pp. 1121-1410.
- [78] D. Yoon, H. Moon, Y. W. Son, J. S. Choi, B. H. Park, Y. H. Cha, Y. D. Kim i H. Cheong, «Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO₂/Si,» de *The American Physical Society*, 2009.
- [79] I. Childres, L. A. Jauregui, W. Park, H. Cao i Y. P. Chen, «Ch. 19: Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials,» de *New Developments in Photon and Materials Research*, Nova Science Publishers, 2013.
- [80] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth i A. K. Geim, «Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers,» de *Physical Review Letters* 97, 2006, p. 187401.
- [81] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold i L. Wirtz, «Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene,» de *Nano Letters* 7, 2007, pp. 238-242.
- [82] A. K. Denisultanov, S. E. Azbite, N. S. Balbekin, S. I. Gusev i M. K. Khodzitsky, «Optical properties of graphene on quartz and polyethylene substrates in terahertz frequency range,» de *PIERS Proceedings*, 2014.
- [83] Y. S. Jin, G. J. Kim i S. G. Jeon, «Terahertz Dielectric Properties of Polymers,» de *Journal of the Korean Physical society* 49, 2006, pp. 513-517.
- [84] M. Liang, M. Tuo i H. Xin, «Terahertz Characterization of Carbon Nanotube and Graphene On-Substrate Thin Films,» de *7th European Conference on Antennas and Propagation*, 2013, pp. 705-706.
- [85] S. P. Mickan, S. S. Lee, T. M. Lu, E. Barnat, J. Munch, D. Abbott i Z. X. C., «Thin film characterization using terahertz differential time-domain spectroscopy and double modulation,» de *Electronics and Structures for MEMS II*, 2001, pp. 197-209.
- [86] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright i P. E. Wright, «Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions,» de *SIAM Journal of Optimization*, Vol. 9, 1998, pp. 112-147.
- [87] I. García-Ruiz, C. D. Aviles-Castro, H. Jardón-Aguilar i J. Guerra-Vargas, «On the measurement of the complex permittivity of layers embedded in a multilayered dielectric material with the use of a free-space method,» de *Microwave and Optical Technology Letters* 33, 2002, pp. 422-426.
- [88] W. Withayachumnankul, B. M. Fischer, S. P. Mickan i D. Abbott, «Thickness Determination for Homogeneous Dielectric Materials through THz-TDS,» de *Infrared Millimeter Waves and 14th International Conference on Terahertz Electronics*, 2006, p. 448.

- [89] W. Liu, R. Valdés Aguilar, Y. Hao, R. S. Ruoff i N. P. Armitage, «Broadband microwave and time-domain terahertz spectroscopy of CVD grown graphene,» de *Journal of Applied Physics* 110, 2012, p. 083510.
- [90] N. Rouhim, D. Jain, S. Capdevila, L. Jofre, E. Brown i P. J. Burke, «Broadband Conductivity of Graphene from DC to THz,» de *11th IEEE International Conference on Nanotechnology*, 2011, pp. 1205-1207.
- [91] I. H. Baek, K. J. Ahn, B. J. Kang, S. Bae, B. H. Hong, D. I. Yeom i K. Lee, «Terahertz transmission and sheet conductivity of randomly stacked multi-layer graphene,» de *Applied Physics Letters* 102, 2013, p. 191109.
- [92] H. Xu i S. M. Anlage, «Microwave shielding of transparent and conducting single-walled carbon nanotube films,» de *Applied Physics Letters* 90, 2007, p. 183119.
- [93] D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner i G. G. Wallace, «Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets,» de *Nature Nanotechnology* 3, 2008, pp. 101-105.
- [94] I. Hamberg i C. G. Granqvist, «Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows,» de *Journal of Applied Physics* 60, 1986, pp. 123-159.
- [95] L. Holland i G. Siddall, «The properties of some reactively sputtered metal oxide films,» de *Vacuum* 3, 1953, p. 375–391.
- [96] T. Minami, «Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes,» de *Semiconductor Science and Technology* 20, 2005, pp. 35-44.
- [97] D. Kim, «Properties of ITO/Cu/ITO Multilayer Films for Application as Low Resistance Transparent Electrodes,» de *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 10, 2009, pp. 165-168.
- [98] C. G. Granqvist, «Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review,» de *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 2007, pp. 1529-1598.
- [99] R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva i A. K. Geim, «Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes,» de *Science* 335, 2012, pp. 442-444.
- [100] V. Berry, «Impermeability of graphene and its applications,» de *Carbon* 62, 2013, pp. 1-10.
- [101] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns i A. B. Holmes, «Light-emitting diodes based on conjugated polymers,» de *Nature* 347, 1990, pp. 539-541.
- [102] J. A. Pickering, «Touch-sensitive screens: the technologies and their application,» de *International Journal of Man-Machine Studies*, 25, 1986, pp. 249-269.
- [103] X. C. Zhang i J. Xu, «Introduction to THz Wave Photonics,» de *Springer*, 2010.

