



"EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISION DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Departamento de Investigación en Física (DIFUS)

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CARBON NANOWALLS (CNWS) EN DIFERENTES CONFIGURACIONES DE LÁMINAS DE GRAFENO CON FINES DE OPTIMIZAR SUS PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y DE MAGNETOTRANSPORTE

Tesis en opción al grado de Doctor en Ciencias (Física)

Autor: M.C. Mijaela Acosta Gentoiu

Director: Dr. Rene Betancourt Riera, Instituto Tecnológico de Hermosillo, México.

Codirector: Dr. Stephan Antohe, University of Bucharest, Romania.

Hermosillo, Sonora

Abril, 2021

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Agradecimientos

La presente tesis se realizó gracias a la Universidad de Sonora, México, la Universidad de Bucarest, Rumania, el Instituto Nacional de Láseres, Rumania, la Universidad de Transilvania, Rumania, y la organización CONACYT, México. Sin sus apoyos, no hubiera sido posible mi investigación.

Durante el período de doctorado, trabajé con muchos investigadores que contribuyeron de diversas maneras en los estudios y elaboración de la tesis. Es un placer transmitir mi agradecimiento a cada uno de ellos.

Quisiera agradecer a los profesores Dr. Raúl Riera Aroche y Dr. René Betancourt Riera por la asesoría y supervisión en el comienzo de la investigación. Agradezco también el apoyo que me dieron en los trámites administrativos.

Estoy muy agradecida con mi codirector, el Prof. Dr. Stefan Antohe, decano de la Universidad de Bucarest, por introducirme en la Universidad de Bucarest, Rumania. Debo mencionar que me permitió ser parte de su laboratorio de magnetotransporte y bajo su guía comencé las mediciones. Muchas gracias por su tiempo para leer esta tesis, hacer comentarios críticos y siempre amablemente dar respuestas a mis preguntas.

Resulta indispensable mencionar al Dr. Gheorghe Dinescu y al Dr. Sorin Vizireanu del Instituto Nacional de Láseres, Rumania, que enriquecieron mi crecimiento como estudiante, investigador y científico, debido a las ideas y constante pasión en la ciencia y en el dominio de carbon nanowall, que excepcionalmente me inspiraron. Me encuentro profundamente en deuda con ellos y reconozco con gratitud la oportunidad de sintetizar las muestras y ser parte de su laboratorio.

Estoy muy agradecida con el Dr. Marius Volmer, quien ha hecho posible obtener mediciones satisfactorias de magnetotransporte. Durante mucho tiempo, recurrí a su experiencia enriquecedora como investigador experimental.

Agradezco a Roberto Mora (del departamento DIFUS, Universidad de Sonora), Msc. B. I. Bitá, Dr. Ion Burducea, Dr. Scoicaru Laurentiu y Dra. Susana Álvarez por la contribución en las mediciones XPS, SEM, ERDA y Espectroscopía Raman. También agradecer al Dr. Rafael García Gutiérrez por permitirme estudiar algunos métodos de síntesis en su laboratorio y al Dr. Verdín por algunas mediciones de magnetización, ambos pertenecientes a la Universidad de Sonora.

Me gustaría agradecer mi madre. Su presencia, incluso desde otro país, me dio la energía e inspiración para seguir adelante y tocar mis sueños. Nunca podré retribuir lo suficiente toda la ayuda que me brindó. También me beneficié enormemente del apoyo de mi padre. Deseo agradecer también a mi amigo Javier Montaña por su ayuda incondicional. Finalmente, y no menos importantes, agradecer al resto de mi familia, Mítica, Lala, Dorian, Ara y Zita y amigos como el señor exembajador Dumitru Preda y el señor Herman Bernard.

Dedico este trabajo a mi Madre

RESUMEN

Este trabajo presenta un estudio experimental para mejorar las propiedades de magnetotransporte de las carbon nanowalls (CNWs) mediante cambios específicos de la morfología y microestructura de sus paredes de grafeno, utilizando diferentes combinaciones de los parámetros de síntesis a través del método de Deposición Química de Vapor Asistido por Plasma (PECVD).

En el proceso de síntesis se han variado parámetros como el tiempo, la temperatura de deposición y el contenido de argón, lo que ha provocado cambios en la longitud y bordes de las paredes, así como defectos y espacios entre las capas de las láminas de grafeno. Para realizar una caracterización morfológica y estructural efectiva se han empleado técnicas de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopía RAMAN, análisis de detección de retroceso elástico (ERDA), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante los métodos de SEM y XPS se demuestra que el crecimiento de las paredes y la grafitización mejoran a medida que la temperatura de deposición disminuye y aumenta el tiempo y flujo de Ar. Una mayor proporción del flujo de Ar y temperatura de deposición reducen el espacio entre las capas de grafeno. Este comportamiento se acompaña de una disminución del número de capas, correspondiente a una traslación de la banda 2D en los espectros Raman. El método ERDA revela que una gran parte del hidrógeno se encuentra atrapado entre las capas de grafeno a diferencia de otras estructuras de grafeno como los nanotubos y nanopartículas, donde el hidrógeno solo se presenta en los bordes.

Una reducción del espacio entre las capas de las CNWs conduce a una magnetoresistencia (MR) negativa aproximadamente en todo el rango del campo magnético aplicado. Sin embargo, un mayor espacio entre las capas y un menor número de defectos propicia una débil antilocalización. Este desacoplamiento de las capas de grafeno permite obtener propiedades de magnetotransporte similares a la monocapa de grafeno. Al aumentar la

concentración de defectos ocurre una transición de la débil antilocalización al magnetotransporte hopping. Los portadores de carga fuertemente localizados en el mecanismo hopping producen altos valores de magnetoresistencia a bajos campos magnéticos independiente de la temperatura, lo cual es un resultado prometedor para los dispositivos nanoelectrónicos.

En campos magnéticos débiles, se observa una transición de la débil localización al efecto Hall cuántico, donde se obtiene un nivel de Landau bien definido, independiente del desorden de la muestra. La resistencia de Hall cambia de signo con la temperatura, relacionado con una transición del transporte tipo p al n. Además, se presenta una histéresis, atribuida fundamentalmente a los momentos magnéticos generados por los enlaces de hidrógeno con átomos de carbono e interfaces.

Los resultados podrían ser valiosos para comprender las propiedades fundamentales de magnetotransporte en estructuras de grafeno y para el desarrollo de la próxima generación de dispositivos magnetoelectrónicos compuestos por carbon nanowalls.

ABREVIATURAS

B	Campo magnético
MT	Magnetotransporte
MR	Magnetoresistencia
R	Resistencia eléctrica
QHE	Efecto Hall cuántico (por sus siglas en inglés Quantum Hall Effect)
CNWs	Carbon Nanowalls
PECVD	Deposición química de vapor asistido por plasma (por sus siglas en inglés Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)
T_D	Temperatura de deposición.
F_{Ar}	Flujo de argón
WL	Débil localización (por sus siglas en inglés Weak Localization)
WAL	Débil antilocalización (por sus siglas en inglés Weak Antilocalization)
VRH	Variable Range Hopping
ES	Efros-Shklovskii
CNP	Nanopartículas de carbono (por sus siglas en inglés Carbon Nanoparticle)
VA-CNT	Nanotubos de carbono alineados verticalmente
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (por sus siglas en inglés X-ray photoelectron spectroscopy)
ERDA	Análisis de detección de retroceso elástico (por sus siglas en inglés Elastic Recoil Detection Analysis)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscopy)

R_H	Resistencia Hall
ρ_H	Resistividad Hall
LL	Niveles de Landau (por sus siglas en inglés Landau Level)
UCF	Fluctuaciones de la conductancia universal
m(T)	Momento magnético dependiente de la temperatura
m*	Masa efectiva
τ_w^{-1}	Trigonal warping
τ_ϕ^{-1}	Dispersión de fase
τ_s^{-1}	Dispersión intravalle
τ_i^{-1}	Dispersión intervalle

