



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ciencias

Caracterización óptica y estructural
de grafeno uni y bidimensional
sintetizado sobre SiC(0001)

Tesis

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA

Gabriela Flores Rangel

Asesor de Tesis:

Dr. Luis Felipe Lastras Martínez

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. MÉXICO

AGOSTO 2017

A mi familia

*No hay manera de expresar todo lo que significan para mí,
los amo intensamente.*

AGRADECIMIENTOS:

Al Dr. Luis Felipe Lastras Martínez por la paciencia, confianza, impulso, orientación y libertad en su asesoría.

Al Dr. Alfonso Lastras Martínez por el apoyo, el impulso y las facilidades brindadas a lo largo de este periodo.

Al Dr. Raúl Balderas Navarro por su interés en el proyecto, valiosas sugerencias, por su amistad y su compromiso con la ciencia.

Al Dr. José Manuel Flores Camacho por toda la disposición y el apoyo brindado, por ser un ejemplo de investigador.

Al Dr. Ricardo Castro García por toda la paciencia, el interés y la disposición mostrada.

A la Lic. Karla M. Ortega Gallegos, a la Ing. Liliana Mendoza Tello y a la Lic. Guadalupe Carrizales por su amistad, consejos, buen trato y excelente servicio.

Al personal de servicio del IICO, por todas las facilidades y atención brindada

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada a lo largo de este periodo.

A mis padres Ricardo Florez y Olimpia Rangel Guerrero, ustedes fueron, son y serán mi impulso para seguir adelante, gracias por sus consejos, por impulsarme, por su infinito amor, por todas las conversaciones y por nunca dejarme sola, por enseñarme que la educación es la única manera de tener una vida mejor.

A mis hermanos Dennise, Ricardo y Marco (mi pequeño), no se que haría sin ustedes mis mejores amigos, muchas gracias por siempre apoyarme y estar conmigo, han sido mi ejemplo a seguir, me han enseñado que la dedicación y perseverancia siempre te llevarán al éxito.

A Abril y Nicolás por su amistad, sabios consejos y apoyo brindado.

A Oscar, por el amor, consejos, disposición y por disfrutar lo que ambos amamos: la Ciencia!, por acompañarme en este camino lleno de aprendizajes e innumerables retos.

RESUMEN

En éste trabajo se muestra la caracterización óptica y estructural realizada a nanolistones (GNRs). monocapas (MLG) y bicapas de grafeno (BLG), las cuales están sintetizadas en sustratos escalonados de SIC(0001)-6H sobre el borde, estos se llevó a cabo gracias a un tratamiento químico para obtener bicapas de grafeno quasi-free standing. Las anisotropías ópticas provenientes de los GNRs no son fáciles de obtener debido a sus dimensiones, lo cual representa un verdadero reto el aislar la contribución proveniente de los GNRs y la del sustrato.

El análisis se centra en la transición óptica observada alrededor de $4.5eV$, la cual corresponde al punto silla $E_{\Gamma}(M)$ de la estructura electrónica del grafeno y se concluye también que sigue la forma de línea de una resonancia Fano, además se analizó la morfología de las muestras con un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), se realizó mediciones de Micro Reflectancia (μR) las cuales confirman los resultados obtenidos en RD, así mismo mediante Microscopia Raman se estudiaron líneas Raman G , $2D$, y D de grafeno. A lo largo de este trabajo se muestra que la técnica de Reflectancia Diferencial tiene un gran potencial en el estudio de nanoestructuras de grafeno.

Palabras clave: GNRs, grafeno epitaxial, detección óptica

ABSTRACT

This work shows the optical and structural characterization of graphene nanoribbons (GNRs). Monolayers (MLG) and Bilayer (BLG) of graphene, which are synthesized on stepped substrates of SiC (0001) -6H on the edge, these are carried out thanks to a chemical treatment to obtain bilayer graphene quasi-free standing. The optical anisotropies from the GNRs are not easy to obtain because of their size, which represents a real challenge in isolating the contribution from the GNRs and the substrate.

The analysis focuses on the optical transition observed around $4.5eV$, which corresponds to the chair point $E_{\Gamma}(M)$ of the electronic structure of the graphene and it is also concluded that follows the line form of a Fano Resonance, the morphology of the samples was analyzed with an Atomic Force Microscope (AFM), Micro Reflectance (μR) measurements were performed, confirming the results obtained in RDS, also by Raman Microscopy was studied Raman lines G, 2D and D. Throughout this work it is shown that the Differential Reflectance technique has great potential in the study of graphene nanostructures.

Keywords: GNRs, epitaxial graphene, optical detection.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	III
Índice de figuras	VII
1 Introducción	1
1.1 Descripción del grafeno	3
1.2 Esquema de la tesis	4
2 Aspectos teóricos	5
2.1 Estructura cristalina	6
2.2 Propiedades básicas electrónicas	9
2.2.1 Grafeno	9
2.2.2 Nanolistones de grafeno	10
2.3 Propiedades Ópticas	12
2.4 Resonancias Fano	14
3 Muestras y Técnicas Experimentales	16
3.1 Descripción de las Muestras	17
3.2 Espectroscopia de Reflectancia Diferencial (RDS)	19
3.2.1 Macro-RDS	19
3.2.2 Micro-RDS	22
3.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	22
3.4 Espectroscopía Raman	25
4 Caracterización y Resultados Experimentales	28
4.1 Nanolistones de Grafeno (GNRs)	29
4.1.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	29
4.1.2 Espectroscopía de Reflectancia Diferencial	31
4.2 Monocapas y Bicapas de Grafeno	35
4.2.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	35
4.2.2 Espectroscopía de Reflectancia Diferencial	37
4.2.3 Espectroscopía Raman	39
5 Conclusiones	42
5.1 Conclusiones	43
5.2 Perspectiva	43
A Aproximación Tight Binding para monocapa	44
A.0.1 Matriz de transferencia y matriz de superposición	46

B Modelo de Tres Capas	48
B.1 Reflexión y transmisión	49
B.1.1 Condiciones de frontera	49
B.1.2 Coeficientes de Fresnel	50
B.1.3 Modelo de tres capas	54
C Grupos de simetría del grafeno	56
C.1 Operaciones de simetría	57
Bibliografía	59

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Red hexagonal tipo panal de abeja (Honeycomb) del grafeno . . .	2
1.2. Estructura de hibridación sp^2 , el ángulo entre los orbitales σ es de 120°	3
1.3. Línea del tiempo de los alótropos del carbono (C)	4
2.1. a) La red hexagonal del grafeno, donde a_1 y a_2 son los vectores unitarios y $\delta_{1,2,3}$ los vectores de átomos vecinos, los átomos de diferentes sub-redes son A y B , b) La red recíproca en el espacio de momentos, donde b_1 y b_2 son los vectores unitarios en el espacio recíproco, y Γ , M , K y K' son los puntos de alta simetría	7
2.2. Orbitales σ en el grafeno, y los orbitales π perpendiculares al plano, los enlaces σ están fuertemente conectados a los átomos de carbono y son responsables de la energía de amarre y las propiedades elásticas del grafeno	8
2.3. La estructura de red de grafeno, donde los vectores primitivos son a y b . Los cortes <i>zigzag</i> (átomos encerrados en el rectángulo horizontal) y <i>armchair</i> (encerrados en el rectángulo vertical), L es la longitud de los nanolistones, respectivamente para cada tipo de borde, donde N es el número de átomos	8
2.4. Estructura de bandas del grafeno, se puede observar la proyección la misma en el plano k_y y k_x , donde la dispersión es lineal, es decir cerca del punto K y K' , se observan los <i>Puntos de Dirac</i>	10
2.5. Estructura de Red del grafeno, a) Donde a y z son las dos direcciones de confinamiento electrónico para los listones <i>zigzag</i> y <i>armchair</i> , b) La primera Zona de Brillouin del grafeno se pliega en la primera Zona de Brillouin rectangular, definido en las direcciones a y z (del espacio recíproco)	11
2.6. Estructura de bandas del grafeno proyectadas en los ejes de terminación <i>zigzag</i> y <i>armchair</i> respectivamente	11
2.7. Esquema de los procesos inter-banda e intra-banda	13
2.8. Fotografía de una apertura parcial de $50\mu m$ cubierta por una capa y bicapa de grafeno, la línea muestra la intensidad de la luz transmitida, en la parte superior derecha se muestra el diseño de la muestra, Imagen tomada de Nair et al ¹	13
2.9. Esquema de la relación de Fano, que se expresa como la superposición de una forma de línea Lorentziana de un nivel discreto y con un plano continuo.	15

2.10. Los espectros de absorbancia de grafeno bilayer y monolayer son bien descritas con el modelo de Fano, las diferencia entre la energía de resonancia y la singularidad de <i>Van Hove</i> (VH) determina la energía de amarre del excitón. <i>Imagen tomada de Chae et al.</i> ² . . .	15
3.1. Esquema del proceso de crecimiento epitaxial del grafeno mediante la disminución de Si en superficies de SiC, (a) El substrato de SiC después del grabado escalonado, (b)La nucleación de la capa buffer (BL), (c)La superficie es cubierta por una capa de carbono MLG (Monolayer graphene), esto es posible debido a la similaridad del grafeno con la BL, (d)Cubriendo nuevamente la superficie debido al crecimiento continuo, por lo tanto se forman BLG (Bilayer Graphene)	18
3.2. Montaje experimental Reflectancia diferencia (RD)	20
3.3. Orientaciones de la muestra usadas para determinar el origen físico de los componentes del espectro RDS, a)Orientación A en la cual el espectro incluye solo las señales de las terrazas (donde están sintetizados los nanolistones), b)La orientación en la cual se sensa la luz proveniente de las terrazas y de los escalones.	21
3.4. Montaje experimental de Micro Reflectancia diferencia (μR)	22
3.5. Diseño de una base de escaneo AFM con sensores ópticos, el láser es escaneado con el cantilever	23
3.6. Esquema general de un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), la punta fina se coloca sobre el cantilever y se va escaneando en la superficie, en este caso la muestra se mueve para modificar la altura del cantilever sobre la superficie	23
3.7. Diagrama de bloques para el ciclo x,y de la configuración de escaneo	24
3.8. Configuración de funcionamiento de un sistema AFM, a) Un escáner con tres grados de libertad, b)Diagrama esquemático de un sensor óptico de nivel, al final del cantilever, se dobla la posición del punto láser en los cambios del detector, la distancia D_{cd} es grande, así que pequeños movimientos del cantilever causan un gran cambio en la posición del spot del láser en el detector	25
3.9. Diagrama de niveles de energía para la absorción infrarroja y la dispersión Raman Stokes para una transición vibracional de g_0 a g_1 . La dispersión de la energía del fotón $\hbar\omega$, se desplaza de la radiación láser incidente por la energía de vibración infrarroja, $\hbar\omega$, ganada por al molecula	25
3.10. Dispersión Raman y Rayleigh de excitación a la frecuencia ν_0 . Una vibración molecular en la muestra con frecuencia ν_v	26
3.11. Esquema de modos Raman, a)Vibración de red del modo G en el espacio real, b)Desplazamiento de los átomos del modo D en el espacio real	27

3.12. Representaciones esquemáticas de los procesos de los modos activos en el grafeno, la absorción del fotón (línea azul), la emisión (flecha roja), los procesos inter-banda (línea discontinua), la dispersión del electrón en un defecto (línea punteada) ³	27
4.1. Muestra FG163R, (der) Imagen AFM, escala de 1nm, (izq) Perfil de la superficie de la zona destacada	29
4.2. Muestra FG166R, (der) Imagen AFM, (izq) Perfil de la superficie de la zona destacada	30
4.3. Muestra FG166L, (der) Imagen AFM, (izq) Perfil de la superficie de la zona destacada	30
4.4. Espectro de RDS de la muestra FG163R, (izq) Los espectros de posiciones A y B del eje $1\bar{1}00$ y $11\bar{2}0$ respectivamente, (der) Espectro de RDS, donde se aprecia que el componente del sustrato ($3eV$) se suprime con la orientación de la muestra	31
4.5. Espectro de RDS de la muestra FG166R, (izq) Los espectros de posiciones A y B del eje $1\bar{1}00$ y $11\bar{2}0$ respectivamente, (der) Se aprecia la diferencia en espectros	32
4.6. Espectro de RDS de la muestra FG166L, (izq) Los espectros de posiciones A y B del eje $1\bar{1}00$ y $11\bar{2}0$ respectivamente, (der) Se aprecia la diferencia en espectros	32
4.7. Espectro de RDS de las muestras estudiadas, donde se pueden observar las transiciones asociadas a los GNRs y SiC	33
4.8. Espectro de μR de la muestra FG166L, la cual fue seleccionada porque se observa de forma más clara la transición del grafeno en $4.7eV$	34
4.9. Muestra FG271, (der) Imagen AFM, (izq) Perfil de la superficie mostrada	35
4.10. Muestra FG272, (der) Imagen AFM, (izq) Perfil de la superficie mostrada	36
4.11. Muestra FG271, (izq) Los espectros de posiciones A y B del eje $1\bar{1}00$ y $11\bar{2}0$ respectivamente, (der) Espectro de RDS	37
4.12. Muestra FG300, (izq) Los espectros de posiciones A y B del eje $1\bar{1}00$ y $11\bar{2}0$ respectivamente, (der) Espectro de RDS	38
4.13. Espectro de RDS para las muestras de monocapas y bicapas estudiadas, siguen el mismo comportamiento en la forma de línea . . .	38
4.14. Espectro Raman de la muestra FG271 (Monocapa epitaxial de grafeno, se aprecia la línea D de defectos	39
4.15. Espectro Raman de la muestra FG272	40
4.16. Espectro Raman de la muestra FG300	40
4.17. Espectro Raman centrado en la banda 2D del grafeno	41
B.1. Esquema de los medios, con diferente índice de refracción, utilizando distintas superficies para definir las condiciones de frontera	49
B.2. Reflexión y transmisión de la luz en una interfaz con polarización s .	51

B.3. Reflexión y transmisión de la luz en una interfaz con polarización P	52
B.4. Esquema del modelo de tres capas, donde ϕ_0 es el ángulo de incidencia y ϕ_1 el ángulo de reflexión, donde se detalla las amplitudes de los haces	54

1

INTRODUCCIÓN

*En este capítulo se dará un breve panorama del material bajo estudio **Grafeno** con el fin de ahondar con mas naturalidad a lo que procede en la tesis, así como también la distribución de los capítulos de la misma.*

Contenido

1.1 Descripción del grafeno	3
1.2 Esquema de la tesis	4

GRAFENO, un material bidimensional cuyo grosor es de un átomo, tiene una estructura laminar la cual esta compuesta de átomos de carbono que forman una red hexagonal tipo panal de abeja (honeycomb, por sus siglas en ingles) (Ver Fig:1.1).

Se popularizo en el año 2004 a partir de su síntesis por el grupo de la Universidad de Manchester liderado por Andre Geim, ha revolucionado las fronteras científicas en nanociencia y física de materia condensada debido a sus excepcionales propiedades químicas, electrónicas y físicas.⁴

El grafeno muestra propiedades electrónicas de confinamiento en dos dimensiones, estudios por *Wallace*⁵ y *Charlier*⁶ muestran que la dispersión de la banda electrónica de los Puntos de Dirac (donde la dispersión es lineal) da lugar a electrones y agujeros los cuales se propagan como fermiones sin masa con una velocidad del orden de 0.01 de la velocidad de la luz. Las excitaciones de carga cercanas al nivel de Fermi pueden ser formalmente descritas como partículas relativistas sin masa que obedecen a una ecuación de Dirac.⁷

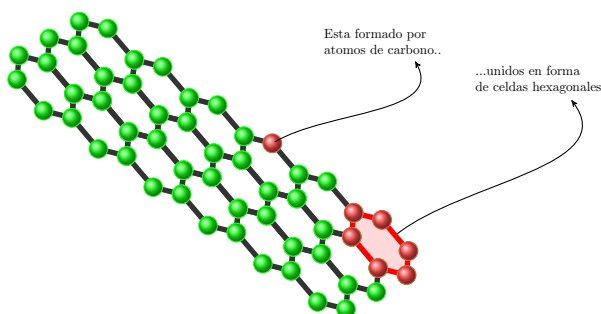


Figura 1.1: Red hexagonal tipo panal de abeja (Honeycomb) del grafeno

La estructura atómica del grafeno (Ver Fig:1.2) se caracteriza por dos tipos de enlaces, tiene hibridación sp^2 planar, los orbitales $2s$ interactúan con los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ de donde 3 enlaces σ son formados que son los enlaces covalentes mas fuertes que puedan existir, esta es la fuente de las excelentes propiedades mecánicas del grafeno. Los restante orbital $2p_z$ esta uniformemente distribuidos entre dos átomos de carbono creando un enlace π .⁸ Los electrones p_z tienen una interacción muy débil con el núcleo, lo que conduce a sus numerosas propiedades eléctricas.

El grafeno no solo fue este el primer alótropo de carbón bidimensional, si no que fue el primer material bidimensional. Este no sería el último puesto que un año después se aplicó la misma técnica de exfoliación a una variedad de capas: nitruro de boro, dicalcogenuros y óxidos complejos.⁹

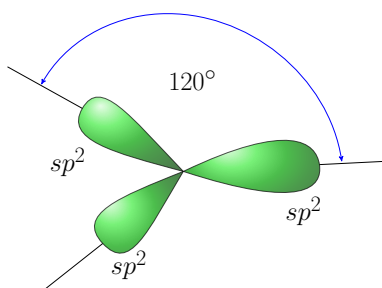


Figura 1.2: Estructura de hibridación sp^2 , el ángulo entre los orbitales σ es de 120°

1.1 Descripción del grafeno

El carbono es el elemento en la tabla periódica que provee la base para la vida en la tierra, este existe en dos alotropos naturales: diamante y grafito, los cuales consisten en redes extendidas de átomos de carbono con hibridaciones sp^3 y sp^2 . Ambas formas muestran propiedades físicas únicas como dureza, conductividad térmica, conductividad eléctrica. Conceptualmente muchos otros alotropos de carbono son posibles alternando la unión periódica de las redes que consisten en sp^2 , sp^3 y sp hibridizada.

La primera descripción teórica de una capa de grosor de un átomo fue dada en 1947 por Wallace *et al*⁵ y las hojas insoladas de carbono fueron sintetizadas en 1962 por Boehm *et al*.¹⁰ Para ello utilizaron reducción térmica de óxido de grafeno en solución para preparar una capa de un átomo de grosor, pero su descubrimiento no tuvo atención significativa en ese tiempo, durante mucho tiempo el diamante y el grafito fueron los únicos alotropos conocidos, esta situación cambió en 1985 con el advenimiento de los fullerenos, en 1991 la síntesis de los nanotubos de carbono y el redescubrimiento del grafeno en el 2004.