- [104] F. Rana, «Graphene Terahertz Plasmon Oscillators,» de *IEEE Transactions on Nanotechnology* 7, 2008, pp. 91-99.
- [105] D. Sun, C. Divin, J. S. J. E. Rioux, C. Berger, W. A. Heer, P. N. First i T. Norris, «Coherent control of ballistic photocurrents in multilayer epitaxial graphene using quantum interference,» de *Nano Letters* 10, 2010, pp. 1293-1296.
- [106] T. Otsuji, H. Karasawa, T. Komori, T. Watanabe, H. Fukidome, M. Suemitsu, A. Satou i V. Ryzhii, «Observation of Amplified Stimulated Terahertz Emission from Optically Pumped Epitaxial Graphene Heterostructures,» de *Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) and Quantum Electronics and Laser Science Conference (QELS)*, 2010.
- [107] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard i A. G. Rinzler, «Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films,» de *Science* 27, 2004, pp. 1273-1276.
- [108] H. Z. Geng, K. K. Kim, K. P. So, Y. S. Lee, Y. Chang i Y. H. Lee, «Effect of Acid Treatment on Carbon Nanotube-Based Flexible Transparent Conducting Films,» de *Journal of the American Chemical Society* 129, 2007, pp. 7758-7759.
- [109] S. De i J. N. Coleman, «Are There Fundamental Limitations on the Sheet Resistance and Transmittance of Thin Graphene Films?,» de *ACS Nano* 4, 2010, pp. 2713-2720.
- [110] J. Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui i P. Peumans, «Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes,» de *Nano Letters* 8, 2008, pp. 689-692.
- [111] S. De, T. M. Higgins, P. E. Lyons, E. M. Doherty, P. N. Nirmalraj, W. J. Blau, J. J. Boland i J. N. Coleman, «Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios,» de *ACS Nano* 3, 2009, pp. 1767-1774.
- [112] J. M. Dawlaty, S. Shivaraman, J. Strait, P. George, M. Chandrashekar, F. Rana, M. G. Spencer, D. Veksler i Y. Chen, «Measurement of the optical absorption spectra of epitaxial graphene from terahertz to visible,» de *Applied Physics Letters* 93, 2008, p. 131905.
- [113] B. E. A. Saleh i M. C. Teich, «Fundamentals of Photonics,» de *Wiley*, 1991, pp. 696-736.
- [114] T. Mueller, F. Xia i P. Avouris, «Graphene photodetectors for high-speed optical communications,» de *Nature Photonics* 4, 2010, pp. 297-301.
- [115] F. Xia, T. Mueller, Y. M. Lin, A. Valdes-Garcia i P. Avouris, «Ultrafast graphene photodetector,» de *Nature Nanotechnology* 4, 2009, pp. 839-843.
- [116] J. Park, Y. H. Ahn i C. Ruiz-Vargas, «Imaging of Photocurrent Generation and Collection in Single-Layer Graphene,» de *Nano Letters* 9, 2009, pp. 1742-1746.
- [117] X. Xu, N. M. Gabor, J. S. Alden, A. M. Zande i P. L. McEuen, «Photo-Thermoelectric Effect at a Graphene Interface Junction,» de *Nano Letters* 10, 2010, pp. 562-566.
- [118] T. Makvart i L. Castañer, «Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation,» de *Elsevier Science*, 2005, pp. 5-27.

- [119] J. H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami i M. S. Fuhrer, «Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂,» de *Nature Nanotechnology* 3, 2008, pp. 206-209.
- [120] Y. Zhu, Z. Sun, Z. Yan, Z. Jin i J. M. Tour, «Rational Design of Hybrid Graphene Films for High-Performance Transparent Electrodes,» de *ACS Nano* 8, 2011, pp. 6472-6479.
- [121] X. Li, H. Zhu, K. Wang, A. Cao, J. Wei, C. Li, Y. Jia, Z. Li, X. Li i D. Whu, «Graphene-On-Silicon Schottky Junction Solar Cells,» de *Advanced Materials* 22, 2010, pp. 2743-2748.
- [122] C. C. Chen, M. Aykol, C. C. Chang, A. F. Levi i S. B. Cronin, «Graphene-silicon Schottky diodes,» de *Nano Letters* 11, 2011, pp. 1863-1867.
- [123] Y. Ye, Y. Dai, L. Dai, Z. J. Shi, N. Liu, F. Wang, L. Fu, R. M. Peng, X. N. Wen, Z. J. Chen, Z. F. Liu i G. G. Qin, «High-Performance Single CdS Nanowire (Nanobelt) Schottky Junction Solar Cells with Au/Graphene Schottky Electrode,» de *ACS Applied Materials & Interfaces* 2, 2010, pp. 3406-3410.
- [124] L. Zhang, L. Fan, Z. Li, E. Shi, X. Li, H. Li, C. Ji, Y. Jia, J. Wei, K. Wang, H. Zhu, D. Wu i A. Cao, «Graphene-CdSe nanobelt solar cells with tunable configurations,» de *Nano Research* 4, 2011, pp. 891-900.