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	12
1.1 Motivación, Problema, Hipótesis y Objetivos.....	12
1.2 Antecedentes históricos de los carbon nanowalls y sus propiedades de magnetotransporte.	14
1.2.1 Perspectiva histórica desde el grafeno a las CNWs.....	14
1.2.2 Magnetotransporte y Efecto Hall.....	15
1.3 Organización de la tesis.....	17
2. MARCO TEÓRICO GENERAL.....	18
2.1 Grafeno.....	18
2.1.1 Estructura.....	19
2.1.2 Banda electrónica.....	20
2.1.3 Variable Range Hopping.....	23
2.1.4 Magnetotransporte.....	24
2.1.5 Efecto Hall cuántico.....	28
2.1.6 Magnetización.....	31
2.2 Carbon Nanowalls.....	32
3. METODOLOGÍA.....	35
3.1 Síntesis de las CNWs por el método Deposición química de vapor asistido por plasma, PECVD.....	35
3.1.1 Procesos de disociación e ionización de gases en el equipo de PECVD.....	36
3.1.2 Proceso de crecimiento de las Carbon nanowalls.....	38
3.1.3 Parámetros utilizados en la síntesis de las muestras de CNWs.....	40

3.1.4 Síntesis de nanomateriales de grafeno por el metodo PECVD para su comparación con las CNWs	41
3.2 Breve descripción de las técnicas de caracterización microestructural y morfológica de las muestras.....	42
3.2.1 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión, SEM y TEM	42
3.2.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, XPS.....	44
3.2.3 Espectroscopía RAMAN	44
3.2.4 Análisis de detección de retroceso elástico, ERDA.	46
3.3 Magnetotransporte	47
4. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DE LAS MUESTRAS DE CNWS	50
4.1 Morfología.....	50
4.2 Espacio Interlaminar.....	54
4.3 Defectos y grafitización.....	55
4.4 Contenido de Hidrógeno.....	58
4.5 Enlaces químicos	59
4.6 Comparación morfológica y microestructural con otras nanoestructuras de grafeno: nanotubos, nanopartículas y grafito.....	64
4.6.1 Comparación morfológica	64
4.6.2 Contenido de hidrógeno.....	65
4.6.3 Grafitización y defectos.....	67
5. RESULTADOS DE MAGNETOTRANSPORTE	69
5.1 Caracterización eléctrica.....	69
5.2 Magnetoresistencia longitudinal.....	71
5.2.1 Mapa de isolíneas	72
5.2.2 Muestras de CNWs con débil acoplamiento interlaminar	76

5.2.3 Muestras de CNWs con fuerte acoplamiento interlaminar.....	79
5.3 Efecto Hall.....	81
5.3.1 Comparación entre el efecto Hall y la magnetoresistencia longitudinal	82
5.3.2 Portadores de carga.....	83
5.3.3 Histéresis	86
6. CONCLUSIONES.....	92

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación, Problema, Hipótesis y Objetivos.

El carbono es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza, ocupando el cuarto lugar después del hidrógeno, helio y oxígeno. Es fundamental para la formación de las moléculas orgánicas que garantizan la vida tal y como la conocemos en la actualidad y es capaz de formar un gran número de moléculas compuestas. En la naturaleza existen varias alotropías del carbono, las más conocidas son el diamante, el grafito y el carbono amorfo. Se puede tener una gran variedad de propiedades físicas y químicas con solo cambiar la estructura cristalina del material. En las últimas décadas los adelantos de la ciencia y la nanotecnología hicieron posible sintetizar nanomateriales de carbono, cuyo elemento básico y estructural es el grafeno.

Los investigadores rusos, Andre Geim y Konstantin Novosiólov, ganaron el premio Nobel en el 2010 por sus aportes en el dominio del grafeno. Desde entonces, se han multiplicado las investigaciones en este material en todos los rincones del planeta, y muchos expertos lo consideran el material del futuro al tener propiedades revolucionarias como alta dureza con respecto a su peso, alta conductividad eléctrica y térmica. Se descubrieron además, propiedades magnéticas utilizando dopantes como el hidrógeno, nitrógeno, boro, y/u otros metales de transición. Las propiedades de magnetotransporte (MT), así como el efecto Hall cuántico (QHE, por sus siglas en inglés Quantum Hall Effect,), son especiales y diferentes con respecto a los sistemas bidimensionales (2D) convencionales [1, 2] debido a que el grafeno presenta una naturaleza quiral, puntos de Dirac y una fase Berry [3].

La producción del grafeno a gran escala, libre de imperfecciones, para la construcción de diferentes dispositivos, requiere procesos de síntesis complicados y costosos. Una alternativa es el uso de estructuras compuestas por grafeno, considerando que estas pudieran conservar ciertas propiedades del mismo. Sin embargo, en los materiales de

grafeno, las propiedades de MT no se pueden controlar de un modo eficaz [4], lo que dificulta sus aplicaciones en los dispositivos magnetoelectrónicos.

Los carbon nanowalls (CNWs) son uno de los nanomateriales 2D compuestos por láminas de grafeno, las cuales se encuentran apiladas verticalmente formando paredes aleatorias [5]. En este trabajo, se considera que las CNWs podrían tener propiedades óptimas de MT mediante la modificación de sus microestructuras y morfologías. El método de Deposición química de vapor asistido por plasma (PECVD, por sus siglas en inglés Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) permite sintetizar y variar fácilmente sus morfologías (como longitud y bordes) y microestructuras (como el número de defectos y espacio entre capas de grafeno). Las CNWs se pueden sintetizar con una gran área superficial (del orden de los cm^2) y a bajo costo de producción, para su aplicación a gran escala en los dispositivos magnetoelectrónicos.

Las CNWs presentan múltiples aplicaciones como por ejemplo en celdas solares, catalizadores, condensadores, [6, 7], biosensores [8], dispositivos ópticos y médicos, y electrodos para baterías y supercapacitores [9, 10]. Sin embargo, las propiedades de MT dependientes de su microestructura y morfología, así como el efecto Hall, aun no se han estudiado a profundidad [4]. Por consiguiente, el **problema** en este trabajo es modificar y optimizar las propiedades de magnetotransporte, así como el efecto Hall, de las CNWs, a través del cambio de la morfología y microestructura en el proceso de síntesis por el método PECVD.

El trabajo se basa en la **hipótesis** de que un control de los parámetros de síntesis por el método PECVD permite obtener diferentes morfologías y microestructuras de las CNWs y realizar caracterizaciones experimentales para encontrar la estructura con óptimas propiedades de magnetotransporte, así como de efecto Hall. De esta manera, el **objetivo general** es obtener por el método PECVD, bajo un control de los parámetros de síntesis, muestras de CNWs con distintas morfologías y microestructuras, caracterizadas experimentalmente para que favorezcan los mecanismos de magnetotransporte, así como efecto Hall.

Se proyectaron las siguientes etapas de investigación:

- Sintetizar CNWs por PECVD controlando diferentes conjuntos de parámetros como temperatura de deposición, tiempo de síntesis y flujo de argón hasta obtener las configuraciones deseadas.
- Obtener muestras de CNWs con la configuración deseada de las paredes en términos de separación de láminas, largo, defectos, contenido de hidrógeno etc.
- Caracterizar experimentalmente las propiedades eléctricas y de magnetotransporte, así como el efecto Hall.
- Determinar la dependencia entre las microestructuras de las muestras de CNWs, obtenidas por el método de PECVD, y las propiedades del magnetotransporte para encontrar la estructura óptima.

1.2 Antecedentes históricos de los carbon nanowalls y sus propiedades de magnetotransporte.

1.2.1 Perspectiva histórica desde el grafeno a las CNWs

En las últimas décadas los adelantos de la ciencia y la nanotecnología hicieron posible sintetizar nanomateriales de grafeno. Cambiando las formas, simetría, composición, morfología y tamaño es posible obtener nanomateriales como los fullerenos, nanofibras, nanotubos [11] y nanowalls [12], con nuevas propiedades físicas y químicas.