El grafeno es el bloque de construcción básico para los materiales grafiticos para todas las otras dimensiones, puede ser envuelto en $0D$ fullerenos, enrollados en $1D$ nanotubos o apilado en $3D$ grafito (Ver Fig:1.3)

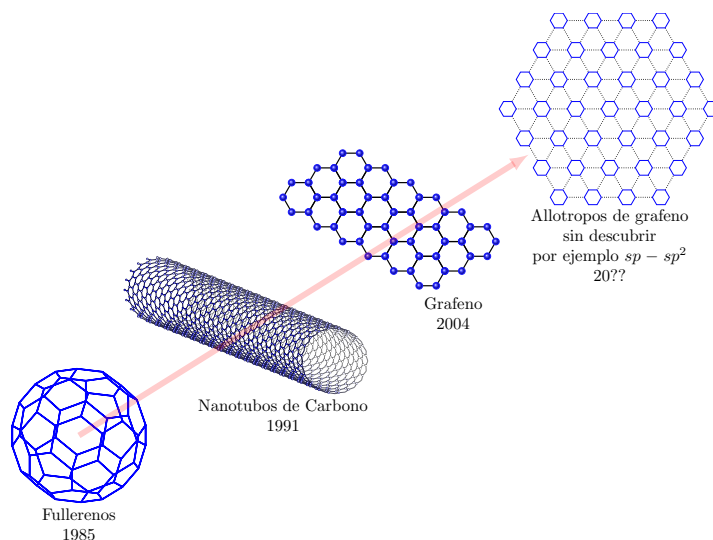


Figura 1.3: Línea del tiempo de los alótropos del carbono (C)

1.2 Esquema de la tesis

Esta tesis presenta experimentos para conocer las propiedades de nanoestructuras basadas en grafeno. El capítulo 2 abarca los aspectos teóricos de mayor relevancia para los contenidos de los capítulos posteriores. En el capítulo 3 se describen las muestras a estudiar, así mismo se detallan las técnicas experimentales, esto con el fin de entender los procesos físicos que se llevan a cabo en las mismas. En el capítulo 4 y en lo que se centra el trabajo realizado a lo largo de este periodo es la caracterización de nanolistones de grafeno (GNRs) y monocapas de grafeno, mediante diversas técnicas las cuales nos permitirán aislar la contribución del grafeno. En el capítulo 5 se resumen las conclusiones principales de este trabajo y se mencionan algunas perspectivas, finalmente el desarrollo del modelo de tres capas, el desarrollo de la *aproximación Tight Binding* para una monocapa de grafeno, y algunas tablas de operaciones de simetría, se presentan en los apéndices A, B y C, respectivamente.

2

ASPECTOS TEÓRICOS

En este apartado abordaremos las generalidades del grafeno, comenzando por la famosa red honeycomb, la estructura electrónica y las propiedades las cuales permiten que sea un material tan peculiar.

Contenido

2.1	Estructura cristalina	6
2.2	Propiedades básicas electrónicas	9
2.2.1	Grafeno	9
2.2.2	Nanolistones de grafeno	10
2.3	Propiedades Ópticas	12
2.4	Resonancias Fano	14

2.1 Estructura cristalina

En el grafeno, los átomos de carbono forman una red Honeycomb, sus propiedades electrónicas están fuertemente vinculadas con su perfección estructural, la movilidad eléctrica del grafeno es del orden de $10 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a $T = 300\text{K}$.¹¹

La celda unitaria del grafeno consiste en dos átomos de C , dispuestos en una red hexagonal honeycomb (Ver Fig:2.1). Los dos átomos en la celda unitaria forman la sub-red A y B , uno puede ver que la red honeycomb es una red de Bravais triangular con dos átomos base A y B .

Los vectores de la red en el espacio real son:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a_0}{2} (3, \sqrt{3}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a_0}{2} (3, -\sqrt{3})\end{aligned}\quad (2.1)$$

Donde a_0 es la distancia de los enlaces covalentes carbón-carbón que es 1.42Å . Los correspondientes vectores¹² para la red recíproca son:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3})\end{aligned}\quad (2.2)$$

Los puntos de alta simetría en la primera **Zona de Brillouin** (BZ) incluyen dos tipos de esquinas, los puntos K y K' , el punto M , el punto medio de K y K' .

$$\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad \vec{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (2.3)$$

Las posiciones de los vectores vecinos en el espacio real para cada átomo de carbono están dados por:

$$\delta_1 = \frac{a_0}{2} (1, \sqrt{3}), \quad \delta_2 = \frac{a_0}{2} (1, -\sqrt{3}), \quad \delta_3 = -a_0 (1, 0) \quad (2.4)$$

La estructura de los enlaces del grafeno es lo que hace especial a los alótropos del carbono. El carbón tiene 4 átomos de valencia con niveles de energía similares los cuales hacen diferentes mecanismos de hibridación (sp , sp^2 y sp^3) posibles. El átomo de carbono C , en el estado base tiene una configuración electrónica $1sp^2 2sp^2 2p_x^1 2p_y^1$ es capaz de formar tan solo 2 enlaces (Ver Fig:2.2), si se va al estado excitado, es decir mover uno de sus electrones $2s$ a el orbital vacío $2p_z$, esto da

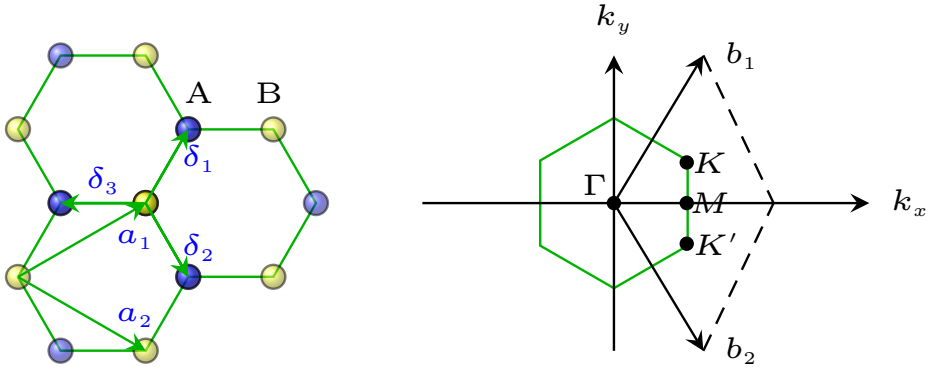


Figura 2.1: a) La red hexagonal del grafeno, donde a_1 y a_2 son los vectores unitarios y $\delta_{1,2,3}$ los vectores de átomos vecinos, los átomos de diferentes sub-redes son A y B, b) La red recíproca en el espacio de momentos, donde b_1 y b_2 son los vectores unitarios en el espacio recíproco, y Γ , M , K y K' son los puntos de alta simetría

lugar a que es capaz de formar diferente número de enlaces porque es energéticamente favorable.

Para los átomos de carbono en el estado excitado, 4 electrones de valencia son localizados en $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$. En el caso del grafeno, un orbital $2s$ es mezclado con dos de los orbitales $2p$ y un total de 3 orbitales híbridos pueden formar enlaces covalentes, llamados σ con los átomos de carbono vecinos. Este proceso es conocido como *hibridación sp^2* . En este caso, el ángulo de enlace es de 120° entre los carbonos tienen una longitud de 0.142nm . Estos enlaces σ son la razón de su particular fuerza mecánica en el grafeno. Los cuatro electrones de valencia en el orbital $2p_z$ el cual es el perpendicular a los otros tres enlaces en el plano, mantiene su energía original y no contribuye a la formación de los enlaces covalentes, se denominan *bandas- π* , las cuales son las responsables de las propiedades térmicas y electrónicas del grafeno.⁹

El grafito y las multicapas de grafeno son múltiples capas de grafeno que se mantienen juntas por fuerzas débiles de *Van der Waals*, debido a esta interacción las capas de grafito pueden desprenderse con mucha facilidad, la separación entre las capas individuales es de 0.34nm , lo cual es considerado como el grosor de una monocapa de grafeno.¹³

El grafeno para los usos en diversos dispositivos electrónicos, requiere de tiras finas de diferentes formas y tamaños. Formalmente estas finas tiras son llamadas nanolistones de grafeno (GNRs). A diferencia del grafeno $2D$, los GNRs están confinados en dos direcciones mientras que son periódicos a lo largo de la tercera dirección, por lo tanto, son estructuras cuasi unidimensionales (1D). Debido al único de estados electrónicos a lo largo de 1D, los nanolistones exhiben propiedades

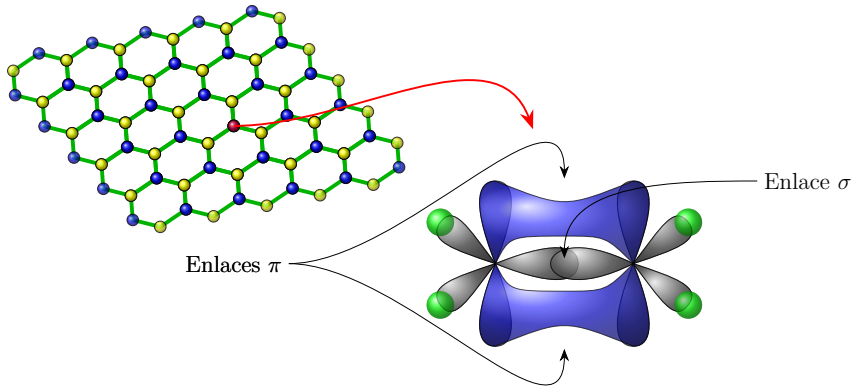


Figura 2.2: Orbitales σ en el grafeno, y los orbitales π perpendiculares al plano, los enlaces σ están fuertemente conectados a los átomos de carbono y son responsables de la energía de amarre y las propiedades elásticas del grafeno

electrónicas que son diferentes en comparación con el grafeno. Dependiendo de la dirección de corte tienen diferentes bordes *armchair* o *zigzag*. Las propiedades electrónicas de GNRs son fuertemente dependientes del grueso del listón, y la forma de los bordes del mismo (Ver Fig:2.3)

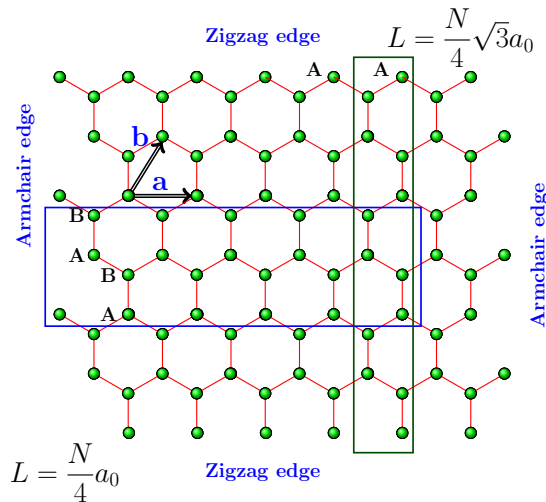


Figura 2.3: La estructura de red de grafeno, donde los vectores primitivos son a y b . Los cortes *zigzag* (átomos encerrados en el rectángulo horizontal) y *armchair* (encerrados en el rectángulo vertical), L es la longitud de los nanolistones, respectivamente para cada tipo de borde, donde N es el número de átomos

2.2 Propiedades básicas electrónicas

Desde 1947 cuando Wallace elaboró⁵ la estructura de banda del grafito, basándose en la teoría de estado sólido, la cual se basa en la ecuación de Schrödinger, también desarrollada para las bandas de semiconductores en 1950-1953 Shockley,⁴ se han estudiado las bandas electrónicas del grafito por numerosos métodos.

2.2.1 Grafeno

Para una monocapa de grafito, la banda electrónica de la estructura del grafito (Ver Fig:2.4), puede ser bien descrita por una *aproximación tight-binding* de vecinos ortogonales, esta aproximación representa sólo el salto de electrones de vecinos más cercano y la relación de dispersión energética esta descrita por:

$$E_{\pm}(k) = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\frac{3}{2}k_x a} \quad (2.5)$$

donde t es la energía de salto y a es la constante de red. La solución positiva corresponde a la energía de dispersión (estructura de bandas) de la banda de conducción, mientras que la solución negativa corresponde a la banda de valencia.

En las esquinas de la Zona de Brillouin, representados por los puntos K y K' en el *espacio-k*, la banda de conducción y la banda de valencia coinciden en un solo punto. Esos puntos son llamados *Puntos de Dirac* y en ellos la energía de dispersión es lineal, tal que la ecuación se simplifica a:

$$E_{\pm}(\mathbf{K}) = \pm v_F |\mathbf{K}| \quad (2.6)$$

Donde \mathbf{K} es el momento relativo de los *puntos de Dirac* y v_F es la velocidad de Fermi, dada por $v_F = 3ta/2 \approx 1 \times 10^6$ m/s. Esta dispersión lineal de energía tiene importantes implicaciones en las propiedades electrónicas del grafito. La masa efectiva de los electrones es definida como la segunda derivada de $E(k)$ cerca de las esquinas de la banda. Ya que $E(k)$ es lineal donde las bandas de valencia y conducción se encuentran, esto resulta en una masa efectiva cero de los electrones, lo cual quiere decir que los electrones en el grafito se comportan como partículas sin masa, llamados *femiones de Dirac sin masa*.

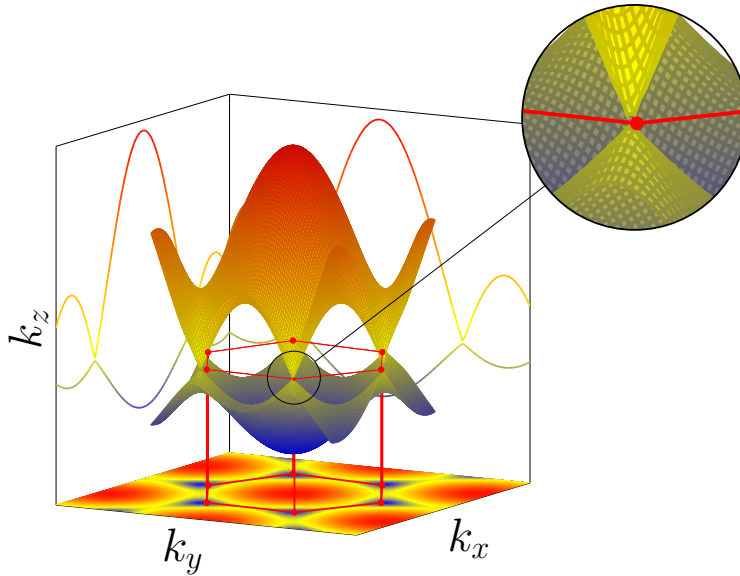


Figura 2.4: Estructura de bandas del grafeno, se puede observar la proyección la misma en el plano k_y y k_x , donde la dispersión es lineal, es decir cerca del punto K y K' , se observan los *Puntos de Dirac*

2.2.2 Nanoliones de grafeno

Debido a que el tamaño de una hoja de grafeno se hace pequeño en una dirección, también sus propiedades electrónicas. Se debe considerar dos aspectos de suma importancia de los nanoliones de grafeno (GNRs) los cuales son: el confinamiento cuántico y los efectos de estados de borde. Se estudian dos tipos de GNRs, su diferencia radica en la terminación de sus esquinas. Sin embargo en ambos casos los estados electrónicos están confinados en dirección x , de forma similar que en un pozo cuántico unidimensional. El confinamiento cuántico conduce al momento cuantizado $k_x = n\pi/W$ ($n=0,1,2,\dots$), donde W es el ancho del nanolion, de tal forma que la zona de Brillouin se puede cortar en bandas de energía discretas. El espacio entre las bandas adyacentes es del orden de $\Delta E \approx \frac{\hbar v_F \pi}{W}$ O $2eV/W$. La brecha finita en su estructura de bandas hace que los GNRs sean potencialmente útil en el campo de la nanoelectrónica.¹⁴

A diferencia de los GNRs zigzag, los GNRs armchair no tienen estado de borde; este último puede ser un semiconductor metálico dependiendo del ancho W . un GNR armchair con $W = (3n + 1)a$, donde n es un entero y a es la constante de red del grafeno igual a 2.64\AA , es metálica con bandas cónicas en el punto Γ de la Zona de Brillouin. Los GNRs surgieron como una alternativa para superar el inconveniente de la propiedad semi-metálica del grafeno. En los nanoliones, el

borde del átomo de C está unido con sólo dos átomos de C vecinos más cercanos (que en el caso del grafeno son tres). Por lo tanto, un enlace químico libre se asocia con cada átomo de C en ambos bordes de las cintas. La presencia de estos enlaces colgantes en los bordes de la cinta proporciona una manera conveniente de alterar las propiedades electrónicas y la estabilidad de GNRs a través de la terminación o la modificación del borde químico¹⁵ (Ver Fig:2.5), así mismo la estructura de bandas es distinta dependiendo de la terminación del nanoliston (Ver Fig:2.6)

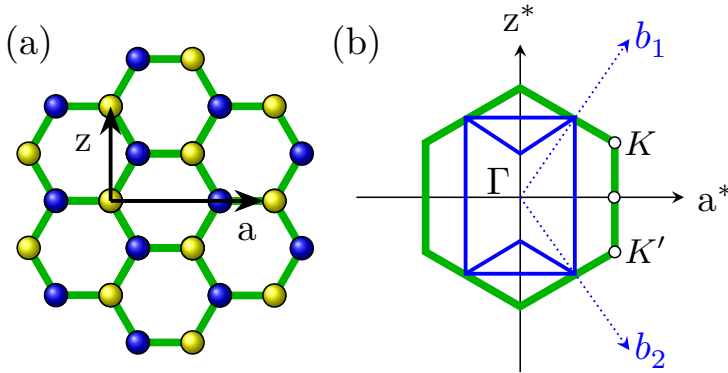


Figura 2.5: Estructura de Red del grafeno, a) Donde a y z son las dos direcciones de confinamiento electrónico para los listones *zigzag* y *armchair*, b) La primera Zona de Brillouin del grafeno se pliega en la primera Zona de Brillouin rectangular, definido en las direcciones a y z (del espacio recíproco)

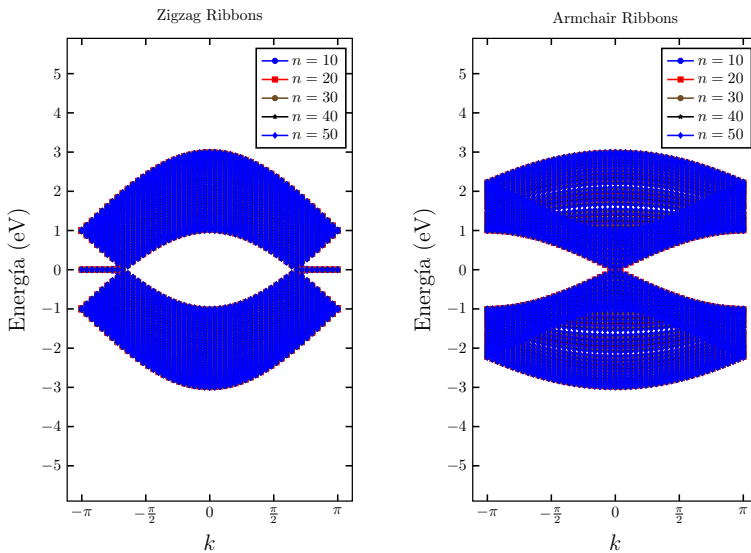


Figura 2.6: Estructura de bandas del grafeno proyectadas en los ejes de terminación *zigzag* y *armchair* respectivamente

2.3 Propiedades Ópticas

El grafeno así como exhibe una gran variedad de fenómenos de transporte que son característicos de fermiones de Dirac 2D, muestra también propiedades ópticas notables, por ejemplo, puede ser ópticamente visualizada, a pesar de ser un solo átomo de grosor,¹⁶ su transmitancia (T) puede ser expresada en términos de la constante de estructura fina.¹ La conductividad óptica del grafeno resulta de dos tipos de transiciones de inter-banda y de los procesos de intrabanda (la absorción de portadores de carga libre). La transición inter-banda se origina de la transición de un electrón de un estado ocupado en la banda de valencia a un estado desocupado en la banda de conducción, solo cuando la energía de el fotón incidente es dos veces mas grande que la energía de Fermi del grafeno ($\hbar\omega > 2E_F$). Si $\hbar\omega < 2E_F$, la transición inter-banda no ocurre debido al bloqueo de Paulie, y en este caso la conductividad óptica domina por el proceso intra-banda¹⁷ (Ver. Fig: 2.7).