- [125] X. Miao, S. Tongay, M. K. Petterson, K. Berke, A. G. Rinzler, B. R. Appleton i A. F. Hebard, «High efficiency graphene solar cells by chemical doping,» de *Nano Letters* 12, 2012, pp. 2745-2750.
- [126] J. T. W. Wang, J. M. Ball, E. M. Barea, A. Abate, J. A. Alexander-Webber, J. Huang, M. Saliba, I. Mora-Sero, J. Bisquert, H. J. Snaith i R. J. Nicholas, «Low-temperature processed electron collection layers of graphene/TiO₂ nanocomposites in thin film perovskite solar cells,» de *Nano Letters* 14, 2014, pp. 724-730.
- [127] L. Grande, V. T. Chundi, D. Wei, C. Bower, P. Andrew i T. Ryhänen, «Graphene for energy harvesting/storage devices and printed electronics,» de *Particuology* 10, 2012, pp. 1-8.
- [128] H. Gwon, H. S. Kim, K. U. Lee, D. H. Seo, Y. C. Park, Y. S. Lee, B. T. Ahn i K. Kang, «Flexible energy storage devices based on graphene paper,» de *The Royal Society of Chemistry*, 2011, pp. 1277-1283.
- [129] X. Zhao, C. M. Hayner, K. Han, J. K. Lee, M. C. Kung i H. H. Kung, «3-D graphenic network composites for high-performance li-ion battery electrodes,» de *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, 2012.
- [130] X. Zhao, C. M. Hayner, M. C. Kung i H. H. Kung, «In-Plane Vacancy-Enabled High-Power Si-Graphene Composite Electrode for Lithium-Ion Batteries,» de *Advanced Energy Materials* 1, 2011, pp. 1079-1084.
- [131] K. Han, J. Shen, C. M. Hayner, H. Ye, M. C. Kung i H. H. Kung, «Li₂S-reduced graphene oxide nanocomposites as cathode material for lithium sulfur batteries,» de *Journal of Power Sources* 251, 2014, pp. 331-337.

- [132] S. Kannappan, K. Kaliyappan, R. J. Manian, A. S. Pandian, H. Yang, Y. S. Lee, J. H. Jang i W. Lu, «Graphene based Supercapacitors with Improved Specific Capacitance and Fast Charging Time at High Current Density,» de *Materials Science*, 2013.
- [133] M. Cox, A. Gorodetsky, B. Kim, K. S. Kim, Z. Jia, P. Kim, C. Nuckolls i L. Kyminis, «Single-layer graphene cathodes for organic photovoltaics,» de *Applied Physics Letters* 98, 2011, p. 123303.
- [134] H. Wang, L. F. Cui, Y. Yang, H. S. Casalongue, J. T. Robinson, Y. Liang, Y. Cui i H. Dai, «Mn₃O₄-Graphene Hybrid as a High-Capacity Anode Material for Lithium Ion Batteries,» de *Journal of the American Chemical Society* 132, 2010, pp. 13978-13980.
- [135] IBM, «Graphene circuit ready for wireless,» [En línia]. Available: <http://phys.org/news/2014-01-graphene-circuit-ready-wireless.html>. [Últim accés: 17 06 2014].
- [136] Y. M. Lin, A. Valdes-Garcia, S. J. Han, D. B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, Y. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris i K. A. Jenkins, «Wafer-Scale Graphene Integrated Circuit,» de *Science* 10, 2011, pp. 1294-1297.
- [137] S. H. Han, A. Valdes-Garcia, S. Oida, K. A. Jenkins i W. Haensch, «Graphene radio frequency receiver integrated circuit,» de *Nature Communications* 5, 2014.
- [138] H. Yang, J. Heo, S. Park, H. J. Song, D. H. Seo, K. E. Byun, P. Kim, I. Yoo, H. J. Chung i K. Kim, «Graphene Barristor, a Triode Device with a Gate-Controlled Schottky Barrier,» de *Science* 336, 2012, pp. 1140-1143.
- [139] M. Tamagnone, J. S. Gómez-Díaz, J. R. Mosig i J. Perruisseau-Carrier, «Analysis and design of terahertz antennas based on plasmonic resonant graphene sheets,» de *Journal of Applied Physics* 112, 2012, p. 114915.
- [140] M. Tamagnone, J. S. Gómez-Díaz, J. R. Mosig i J. Perruisseau-Carrier, «Reconfigurable terahertz plasmonic antenna concept using a graphene stack,» de *Applied Physics Letters* 101, 2012, p. 214102.
- [141] M. Tonouchi, «Cutting-edge terahertz technology,» de *Nature Photonics* 1, 2007, pp. 97-105.
- [142] M. M. Felger, M. Dressel i M. Scheffler, «Microwave resonances in dielectric samples probed in Corbino geometry: Simulation and experiment,» de *Review of Scientific Instruments* 84, 2013, p. 114703.
- [143] S. J. Orfanidis, «Ch 13: S-Parameter,» de *Electromagnetic Waves and Antennas*, 2002, pp. 617-662.