La historia del grafeno empieza con P. R. Wallace en 1947 como punto de partida para entender las propiedades electrónicas del grafito tridimensional (3D). En 1970 el nombre "grafeno epitaxial" se usó antes del término "grafeno". Este último se nombró por vez primera en 1987 [13] para describir un sola capa de grafito. En 1990, se comenzaron a realizar múltiples esfuerzos para producir películas delgadas de grafito [14]. En el 2004,

dos científicos rusos, Andrei Geim y Kostya Novoselov, separaron por vez primera una monocapa de grafeno del grafito [15].

En 1985, se descubrieron los fullerenos con una estructura cero dimensional y en 1991 Iijima descubrió el nanotubo de carbono unidimensional (1D) [16]. Las nanofibras de carbono fueron reportadas por Boskovic y colaboradores en el 2002 [17] usando el método PECVD de radio frecuencia a temperatura ambiente. Los carbon nanowalls fueron sintetizados por Wu y colaboradores en el mismo año [18], en un esfuerzo por producir nanotubos de carbono utilizando la técnica de crecimiento PECVD. Chuang y colaboradores en el 2006 [19] reportaron la primera síntesis controlada y exitosa de las CNWs por PECVD de microonda en varias proporciones de amoníaco/acetileno. Otros estudios recientes fueron hechos por Kim en el 2014 utilizando el mismo método [10]. El interés en el CNW, nuestro material de estudio, radica principalmente en el hecho de que posee una proporción de área/volumen grande, adecuada para dispositivos nanoelectrónicos.

Las CNWs pueden ser sintetizados por PECVD, Vapor químico de deposición por filamento caliente y Plasma de presión atmosférica. Ando y colaboradores [20] usaron H_2 en la descarga de evaporación por arco DC para producir CNWs del tipo pétalo (*petal-like*); Shang y colaboradores [21] utilizaron entre 3–15% de C_2H_2 en CVD por filamento caliente, y Wu y colaboradores [22], emplearon un 20% de CH_4 en el microonda. El método PECVD ha sido ampliamente aplicado para sintetizar CNWs con un buen control de la morfología y la microestructura [12, 22] cambiando ciertos parámetros de síntesis del plasma y condiciones del sustrato. En el 2017, M. Acosta Gentoiu y colaboradores [12] obtuvieron cambios en la morfología y microestructura de las CNWs variando la temperatura de deposición de 600 a 700⁰C

1.2.2 Magnetotransporte y Efecto Hall

En 1990, Piraux [23] ofreció una descripción de la magnetoresistencia (MR) negativa causada por el efecto convencional de localización débil (WL, por sus siglas en inglés *weak*

localization) inducido a través del desorden. En 1993, se llevaron a cabo los primeros estudios de MT en sistemas 2D que obtienen transiciones del estado de localización, como aislante, al estado metálico [24]. En este último estado se presentó el efecto Hall cuántico con un nivel $\frac{h}{2e^2}$. En el 2002, Kempa y colaboradores [25] observaron una magnetoresistencia positiva para el grafito pirolítico a campos magnéticos bajos, aplicando el campo normal al plano grafitico. En el 2003, Zhang y colaboradores [26] reportaron la dependencia entre el tamaño del grafito y las propiedades de MT. Ellos obtuvieron MR negativa disminuyendo el tamaño de la partícula. Obtuvieron MR negativa cuadrática en muestras de grafito de pequeño tamaño (~30 nm) cuyo efecto fue causado por electrones dispersos por difusión a través de defectos y fronteras de nanocristalitos. En el 2009, el efecto Hall cuántico fue observado por Shen y colaboradores [27] en el grafeno epitaxial crecido sobre silicio, a temperaturas bajas, con resultados similares al grafeno exfoliado.

En el 2010, Lundberg y colaboradores [28] observaron que los defectos de las ondulaciones (*ripples*) contribuyen significativamente en el efecto de WL del grafeno. En el 2011, Zhou y colaboradores [29] obtuvieron MR negativa en una capa de grafeno debido a la difusión por la presencia de nanocristalitos como defectos y no por el efecto de la localización débil. En el 2017, Wu y colaboradores [30] obtuvieron MR positiva debido a la dispersión espintrónica en defectos de grano. Por consiguiente, las propiedades de MT pueden ser modificadas por el arreglo de láminas de grafeno y el desorden atómico. Las propiedades de MT dependen fuertemente de las condiciones de la nanoestructura de grafeno lo que ha llevado a resultados contradictorios [31].

Entre los primeros estudios de MT en las CNWs se puede destacar a Yue y colaboradores en el 2013 [4]. Ellos presentaron el comportamiento de las propiedades de MT en dos morfologías diferentes, en forma de pétalo y árbol (*petal* y *tree-like*). Las muestras del tipo *petal-like* y *tree-like* presentaron diferencias morfológicas y estructurales que repercutieron en la MR. El *tree like* presentó menores valores de MR negativa y una evidente MR positiva a mayores campos magnéticos, adjudicada a la débil antilocalización (WAL, por sus siglas en inglés *weak antilocalization*).

Con respecto al efecto Hall, Bo y colaboradores [32] revelaron que dopando al CNW con nitrógeno se aumentaba la concentración de los portadores de carga (electrones), ocurriendo un cambio radical en el coeficiente de Hall desde una conductividad tipo p a la n.

1.3 Organización de la tesis

La tesis está compuesta por seis capítulos, en los cuales se incluye la Introducción como el primer capítulo. Una apreciación global teórica de las propiedades eléctricas y de MT del grafeno y las CNWs se presentan en el *segundo capítulo*. Este capítulo permite entender la influencia de las microestructuras y morfologías de las CNWs (presentada en el cuarto capítulo) sobre los resultados de MT (presentados en el quinto capítulo).

El *tercer capítulo* presenta la metodología del trabajo. El capítulo describe la síntesis de las CNWs por el método de PECVD y diferentes técnicas experimentales que permiten caracterizar la estructura y la morfología de las muestras. Las técnicas descritas son Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), Espectroscopía RAMAN, Análisis de detección de retroceso elástico (ERDA), Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Finalizando, se presenta el método de medición de magnetotransporte longitudinal y efecto Hall de las muestras de CNWs.

La caracterización morfológica y microestructural de las muestras crecidas por PECVD se presenta en el *cuarto capítulo*. Las muestras se caracterizan en términos de su morfología (por el método SEM), composición química (por el método XPS y Espectroscopía Raman), espacio interlaminar (por TEM) y contenido de hidrógeno (por ERDA). Se analiza, además, la dependencia de la microestructura y morfología con los diferentes parámetros de síntesis (temperaturas de deposición, tiempo y flujo de argón).

El *quinto capítulo* proporciona los resultados de magnetotransporte. Se analizan los cambios de las propiedades de la magnetoresistencia, así como del efecto Hall, en diferentes muestras de CNWs variando la temperatura. Se analiza la dependencia de los efectos WL y WAL, y mecanismos hopping con la morfología y microestructura. Se describe el efecto Hall observado y se estudia la influencia de la magnetización.

El *sexto capítulo* ofrece las conclusiones sobre los resultados experimentales y breves direcciones de futuros trabajos.

2. MARCO TEÓRICO GENERAL

El carbono es un elemento químico compuesto por seis electrones cuya distribución electrónica es $1s^2 2s^2 2p^2$. Esta estructura confiere al carbono la capacidad de conectarse entre sí y formar diferentes alotropías por medio del proceso de hibridación. El orbital $2s$ puede combinarse con cualquiera de los tres orbitales p , dando lugar a las hibridaciones sp^n con $n=1,2,3$. La hibridación sp^1 da lugar a estructuras moleculares cuyo miembro más simple es el acetileno (C_2H_2), el sp^2 a estructuras de grafeno y sp^3 al diamante.