La respuesta óptica del grafeno depende de las propiedades del dopaje y el rango espectral estudiado. Para grafeno sin dopar a temperatura cero, la conductividad óptica $\sigma(\omega)$ cerca de los puntos de Dirac, y es independiente de la frecuencia, se expresa como¹⁸¹⁹ :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi e^2}{2\hbar} \quad (2.7)$$

La absorción del grafeno $A = \omega$, se relaciona con la conductividad óptica como:

$$A(\omega) = \frac{4\pi}{c} \sigma(\omega) \quad (2.8)$$

Al igual que la conductividad, la absorción del grafeno es independiente a la frecuencia $A(\omega) = \pi\alpha \approx 2.29\%$ donde α denota la constante de estructura fina.¹

La transmitancia óptica $T(\omega)$ del grafeno esta definida como:

$$T(\omega) = 1 - A(\omega) = 1 - \pi\alpha \quad (2.9)$$

La absorbancia del grafeno y por lo tanto la conductividad óptica, fueron confirmadas experimentalmente en una monocapa de grafeno suspendida por Nair *et al*¹ y Mark *et al*²⁰ en el cual se muestra que la absorción una monocapa de grafeno es de 2.3%. De tal forma que la absorción aumenta con el grosor del grafeno por 2.3% para cada capa de grafeno. Como se menciona anteriormente las propiedades ópticas del grafeno dependen del rango espectral donde las estudiemos, en la región

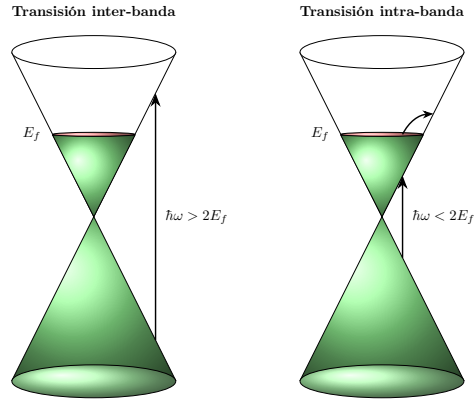


Figura 2.7: Esquema de los procesos inter-banda e intra-banda

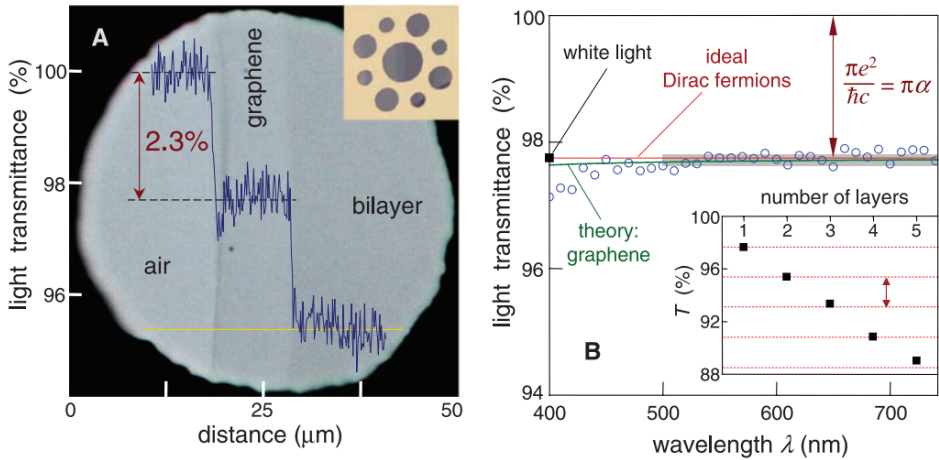


Figura 2.8: Fotografía de una apertura parcial de $50\mu\text{m}$ cubierta por una capa y bicapa de grafeno, la línea muestra la intensidad de la luz transmitida, en la parte superior derecha se muestra el diseño de la muestra, Imagen tomada de Nair et al¹

ultravioleta la conductividad depende ahora de la frecuencia ω y muestra un pico de absorción asimétrico en $4.62eV$

2.4 Resonancias Fano

El estudio de la física de la interacción radiación-materia nos permite investigar las propiedades de la materiales. Desde que las líneas espectrales de *Rydberg* para el átomo de hidrógeno permitió a *Niels Bohr* para deducir el modelo de un átomo (1913), En 1935 *Beutler* observo líneas de espectro atómico que muestran perfiles asimétricos en absorción.²¹

Por muchos años, la formula *Lorentziana* fue considerada la forma de línea de resonancia, con frecuencia este espectro es modificado por diferentes orígenes físicos, donde la forma de línea es la suma simple de las intensidades de las resonancias independientes que contribuyen a ella,²² es decir, los efectos de interferencia no se presentan en este fenómeno de resonancia.

En 1961, *Ugo Fano* descubrió un nuevo tipo de resonancia,²³ a diferencia que la resonancia Lorentziana. Fano utilizo un enfoque de perturbación para explicar la apariencia de la resonancia asimétrica. Considero un estado pre-diagonalizado expresando el acoplamiento entre un estado discreto, el cual es degenerado energía con un continuo de estados, matemáticamente puede ser construidas las expresiones para poder resolver el problema.

El resultado del espectro de absorción tiene la forma:

$$A_{Fano}(E) = C \left(1 + \frac{q^2 - 1}{1 + s^2} + \frac{2qs}{1 + s^2} \right) = C \frac{(s + q)^2}{1 + s^2} \quad (2.10)$$

donde

$$s = \frac{E - E_r}{\gamma/2} \quad (2.11)$$

De tal forma que la resonancia Fano puede ser interpretada como la transición de un continuo a un estado discreto. El radio entre las transiciones de probabilidad esta descrita por el parámetro de Fano q , Dado que el estado discreto esta modelado como un a Lorentziana, el ancho de esta es γ y su energía E_r ,^{2, 21} y C es un factor de escalamiento. El origen de una resonancia Fano es la interferencia de constructiva y destructiva de un estado discreto a un continuo tal como se muestra en la Fig: ??

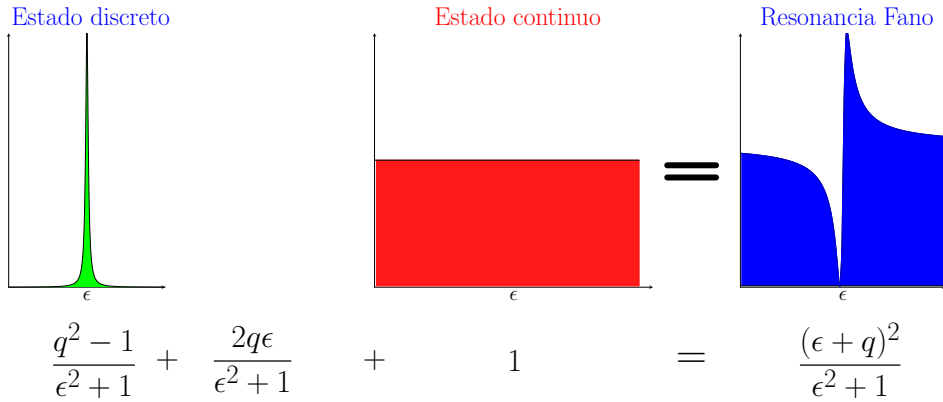


Figura 2.9: Esquema de la relación de Fano, que se expresa como la superposición de una forma de línea Lorentziana de un nivel discreto y con un plano continuo.

Dong-Hun *et al*² describieron que el espectro de absorción de grafeno free-standing es completamente descrita por el modelo de Fano, usando espectroscopia de transmisión en un rango espectral de 1.5eV a 5.5eV Ver Fig: 2.10. Las resonancias Fano se han observado también en los espectros de reflexión interna total de un prisma acoplado con micro capilares cuadrados, en reflexión y transmisión de cristales fotónicos, y las nanoestructuras plasmónicas.

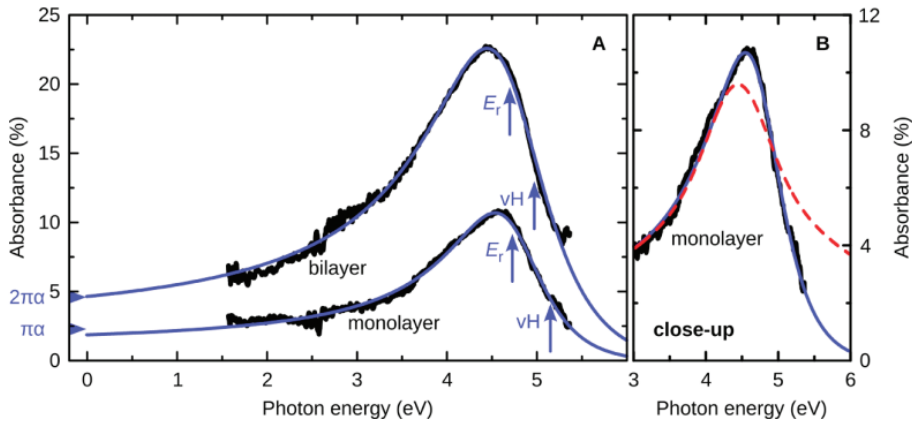


Figura 2.10: Los espectros de absorbancia de grafeno bilayer y monolayer son bien descritos con el modelo de Fano, las diferencia entre la energía de resonancia y la singularidad de Van Hove (VH) determina la energía de amarre del excitón. *Imagen tomada de Chae et al.*²

3

MUESTRAS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

A lo largo de este capítulo describiremos las muestras estudiadas, desde su crecimiento, así mismo la descripción de las técnicas utilizadas para llevar a cabo la caracterización, lo que se pretende en este apartado es entender las técnicas experimentales para tener una visión amplia para el siguiente capítulo lo cual abarca la caracterización de las muestras.

Contenido

3.1	Descripción de las Muestras	17
3.2	Espectroscopia de Reflectancia Diferencial (RDS)	19
3.2.1	Macro-RDS	19
3.2.2	Micro-RDS	22
3.3	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	22
3.4	Espectroscopía Raman	25

3.1 Descripción de las Muestras

A partir de la exfoliación mecánica del grafeno en 2004,²⁴ a lo largo de los años han aparecido diversas técnicas para la síntesis de grafeno, tales como la exfoliación química, la síntesis química, la deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés). Algunas otras técnicas se han reportado tales como el desdoblamiento de nanotubos, y síntesis de microondas.

Nos enfocaremos en la descripción de la técnica de síntesis denominada Epitaxia por Haces Moleculares (MBE, por sus siglas en inglés). El crecimiento epitaxial de una superficie cristalina de Carburo de Silicio (*SiC*) es una de los métodos más aclamados de síntesis de grafeno y ha sido explorada arduamente durante los últimos años. El término de *epitaxia* puede definirse como un método que permite la deposición de una película cristalina en un sustrato cristalino y el proceso es conocido como *crecimiento epitaxial*. Cuando la película de un sustrato es del mismo material es conocido como una capa *homo-epitaxial*, y si la película y el sustrato son de diferente material es llamado capa *hetero-epitaxial*. La formación de grafeno sobre SiC es conocida como una capa hetero-epitaxial.

El crecimiento epitaxial en superficies de *SiC 6H* por la disminución inducida por la temperatura de los átomos de *Si*, resulta de amplio interés ya que al llevar a cabo esta técnica se produce grafeno con alta calidad en áreas del tamaño de la oblea²⁵ directamente sobre un sustrato aislante, el cual es un sustrato adecuado para el desarrollo de dispositivos electrónicos.^{26, 27}

Las muestras estudiadas a lo largo de este trabajo fueron sintetizadas en *Paul Drude Institute*, en Berlín, Alemania.²⁵ El método de crecimiento consistió en usar *SiC-6H*, el cual es recocido a alta temperatura en el vacío. Debido a su mayor presión de vapor, los átomos de Si se evaporan a una temperatura más baja que los átomos de C, dejando una superficie rica en carbono.²⁷ Primero se forma una reconstrucción de superficie denominada *Buffer layer (BL)*. Esta capa BL es principalmente isomorfa al grafeno, es decir, posee la misma estructura de red y una constante de red similar. Sin embargo, aproximadamente 1/3 de sus átomos de carbono están unidos covalentemente al sustrato de SiC. Al continuar el calentamiento, más átomos de Si abandonan la superficie y un "nuevo" BL se forma bajo el primero. El BL ya existente se desacopla del sustrato y por lo tanto se convierte en una capa de grafeno²⁸ (MLG, por sus siglas en inglés), debido al crecimiento continuo se forman capas superpuestas (BLG, por sus siglas en inglés), el proceso se esquematiza en la Fig 3.1. En el caso de los nanolistones de grafeno (GNRs), los escalones en la superficie se desarrollaron usando un procedimiento de grabado en H.²⁷ Durante el proceso de síntesis de los GNR, los bordes del escalón actúan como centros de nucleación para la formación de grafeno. Después del crecimiento de los GNRs, las muestras se recocieron en aire. De este modo, las

GNR de bicapa casi independientes (Quasi-free standing) se forman exclusivamente en regiones de borde escalonadas.

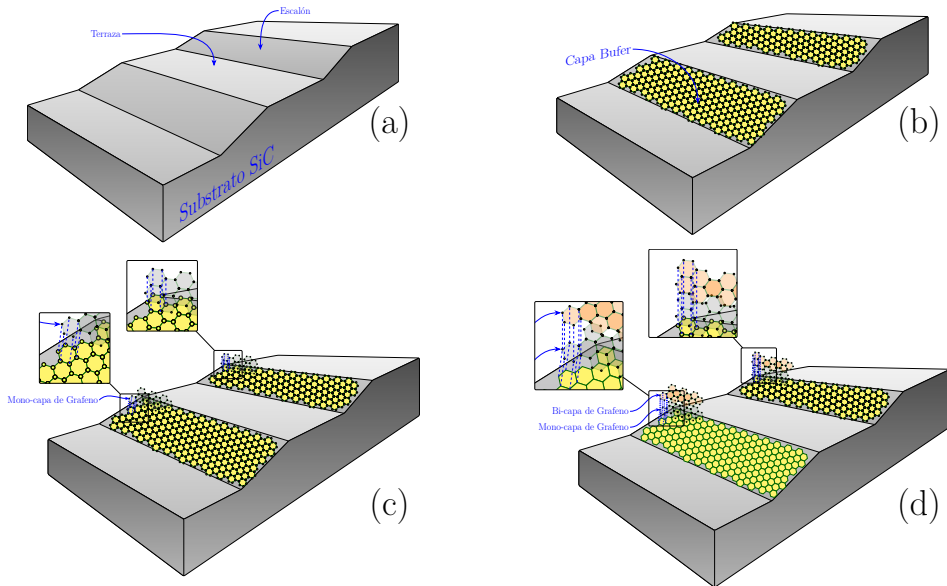


Figura 3.1: Esquema del proceso de crecimiento epitaxial del grafeno mediante la disminución de Si en superficies de SiC, (a) El sustrato de SiC después del grabado escalonado, (b) La nucleación de la capa buffer (BL), (c) La superficie es cubierta por una capa de carbono MLG (Monolayer graphene), esto es posible debido a la similitud del grafeno con la BL, (d) Cubriendo nuevamente la superficie debido al crecimiento continuo, por lo tanto se forman BLG (Bilayer Graphene)

Las muestras utilizadas en el presente trabajo se describen en la Tabla 3.1 contienen GNR con terminación *armchair* con anchos medios de 240nm, 210nm y 120nm todas ellas sintetizadas sobre superficies escalonadas de SiC(1000) semiaislante.

Muestra	Descripción	Ancho promedio (nm)
Substrato	Semiaislante SiC(0001)	
FG163R	Bicapa GNR quasi-free-standing	240 nm
FG166R	Bicapa GNR quasi-free-standing	210 nm
FG166L	Bicapa GNR quasi-free-standing	120 nm

Cuadro 3.1: Descripción de muestras de GNRs

También se investigaron monocapas y bicapas de grafeno continuas crecidas en substrato de SiC tipo n con el fin de proporcionar evidencia de la señal proveniente del Grafeno.

Muestra	Descripción
Substrato	Tipo n SiC (0001)
FG271	Monocapa de Grafeno quasi-free-standing
FG272	Bicapa de Grafeno quasi-free-standing
FG300	Areas con monocapa y Bicapa de Grafeno quasi-free-standing

Cuadro 3.2: Descripción de muestras de Grafeno

3.2 Espectroscopia de Reflectancia Diferencial (RDS)

RDS es una técnica de modulación óptica muy sensible a la superficie y simetrías cristalinas, tiene la ventaja de ser usada para caracterizar las muestras *ex-situ* o *in-situ*. Debido a que la reflectividad de un cristal es producto de la interacción de la radiación incidente con una región superficial de espesor d (profundidad de penetración), la radiación reflejada contiene información que no es solamente superficial si no de las interacciones con las diferentes capas de la muestra al tratarse de heteroestructuras.

Por lo tanto, RD es una técnica de caracterización muy poderosa la cual, mediante cierto proceso de análisis, que permite aislar la respuesta óptica de películas muy delgadas (monocapa) depositadas en un sustrato.

3.2.1 Macro-RDS

La configuración experimental de RDS se muestra en la Fig. 3.2, la luz proveniente de una lampara de Xenon es enfocada por un arreglo de espejos a la entrada del

monocromador, a la salida del mismo se encuentran dos espejos esféricos por los que la luz es dirigida a un prisma polarizador y enseguida a un modulador fotoelástico (PEM), enfocando sobre la superficie de la muestra, la luz reflejada se colecta mediante un modulador fotoelástico. El ángulo de incidencia es aproximadamente de 4° , el tamaño del spot es de $2.0 \times 2.0 \text{ mm}^2$ y el rango espectral en el que se estudiaron las mediciones de 2.5 a 5.9 eV.

