Efecto de la temperatura en multicapas de grafeno usando espectroscopia Raman y equipo de bajo costo

Luis G. Hardt¹, Juliana B. Rodrigues¹, Dionathan A. Campanelli¹, Lizandro B. R. Zegarra², José, W. Kaehler¹, Jacson W. Menezes¹, Luis E. G. Armas¹

¹ Universidade Federal do Pampa-Campus Alegrete, Av. Tiarajú 810- Bairro Ibirapuitã, Alegrete-RS, Brasil

² Universidad Nacional del Santa-UNS, Av. Pacífico 508-Nuevo Chimbote, Chimbote, Perú

Recibido el 15 de noviembre del 2019. Aceptado el 3 de marzo del 2020

DOI: <https://doi.org/10.33017/RevECIPeru2020.0005/>

Resumen

Propiedades térmicas de materiales bidimensionales tal como monocapas o multicapas de grafeno han atraído una atención especial, debido a que son excelentes conductores térmicos y sus propiedades térmicas han atraído una atención en particular [1, 2]. En este sentido, en este trabajo se reporta el efecto de la temperatura en las bandas G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$), 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) y 2D' ($\sim 3244 \text{ cm}^{-1}$) de los espectros Raman de multicapas de grafeno (MLG) usando espectroscopia Raman y un dispositivo de temperatura de bajo costo. Para esta finalidad las muestras de grafeno fueron depositadas sobre sustratos de SiO_2 usando el método de exfoliación micro mecánica, en tanto que, el dispositivo de temperatura de bajo costo fue construido usando una fuente reguladora de voltaje y corriente, una resistencia de nicrom, la cual fue colocada sobre una base aislante, acoplada a la base del microscopio Raman. La temperatura en las muestras fue aumentada, en diferentes intervalos, desde la temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) hasta 535°C , siendo medida en tiempo real usando una cámara térmica. Resultados de este trabajo muestran, que a medida que la temperatura aumenta, la posición de las bandas G (Pos(G)), 2D (Pos (2D)) y 2D' (Pos (2D')) son desplazadas a menores números de onda, mostrando un comportamiento no lineal. De forma semejante también fue observado un aumento de la anchura a media altura (FWHM) de las bandas G, 2D y 2D'. Estos desplazamientos son explicados en términos de la interacción electrón – fonón y fonón – fonón [3, 4]. Al mismo tiempo, con este trabajo se muestra que usando equipos de bajo costo es posible obtener mejores o iguales resultados a los obtenidos de costo elevado, y serían de grande utilidad para comprender las propiedades térmicas y los mecanismos físicos relacionados con multicapas de grafeno para aplicaciones de dispositivos térmicos que operen a temperatura ambiente.

Descriptores: grafeno, temperatura, espectroscopia Raman, propiedades anarmónicas, fonones

Abstract

Thermal properties of two-dimensional materials such as monolayers or multilayers of graphene have attracted special attention, because they are excellent thermal conductors and their thermal properties have attracted a particular attention [1, 2]. In this sense, in this work the effect of temperature on the G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$), 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) and 2D' ($\sim 3244 \text{ cm}^{-1}$) bands of multilayer graphene (MLG) is reported using Raman spectroscopy and a low cost temperature device. For this purpose the graphene samples were deposited on SiO_2 substrates using the micro-mechanical exfoliation method, while the low-cost temperature device was constructed using a voltage and current regulator source, a microm resistance, which it was placed on an insulating base, coupled to the base of the Raman microscope. The temperature on the samples was increased, at different intervals, from room temperature ($\sim 25^\circ\text{C}$) to 535°C , being measured in real time using a thermal chamber. Results of this work show that, as the temperature increases, the position of the G (Pos (G)), 2D (Pos (2D)) and 2D' (Pos (2D')) bands are shifted to smaller wavenumbers, showing a non-linear behavior. Similarly, an increase in the full width

half maximum (FWHM) of the G, 2D and 2D' bands was also observed. These displacements are explained in terms of the electron - phonon and phonon - phonon interactions [3, 4]. At the same time, this work shows that using low-cost equipment it is possible to obtain better or equal results than those obtained at high cost, and would be of great utility to understand the thermal properties and physical mechanisms related to graphene multilayers for applications as thermal devices operating at room temperature.