En el caso particular del grafeno el acoplamiento débil de los orbitales p_z , producto de la hibridación sp^2 , es el principal responsable de las propiedades de transporte electrónico. El material de nuestro estudio es el carbon nanowall, cuyo elemento estructural básico es el grafeno. En el presente capítulo se discutirán algunas de las características fundamentales del transporte eléctrico y de magnetotransporte del grafeno, que a su vez influirán en las propiedades de las CNWs.

2.1 Grafeno

El grafeno consiste en una lámina de átomos de carbono, la cual presenta una estructura cristalina similar a un panal de abejas con un grosor de un átomo de carbono (0.34 nm). El átomo de carbono posee una hibridación sp^2 entre el orbital s y los orbitales p_x y p_y , que conduce a la formación de enlaces σ entre los átomos vecinos. Este enlace es el responsable de la unión de los átomos y la dureza de la estructura de la red. Por otro lado, el orbital p_z que no hibrida es perpendicular al plano del grafeno y puede enlazarse con otro orbital

p_z de otro átomo de carbono para formar un enlace débil π . Estos son los responsables de las propiedades de transporte, ya que los electrones están deslocalizados en todo el material debido al bajo valor de energía del enlace. Sus propiedades electrónicas están fuertemente vinculadas a su perfección estructural como se describirá a continuación.

2.1.1 Estructura

La estructura cristalina del grafeno consiste en una red hexagonal, Figura 2.1 (a). Esta red está compuesta por dos subredes unitarias triangulares no equivalentes, con una base de dos átomos de carbono A y B por cada subred. Cada átomo de carbono se enlaza covalentemente con otros tres. Los vectores de posición a sus tres vecinos más cercanos son:

$$\vec{r}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \quad (2.1)$$

$$\vec{r}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad (2.2)$$

$$\vec{r}_3 = -\frac{a}{2}(1, 0) \quad (2.3)$$

Los vectores de la red pueden escribirse como [33]:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (2.4)$$

donde $a \approx 0.142 \text{ nm}$ es la distancia entre los átomos de carbono. Los vectores de la red recíproca están dados por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}). \quad (2.5)$$

La primera zona de Brillouin de la estructura puede verse en la Figura 2.1 (b). Esta se compone en cada borde por dos puntos K y K' con los siguientes vectores de posición [33]:

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{3a}(1, \frac{1}{\sqrt{3}}) \quad (2.6)$$

$$\vec{K}' = \frac{2\pi}{3a}(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}) \quad (2.7)$$

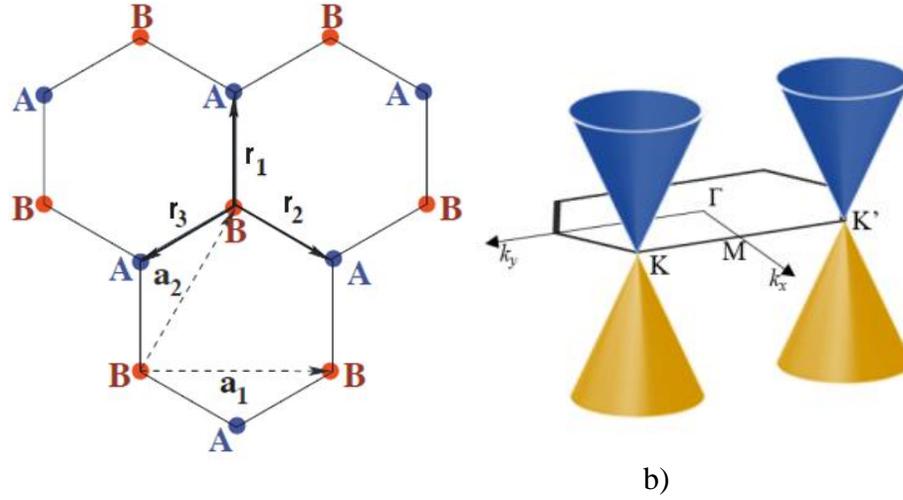


Figura 2.1 (a) Estructura hexagonal del grafeno con dos átomos, A y B, por celda unidad. \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 son los vectores de la red y \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 y \mathbf{r}_3 los vectores hacia el vecino más próximo. b) La zona de Brillouin con representación de los conos de Dirac en los puntos K y K'.

2.1.2 Banda electrónica

La estructura de la banda electrónica del grafeno y el Hamiltoniano se obtienen utilizando la teoría de aproximación de amarre fuerte, dado que se considera sólo los átomos del vecino más próximo [34]. Por consiguiente, la función de onda para el átomo A y B puede escribirse como una función de Bloch:

$$|\varphi_{A,\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} |R_A\rangle \quad (2.8)$$

$$|\varphi_{B,\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} |R_B\rangle \quad (2.9)$$

donde \mathbf{r} es la distancia hacia los sitios de la red. La función $|R_\alpha\rangle$ ($\alpha = A, B$) pertenece al orbital p_z de un átomo de carbono en el sitio A o B.

La ecuación de Schrödinger para el sistema es:

$$\begin{pmatrix} 0 & \langle \varphi_{A,\vec{k}} | \hat{H} | \varphi_{B,\vec{k}} \rangle \\ \langle \varphi_{B,\vec{k}} | \hat{H} | \varphi_{A,\vec{k}} \rangle & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{A,\vec{k}} \\ \psi_{B,\vec{k}} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_{A,\vec{k}} \\ \psi_{B,\vec{k}} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Como se observa en la matriz 2×2 , en el Hamiltoniano se anulan los elementos diagonales [35]. Para el elemento matricial $H_{AB(\vec{k})} = \langle \varphi_{A,\vec{k}} | \hat{H} | \varphi_{B,\vec{k}} \rangle$ se sustituyen las funciones de onda con las relaciones 2.8 y 2.9 y considerando el vector de traslación $\vec{r} = \vec{r}_B - \vec{r}_A$ para los vecinos próximos resulta:

$$H_{AB(\vec{k})} \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{\vec{r}}^3 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \langle R_A | \hat{H} | R_B \rangle = tu(\vec{k}) \quad (2.11)$$

donde

$$t = \langle R_A | \hat{H} | R_B \rangle \quad (2.12)$$

$$u(\vec{k}) = \sum_{\vec{r}}^3 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.13)$$

El parámetro t es la amplitud hopping de los átomos vecinos próximos [36]. La función $u(\vec{k})$ se calcula sustituyendo los valores \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 y \mathbf{r}_3 con las ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3 respectivamente [36]:

$$u(\vec{k}) = \sum_{l=1}^3 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_l} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_3} = e^{-iak_x} \left(1 + 2e^{\frac{3ik_x a}{2}} \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \right) \quad (2.14)$$

El eigenvalor de la energía se representa como $E(\mathbf{k}) = t|u(\mathbf{k})|$ [3]. Sustituyendo $u(\vec{k})$ de la ecuación 2.14 y resolviendo se obtiene [33]:

$$E(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos(3ak_x / 2) \cos(\sqrt{3}ak_y / 2) + 4 \cos^2(\sqrt{3}ak_y / 2)} \quad (2.15)$$

El signo positivo (negativo) se refiere a la banda superior (inferior), normalmente llamada banda π (banda π^*). En K y K' de la zona de Brillouin la energía se iguala a cero. Para determinar la energía cerca de los puntos K , es conveniente definir el vector $\vec{q} = \vec{K} - \vec{k}$.

Cerca de estos puntos las bandas de conducción y valencia presentan una relación de dispersión lineal en forma cónica, ver Figura 2.2. La banda de valencia y de conducción se cortan formando los llamados puntos de Dirac. La ecuación 2.15 toma la forma:

$$E(\vec{q}) = \pm \hbar v_F |\vec{q}| \quad (2.16)$$

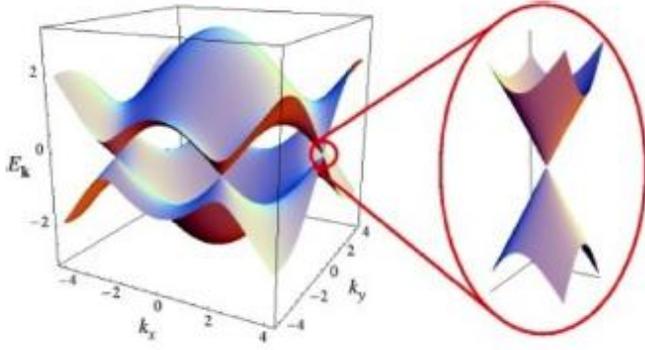


Figura 2.2 Gráfica 3D de la energía con la estructura de doble cono en el punto de Dirac. Figura tomada de Castro Neto y colaboradores [37].