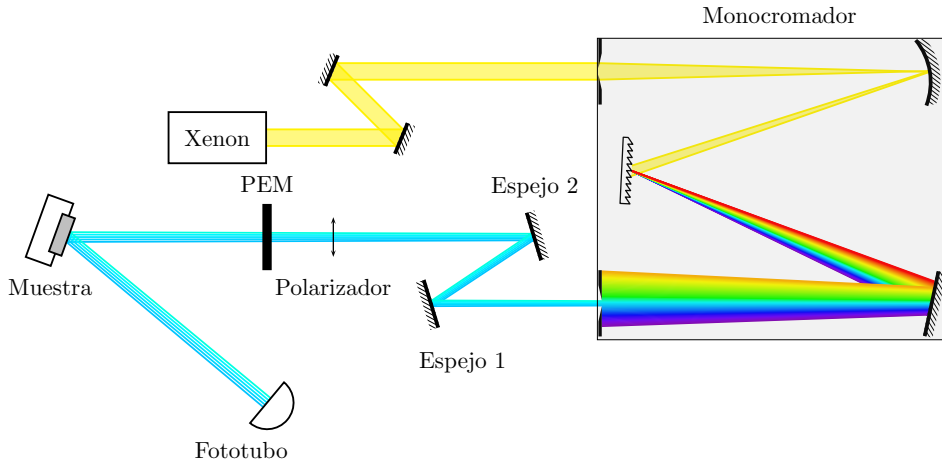


Figura 3.2: Montaje experimental Reflectancia diferencia (RD)

La luz polarizada incide sobre una de las direcciones cristalográfica de la muestra y por medio de un modulador fotoelástico (*PEM*, por sus siglas en inglés) es posible modular el estado de polarización entre dos estados mutuamente perpendiculares. La luz reflejada colectada por medio de un tubo fotomultiplicador. En el caso de un cristal con simetría *wurzita*, la señal anisotrópica es asociada a la proyección del eje *c* de la estructura hexagonal hacia la superficie de incidencia; Considerando el estado de polarización sin proyección del eje *c* en la superficie, la señal de RDS debe ser nula debido a la simetría de la estructura.

Con el objetivo de caracterizar las anisotropías asociadas a las estructuras hexagonales, se modificó la configuración de RDS rotando el polarizador y el modulador fotoelástico 45° con el fin de lograr la proyección del eje *c*.

En el caso de las muestras de GNRs descritas en la Tabla. 3.1 las cuales fueron sintetizadas en superficies escalonadas de SiC(0001). Debido a que el ángulo de incidencia no es cero, la orientación de la muestra rotada por 180° a lo largo del eje perpendicular a la superficie no será equivalente, por ello debemos considerar dos posiciones de incidencia las cuales se comprimen componentes provenientes de las terrazas de SiC(0001) o se resalta la respuesta de GNRs, esto se mencionará a detalle en el *Cap 4 (Caracterización de muestras)*.

Orientaciones de la muestra usada para determinar los orígenes físicos de los componentes del espectro de RDS, los GNRs los cuales están sintetizados en la regiones escalonadas son indicados en color azul (Ver Fig: 3.3). Donde el ángulo de orientación de la superficie es $\alpha = 24^\circ$, el plano de incidencia esta orientado a un ángulo de $\beta = 45^\circ$ y en ángulo de incidencia de nuestro sistema es de $\omega = 4^\circ$

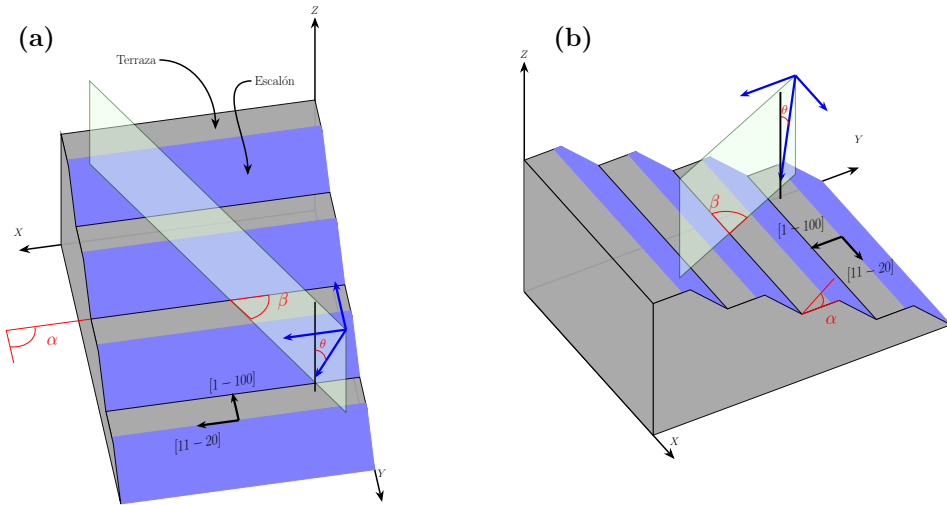


Figura 3.3: Orientaciones de la muestra usadas para determinar el origen físico de los componentes del espectro RDS, a) Orientación A en la cual el espectro incluye solo las señales de las terrazas (donde están sintetizados los nanoliones), b) La orientación en la cual se sensa la luz proveniente de las terrazas y de los escalones.

3.2.2 Micro-RDS

Al tener conocimiento que la espectroscopia de Reflectancia Diferencial (RDS) nos ofrece la capacidad para la caracterización de superficies e interfaces, el extender esta idea a escalas microscópicas²⁹ nos brinda información de detalles locales de los efectos de rompimiento de simetría.²⁹

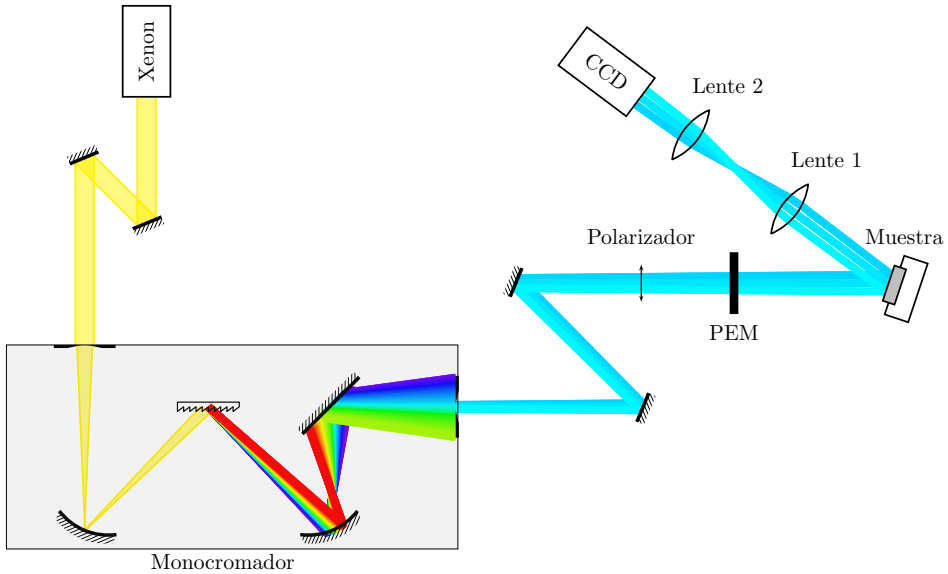


Figura 3.4: Montaje experimental de Micro Reflectancia diferencial (μR)

El arreglo experimental se esquematiza en la Fig. 3.4. La luz proveniente de una lampara de Xenón es enfocada mediante dos espejos esféricos a la abertura del monocromador de $0.5m$ de distancia focal. El arreglo de espejos posterior dirige a la luz hacia el polarizador y al PEM (operando a un retardo de $\lambda/2$ durante todo el rango espectral), para después incidir sobre la superficie de la muestra. El ángulo de incidencia es aproximadamente de 4.5° , el tamaño del spot es de $5.0 \times 5.0mm^2$ y el rango espectral de 2.5 a $5.9eV$. La resolución espacial es aproximadamente de $3.0\mu m \times 3.0\mu m$.

3.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Las técnicas de microscopías de sonda de barrido (SPM, por sus siglas en ingles)³⁰ en la caracterización de semiconductores a micro y nano escala incluyen la microscopía de tunelamiento (STM) y de fuerza atómica (AFM).³¹

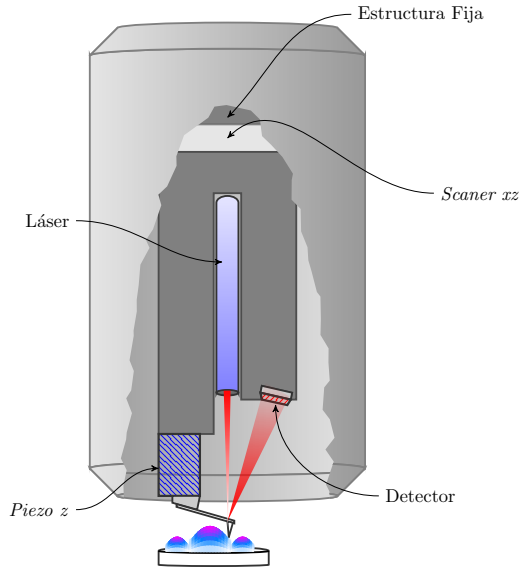


Figura 3.5: Diseño de una base de escaneo AFM con sensores ópticos, el láser es escaneado con el cantilever

En este apartado se describe técnica de AFM, la cual fue inventada pocos años después de STM por *Binnig et al*³⁰ y fue con el fin de tener la potencia y resolución de STM para materiales aislantes a través de los cuales es imposible fluir de una corriente de tunelamiento medible.³² Además, AFM se desarrolló para comenzar el principio de un dispositivo de medición, no solamente las fuerzas que surgen de las interacciones inter-atómicas, si no también de otras fuerzas como los debidos a campos eléctricos y magnéticos.³⁰

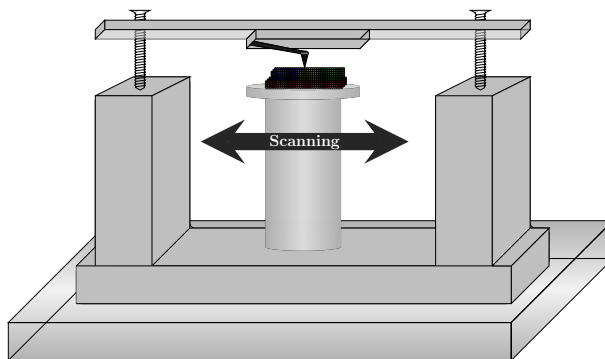


Figura 3.6: Esquema general de un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), la punta fina se coloca sobre el cantilever y se va escaneando en la superficie, en este caso la muestra se mueve para modificar la altura del cantilever sobre la superficie

De manera general AFM esta compuesto tal como se muestra en la Fig.3.6, este utiliza un punta ultrafina la cual es montada en un pequeño cantilever (cientos de μm a lo largo y $10 \mu m$ de grosor), este es posicionado cerca de la superficie de la muestra, utilizando controladores piezoeléctricos.

La forma de operar del AFM es básicamente mantener una altura constante y entonces medir la deflexión del cantilever debido a la morfología de la muestra, se utiliza un circuito de retro-alimentación (feedback) para controlar la altura de la punta debido a la deflexión del cantilever, de tal manera que el voltaje se ajusta para el escaneo de piezoeléctricos.

El modo de operación comúnmente usado es el descrito arriba, donde la punta esta en constante contacto con la superficie de la muestra y el circuito de retro-alimentación (Ver. Fig 3.7) se usa para controlar la deflexión de la punta, este modo es denominado modo de contacto.

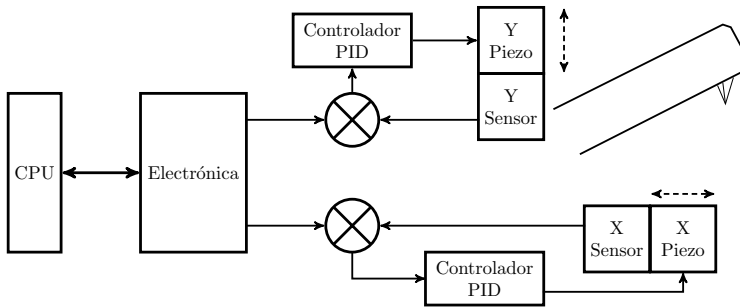


Figura 3.7: Diagrama de bloques para el ciclo x,y de la configuración de escaneo

Otra variante es el modo de contacto intermitente (IC) en cual consiste en que la punta del cantilever vibre en su frecuencia de resonancia libre (ω_0). Como el cantilever se aproxima a la superficie, el gradiente de fuerza entre la punta y la morfología o cambios de la muestra resultan en la modificación de la resonancia del cantilever (ω) tal como se expresa en:

$$\omega = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{k_0} \frac{dF}{dZ}} \quad (3.1)$$

Donde k_0 es la constante del resorte del cantilever. para una frecuencia fija, el cambio en la frecuencia de resonancia, resulta en un cambio en la amplitud de vibración del cantilever, permitiendo que la distancia de la punta a la superficie sea monitoreada Ver. Fig 3.8

Con el objetivo de conocer la morfología de las muestras estudiadas se utilizo un microscopio de fuerza atómica el cual nos permitió tener conocimiento de la orientación de las superficies escalonadas en las cual se basaron todas las muestras.

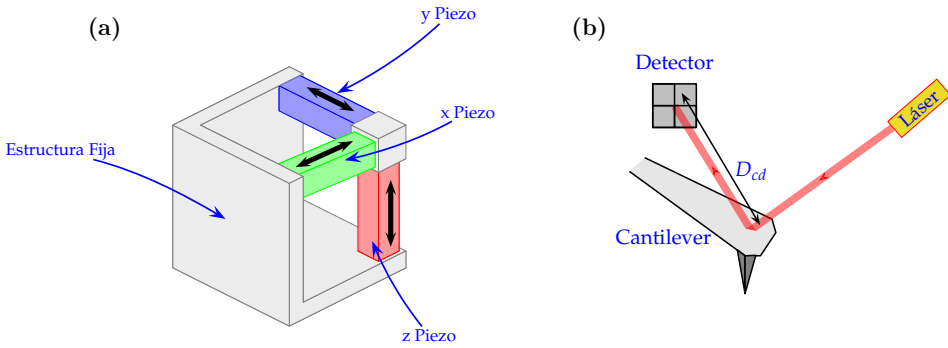


Figura 3.8: Configuración de funcionamiento de un sistema AFM, a) Un escáner con tres grados de libertad, b) Diagrama esquemático de un sensor óptico de nivel, al final del cantilever, se dobla la posición del punto láser en los cambios del detector, la distancia D_{cd} es grande, así que pequeños movimientos del cantilever causan un gran cambio en la posición del spot del láser en el detector

3.4 Espectroscopía Raman

El efecto Raman es la interacción entre ondas electromagnéticas (fotones) y materia, en la cual una vibración en la red (fonón) es excitada (dispersión Stokes) o aniquilada (dispersión Antistokes), la dispersión Raman es un evento de dos fotones, la propiedad involucrada es el cambio de polarización de la molécula con respecto a su movimiento vibracional.

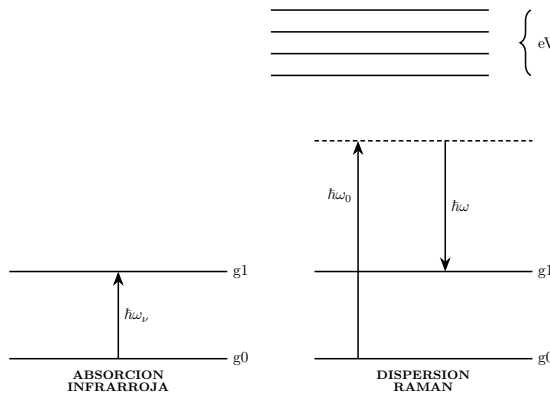


Figura 3.9: Diagrama de niveles de energía para la absorción infrarroja y la dispersión Raman Stokes para una transición vibracional de g_0 a g_1 . La dispersión de la energía del fotón $\hbar\omega$, se desplaza de la radiación láser incidente por la energía de vibración infrarroja, $\hbar\omega_v$, ganada por al molécula

La interacción de la polarizabilidad con la radiación incidente crea por el momento

dipolar inducido en la molécula, y la radiación emitida por este momento dipolar inducido contiene los que se observa como dispersión Raman. La luz dispersada consiste en dos tipos de dispersión: Rayleigh y Raman. La parte Rayleigh corresponde a la luz dispersada a la frecuencia de la radiación incidente, mientras que la dispersión Raman está desplazada en frecuencia, y por lo tanto, la energía de la frecuencia de la radiación incidente por la energía de vibración es perdida o ganada en la molécula. La polarizabilidad es un tensor con componentes cartesianos, uno de los componentes esta asociado con el fotón incidente y el otro con el fotón dispersado. Los dos fotones están conectados por un único proceso cuántico, un evento coherente.

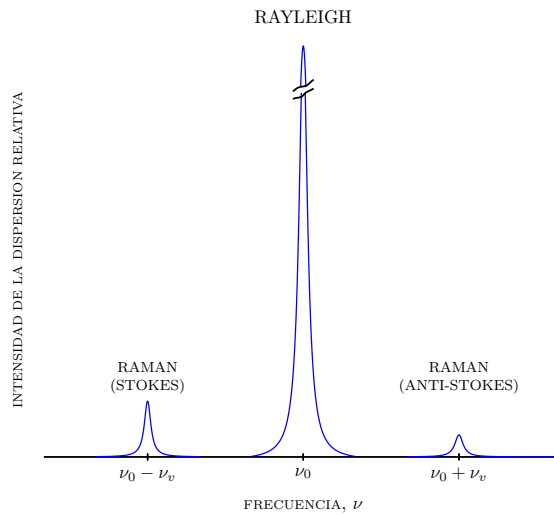


Figura 3.10: Dispersión Raman y Rayleigh de excitación a la frecuencia ν_0 . Una vibración molecular en la muestra con frecuencia ν_ν

Específicamente para la investigación del grafeno, la espectroscopía Raman puede determinar el número de capas de grafeno en una muestra, también brinda información como defectos, stress, cambios en la concentración de portadores, caracterización de fonones y acople electrón-fonon

El grafeno tiene diversos modos fundamentales de fonones, en el espectro del grafeno sin defectos (prístino) domina la línea denominada G en $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ y la doble resonancia $2D$ en la línea $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ 3.11, los modos del grafeno se representan en la Fig 3.12, en el capítulo siguiente se mencionarán las líneas del espectro Raman obtenidas en las muestras estudiadas.