Keywords: *graphene, temperature, Raman spectroscopy, anharmonic properties, phonons*

1. Introducción

Actualmente, el grafeno está siendo estudiado por diversas áreas de investigación debido a sus posibles aplicaciones como material electrónico de próxima generación [1], así como por sus propiedades físicas únicas [2]. En particular, sus propiedades térmicas y mecánicas superiores, que incluyen una alta conductividad térmica y una resistencia mecánica extremadamente alta que excede los 100 GPa, lo convierten en un material candidato para el control del calor en dispositivos electrónicos integrados de alta densidad y alta velocidad. Para tales aplicaciones, es de suma importancia tener conocimiento del efecto de la temperatura en los espectros Raman de las bandas G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), 2D ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$) y 2D' ($\sim 3244\text{ cm}^{-1}$) de multicapas de grafeno (MLG), usando equipos de bajo costo, visto que la mayoría de estudios está enfocado en el estudio del efecto de la temperatura en los espectros Raman de las bandas G y 2D de mono capas (1LG), bicapas (2LG) e varias capas (FLG) de grafeno, dejando de lado la análisis de la banda 2D', e usando equipos de alto costo. Estos equipos mantienen la temperatura de la muestra, controlada en una celda fría-caliente operada usando una fuente de nitrógeno líquido, durante las medidas, dejando de lado el efecto de la temperatura ambiente, el cual funcionaría como un grande reservatorio térmico.

Por ejemplo, Calizo et al. [3] midieron la dependencia con la temperatura de 1LG y MLG, usando una celda fría-caliente operada usando una fuente de nitrógeno líquido, en un intervalo de temperatura de $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Observaron un comportamiento lineal en la posición de la banda G (Pos(G)) con el aumento de la temperatura. Li X. et al. [4] colocaron la muestra en un soporte de fabricación propia, las medidas fueron realizadas en un rango de temperatura de $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando el equipo de la marca Linkam, equipado con un controlador de temperatura. De forma semejante Lin J. et al. [5] han estudiado los efectos fonónicos anarmónicos en espectros Raman de 1LG de grafeno suspenso. Durante sus medidas la muestra fue colocada en una celda fría - caliente de cuarzo, marca THMS600 comercial, que é un equipo altamente utilizado en experimentos de

temperatura variable, la cual es controlada con un controlador de temperatura TMS94. En sus estudios, reportaron el efecto de la temperatura en la posición de la banda G (Pos(G)), 2D (Pos (2D)) e ancho a media altura (FWHM) de la banda G (FWHM(G)). Como puede ser notado, todos estos trabajos reportan el efecto de la temperatura en las bandas D, G y 2D de 1LG, 2LG y MLG, usando equipos de alto costo, colocando la muestra en ambiente controlado, desconsiderando el efecto del ambiente durante la medida, que sería el caso de una situación real de un dispositivo electrónico.

Por tanto, en este trabajo, se reporta el efecto de la temperatura en los espectros Raman de las bandas G, 2D y 2D' de multicapas de grafeno usando un equipo de bajo costo y considerando el efecto del ambiente durante las medidas.

2. Metodología

Las muestras de MLG fueron depositadas sobre sustratos de SiO_2 usando el método de exfoliación micro-mecánica, tal como mostrado en la figura 1.

Figura 1: Muestra de grafeno multi capas depositada sobre sustrato de SiO_2

En la figura 2 se muestra el dispositivo (equipo de bajo costo) de temperatura usado durante la realización de medidas experimentales. Indicando con setas rojas el regulador de voltaje y de corriente y el porta muestra (lugar donde fue colocado la muestra).