Según Castro Neto y colaboradores [37] el parámetro $t \sim 3\text{eV}$ y la velocidad de Fermi es $v_F = 3ta/2\hbar \approx 10^6 \text{ms}^{-1}$. De esta manera, los portadores de carga se mueven con una velocidad v_F que es constante e independiente de la energía. Ésta es una de las propiedades más intrigantes que hacen del grafeno el objeto de estudio científico de numerosas investigaciones. Además, se obtiene una ecuación de Dirac con partículas de masa cero (fermiones de Dirac) y velocidad de Fermi v_F en lugar de c . Este tipo de dispersión es diferente a la de los electrones no-relativistas, que poseen la usual relación de dispersión parabólica con una energía dependiente de la masa: $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$.

El grafeno se considera un semiconductor de gap cero debido a la dispersión cónica en los puntos de Dirac. Sin embargo, cuando dos láminas de grafeno se acoplan para formar la bicapa, el mecanismo de hopping entre estas resulta en un espectro parabólico con un gap alrededor del punto de Dirac. El comportamiento es el de una partícula quiral con masa. La estructura de banda se obtiene considerando los procesos hopping, donde el portador salta de las órbitas de una capa a la otra, para luego llegar a las órbitas con espín opuesto.

Sustituyendo $\vec{q} \rightarrow -i\hbar(\partial_x, \partial_y)$, la ecuación de eigenvalores se convierte en [38]:

$$-i\hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & \partial_x - i\partial_y \\ \partial_x + i\partial_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{A,\vec{k}} \\ \psi_{B,\vec{k}} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_{A,\vec{k}} \\ \psi_{B,\vec{k}} \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

Las eigenfunciones describen la energía de excitación cerca de los puntos K y en el sistema de coordenadas polares, para los átomos A y B, toma la siguiente forma:

$$\begin{pmatrix} \psi_{A,\vec{k}} \\ \psi_{B,\vec{k}} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\theta_{\vec{q}}/2} \\ \pm e^{-i\theta_{\vec{q}}/2} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

donde $\theta_{\vec{q}} = \arctan\left(\frac{q_x}{q_y}\right)$. Esta función de onda tiene gran importancia porque, para una órbita completa 2π del momento alrededor del punto de Dirac, la función de onda sufre un cambio de fase π (llamada fase Berry) en lugar del esperado 0 o 2π [39]. Este cambio de fase es característico del espínor de una partícula y no del espín real del electrón [38]. Por lo tanto, las dos componentes de la función de onda poseen un pseudoespín que se asocia a sus estados en A y B. Este pseudoespín permite la introducción de la quiralidad [40], definida como la proyección del pseudoespín sobre la dirección de movimiento. Los electrones y los huecos pertenecientes a un mismo cono de Dirac tienen pseudoespines paralelos al momento, pero con sentidos opuestos. De esta manera, la lámina de grafeno tiene una naturaleza quiral y una fase de Berry que conllevan a propiedades de MT diferentes con respecto a los sistemas bidimensionales convencionales [41, 42].

2.1.3 Variable Range Hopping

Las propiedades de transporte del grafeno desordenado a baja temperatura son comparables a los semiconductores con defectos, donde la localización de los electrones y el mecanismo hopping juegan un papel fundamental. En la conducción por variable range hopping (VRH) a campo magnético $B = 0$, la resistencia eléctrica depende de la temperatura en forma exponencial:

$$R(T) \propto e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{n}}} \quad \text{o} \quad \ln R(T) \propto \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (2.19)$$

donde el parámetro T_0 es una temperatura característica. Existen diferentes mecanismos de conducción hopping, como Efros-Shklovskii (ES) y Mott-VRH para estructuras de grafeno desordenado [43, 44, 45, 46, 47, 48]. El primero describe la ecuación 2.19 con $n = 2$ y el segundo con $n = 3$ o 4. La diferencia entre Mott-VRH y ES-VRH se encuentra en los parámetros de localización, densidad de estados e interacciones [49, 50]. En el mecanismo ES-VRH, a una temperatura suficientemente baja, la densidad de estados cerca de la energía de Fermi no es constante [48, 51]. Cuando la conducción Mott-VRH es dominante,

los portadores de carga tienen suficiente energía para superar la interacción de Coulomb entre huecos y electrones, haciendo que la densidad de estados sea prácticamente constante independiente de la temperatura. En este caso, según Shklovskii y colaboradores [48], el parámetro T_0 toma la forma:

$$T_0 = \frac{13.8}{k_B N \varepsilon_F L^2} \quad (2.20)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann. El parámetro T_0 depende de la densidad de estados $N(\varepsilon_F)$ cerca del nivel de Fermi y la longitud de localización L . De esta forma, sólo los estados localizados próximos al nivel de Fermi se involucran en el proceso de Hopping.

2.1.4 Magnetotransporte

En esta subsección se hará una breve descripción de las propiedades de magnetotransporte, siendo importante para entender los fenómenos de transporte de cargas en sistemas sometidos a un campo magnético externo. La magnetoresistencia longitudinal es uno de los parámetros más comunes utilizados para evaluar el cambio de resistencia eléctrica (medida en la dirección paralela a la corriente eléctrica) al aplicar el campo magnético:

$$MR = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)} \cdot 100\% \quad (2.21)$$

donde $R(B)$ es la resistencia eléctrica en presencia del campo magnético y $R(0)$ en ausencia de este. Se conocen varios tipos de magnetoresistencia, entre los cuales se pueden destacar:

- MR anisótropa
- MR hopping
- Localización y antilocalización débil

La **MR anisótropa** aparece generalmente en los metales de transición y sus aleaciones, cuando existe una dependencia de la resistencia eléctrica con la orientación del campo magnético aplicado [52]. El fenómeno tiene su origen en las interacciones espín-orbita, donde

los electrones, responsables de la conducción, son dispersados por el momento angular orbital del material polarizado por el campo magnético [53].

La **MR hopping** ocurre en sólidos con desorden [54] y se ha observado también en el grafeno con defectos. Esta se basa en el principio de exclusión de Pauli de los procesos de polarización de espín y en la interacción electrón-electrón [55].

En campos magnéticos débiles, la MR hopping involucra estados localizados desocupados, individualmente ocupados y doblemente ocupados, como se ilustra en la Figura 2.3 a). En diferentes sucesiones de dispersiones entre los estados inicial y final, la interferencia de la superposición de las fases coherentes resulta en un efecto hopping con alta resistencia. Sin embargo, la fase adquirida por la carga debido al campo magnético externo destruye la interferencia, aumentando la probabilidad hopping y reduciendo la resistencia produciendo una MR hopping negativa [56].

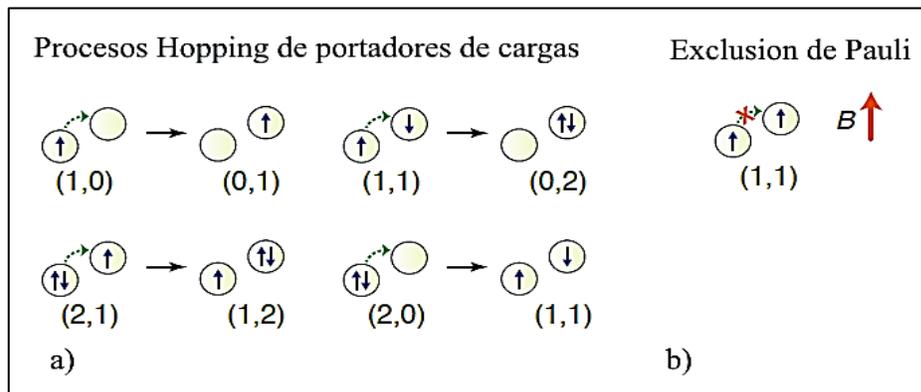


Figura 2.3 a) Procesos de hopping en estados localizados desocupados, individualmente ocupados y doblemente ocupados para campos magnéticos débiles y b) la exclusión de Pauli para campos magnéticos grandes. La figura es tomada de Guillemette y colaboradores [57].