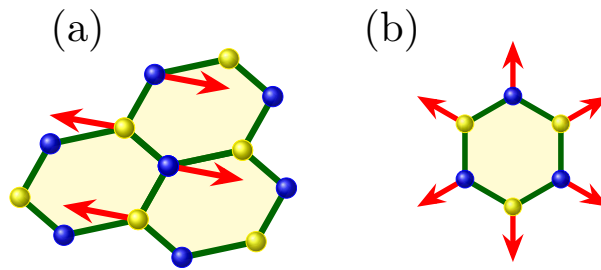


Figura 3.11: Esquema de modos Raman, a) Vibración de red del modo G en el espacio real, b) Desplazamiento de los átomos del modo D en el espacio real

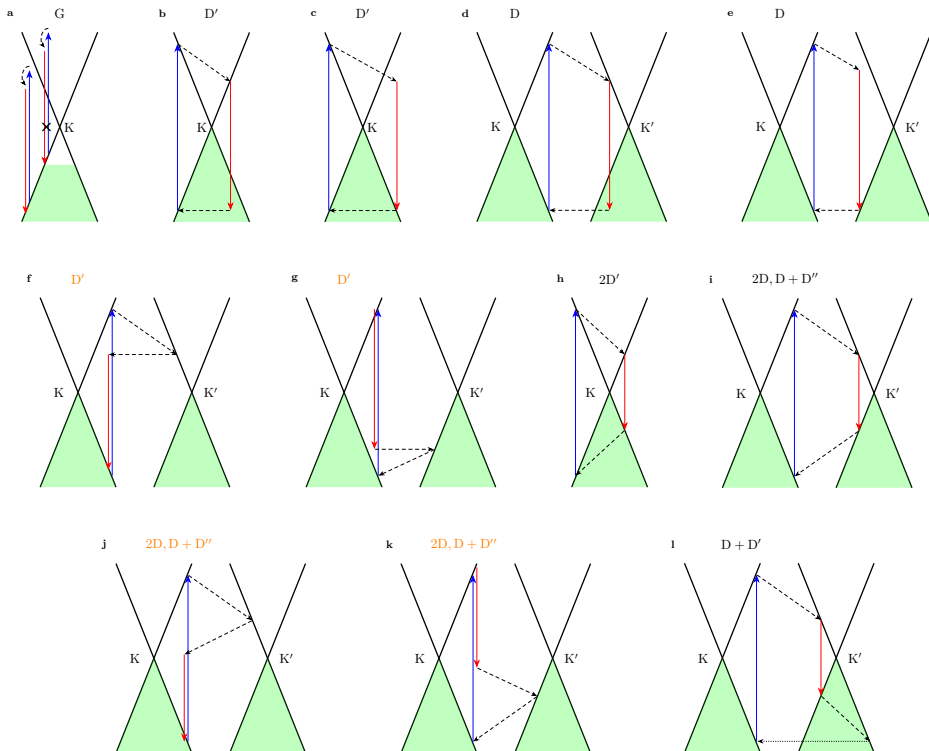


Figura 3.12: Representaciones esquemáticas de los procesos de los modos activos en el grafeno, la absorción del fotón (línea azul), la emisión (flecha roja), los procesos inter-banda (línea discontinua), la dispersión del electrón en un defecto (línea punteada)³

4

CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este apartado abordaremos la caracterización de las muestras descritas en el capítulo anterior, los resultados experimentales los cuales nos permitirán conocer la respuesta óptica y estructural que presenta el grafeno.

Por lo tanto, es de fundamental importancia el estudio de sus propiedades ópticas y la evolución de las mismas debido a procesos físicos por medio de espectroscopías no invasivas que permitan el correcto análisis e interpretación para el desarrollo de diversas aplicaciones.

Contenido

4.1 Nanolistones de Grafeno (GNRs)	29
4.1.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	29
4.1.2 Espectroscopía de Reflectancia Diferencial	31
4.2 Monocapas y Bicapas de Grafeno	35
4.2.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	35
4.2.2 Espectroscopía de Reflectancia Diferencial	37
4.2.3 Espectroscopía Raman	39

4.1 Nanolistones de Grafeno (GNRs)

El crecimiento de las muestras son detalladas en Cap. 3. En particular, los espectros de anisotropías ópticas asociado a los nanolistones ya han sido reportados,² cuya respuesta óptica se observa alrededor de $2.1eV$, $2.3eV$, y $4.2eV$.³³

En este trabajo se extiende el análisis con nanolistones de distintos espesores y la morfología de los mismos.

4.1.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Con el objetivo de conocer la dirección preferencial en la que se formaron nanolistones y así proceder a su correcto análisis, se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM) (Detallado en Cap.3).

Para cada muestra, se coloca su respectiva imagen AFM, con el perfil correspondiente:

- Para la muestra *FG163R*

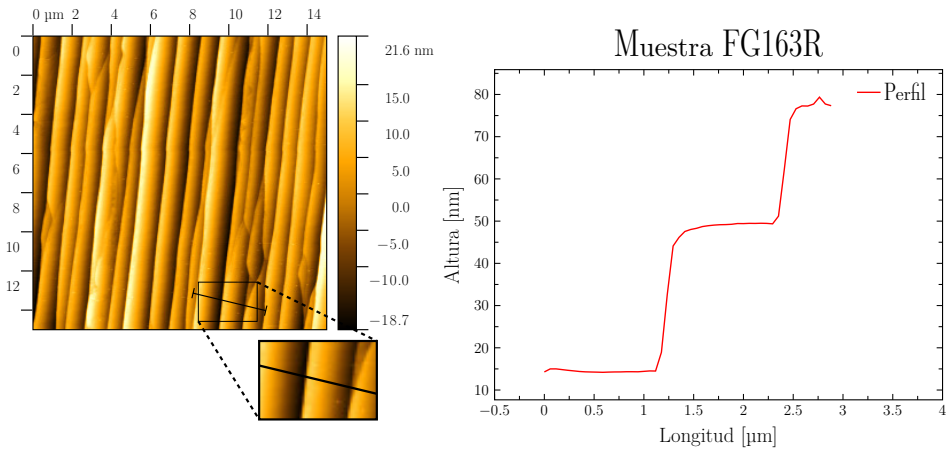


Figura 4.1: Muestra FG163R, (der) Imagen AFM, escala de 1nm, (izq) Perfil de la superficie de la zona destacada

Los nanolistones están orientados a 5° sobre la vertical de la muestra, los escalones que se muestran en el zoom de la imagen tienen una longitud de $1.2\mu\text{m}$, y altura de 27nm .

- Para la muestra *FG166R*

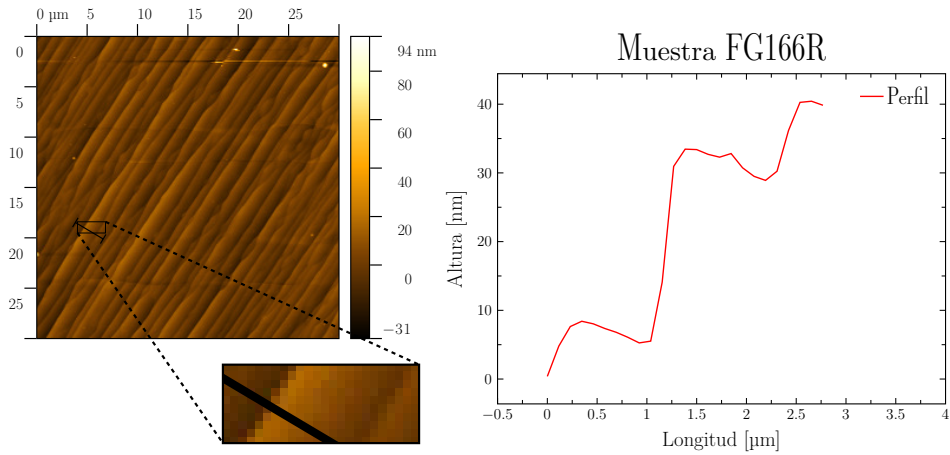


Figura 4.2: Muestra FG166R, (der) Imagen AFM, (izq) Perfil de la superficie de la zona destacada

Los nanoliones de la muestra FG166R están orientados a 25° sobre la vertical de la muestra, el perfil de los escalones mostrado en la imagen superior tienen una longitud de $1.2\mu\text{m}$, y altura de 24nm .

- Para la muestra *FG166L*

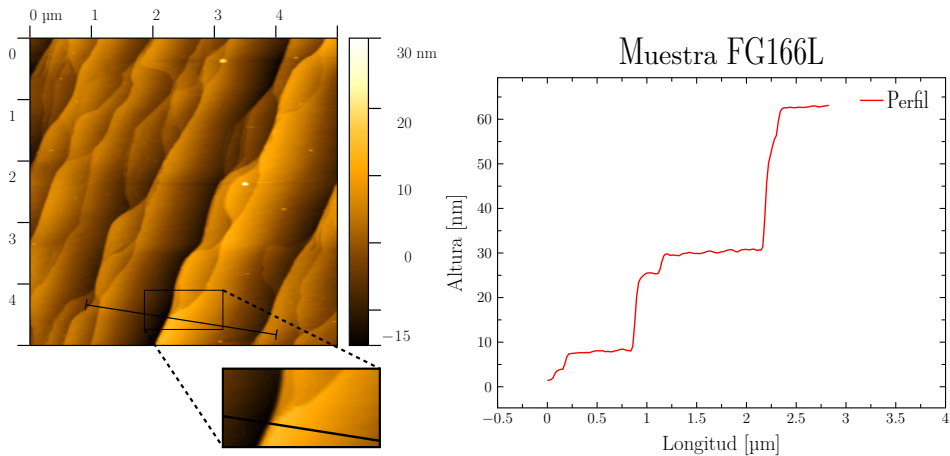


Figura 4.3: Muestra FG166L, (der) Imagen AFM, (izq) Perfil de la superficie de la zona destacada

En este caso, es la muestra con los nanoliones de un ancho promedio de 210nm , los escalones están orientados a 20° sobre la vertical de la muestra, los cuales una

longitud de $1.2\mu m$, y altura de $20nm$.

De esta manera, conociendo la morfología de los escalones, podemos orientar a la polarización de incidencia de tal modo que en una posición sera paralela y en otra perpendicular a los nanoliones, por lo cual se espera una alta anisotropía.

4.1.2 Espectroscopía de Reflectancia Diferencial

Los espectros obtenidos de las estructuras se midieron en el rango espectral de $2.0eV$ a $5.9eV$, con el montaje experimental (Mostrado en el Cap. 3). En el caso de las estructuras con nanoliones de grafeno, debido a que estos se encuentran en el borde del escalón se debe considerar las posiciones observadas por medio de *AFM* y así orientar la polarización sobre el ángulo de sintetización del nanolion. Como se menciono los GNRs fueron sintetizados en superficies escalonadas de SiC(0001). Debido a esto el ángulo de incidencia no es cero por lo que se deben considerar dos orientaciones, estas rotadas por 180° (detalladas en la Fig. 3.3)

A continuación los espectros obtenidos para posiciones ortogonales de las tres muestras estudiadas, considerando que la respuesta óptica es diferente dependiendo de la orientación A y B, detalladas anteriormente.

- Para la muestra *FG163R*

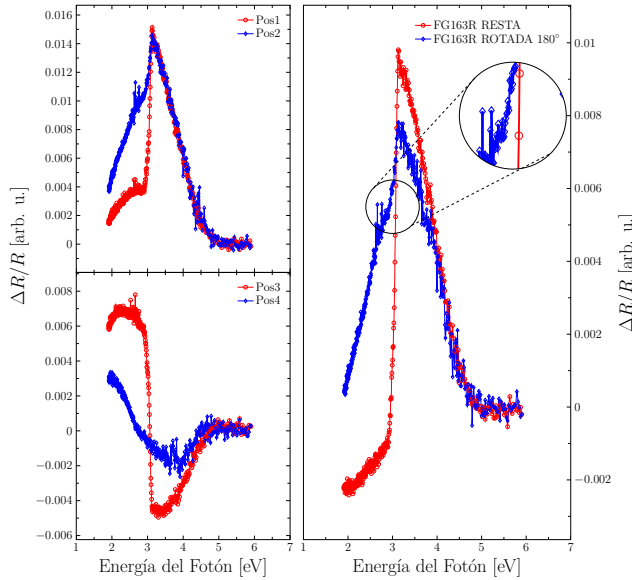


Figura 4.4: Espectro de RDS de la muestra *FG163R*, (izq) Los espectros de posiciones A y B del eje $1\bar{1}00$ y $11\bar{2}0$ respectivamente, (der) Espectro de RDS, donde se aprecia que el componente del sustrato ($3eV$) se suprime con la orientación de la muestra

- Para la muestra *FG166R*

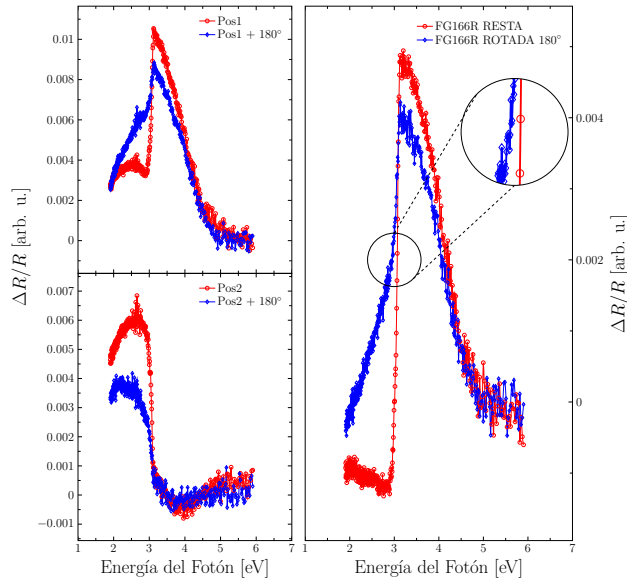


Figura 4.5: Espectro de RDS de la muestra *FG166R*, (izq) Los espectros de posiciones A y B del eje $1\bar{1}00$ y $11\bar{2}0$ respectivamente, (der) Se aprecia la diferencia en espectros

- Para la muestra *FG166L*

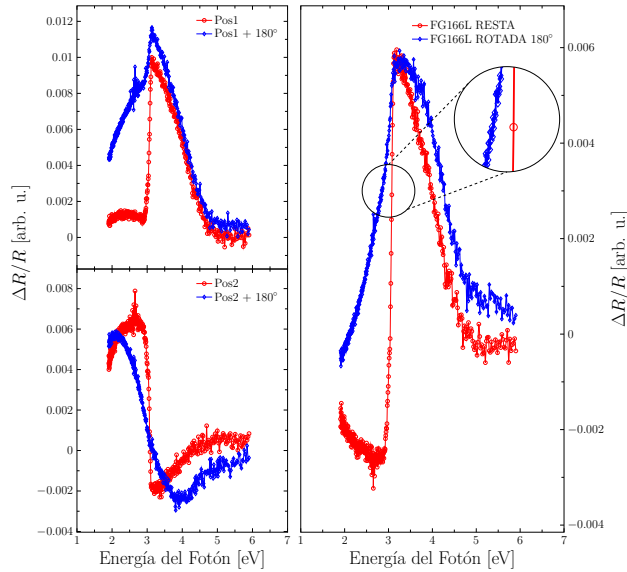


Figura 4.6: Espectro de RDS de la muestra *FG166L*, (izq) Los espectros de posiciones A y B del eje $1\bar{1}00$ y $11\bar{2}0$ respectivamente, (der) Se aprecia la diferencia en espectros

El espectro de RDS de las tres muestras es comparada con el sustrato (SiC(1000)) (Ver Fig 4.7), donde se aprecia la transición de la banda indirecta de SiC en $3eV$, así mismo en *aprox* $4.5eV$ la del grafeno.

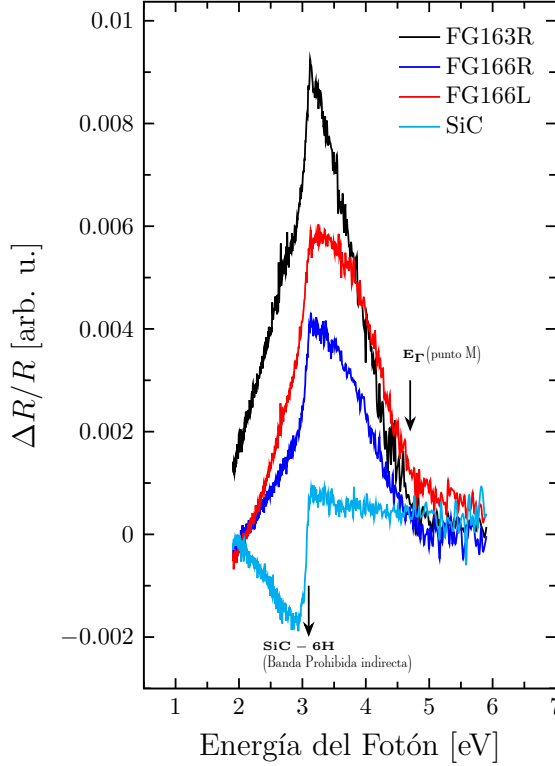


Figura 4.7: Espectro de RDS de las muestras estudiadas, donde se pueden observar las transiciones asociadas a los GNRs y SiC

La Resonancia Excitónica Fano domina la absorbancia en el grafeno free-standing alrededor de $4.5eV$,² en la cual la forma de la reflectancia en el punto silla M, es dado por:

$$R_{graphe} = C \frac{\left(\frac{E-E_r}{\gamma/2} + q\right)^2}{1 + \left(\frac{E-E_r}{\gamma/2}\right)^2} \quad (4.1)$$

Y la señal de anisotropía esta definida por:

$$\frac{\Delta R}{R} = 2 \frac{R_{1\bar{1}00} - R_{11\bar{2}0}}{R_{1\bar{1}00} + R_{11\bar{2}0}} \quad (4.2)$$

Donde $R_{1\bar{1}00}$ y $R_{11\bar{2}0}$ son las reflectancias a lo largo de las direcciones $[1\bar{1}00]$ y $[11\bar{2}0]$, respectivamente.

De la misma forma para las monocapas y bicapas de grafeno estudiadas posteriormente.

La resonancia observada en $3.0eV$ asociada con el SiC en banda indirecta puede ser significativamente reducida por la orientación de la muestra en la posición B (Ver Fig. 3.3) (donde la luz no incide directamente en el “edge” del escalón donde se encuentran los GNRs)

Con el fin de observar las anisotropías en una zona bien focalizada en el nanolion, se midió el espectro de μR el cual se estudiaron zonas que estuvieran cubiertas por nanoliones, las terrazas y el listón en si mismo fueron estudiados, haciendo un análisis de pixeles, la contribución de la terraza es la mostrada en colo rojo y azul el nanolion (Ver Fig: 4.8.)