Los espectros Raman fueron adquiridos usando el espectrofotómetro Raman confocal de la marca Horiba, usando la lente de x100, con 600 líneas/mm de rejilla y laser con longitud de onda de 532 nm, manteniendo la potencia del láser a la energía mínima a fin de evitar calentamiento adicional de la

Regulador de Corriente

Figura 2: Equipo de temperatura usado para la realización de medidas experimentales.

muestra. Para lograr una mejor uniformidad de las medidas, los espectros Raman fueron recolectados en tres posiciones diferentes para la misma muestra de MLG. Los espectros finales se tomaron como el promedio de los espectros en las tres posiciones diferentes, los cuales fueron normalizados con respecto a la banda G para una mejor visualización del desplazamiento de las bandas G, 2D y 2D', tal como será mostrado en la próxima sección.

3. Resultados

La figura 3 muestra las medidas Raman de la muestra MLG desde la temperatura ambiente (25 °C) hasta 535 °C, donde se observa que a medida que la temperatura aumenta la banda G es desplazada desde 1573 cm^{-1} (para 25 °C) hasta 1564 cm^{-1} (para 535 °C). En tanto que la banda 2D es desplazada desde 2715 cm^{-1} , para 25 °C, hasta 2696 para 535 °C. Póde-se ver un desplazamiento de 9 cm^{-1} para la banda G y 19 cm^{-1} para la banda 2D. Resultados semejantes fueron reportados por otros autores [3, 4] en 1LG, 2LG e FLG, en el intervalo de temperatura de -194 °C a 200 °C, usando equipo de alto costo [4].

En la figura 4 se muestra en mayor detalle el efecto de la temperatura en el desplazamiento y la forma de las bandas. Esta figura muestra el desplazamiento de las bandas G, 2D y 2D' en las temperaturas 25 °C (curva negra), 418 °C (curva roja) y 535 °C (curva azul). En la figura 4(a) se observa que para las tres temperaturas, la banda G mantiene su forma, en tanto que, la banda 2D disminuye de intensidad y el pico máximo característico de MLG toma la forma de pocas capas de grafeno (FLG). Por otro lado, la figura 4(b) muestra que la banda 2D' tiene un comportamiento semejante al observado en la banda 2D, o sea, dis-

minuye de intensidad y aumenta la anchura a media

Figura 3: Medidas Raman, desde la temperatura ambiente (25 °C) hasta 535 °C, mostrando el desplazamiento de las bandas G y 2D.

altura (FWHM (G)). De forma semejante, que para las bandas G y 2D, la banda 2D' es desplazada de 3243 cm^{-1} (temperatura ambiente, 25 °C) hasta 3218 cm^{-1} (535 °C), teniendo un desplazamiento total de ~25 cm^{-1} , en todo el intervalo de temperatura estudiado. Es importante observar que la banda 2D' fue la más desplazada (25 cm^{-1}) en comparación con las bandas G y 2D (9 cm^{-1} y 19 cm^{-1}). La mayoría de trabajos no analizan el efecto de la temperatura en esta banda debido a que está relacionado con el grado de desorden de la muestra. E visto que, para que dispositivos térmicos operen a temperatura ambiente saber el efecto de la temperatura en todas las bandas del grafeno e MLG, en particular la banda 2D', es de vital importancia. Esta banda es un sobreton en la cual participan dos fonones idénticos en energía, pero con vectores de onda contrarios. Un fonón con simetría E_{2g} cuya frecuencia es de 1622 cm^{-1} sería el responsable de este sobreton.