Al aumentar el campo magnético, la polarización del espín por el campo magnético aplicado deshace el proceso hopping del electrón debido al principio de exclusión de Pauli, ver Figura 2.3 b). Esto conduce a un aumento de la magnetoresistencia obteniéndose la MR hopping positiva [57].

Los metales y semiconductores exhiben **localización y antilocalización débil** [58]. La débil antilocalización ha sido observada en multicapas de grafeno a campos magnéticos grandes [59] y la débil localización a campos pequeños [60, 61].

En sistemas de baja dimensionalidad (como el grafeno) los portadores de carga tienen probabilidades más altas de interceptar su propio camino (retrodispersión), ver Figura 2.4 a), ocurriendo un efecto de interferencia constructiva con otra partícula que presente la misma fase, Figura 2.4 b). Esto conduciría a que las partículas circulen en sentido inverso en un camino cerrado causando la localización débil [45]. Esta se suprime cuando ocurre la pérdida de la fase de coherencia de los portadores de carga. Por lo tanto, al aplicar un campo magnético externo o al aumentar la temperatura, la interferencia constructiva no ocurre [62], dando lugar a una MR negativa.

En el grafeno, la fase Berry cambia el signo de la amplitud de fase de la retrodispersión dentro del cono de Dirac (intravalle), conduciendo a una interferencia destructiva. Por consiguiente, aparece una antilocalización débil, que a diferencia de la localización débil, al aplicar un campo magnético se produce una magnetoresistencia positiva [63, 64]. Por otro lado, la retrodispersión entre los conos de Dirac (intervalle) conduce a la restauración de la localización débil, debido a que los fermiones de los conos de Dirac en K y K' presentan quiralidades opuestas [65].

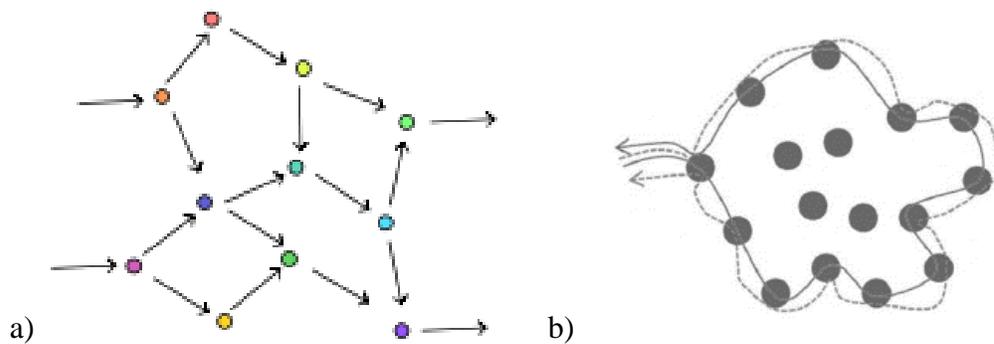


Figura 2.4 Diferentes caminos recorridos en un sistema bidimensional desordenado de a) una partícula y b) de dos electrones con interferencia constructiva tomada por Liu y colaboradores [61].

En la bicapa de grafeno, debido a los fermiones masivos, la fase Berry es 2π y, como consecuencia, la retrodispersión intravalle no se suprime, dando como resultado la localización débil [66].

Los efectos de la localización débil en el grafeno, en general, puede ser producida por defectos a escala atómica, tales como intersticios, bordes, fronteras e interfaces [67, 68]. Se debe tener en cuenta, además, que la débil localización predomina fundamentalmente a bajos campos magnéticos y baja temperatura [69]. La teoría de la localización débil contempla no solo el proceso de relajación de fase inelástico (τ_ϕ^{-1}), sino también diferentes mecanismos de dispersión elástica (proporción de dispersión τ_s^{-1} , dispersión intervale τ_i^{-1} y trigonal warping τ_w^{-1} , ver Figura 2.5) [70]. Para confirmar la presencia de la localización y antilocalización débil se usa el modelo de McCann [41], el cual describe la corrección de interferencia de fase de la magnetoresistencia como:

$$\Delta R = -R^2 \frac{e^2}{\pi h} \left[F\left(\frac{2\tau_\phi}{\tau_B}\right) - F\left(\frac{2}{\tau_B(\tau_\phi^{-1} + 2\tau_i^{-1})}\right) - 2F\left(\frac{2}{\tau_B(\tau_\phi^{-1} + \tau_i^{-1} + \tau_w^{-1})}\right) \right] \quad (2.22)$$

donde $\Delta R = R(B) - R(0)$, $F(Z) = \ln Z + \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{Z}\right)$, ψ es la función Digamma, $\tau_B = \frac{h}{2eDB}$, D es el coeficiente de difusión y $\tau_*^{-1} = \tau_s^{-1} + \tau_w^{-1}$. El primer término de la ecuación corresponde a WL, mientras que el segundo y tercero a WAL [4].

Las distintas dispersiones se describen a continuación:

- τ_s^{-1} es la proporción de dispersión intravalle que incluyen ondulaciones superficiales y dislocaciones. La dispersión elástica destruye la quiralidad del grafeno en el espacio K [71] y por consiguiente reduce la localización débil. Si la trayectoria de un fermión se aproxima a una dislocación se produce un cambio de fase debido a la tensión inducida. Para dislocaciones distribuidas aleatoriamente la proporción de dispersión relacionada a este mecanismo es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia de las dislocaciones [71]. Por otro lado, las ondulaciones pueden suprimir la retrodispersión debido a que se produce una fluctuación de la posición del punto de Dirac, que puede verse como la exposición del grafeno a un campo magnético aleatorio [60]. A medida que el número de capas de grafeno aumenta, el

efecto de las ondulaciones se debilita y la dispersión intervalle se hace más dominante para el efecto de la localización débil.

- τ_w^{-1} de acuerdo a McCann y colaboradores [41] es una dispersión intravalle que destruye la quiralidad o la anisotropía de la superficie de Fermi (ver Figura 2.5), lo cual lleva a la supresión de la localización.

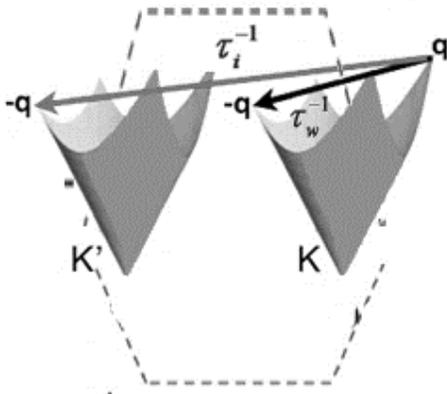


Figura 2.5 Esquema de la dispersión *trigonal warping* τ_w^{-1} y el intervalo τ_i^{-1} . Hecho por el autor.

- τ_i^{-1} es un proceso de dispersión elástico intervalle en el que una carga es dispersada de un punto K al otro K', ver Figura 2.5. Se induce por defectos del tamaño del orden atómico [72] y es el mecanismo principal en el efecto de la localización débil. Puede actuar para restaurar la interferencia suprimida dentro de los conos de Dirac [73]. Por lo tanto, la antilocalización débil aparece en muestras libres de defectos en ausencia de la dispersión τ_i^{-1} .