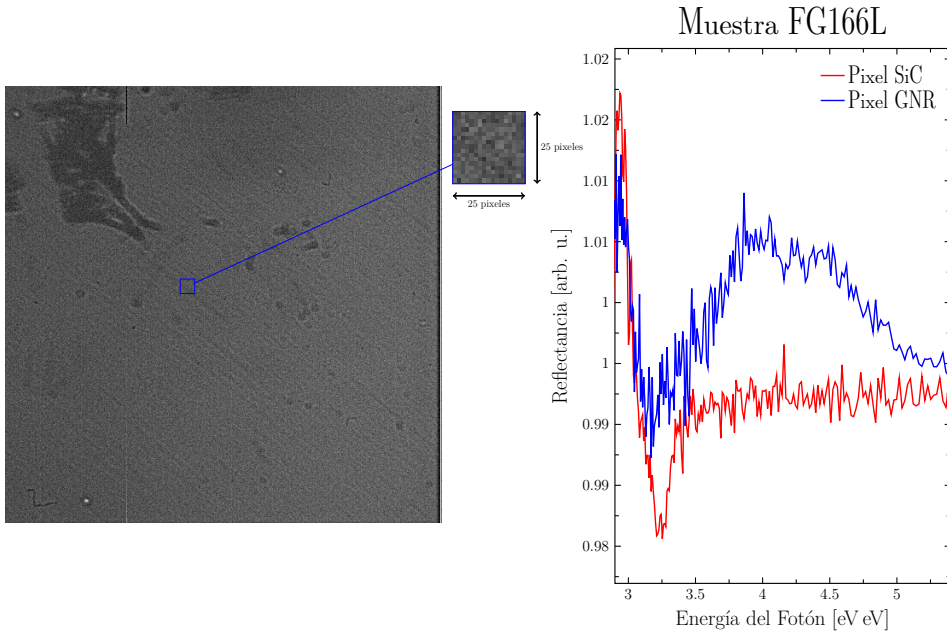


Figura 4.8: Espectro de μR de la muestra FG166L, la cual fue seleccionada porque se observa de forma mas clara la transición del grafeno en $4.7eV$

4.2 Monocapas y Bicapas de Grafeno

Las muestras estudiadas a continuación (Detalladas en 3.1), a diferencia de las anteriores, el grafeno se extiende en toda la superficie de la muestra, lo variante en las misma es la manera en la que esta sintetizada, mientras en la muestra FG271 hablamos de una capa epitaxial, en lo que corresponde a FG272 Y FG300 el método utilizado fue el de la capa “free-standing”, por ello se espera que en cierto grado la respuesta sea parecida a los nanoliones, para su estudio, para entender la orientación de los escalones se procede a medir su morfología mediante la Microscopia de Fuerza Atómica.

Para las muestras FG271 Y FG272 se muestran los resultados a continuación:

4.2.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

A pesar de que en estas muestras el grafeno cubre la superficie, al conocer la morfología las mismas, en concreto la orientación de los escalones, podemos orientar su polarización y seguir el mismo tratamiento que a los nanoliones.

Se analizaron las muestras:

- FG271, la cual corresponde a la capa epitaxial

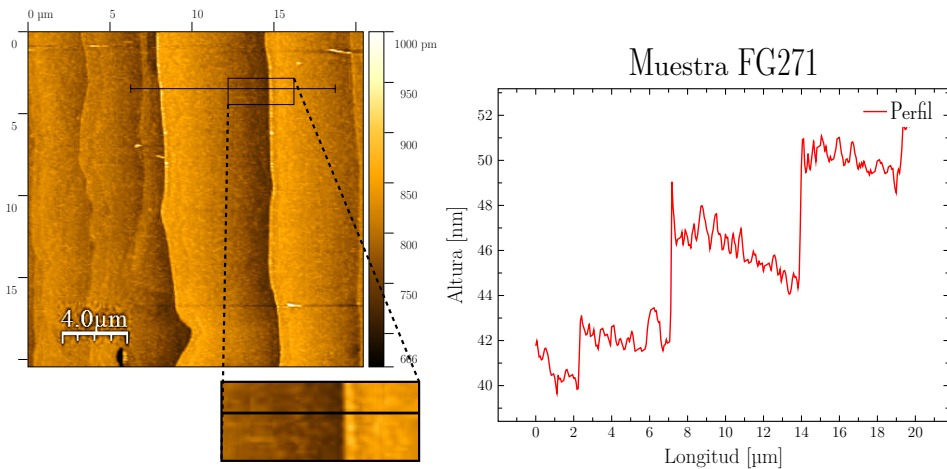


Figura 4.9: Muestra FG271, (der)Imagen AFM, (izq)Perfil de la superficie mostrada

Los escalones mostrados aquí tienen una orientación de aproximadamente 1° sobre la vertical de la muestra, por lo tanto el ángulo para empatar la polarización de incidencia con los escalones, resulta ser muy pequeño, donde la longitud de los escalones son de aprox $5\mu m$ y una altura de $6nm$.

- FG272, la sintetización free-standing

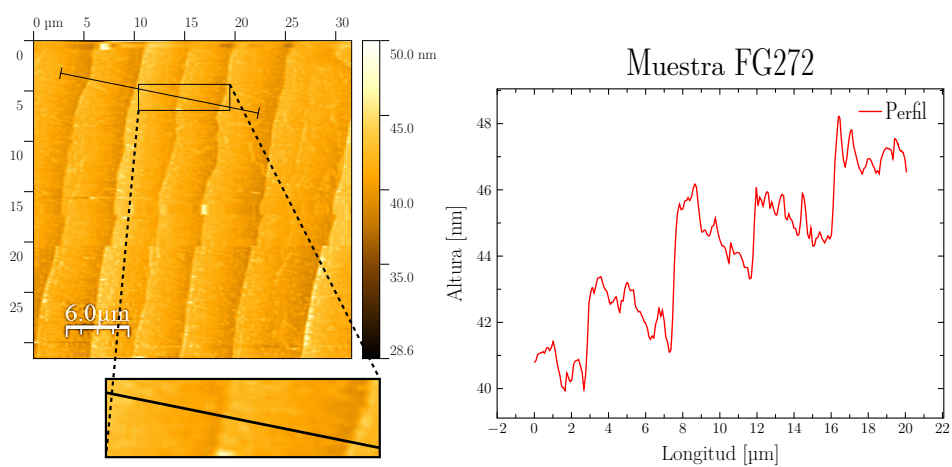


Figura 4.10: Muestra FG272, (der)Imagen AFM, (izq)Perfil de la superficie mostrada

En esta muestra los escalones se encuentran con un ángulo de inclinación de aprox 20° , tienen una longitud de aprox. $5\mu\text{m}$ y altura de 7nm

4.2.2 Espectroscopía de Reflectancia Diferencial

Considerando que son capas completas no se espera la anisotropía observada en los nanolistones ya que en ambas direcciones se observa grafeno, sin embargo, el componente del escalón, debe asociarse a una diferencia geométrica.

- Para la muestra *FG271*

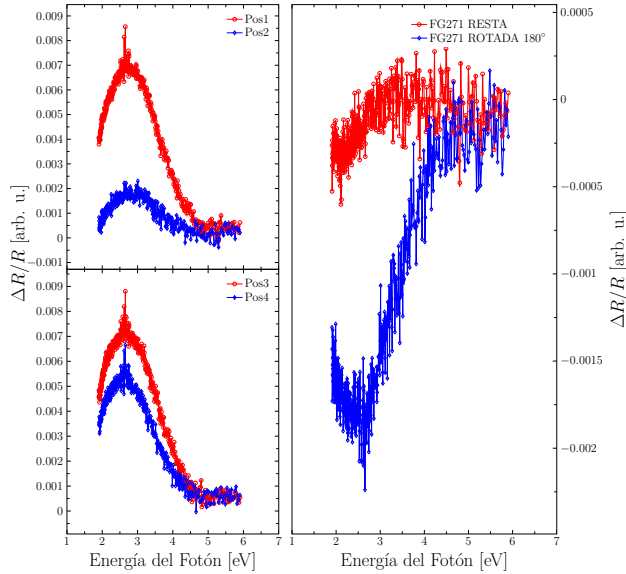


Figura 4.11: Muestra *FG271*, (izq) Los espectros de posiciones A y B del eje $1\bar{1}00$ y $11\bar{2}0$ respectivamente, (der) Espectro de RDS

Como se puede observar en los espectros los cuales pertenecen a la misma posición de la muestra pero con diferencia de 180° , es decir la orientación A y B tienen la misma forma de línea con una diferencia de amplitud, del lado derecho se observan los espectros de RDS es decir, la diferencia de la reflectividad de los ejes $1\bar{1}00$ y $11\bar{2}0$.

- Para la muestra *FG300*

La muestra *FG300* está conformada por áreas con bicapas y monocapas de grafeno epitaxial sobre sustrato de SiC tipo n, En la Fig: 4.12 se observa el espectro en las cuatro posiciones estudiadas (2 en ejes, mencionados anteriormente, y los dos siguientes rotados por 180°) es decir, no se observa anisotropía en la muestra.

En la Fig: 4.13 se muestran los espectros de RDS de ambas muestras, en las cuales no hay diferencia en transiciones entre ellas mismas y tampoco respecto al sustrato, a pesar del sustrato escalonado, tal como se observa en las imágenes de AFM, no se observa anisotropía asociada al grafeno.

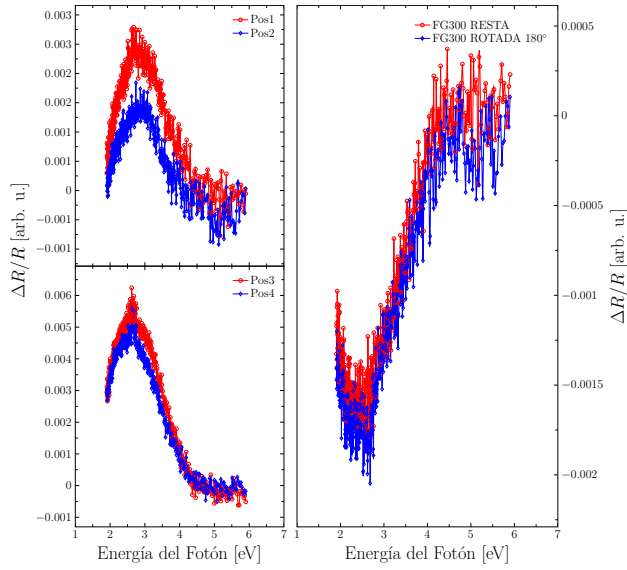


Figura 4.12: Muestra FG300, (izq) Los espectros de posiciones A y B del eje $1\bar{1}00$ y $11\bar{2}0$ respectivamente, (der) Espectro de RDS

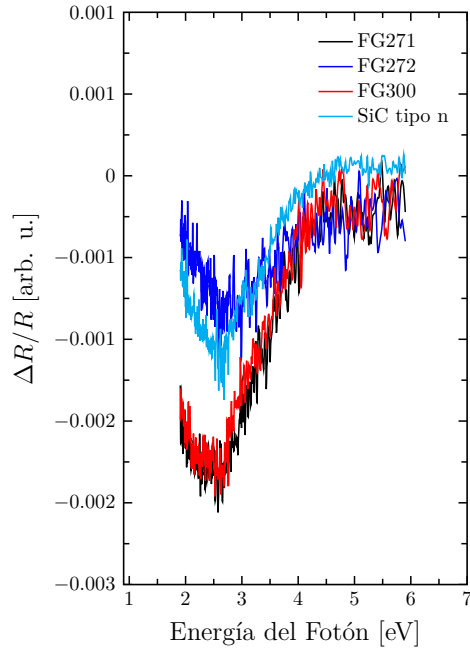


Figura 4.13: Espectro de RDS para las muestras de monocapas y bicapas estudiadas, siguen el mismo comportamiento en la forma de línea

4.2.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es parte fundamental para la investigación del grafeno, es usada para determinar el numero de capas, los defectos y orientación de las mismas,³ la calidad de los bordes, dopaje, stress³⁴ y también es posible el analizar los efectos de las perturbaciones como campos aplicados.

Los datos de las mediciones Raman, no son de facil interpretación, sin embargo el hecho de que las formas, intensidades y posiciones de los picos Raman nos den informacion de suma importancia sobre las muestras estudiadas, lo cual lo hace muy competente como otras técnicas³ las cuales son mas complicadas.

Se estudiaron las muestras de monocapas de grafeno, la longitud de onda de excitación fue de $632nm$, las muestras se estudiaron en varios puntos, sobre la terraza y sobre el nanoliston (considerando un error mínimo en la zona de estudio).

En cada gráfico se observa la zona estudiada, así mismo el zoom permite observar las bandas de interés.

- Para la muestra FG271.

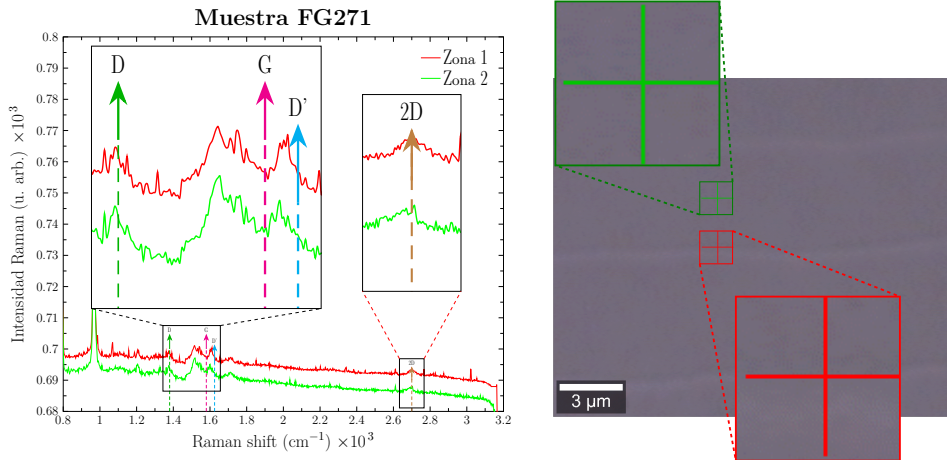


Figura 4.14: Espectro Raman de la muestra FG271 (Monocapa epitaxial de grafeno, se aprecia la línea D de defectos)

Se aprecia la banda de D la cual se refiere a los defectos y las 2D (Ver Fig: 3.11) que tiene dependencia con la monocapas sintetizadas, el espectro es similar lo cual es de esperarse pues la muestra esta cubierta uniformemente.

- Muestra FG272

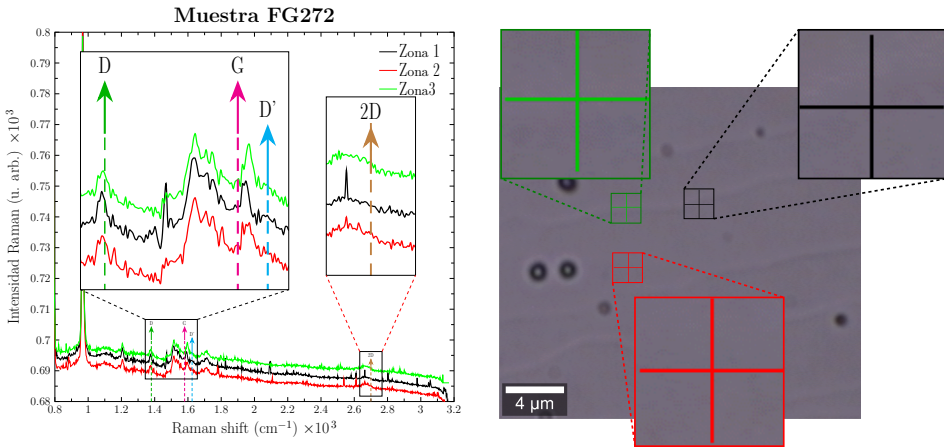


Figura 4.15: Espectro Raman de la muestra FG272

La muestra FG272 esta compuesta de bicapas *free-standing*, la banda D se mueve aprox. 5cm^{-1} .

- Muestra FG300

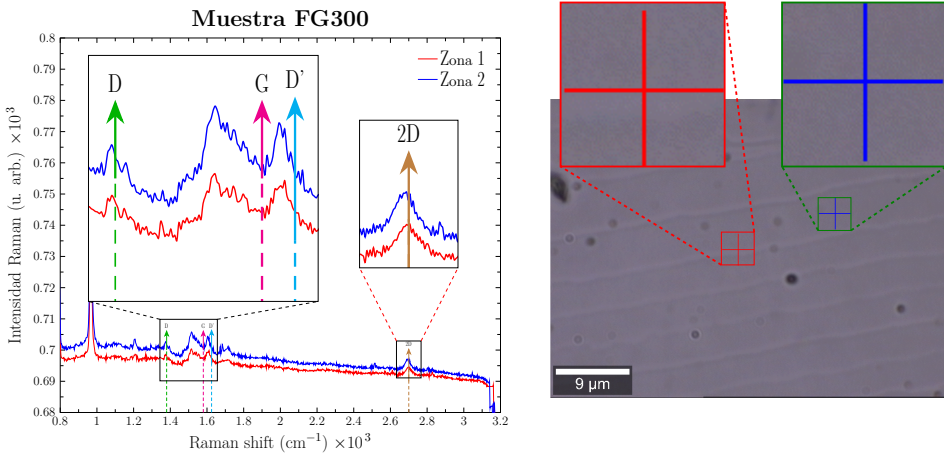


Figura 4.16: Espectro Raman de la muestra FG300

En la muestra FG300 se aprecian las bandas 2D y D claramente, aunque un tanto desplazadas respecto a la muestra FG271.

Para entender las bandas características del grafeno:

La banda G no depende del numero de monocapas, en general se debe a un dopaje por electrones o huecos del sustrato, el ancho de esta banda en principio

para grafeno prístino tiende es menor que para grafeno dopado.

La banda 2D es la mas característica en grafeno ya que tiene dependencia de las capas sintetizadas, en una capa de grafeno la banda se encuentra en aprox 2685cm^{-1} , para bicapa la banda se puede ajustar como la combinación de varias Lorentzianas (4 curvas).³⁵ Físicamente se puede entender por un mecanismo en la estructura de bandas. En la bicapa las bandas de conducción y de valencia en los puntos de alta simetría K y K' se dividen por acople entre capas

La banda D nos da información de los defectos y esta también aumenta a la cantidad de capas, al igual que la banda 2D se puede usar para determinar la secuencia de apilamiento.

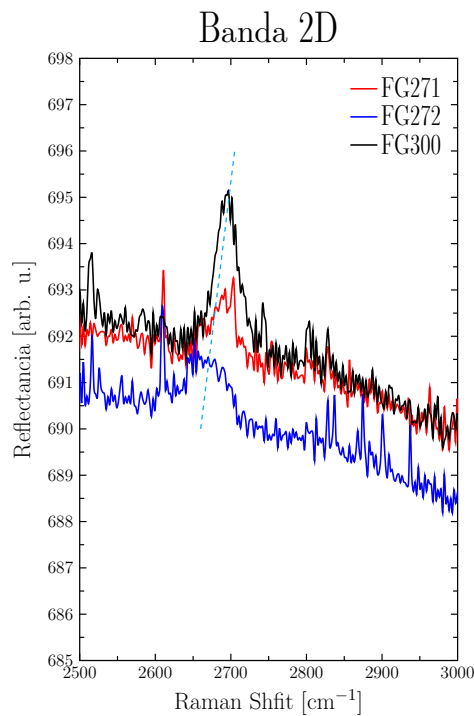


Figura 4.17: Espectro Raman centrado en la banda 2D del grafeno

Centrandonos en la banda 2D, la cual tiene un corrimiento dependiendo de las capas de grafeno que se estudian, tal como se esperaba en la muestra FG271 la cual consiste en una capa es la que se encuentra desplazada hacia la derecha, en cuanto aumenta la cantidad de capas hay un corrimiento a la izquierda, la muestra FG271, es la que esta conformada por grafeno free-standing lo cual se corrobora con la literatura.²⁷

5

CONCLUSIONES

En este capítulo, los resultados del trabajo de tesis son resumidas brevemente, la perspectiva de experimentos y el trabajo a concluir.