En la figura 5 se muestra la dependencia con la temperatura del desplazamiento Raman de las bandas G (Pos G, (a)), 2D (Pos 2D, (b)) e 2D' (Pos 2D', (c)). Todos los datos experimentales de las posiciones de las bandas G, 2D y 2D' fueron obtenidos de los espectros Raman mostrados en la figura 3 y aparecen como círculos rojos. En todos los casos se observa que la dependencia con la temperatura de Pos G, Pos 2D y Pos 2D' es no lineal, razón por la cual, los datos experimentales fueron ajustados a través de un polinomio de segundo grado. La dependencia de Pos G, Pos 2D y Pos 2D' con la temperatura representa la dependencia no lineal con la temperatura de la frecuencia de vibración de los fonones, la cual

Figura 4: Medidas Raman, para tres temperaturas 25 °C (curva negra), 418 °C (curva roja) y 535 °C (curva azul), mostrando el desplazamiento de las bandas G, 2D y 2D'.

teóricamente en forma general puede ser escrita por [6]:

$$w_{ph}(T) = w_{ph}^0 + \Delta w^{Te} + \Delta w^{3ph}(T) + \Delta w^{4ph}(T) + O(\hbar^2) \quad (1)$$

Donde w_{ph}^0 es la frecuencia de vibración de los fonones cuando la temperatura se aproxima de 0 °C, Δw^{Te} es la contribución al desplazamiento de la frecuencia debido a la expansión térmica en el volumen, en tanto que Δw^{3ph} y Δw^{4ph} son las contribuciones anarmónicas de 3 y 4 fonones al desplazamiento de la frecuencia, las cuales son proporcionales a T (Δw^{3ph}) y T^2 (Δw^{4ph}). Por tanto, los datos experimentales ajustados de las bandas G, 2D y 2D' son escritas a través de la ecuación

$$w_{ph} = w_{ph}^0 + aT + bT^2 \quad (2)$$

Los valores ajustados de las constantes w_{ph}^0 , a y b

para cada una de las bandas G, 2D y 2D' son mostrados en la tabla 1.

Tabla 1: Valores de las constantes obtenidas del ajuste de la ecuación (2) de la dependencia con la temperatura de $\Delta w_{ph} = Pos X$ para cada una de las bandas. $X = G, 2D$ y $2D'$.

Pos X	w_{ph}^0 (cm ⁻¹)	a (cm ⁻¹ °C)	b (cm ⁻¹ °C ²)
G	1574	-0.00419	-2.68938x10 ⁻⁵
2D	2714	-0.0118	-3.8568x10 ⁻⁵
2D'	3244.8	-0.03295	-3.06822x10 ⁻⁵

El desplazamiento Raman de la banda G en todo el intervalo de temperatura estudiado es de ~ 9 cm⁻¹, tal como mostrado na figura 5(a). Otros autores tales como: X. Li et al. [4] reportaron un desplazamiento de ~ 10 cm⁻¹, en muestras de MLG, en el intervalo de temperatura de -194 °C a 200 °C usando un equipo de temperatura que opera en N₂ líquido; P. Giura et al. [6] reportaron un desplazamiento de ~ 5 cm⁻¹ en muestras de grafito, en el intervalo de temperatura de 100 K (-173 °C) a 700 K (427 °C) usando un equipo de temperatura que opera en el vacío. Por tanto, basados en estos resultados, podemos afirmar que el desplazamiento Raman de la Pos G de este trabajo está en el intervalo encontrado por otros autores, con la diferencia que el intervalo de temperatura es desde la temperatura ambiente hasta 535 °C. Otra característica resaltante de este trabajo de muestras de MLG está en el comportamiento no lineal de la banda G y 2D, el cual presenta el mismo comportamiento no lineal que en muestras de monocapas de grafeno suspenso reportado por J. Lin [5]. En tanto que para muestras de pocas monocapas de grafeno (FLG), depositadas sobre sustrato de SiO₂, el comportamiento no lineal es mayor, esto puede ser comprobado comparando los valores de las constantes a y b . Por ejemplo, para la banda G, X. Li encontró para la constante relacionada con la contribución de 3 fonones $a = -0.01745$ cm⁻¹ °C y para la constante relacionada con la contribución de 4 fonones $b = -7.145 \times 10^{-6}$ cm⁻¹ °C², que son valores mayores que los reportados en la tabla 1.