2.1.5 Efecto Hall cuántico.

El efecto Hall es causado por una diferencia de voltaje (el voltaje Hall V_H) transversal a una corriente eléctrica que circula por un conductor, aplicando un campo magnético perpendicular. En la Figura 2.6 se muestra la configuración de medición. En presencia de un campo magnético, los portadores de cargas experimentan la fuerza de Lorentz, que hace desviar sus trayectorias. Como consecuencia, la mayoría de las cargas se acumulan en un lado del material. Esto genera un campo eléctrico Hall entre ambos lados que se opone a la

migración de otras cargas. El coeficiente de Hall clásico ($R_{H\text{clásica}}$) es muy útil para determinar la densidad de portadores o el campo magnético a través de la siguiente relación [74]:

$$R_{H\text{Clásica}} = \frac{V_{\text{Hall}}}{IB} = -\frac{1}{ne} \quad (2.23)$$

donde e es la carga elemental del electrón y n la densidad de cargas.

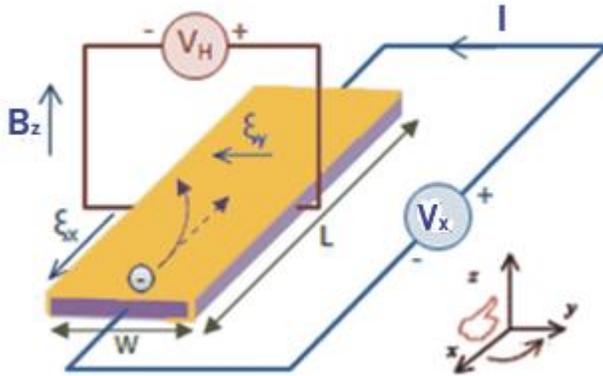


Figura 2.6 Esquema de medición del efecto Hall, donde el campo magnético (B_z) es perpendicular a la muestra. La diferencia de voltaje Hall (V_H) es transversal a la corriente eléctrica.

Una versión mecánico-cuántica del efecto Hall es el efecto Hall cuántico, observado en sistemas de electrones bidimensionales con alta movilidad de carga. Se presenta a temperaturas bajas y campos magnéticos fuertes, donde la conductancia Hall σ_{xy} sufre una transición para tomar valores cuantizados [75]:

$$\sigma_{xy} = \frac{I}{V_{\text{Hall}}} = \nu \frac{e^2}{h} \quad (2.24)$$

donde h es la constante de Planck. El prefactor ν es conocido como el factor de relleno y toma valores enteros ($\nu = 1, 2, 3, \dots$).

Al aplicar un campo magnético a un sistema bidimensional, los electrones siguen órbitas circulares de ciclotrón. Estas órbitas se encuentran cuantizadas en niveles de Landau (LL, del inglés Landau level) y los niveles de energía toma valores discretos:

$$E_N = \hbar \omega_c \left(N + \frac{1}{2}\right) \quad (2.25)$$

donde $w_c = \frac{eB}{m^*}$ es la frecuencia ciclotrónica, m^* es la masa efectiva del electrón y n es un número entero no negativo.

El grafeno presenta una cuantificación diferente en los niveles de Landau debido al cono de Dirac y su estructura de banda. La sucesión de niveles cuantizados se aumenta por un medio:

$$\sigma_{xy} = \pm 4 \frac{e^2}{h} \left(N + \frac{1}{2} \right) = \nu \frac{e^2}{h} \quad (2.26)$$

donde el factor de relleno $\nu = \pm 2, \pm 6, \pm 10, \dots$. El valor 4 es una manifestación de la degeneración de los LL, debido a la degeneración del espín y los conos de Dirac. La energía correspondiente es:

$$E_N = \pm v_f \sqrt{2e\hbar BN} \quad (2.27)$$

donde el signo + y - se refiere a la banda de conducción y valencia respectivamente [36]. La relación implica la presencia de un nivel de energía cero igualmente compartido por los electrones y huecos, ver Figura 2.7. En el efecto Hall cuántico de la bicapa, las mesetas aparecen en valores enteros de $4e^2/h$ debido a que el campo magnético atrae dos niveles de Landau en $E = 0$ [76]. En el grafito cambia con el número de las láminas de grafeno y los defectos [3,74].

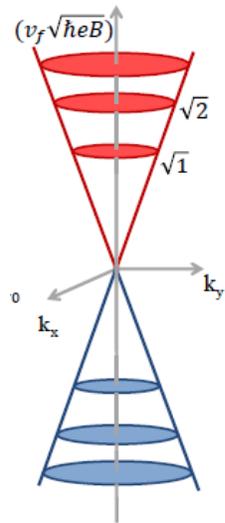


Figura 2.7 Cuantización de los niveles de Landau en la lámina de grafeno.

2.1.6 Magnetización

El grafeno es un material no magnético, por lo tanto, lograr la presencia de momentos magnéticos en su estructura sería un buen resultado para las aplicaciones en la nanoelectrónica.

Se ha observado histéresis magnética en el grafeno [77], óxido de grafeno [78] y nanotubos de carbono [79], donde se supone que la presencia de átomos hibridizados sp^3 del carbono y defectos del tipo vacancias son los responsables de este efecto. La histéresis en el grafeno es de gran importancia para entender las propiedades de magnetotransporte [80].

Los momentos magnéticos en el grafeno pueden ser inducidos al retirar un orbital p_z de la estructura de grafeno. Esto crea un solo estado p en la energía de Fermi alrededor del orbital perdido induciendo un momento magnético [81, 82]. Los enlaces de átomos de hidrógeno con el carbono del grafeno puede eliminar eficazmente el correspondiente orbital p_z cambiando la hibridación inicial sp^2 al sp^3 [83]. De la misma manera, las vacancias inducen un momento magnético al ausentarse el orbital p_z [84, 85, 86]. La ventaja del hidrógeno es que no se elimina el átomo de carbono (manteniendo la simetría de la red) y los bordes del grafeno no permanecen sin enlaces. Estos dos tipos de defectos son llamados vacancias p_z .

Gonzalez-Herrero y colaboradores [81] proporcionan un cuadro comprensivo del origen y manipulación del magnetismo inducido por átomos de H en capas de grafeno. La Figura 2.8 muestra la conductancia con respecto a la distancia y la energía. Los momentos inducidos se extienden sobre varios nanómetros [87].

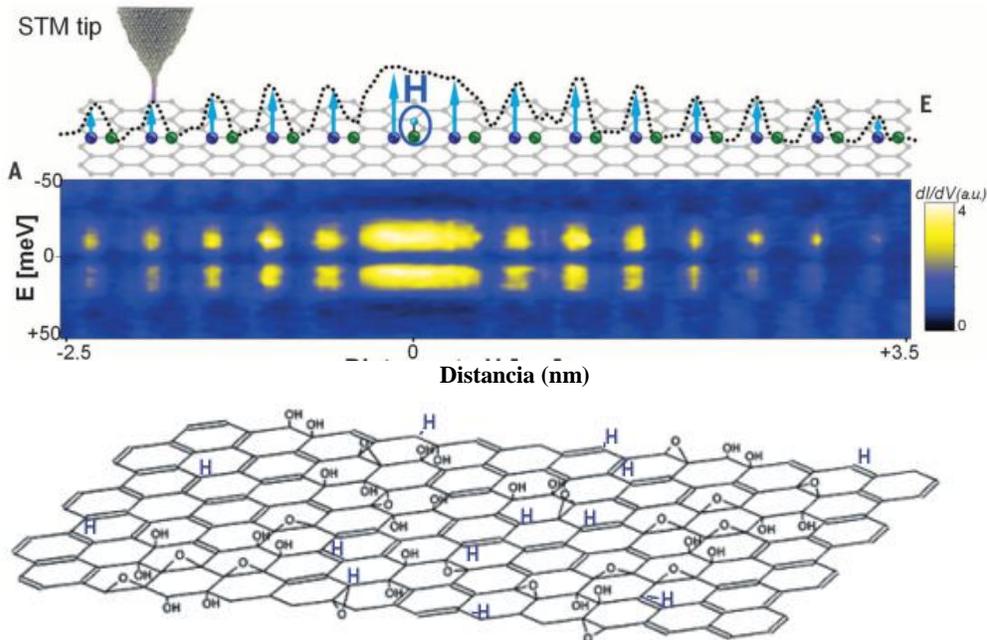


Figura 2.8 Conductancia con respecto a la distancia y la energía en el grafeno producidos por enlaces de hidrógeno. Esquema tomado por Gonzalez-Herrero y colaboradores [81].