Contenido

5.1 Conclusiones	43
5.2 Perspectiva	43

5.1 Conclusiones

En este trabajo, nanolistones de grafeno (GNRs) y monocapas (MLG) y bicapa (BLG) de grafeno, fueron estudiadas en principio por microscopia de fuerza atómica (AFM) lo cual nos permitió conocer la morfología de las muestras, parámetros importantes como longitud, y altura de los escalones sobre los cuales están sintetizadas la estructura de nuestro interés, en este apartado se debe considerar que los nanolistones no están sintetizados del mismo tamaño (no es uniforme) por lo que las alturas y el ancho dado es en específico en la zona de estudio, así mismo y donde el trabajo se centra es la técnica de Reflectancia Diferencial (RDS) la cual nos permite conocer la contribución del grafeno, en el caso de monocapas con cuyos resultados se pudo confirmar que la respuesta óptica viene de los nanolistones. En primer lugar se concluye que los escalones son altamente anisotrópicos, por un lado debido a su geometría y también debido a que el eje c de SiC es perpendicular a la superficie de la terraza mientras que la superficie de la escalera está orientada 24° . La diferencia de reflectancia tendrá un componente fuerte asociado con la diferencia entre el índice de refracción a lo largo de los ejes ópticos, en el caso de las mediciones Raman, esto tuvo como objetivo conocer el comportamiento de las vibraciones en la red del grafeno, en específico la banda 2D.

5.2 Perspectiva

El grafeno como material bidimensional nos abre el panorama al estudio de otros tipos de nanoestructuras, tal es el caso de extender la técnica de RDS a niveles microscópicos y nanoscópicos para estudiar la respuesta óptica en función de la polarización, desarrollar modelos teóricos y/o fenomenológicos para interpretar resultados. Consideramos que este tipo de estudios abrirá nuevas fronteras y perspectivas que impactaran el diseño y fabricación de dispositivos optoelectrónicos y nanoestructuras.

Específicamente el estudio en la respuesta óptica en polarización y caracterización de los siguientes sistemas como, nanoalambres de materiales semiconductores, nanolistones de Grafeno de menor tamaño con el fin de estudiar efectos de confinamiento, así como también sistemas bidimensionales

A

APROXIMACIÓN TIGHT BINDING PARA MONOCAPA

En este apartado se muestra el modelo conocido como “Tight binding model” con el cual se calcula la estructura electrónica del grafeno.

Contenido

A.0.1 Matriz de transferencia y matriz de superposición	46
---	----

En este modelo aproximado se asume que los electrones están enlazados fuertemente a los átomos, por lo tanto la función de onda se puede escribir como una combinación lineal de los orbitales atómicos (*Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO*) ϕ_j , por tanto también es conocido como aproximación LCAO.

$$\Psi(x) = \sum_j c_j \phi_j(x) \quad (\text{A.1})$$

donde la suma corre sobre todos los orbitales j en el cristal. Asumiendo que solo los orbitales $2p_z$ son importantes, solo una función de onda deber ser considerada por átomo. Además, para una estructura periódica como el retículo hexagonal, la solución de la función de onda total es una función de Bloch. En este caso, la celda unitaria contiene dos átomos, A y B. Terminamos con las funciones de onda:

$$\Psi_k(x) = c_A \psi_A(x, k) + c_B \psi_B(x, k) \quad (\text{A.2})$$

donde

$$\psi_j(x, k) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{n=1}^{N_c} e^{ik \cdot X_n} \phi_j(x - X_n) \quad (\text{A.3})$$

son las funciones de Bloch en los átomos A y B , con N_c el numero de celdas en el cristal, y k el vector de onda de Bloch. Los coeficientes c_i se obtienen minimizando los valores de expectación de la energía

$$\langle E|E \rangle = \frac{\int dx \Psi_k^*(x) \mathcal{H} \Psi_k(x)}{\int dx \Psi_k^*(x) \Psi_k(x)} = \frac{\sum_{ij} c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{ij} c_i^* c_j S_{ij}} \quad (\text{A.4})$$

donde la matriz de transferencia H y la matriz de superposición S son definidos como

$$H_{ij} = \int dx \psi_i^*(x, k) \mathcal{H} \psi_j(x, k), \quad (\text{A.5})$$

y

$$S_{ij} = \int dx \psi_i^*(x, k) \psi_j(x, k) \quad (\text{A.6})$$

Minimizar la energía en los coeficientes conduce a

$$\forall_i : \sum_j H_{ij} c_j = E \sum_j S_{ij} c_j \quad (\text{A.7})$$

Este sistema de ecuaciones se puede escribir como una ecuación de valores propios $Hc = ESc$, donde c es la columna vector de los coeficientes c_j . Explícitamente se obtiene

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

A continuación se especificaran los componentes de las matrices.

A.0.1 Matriz de transferencia y matriz de superposición

La matriz de transferencia se calcula de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \int dx \psi_i^*(x, k) \mathcal{H} \psi_j(x, k) \\ &= \frac{1}{N_c} \int dx \left(\sum_{n'=1}^{N_c} e^{-ik \cdot X_{n'}} \phi_i(x - X_{n'}) \right) \left(\mathcal{H} \sum_{n=1}^{N_c} e^{ik \cdot X_n} \phi_j(x - X_n) \right) \\ &= \frac{1}{N_c} \sum_{n'=1}^{N_c} \sum_{n=1}^{N_c} e^{ik \cdot (X_n - X_{n'})} \int dx \phi_i(x - X_{n'}) \mathcal{H} \phi_j(x - X_n) \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

La matriz de superposición es calculada de forma similar:

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \int dx \psi_i^*(x, k) \psi_j(x, k) \\ &= \frac{1}{N_c} \sum_{n'=1}^{N_c} \sum_{n=1}^{N_c} e^{ik \cdot (X_n - X_{n'})} \int dx \phi_i(x - X_{n'}) \phi_j(x - X_n) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

En el caso de grafeno se asume que solo los vecinos mas cercanos interactúan, por lo tanto las integrales en las ecuaciones (A.9) y (A.10) son diferentes de cero para $X_n - X_{n'} = \delta_{1,2,3}$, donde δ_j son los vectores que conectan un átomo B con su vecinos del átomo A ; estos son dado por $\delta_1 = (0, a)$, $\delta_2 = (\sqrt{3}a/2, -a/2)$, $\delta_3 = (-\sqrt{3}a/2, -a/2)$.

$$H_{AB} = H_{AB}^* = t \left(e^{-ik \cdot \delta_3} + e^{-ik \cdot \delta_2 + e^{-ik \cdot \delta_3}} \right) = tf(k) \quad (\text{A.11})$$

$$H_{AA} = H_{BB} = \varepsilon_0 \quad (\text{A.12})$$

con la transferencia entre dos átomos vecinos $t = \int dx \phi_A(x) \mathcal{H} \phi_B(x)$, y $\varepsilon_0 = \int dx \phi_A(x) \mathcal{H} \phi_A(x)$ la energía *in-situ* de los átomos. De igual forma para la matriz de superposición tiene los elementos

$$S_{AB} = S_{AB}^* = sf(k), \quad S_{AA} = S_{BB} = 1, \quad (\text{A.13})$$

con $s = \langle \phi_A | \phi_B \rangle$ la superposición entre dos átomos vecinos. La ecuación que se obtiene es

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0 & tf(k) \\ tf^*(k) & \varepsilon_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf^*(k) & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} \quad (\text{A.14})$$

La ecuación de valores propios tiene solución solo cuando la energía satisface $\det [H - ES] = 0$ resultando

$$E_{\pm}(k) = \frac{\varepsilon_0 \pm t |f(k)|}{1 \pm s |f(k)|} \quad (\text{A.15})$$

con

$$\begin{aligned} |f(k)| &= \left| e^{-ik \cdot \delta_1} + e^{-ik \cdot \delta_2} + e^{-ik \cdot \delta_3} \right| \\ &= \left| 2e^{-iak_y/2} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right) + e^{iak_y} \right| \\ &= \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right) \cos\left(\frac{3}{2}ak_y\right)} \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Si no se está interesado en la energía absoluta del espectro, se puede cambiar la energía eligiendo $\varepsilon_0 = 0$. Además, debido a que la influencia de la superposición s es pequeña para pequeñas $|k - K|$, se puede omitir cuando se está interesado solo en esta región, resultando una forma simétrica más atractiva para el espectro.

$$E_{\pm}(k) = \pm t |f(k)| \quad (\text{A.17})$$

B

MODELO DE TRES CAPAS

A continuación se aborda la deducción para conocer los coeficientes de reflexión en un sistema de tres capas. Esto con el fin de analizar un el sistema SiC(0001)/Grafeno/aire

Contenido

B.1 Reflexión y transmisión	49
B.1.1 Condiciones de frontera	49
B.1.2 Coeficientes de Fresnel	50
B.1.3 Modelo de tres capas	54

B.1 Reflexión y transmisión

Cuando la luz o una onda electromagnética se propaga a través de la interfaz entre dos medios, las ecuaciones de Maxwell se deben satisfacer tanto en la interfaz como en los medios que la forman. Las condiciones de contorno para que esto suceda son las siguientes:

$$\oint \varepsilon E \cdot dA = \sum q \quad (\text{B.1})$$

$$\oint E \cdot ds = -\frac{d}{dt} \int B \cdot dA \quad (\text{B.2})$$

$$\oint B \cdot dA = 0 \quad (\text{B.3})$$

$$\oint \frac{B}{\mu} \cdot ds = \int J \cdot dA + \frac{d}{dt} \int \varepsilon E \cdot dA \quad (\text{B.4})$$

B.1.1 Condiciones de frontera

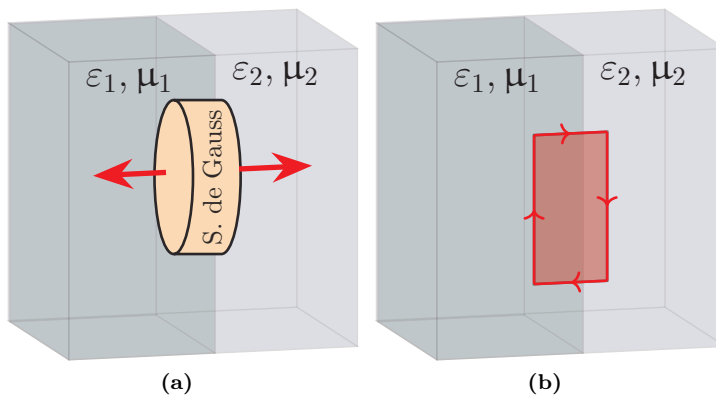


Figura B.1: Esquema de los medios, con diferente índice de refracción, utilizando distintas superficies para definir las condiciones de frontera

De la ecuación ecuación (B.1) tenemos la *ley de Gauss* en el caso eléctrico, con la cual se define la primera condición de frontera, las condiciones de frontera en la componente del campo eléctrico que es perpendicular a la interfaz. Si los materiales son dieléctricos no habrá carga libre sobre la superficie ($q = 0$).

$$\varepsilon_1 E_{1\perp} - \varepsilon_2 E_{2\perp} = \sum \rho^0 \quad (\text{B.5})$$

$$\varepsilon_1 E_{1\perp} = \varepsilon_2 E_{2\perp} \quad (\text{B.6})$$

Aplicando la *Ley de Faraday* ecuación (B.2). Si el bucle alrededor del cual se calcula el campo eléctrico (figura 1b) se hace para tener un área infinitesimal el lado derecho pasará a cero dando una relación entre las componentes paralelas del campo eléctrico

$$E_{2\parallel} - E_{1\parallel} = -\frac{d}{dt} \int B \cdot d\mathbf{A}^0 \quad (\text{B.7})$$

$$E_{1\parallel} = E_{2\parallel} \quad (\text{B.8})$$

La ley de Gauss para el caso magnético relaciona los componentes paralelos del campo magnético en la interfaz a través del bucle que tiene un área infinitesimal.

$$B_{1\perp} A - B_{2\perp} A = 0 \quad (\text{B.9})$$

$$B_{1\perp} = B_{2\perp} \quad (\text{B.10})$$

Finalmente, de la ley de amperé aplicando el bucle en la interfaz (figura 1b)

$$\frac{B_{1\parallel}}{\mu_1} L - \frac{B_{2\parallel}}{\mu_2} L = \int J \cdot d\mathbf{A}^0 + \frac{d}{dt} \int \varepsilon E \cdot d\mathbf{A}^0 \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{B_{1\parallel}}{\mu_1} = \frac{B_{2\parallel}}{\mu_2} \quad (\text{B.12})$$

B.1.2 Coeficientes de Fresnel

Los coeficientes de reflexión y transmisión en la interfaz (o interfaces en caso de muchas capas) utilizando las condiciones de frontera definidas anteriormente como

$$\varepsilon_1 E_{1\perp} = \varepsilon_2 E_{2\perp} \quad (\text{B.13})$$

$$E_{1\parallel} = E_{2\parallel} \quad (\text{B.14})$$

$$B_{1\perp} = B_{2\perp} \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{B_{1\parallel}}{\mu_1} = \frac{B_{2\parallel}}{\mu_2} \quad (\text{B.16})$$

pero estas condiciones dependen de la polarización de la luz incidente.

B.1.2.1 Polarización-S

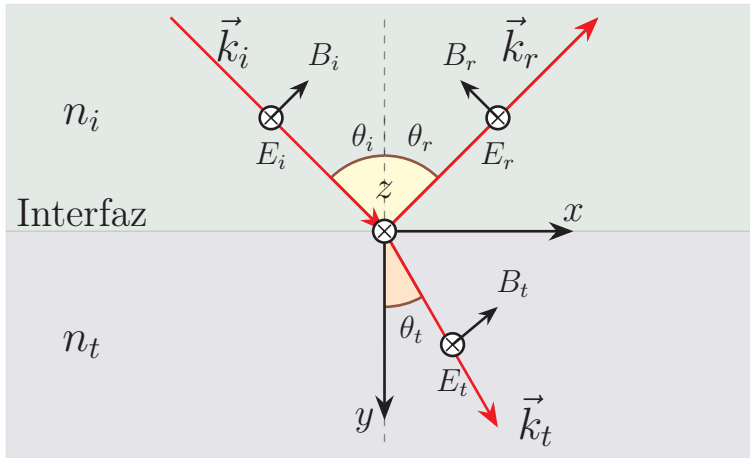


Figura B.2: Reflexión y transmisión de la luz en una interfaz con polarización s

De la figura figura B.2 consideremos unicamente la contribución de la polarización s. El campo eléctrico y el campo magnético tangencial, son continuos

$$\vec{E}_i(y=0, t) + \vec{E}_r(y=0, t) = \vec{E}_t(y=0, t) \quad (\text{B.17})$$

$$\vec{B}_i(y=0, t) \cos \theta_i + \vec{B}_r(y=0, t) \cos \theta_r = \vec{B}_t(y=0, t) \cos \theta_t \quad (\text{B.18})$$

usando $\theta_i = \theta_r$ y $B = nE/c$ y considerando solo la amplitud de las ondas en la frontera

$$n_i(E_{0r} - E_{0i}) \cos \theta_i = -n_t(E_{0r} + E_{0i}) \cos \theta_t \quad (\text{B.19})$$

la reflexión esta dada como $r_{1s} = \frac{E_{0r}}{E_{0i}}$, re-ordenando la ecuación anterior

$$r_{1s} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (\text{B.20})$$

para la transmisión $t_{\perp} = \frac{E_{0t}}{E_{0i}}$

$$t_{1s} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (\text{B.21})$$

B.1.2.2 Polarización-P

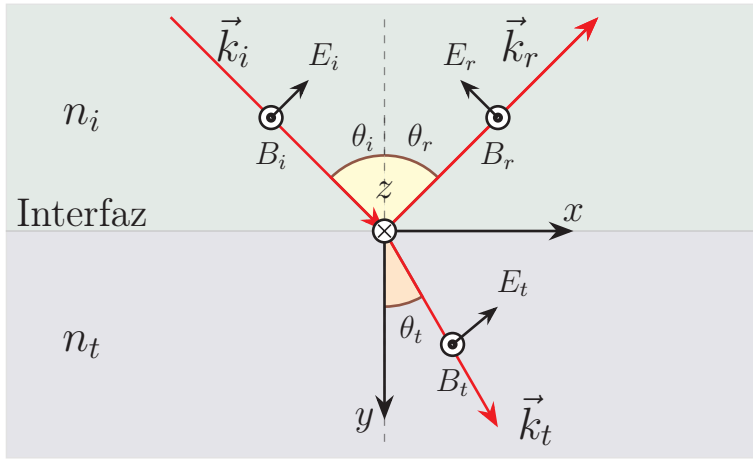


Figura B.3: Reflexión y transmisión de la luz en una interfaz con polarización P

De la figura figura B.3 consideremos unicamente la contribución de la polarización p. El campo eléctrico y el campo magnético tangencial, son continuos

$$\vec{E}_i(y=0, t) \cos \theta_i + \vec{E}_r(y=0, t) \cos \theta_r = \vec{E}_t(y=0, t) \cos \theta_t \quad (\text{B.22})$$

$$\vec{B}_i(y=0, t) + \vec{B}_r(y=0, t) = \vec{B}_t(y=0, t) \quad (\text{B.23})$$

usando $\theta_i = \theta_r$ y $E = cB/n$ y considerando solo la amplitud de las ondas en la frontera

$$n_t(E_{0r} - E_{0i}) \cos \theta_i = n_i(E_{0r} + E_{0i}) \cos \theta_t \quad (\text{B.24})$$

la reflexión esta dada como $r_{1p} = \frac{E_{0r}}{E_{0i}}$, re-ordenando la ecuación anterior

$$r_{1p} = \frac{n_i \cos \theta_t - n_t \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i} \quad (\text{B.25})$$

para la transmisión $t_p = \frac{E_{0t}}{E_{0i}}$

$$t_{1p} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i} \quad (\text{B.26})$$

Los coeficientes de Fresnel quedan definidos como

$$r_{1p} = \frac{n_i \cos \theta_t - n_t \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i} \quad (\text{B.27})$$

$$t_{1p} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i} \quad (\text{B.28})$$

$$r_{1s} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (\text{B.29})$$

$$t_{1s} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad (\text{B.30})$$

La reflectancia (definida como la relación entre la energía refleja y la energía incidente) es simplemente dada por

$$R_p = r_{1p}^2 \quad (\text{B.31})$$

$$R_s = r_{1s}^2 \quad (\text{B.32})$$

$$(\text{B.33})$$

B.1.2.3 Reflexión en una superficie con un medio absorbente

Las ecuaciones anteriores quedan definidas para un medio transparente es decir sin absorción, para el caso de un medio absorbente el índice de refracción esta definido por una parte real menos una parte imaginaria, esta ultima representa la absorción. Reemplazando $n_t = n_t - ik_t$ en los coeficientes de Fresnel ecuaciones (B.27) a (B.30)

$$r_{1p} = \frac{n_i \cos \theta_t - (n_t - ik_t) \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_t + (n_t - ik_t) \cos \theta_i} \quad (\text{B.34})$$

$$r_{1s} = \frac{n_i \cos \theta_i - (n_t - ik_t) \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + (n_t - ik_t) \cos \theta_t} \quad (\text{B.35})$$

$$(\text{B.36})$$

B.1.3 Modelo de tres capas

Aplicando los resultados obtenidos anteriormente se puede determinar la reflexión y transmisión en un capa (no absorbente) con índice de refracción n_1 sobre un substrato con índice de refracción n_2 . Considerando un haz incidente sobre la capa se divide en en partes reflejadas y transmitidas. Esta división se produce cada vez que el haz incide una interfaz de modo que los haces reflejados y transmitidos se obtienen sumando la multiplicación de los elementos reflejados y transmitidos.