La figura 5(b) muestra el comportamiento no lineal de la frecuencia de vibración del fonón de la banda 2D (Pos 2D) en función de la temperatura. Los parámetros de ajuste de los datos experimentales son mostrados en la tabla 1. Esta banda tuvo un desplazamiento de ~ 18 cm⁻¹, en tanto que X. Li et al. reportaron un desplazamiento de ~ 18 cm⁻¹, en tanto que J. Li et al. reportaron un desplazamiento de ~ 20 cm⁻¹ en monocapas de grafeno suspenso

en forma vertical [5], explicando este comportamiento no lineal en términos de la frecuencia de vibración de 3 y 4 fonones. De forma semejante, la figura 5(c) muestra el comportamiento no lineal de la Pos 2D' con el aumento de la temperatura. Los parámetros de ajuste de esta banda son también mostrados en la tabla 1. De forma semejante, basados en el comportamiento no lineal de las bandas G y 2D atribuimos este comportamiento no lineal a la contribución anarmónica de 3 y 4 fonones.

La figura 6 muestra una comparación de la anchura a media altura (FWHM) de las bandas G (triángulos), 2D (estrellas) y 2D' (cuadrados). Esta figura muestra un comportamiento no lineal de la FWHM de las bandas G (FWHM(G)), 2D (FWHM(2D)) y 2D' (FWHM(2D')) a medida que la temperatura aumenta. Con la finalidad de explorar el mecanismo físico, de este comportamiento no lineal con el aumento de la temperatura, los datos experimentales fueron ajustados usando un polinomio de segundo grado, de la misma manera como realizado para el desplazamiento de frecuencia de las bandas G, 2D y 2D' con la temperatura. En forma general, la dependencia de FWHM con la temperatura proviene de la contribución de dos partes principales, la interacción fonón-fonón (Γ^{ph-ph}) que involucra un fonón que se descompone en fonones de baja energía y la otra es la interacción electrón-fonón (Γ^{e-ph}), que involucra a formación de un par electrón-hueco. Por lo tanto, la FWHM puede ser escrita por [5]:

$$\Gamma_{ph} = \Gamma^{e-ph}(T) + \Gamma^{ph-ph}(T) = \Gamma^{e-ph}(T) + \Gamma^{3ph}(T) + \Gamma^{4ph}(T) \quad (3)$$

En esta ecuación $\text{FWHM} = \Gamma_{ph}$. Los datos experimentales ajustados lo podemos escribir a través de la ecuación

$$\Gamma_{ph} = \Gamma_{ph}^0 + cT + dT^2 \quad (4)$$

Donde los valores de las constantes Γ_{ph}^0 , c y d para cada una de las bandas son dadas en la tabla 2. De forma semejante, que para las frecuencias de vibración, la constante c está relacionada con la contribución de 3 fonones, en tanto que la constante d con la contribución de 4 fonones.

En condiciones normales de temperatura ambiente la FWHM de la banda G, en el grafito, es de $\sim 13 \text{ cm}^{-1}$ [4, 6, 7]. En este trabajo la anchura FWHM tiene un valor que oscila entre 20 y 21 cm^{-1} en el intervalo de temperatura estudiado, tal como mostrado por los triángulos en la figura 6, una variación semejante de FWHM fue reportado por otros autores en el

Figura 5: Dependencia con la temperatura del desplazamiento Raman de las bandas G (Pos G), 2D (Pos 2D) y 2D' (Pos 2D').

Tabla 2. Valores de las constantes obtenidas del ajuste de la ecuación (4) de la dependencia con la temperatura de la FWHM para cada una de las bandas G, 2D y 2D'.

FWHM	Γ_{ph}^0 (cm^{-1})	c ($\text{cm}^{-1} \text{ } ^{\circ}\text{C}$)	d ($\text{cm}^{-1} \text{ } ^{\circ}\text{C}^2$)
G	20	0.00426	-2.70384×10^{-6}
2D	42	0.04675	2.6819×10^{-5}
2D'	18.8	-0.02013	6.47066×10^{-5}

intervalo de temperatura de $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este aumento de FWHM podría ser atribuido a efectos de dopaje no intencional de la muestra MLG, visto que la FWHM es sensible a efectos de dopaje tipo P o N, impurezas cargadas, tensión y deformación [8, 9] etc. Por otro lado, la FWHM de la banda 2D varía entre 48 e 76 cm^{-1} en el intervalo de temperatura estudiado. Este aumento de FWHM con el aumento de temperatura puede ser visto claramente en la figura 4(a). De forma semejante, la FWHM de la banda 2D' presenta un comportamiento lo lineal en el intervalo de temperatura estudiado y oscila entre los valores de 19 e 21 cm^{-1} . Resaltamos que estos valores son próximos de los valores de FWHM(G), debido a que es un sobreton de la banda G localizada en $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$. Se debe resaltar que no fue encontrado en la literatura estudios del efecto de la temperatura en la FWHM(2D'). Por tanto basados en resultados experimentales y cálculos teóricos [4 - 6] existentes en la literatura, nuestros resultados experimentales pueden ser explicados en términos de las contribuciones anarmónicas de 3, 4 fonones al desplazamiento Raman y FWHM de las bandas G, 2D y 2D'. Además de las contribuciones mencionadas, podemos atribuir otros acoplamiento más complejos. Medidas experimentales adicionales y cálculos teóricos complementares están siendo realizadas con la finalidad de comprender los diferentes mecanismos de interacción anarmónica.

Figura 6: Anchura a media altura (FWHM) de las bandas G (triángulos), 2D (estrellas) y 2D' (cuadrados) en función de la temperatura.

4. Conclusiones

Resultados de este trabajo muestran que es posible estudiar diversos efectos de la temperatura en dispositivos basados en multicapas de grafeno y otros materiales bidimensionales usando espectros-

copia Raman y equipos de bajo costo, a temperatura ambiente, visto que, en situaciones reales, los diversos dispositivos deben operar a temperatura ambiente. Adicionalmente, resultados de este trabajo nos darían una visión complementar de los diversos tipos de interacciones, tales como fonón-fonón, electron-fonón y otras más complejas, en los diversos dispositivos térmicos, basados en materiales bidimensionales, que operen a temperatura ambiente.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidade Federal do Pampa-UNIPAMPA, Campus Alegrete por las facilidades experimentales.

Referencias

- [1] A. K. Geim, Science 324 (5934), (2009) 1530-1534.
- [2] N. M. R. Peres, Rev. Mod. Phys. 82 (3), (2010) 2673-2700.
- [3] Calizo I., Balandin A. A., Bao, W., Miao, F, y Lau, C. N. Lau, Nano Lett. vol 7 N 9, (2007) 2645-2649.
- [4] X. Li, J. Liu, Ding, X. Zhao, S., Li, W. Zhou y B. Liang. Nanoscale Research Letters (2018) 13:25.
- [5] J. Lin, L. Guo, Huang, Q. Huang, K. Jia, K. Li, X. Lai y X. Chen, Phys. Rev. B 83, (2011) 125430.
- [6] P. Giura, N. Bonini, G. Creff, J. B. Brubach, P. Roy y M. Lazzeri, Phys. Rev. B 86 (2012) 121404(R).
- [7] A. C. Ferrari, Solid State Communications 143 (2007) 47-57
- [8] J.B. Wu, M.L. Lin, X. Cong, H.N. Liu, P.H. Tan, Chem. Soc. Rev. 47 (2018) 1822-1873.
- [9] A. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, Phys. Rev. Lett. 97 (18) (2006) 187401.

Email: legarmas@gmail.com
gustavohardt35@gmail.com
jubahu95@gmail.com
alves.campanelli@gmail.com
lreynazegarra@gmail.com
wagnerkaehler@gmail.com
jacsonwm@gmail.com