Los coeficientes de Fresnel para la propagación desde n_0 a n_1 se denotan por r_1 y t_1 como en las ecuaciones (B.27) a (B.30). Los coeficientes de propagación desde n_1 a n_0 se denotaran como r'_1 y t'_1

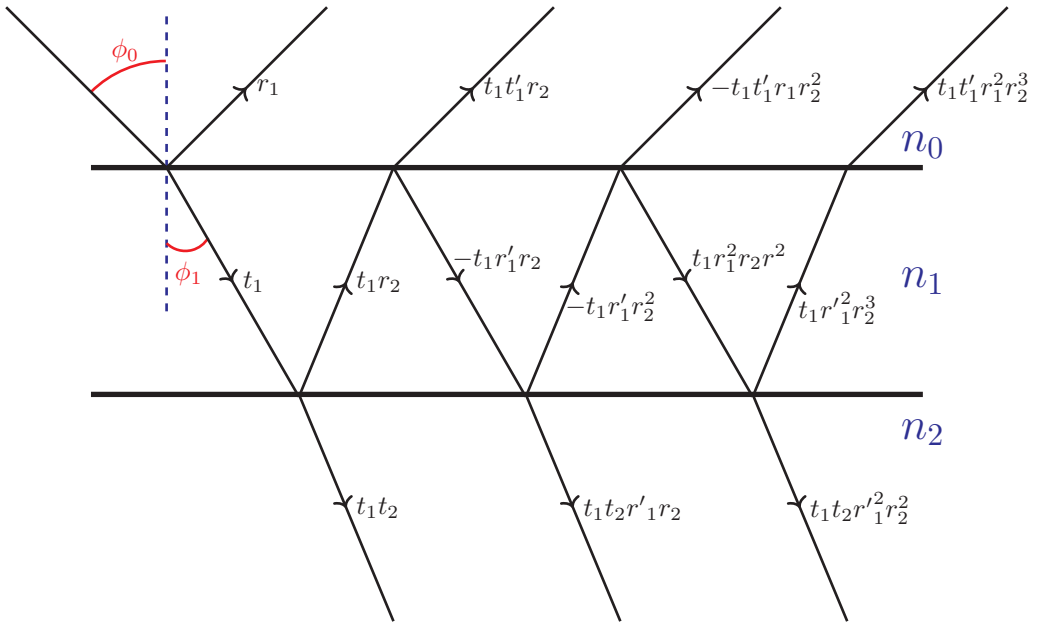


Figura B.4: Esquema del modelo de tres capas, donde ϕ_0 es el ángulo de incidencia y ϕ_1 el ángulo de reflexión, donde se detalla las amplitudes de los haces

Las amplitudes se expresan siempre en términos de r_1 y t_1 . Las expresiones dadas abajo serán válidas para cualquier dirección de la polarización siempre que a r y t se les den los valores apropiados de las ecuaciones (B.27) a (B.30). Por lo tanto, el segundo sufijo (p ó s) será omitido. De la forma de la expresión para el coeficiente de reflexión de Fresnel vemos que r'_1 es igual a $-r_1$. Las amplitudes de los haces sucesivos reflejados en el medio n_0 son dadas por r_1 , $t_1 t'_1 r_2$, $-t_1 t'_1 r_1 r_2^2$, $t_1 t'_1 r_1 r_2^3$, etc. y las amplitudes que se transmiten por $t_1 t_2$, $-t_1 t_2 r_1 r_2$, $t_1 t_2 r_1^2 r_2^2$, etc. Sea δ_1 el cambio de fase al atravesar la capa .

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \phi_1 \quad (\text{B.37})$$

La amplitud de la reflexión es entonces

$$R = r_1 + t_1 t'_1 r_2 e^{-2i\delta_1} - t_1 t'_1 r_1 r_2^2 e^{-4i\delta_1} + \dots \quad (\text{B.38})$$

Se omite el tiempo en el factor de fase $e^{i\delta_1}$, la suma de la serie geométrica es entonces

$$R = r_1 + \frac{t_1 t'_1 e^{2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (\text{B.39})$$

Para un medio no absorbente, se puede simplificar escribiendo los coeficientes de Fresnel para la transmisión en términos de r_1 y r_2 . Por conservación de la energía se tiene que

$$t_1 t'_1 = 1 - r_1^2 \quad (\text{B.40})$$

entonces la ecuación (B.39) resulta

$$R = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (\text{B.41})$$

C

GRUPOS DE SIMETRÍA DEL GRAFENO

En este apéndice en esencia se enlistan los grupos de simetría para monocapa (MLG) Y bicapa (BLG), sus operaciones de simetría y se definen los modos activos en Raman,

Contenido

C.1 Operaciones de simetría	57
---------------------------------------	----

C.1 Operaciones de simetría

Para entender los modos Raman, necesitamos definir los grupos puntuales de simetría a los que pertenecen, nuestro caso, la monocapa de grafeno (MLG) y bilayer.

La Monocapa de grafeno esta descrita por el grupo de simetría D_{6h} , y en el punto Γ el grupo del vector de onda es isomorfo a el punto grupal D_{6h} .³⁴ Las operaciones de simetría que distinguen los puntos grupales entre par e impar son los planos espejo horizontales, los cuales no hay con N par, y la operación de inversión para N impar.³⁶ Las representaciones irreducibles para las vibraciones de red ($\Gamma_{lat.vib}$) y para los electrones (Γ_{π}) en el punto Γ y a lo largo de las líneas T y T' (direcciones K, Γ y KM) en la primera zona de Brillouin se enlistan en las siguientes tablas:

	Grupo de simetría	Γ	$K(K')$	M
Monocapa	$P6/mmm$	D_{6h}	D_{3h}	D_{2h}
N par	$P\bar{3}m1$	D_{3d}	D_3	C_{2h}
N impar	$P\bar{6}m2$	D_{3h}	C_{3h}	C_{2v}
N infinito	$P6_3/mmc$	D_{6h}	D_{3h}	D_{2h}

Cuadro C.1: Grupos para monocapa, N capas y grafito en los puntos de simetría de la zona de Brillouin, Tomadas en Malard et al.^{34, 36}

	Monocapa	Bicapa
Γ	$\Gamma_2^- + \Gamma_5^- + \Gamma_4^+ + \Gamma_6^+$	$2(\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_2^- + \Gamma_3^-)$
T y T'	$2T_1 + T_2 + 2T_3 + T_4$	$6(T_1 + T_2)$

Cuadro C.2: Representaciones irreducibles de las vibraciones de red $\Gamma_{lat.vib}$ en Malard et al.

El proceso Raman de primer orden ocurre en el punto Γ debido a la conservación del momento. entonces los modos activos Raman pueden encontrarse con la forma cuadratica de las funciones base correspondientes a la representación $\Gamma_{lav.vib}$. los modos activos se pueden colocar como lo siguiente:

- 1 Capa de grafeno

$$\Gamma^{Raman} = \Gamma_6^+$$

- 2 Capa de grafeno

$$\Gamma^{Raman} = 2\Gamma_3^+ + 2\Gamma_1^+$$

- 3 Capa de grafeno

$$\Gamma^{Raman} = 3\Gamma_3^+ + 2(\Gamma_3^- + \Gamma_1^+)$$

En una monocapa la banda G Raman se atribuye a la doble degenerancia del modo de simetría Γ_6^+ . En la bicapa la banda pertenece a la representación irreducible Γ_3^- , el cual es doblemente degenerado y representa el movimiento atómico de vecinos cercanos de carbono moviéndose los unos a los otros en el plano y en fase de dos capas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Rahul Raveendran Nair, Peter Blake, Alexander N Grigorenko, Konstantin S Novoselov, Tim J Booth, Tobias Stauber, Nuno MR Peres, and Andre K Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881):1308–1308, 2008.
- [2] Dong-Hun Chae, Tobias Utikal, Siegfried Weisenburger, Harald Giessen, Klaus v Klitzing, Markus Lippitz, and Jurgen Smet. Excitonic fano resonance in free-standing graphene. *Nano letters*, 11(3):1379–1382, 2011.
- [3] Andrea C Ferrari and Denis M Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8(4):235–246, 2013.
- [4] E.L Wolf. *Graphene. A new paradigm in condensed Matter and Device Physics*. Number 1. OXFORD Univesity Press, 2014.
- [5] Philip Richard Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622, 1947.
- [6] J-C Charlier, J-P Michenaud, X Gonze, and J-P Vigneron. Tight-binding model for the electronic properties of simple hexagonal graphite. *Physical Review B*, 44(24):13237, 1991.
- [7] SM-M Dubois, Zeila Zanolli, Xavier Declerck, and J-C Charlier. Electronic properties and quantum transport in graphene-based nanostructures. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 72(1):1–24, 2009.
- [8] Abdul Rashid bin M. Yusoff. *Graphene Optoelectronics: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications*. Number 1. Wiley-VCH, 2014.
- [9] Wonbong Choi and Jo won Lee. *Nanomaterials and their Applications: Graphene Synthesis and Applications*, volume 3. CRC Press, 2011.
- [10] HP Boehm, A Clauss, GO Fischer, and U Hofmann. The adsorption behavior of very thin carbon films. *Z Anorg Allg Chem*, 316:119–27, 1962.
- [11] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, and Morozov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [12] AH Castro Neto, F Guinea, Nuno MR Peres, Kostya S Novoselov, and Andre K Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1):109, 2009.
- [13] Mahmood Aliofkhazraei; Nasar Ali; William I Milne; Cengiz S Ozkan; Stanislaw Mitura; Juana L. Gervasoni. *Graphene Science Handbook: Electrical and Optical Properties*. Number 1. CRC Press, 2016.
- [14] Huaixiu Zheng, ZF Wang, Tao Luo, QW Shi, and Jie Chen. Analytical study of electronic structure in armchair graphene nanoribbons. *Physical Review B*, 75(16):165414, 2007.
- [15] ZF Wang, Qunxiang Li, Huaixiu Zheng, Hao Ren, Haibin Su, QW Shi, and Jie Chen. Tuning the electronic structure of graphene nanoribbons through chemical edge modification: A theoretical study. *Physical Review B*, 75(11):113406, 2007.
- [16] Francesco Bonaccorso, Z Sun, Ta Hasan, and AC Ferrari. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature photonics*, 4(9):611–622, 2010.
- [17] LA Falkovsky. Optical properties of graphene. 129(1):012004, 2008.
- [18] DSL Abergel and Vladimir I Fal’ko. Optical and magneto-optical far-infrared properties of bilayer graphene. *Physical Review B*, 75(15):155430, 2007.

- [19] AB Kuzmenko, Erik Van Heumen, Fabrizio Carbone, and Dirk Van Der Marel. Universal optical conductance of graphite. *Physical review letters*, 100(11):117401, 2008.
- [20] Kin Fai Mak, Matthew Y Sfeir, Yang Wu, Chun Hung Lui, James A Misewich, and Tony F Heinz. Measurement of the optical conductivity of graphene. *Physical review letters*, 101(19):196405, 2008.
- [21] Andrey E Miroshnichenko, Sergej Flach, and Yuri S Kivshar. Fano resonances in nanoscale structures. *Reviews of Modern Physics*, 82(3):2257, 2010.
- [22] Boris Luk'yanchuk, Nikolay I Zheludev, Stefan A Maier, Naomi J Halas, Peter Nordlander, Harald Giessen, and Chong Tow Chong. The fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials. *Nature materials*, 9(9):707–715, 2010.
- [23] Ugo Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Physical Review*, 124(6):1866, 1961.
- [24] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183–191, 2007.
- [25] Myriano H Oliveira, Timo Schumann, Felix Fromm, Roland Koch, Markus Ostler, Manfred Ramsteiner, Thomas Seyller, Joao Marcelo J Lopes, and Henning Riechert. Formation of high-quality quasi-free-standing bilayer graphene on sic (0001) by oxygen intercalation upon annealing in air. *Carbon*, 52:83–89, 2013.
- [26] MH Oliveira Jr, T Schumann, M Ramsteiner, JMJ Lopes, and H Riechert. Influence of the silicon carbide surface morphology on the epitaxial graphene formation. *Applied Physics Letters*, 99(11):111901, 2011.
- [27] Myriano H Oliveira Jr, Joao Marcelo J Lopes, Timo Schumann, Lauren A Galves, Manfred Ramsteiner, Katja Berlin, Achim Trampert, and Henning Riechert. Synthesis of quasi-free-standing bilayer graphene nanoribbons on sic surfaces. *Nature communications*, 6, 2015.
- [28] Timo Schumann. *Direct Growth and characterization of graphene layers on insulating substrates*. PhD thesis, Humboldt Universitat zu Berlin, GE, 2014.
- [29] LF Lastras-Martínez, R Castro-García, RE Balderas-Navarro, and A Lastras-Martínez. Microreflectance difference spectrometer based on a charge coupled device camera: surface distribution of polishing-related linear defect density in gaas (001). *Applied optics*, 48(30):5713–5717, 2009.
- [30] Gerd Binnig, Calvin F Quate, and Ch Gerber. Atomic force microscope. *Physical review letters*, 56(9):930, 1986.
- [31] P. West P. Eaton. *Atomic force microscopy*. Number 1. OXFORD Univesity Press, 2010.
- [32] J. B Hannon R. Haight, F.M Ross. *Handbook of instrumentation nad techinques for semiconductors*. Number 2. Stallion Press, 2012.
- [33] Richard Denk, Michael Hohage, Peter Zeppenfeld, Jinming Cai, Carlo A Pignedoli, Hajo Söde, Roman Fasel, Xinliang Feng, Klaus Müllen, Shudong Wang, et al. Exciton-dominated optical response of ultra-narrow graphene nanoribbons. *Nature communications*, 5, 2014.
- [34] LM Malard, MAA Pimenta, G Dresselhaus, and MS Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5):51–87, 2009.
- [35] Sood K Rao C.N.R. *Graphene Synthesis, Properties, and Phenomena*. Number 1. Wiley-VCH, 2012.

- [36] LM Malard, MHD Guimaraes, DL Mafra, A Jorio, et al. Group-theory analysis of electrons and phonons in n-layer graphene systems. *Physical Review B*, 79(12):125426, 2009.
- [37] Dimitri A. Antoniadis Ali Khakifirooz. *Graphene nanoelectronics From materials to circuits*. Number 1. Springer, 2012.
- [38] Matthew J Allen, Vincent C Tung, and Richard B Kaner. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical reviews*, 110(1):132–145, 2009.
- [39] Hassan Raza and Edwin C Kan. Armchair graphene nanoribbons: Electronic structure and electric-field modulation. *Physical Review B*, 77(24):245434, 2008.
- [40] Eduardo V Castro, NMR Peres, JMB Lopes Dos Santos, F Guinea, and AH Castro Neto. Bilayer graphene: gap tunability and edge properties. 129(1):012002, 2008.
- [41] Mikhail I Katsnelson. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials today*, 10(1):20–27, 2007.
- [42] Mehmet Topsakal, VMK Bagci, and Salim Ciraci. Current-voltage ($i-v$) characteristics of armchair graphene nanoribbons under uniaxial strain. *Physical Review B*, 81(20):205437, 2010.
- [43] AV Rozhkov, S Savel'ev, and Franco Nori. Electronic properties of armchair graphene nanoribbons. *Physical Review B*, 79(12):125420, 2009.
- [44] Luis Brey and HA Fertig. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the dirac equation. *Physical Review B*, 73(23):235411, 2006.
- [45] Verónica Barone, Oded Hod, and Gustavo E Scuseria. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano letters*, 6(12):2748–2754, 2006.
- [46] Young-Woo Son, Marvin L Cohen, and Steven G Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical review letters*, 97(21):216803, 2006.
- [47] Stefan Albrecht, Lucia Reining, Rodolfo Del Sole, and Giovanni Onida. Ab initio calculation of excitonic effects in the optical spectra of semiconductors. *Physical review letters*, 80(20):4510, 1998.
- [48] Christopher Bronner, David Gerbert, Alexander Broska, and Petra Tegeder. Excitonic states in narrow armchair graphene nanoribbons on gold surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(45):26168–26172, 2016.
- [49] Dodd Gray, Adam McCaughan, and Bhaskar Mookerji. Crystal structure of graphite, graphene and silicon. *Physics for solid state applications*. WVU, Boston, 2009.
- [50] Achim Hartschuh, Erik J Sánchez, X Sunney Xie, and Lukas Novotny. High-resolution near-field raman microscopy of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 90(9):095503, 2003.
- [51] Wenhui Liao, Guanghui Zhou, and Fu Xi. Optical properties for armchair-edge graphene nanoribbons. 2008.
- [52] Deborah Prezzi, Daniele Varsano, Alice Ruini, Andrea Marini, and Elisa Molinari. Optical properties of graphene nanoribbons: The role of many-body effects. *Physical Review B*, 77(4):041404, 2008.
- [53] Mike Sprinkle, Ming Ruan, Yike Hu, J Hankinson, Miguel Rubio-Roy, Baiqian Zhang, Xiaosong Wu, Claire Berger, and Walt A De Heer. Scalable templated growth of graphene nanoribbons on sic. *Nature nanotechnology*, 5(10):727–731, 2010.

-
- [54] Tsung-Ta Tang, Yuanbo Zhang, Cheol-Hwan Park, Baisong Geng, Caglar Girit, Zhao Hao, Michael C Martin, Alex Zettl, Michael F Crommie, Steven G Louie, et al. A tunable phonon–exciton fano system in bilayer graphene. *Nature nanotechnology*, 5(1):32–36, 2010.
- [55] Andreas Hirsch. The era of carbon allotropes. *Nature materials*, 9(11):868–871, 2010.
- [56] LF Lastras-Martínez, J Almendarez-Rodríguez, G Flores-Rangel, NA Ulloa-Castillo, O Ruiz-Cigarrillo, CA Ibarra-Becerra, R Castro-García, RE Balderas-Navarro, MH Oliveira Jr, and JMJ Lopes. Optical detection of graphene nanoribbons synthesized on stepped sic surfaces. *Journal of Applied Physics*, 122(3):035701, 2017.
- [57] John R. Wallbank. *Electronic Properties of Graphene Heterostructures with Hexagonal Crystals*. PhD thesis, Lancaster University, UK, 2014.