2.2 Carbon Nanowalls

Las CNWs, también llamadas graphene nanowalls (GNWs), graphene nanosheets (GNSs) y carbon nanoflakes [88], son una de las nanoestructuras más notables en la familia del carbono que ha logrado un impacto en la investigación científica. Están compuestos por capas de grafeno verticales al sustrato formando paredes interconectadas en puntos de unión al azar [88], como se puede observar en la Figura 2.9. Debido a que está constituido esencialmente por grafeno, se espera que tenga propiedades de magnetotransporte similares a este. Por otro lado, a diferencia del grafeno, la composición del CNW de multicapas es ventajosa debido a que las capas interiores están mejor protegidas del medio ambiente.

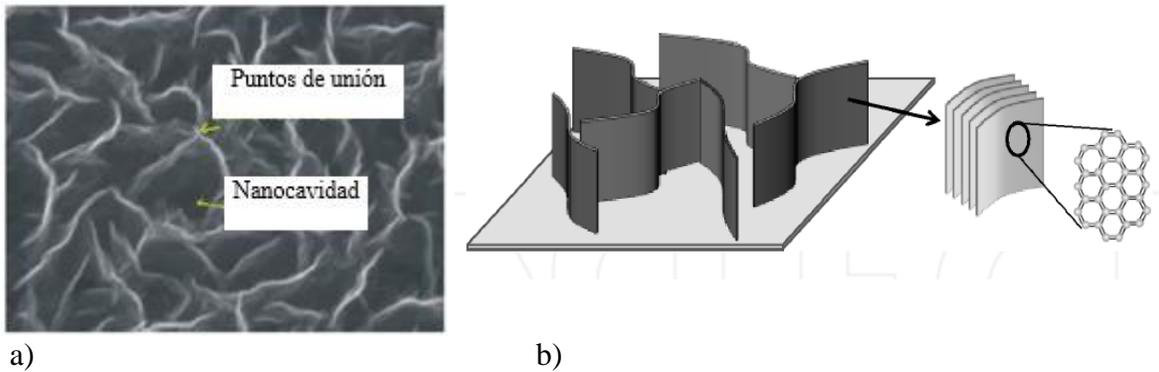


Figura 2.9 a) Imagen SEM de las CNWs y b) un modelo de su morfología y estructura de láminas de grafeno. La imagen b) está tomada de Hiramatsu y colaboradores [88].

El espesor de cada pared es del orden de las decenas de nanómetros. El número de capas varía desde 1-2 hasta decenas. Las CNWs presentan nanocavidades que se forman por las inter-conexiones de dos o más paredes, como muestra la figura 2.9. Las dimensiones de las cavidades varían entre 20 y 200 nm. Poseen además una densidad alta de bordes gráficos y puntos de unión que permiten su uso en dispositivos nanoelectrónicos [9, 10], biomédicos [8] y de emisión de electrones.

Las estructuras de CNWs empiezan a crecer sobre una capa inicial de láminas de grafeno horizontales o sobre carbono amorfo. De esta manera, la conductividad de las películas de CNWs corresponde tanto a la capa inicial como a las CNWs formados, dando lugar a una movilidad de carga de alrededor de $6\text{ cm}^2/\text{Vs}$, según Takeuchi y colaboradores [89].

En los puntos de uniones aparecen comportamientos metálicos. Además, en la estructura de las CNWs se han encontrado efecto hopping térmicamente activado a altas temperaturas y efecto túnel a bajas temperaturas [18]. Sin embargo, las CNWs son aún más complejas debido a la presencia de desorden.

Los defectos más comunes en el CNW son los átomos adicionales, vacancias, dominios e interfaces. Las interfaces son fronteras de grano entre dominios cristalinos con orientaciones ligeramente diferentes [90]. En la Figura 2.10 (a) y (b) se representan imágenes TEM con la formación de interfaces en el grafito y en CNWs, respectivamente. La distancia de las interfaces varía entre 5 nm y centenares de nm. Las investigaciones realizadas en los últimos años indican una posible existencia de superconductividad en las

interfaces del grafito [91, 92, 93], pero en las CNWs todavía no se ha demostrado. El hidrógeno o las moléculas de oxígeno pueden entrar dentro de las interfaces y producir la superconductividad [94]. Sin embargo, qué tipo de estructura o estequiometría de las interfaces presenta mayor superconductividad, aún es un problema que debe ser abordado en estudios futuros.

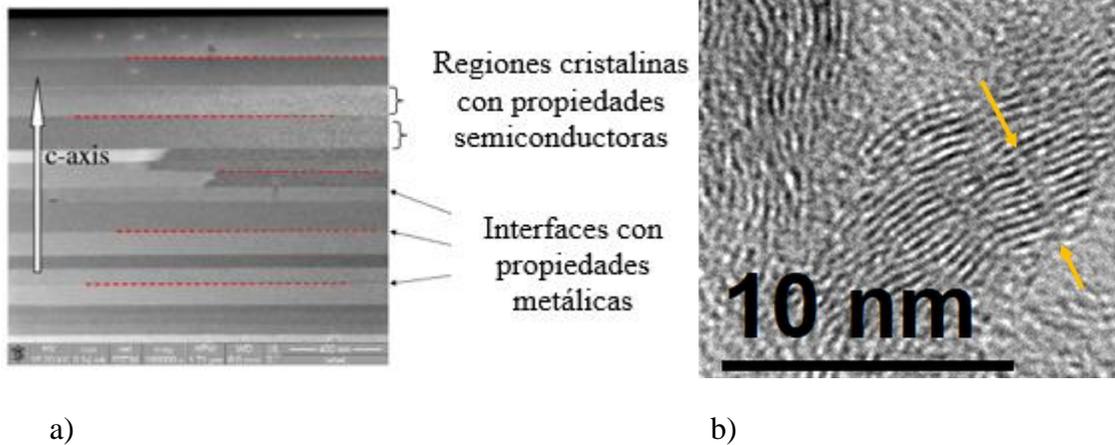


Figura 2.10 Imágenes TEM de Interfaces en a) grafito (imagen tomada de N. García y colaboradores [95]) y en b) el CNW (en flechas amarillas indicando la interface).

El magnetotransporte del CNW se afecta por varios mecanismos de dispersión de los portadores de carga que pueden producir localización débil. La dispersión intervalle puede ser causada por los bordes, vacancias, intersticios e interfaces. La nanocavidad, ver Figura 2.9, podría confinar la trayectoria del electrón alrededor de ella [4], contribuyendo al proceso de interferencia en un camino cerrado como se describió en la sección 2.1.4.

Takeuchi y colaboradores [96] obtuvieron el efecto Hall con un transporte dominado por huecos tipo p, que cambia a tipo n al doparse con nitrógeno. En este caso el nitrógeno dona electrones al sistema. De forma similar, sintetizando las CNWs con flujos de oxígeno dentro del plasma se logra aumentar las concentraciones de carga de la estructura [96].

3. METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de las CNWs por el método Deposición química de vapor asistido por plasma, PECVD.

Existen diferentes técnicas de crecimiento del CNW, entre ellas el CVD, PECVD y Plasma de presión atmosférica. El método de PECVD, utilizado en el presente trabajo, garantiza un alto grado de manipulación en la síntesis del CNW, donde puede variarse fácilmente la morfología, espesor, longitud y composición química de la estructura, cambiando ciertos parámetros de síntesis del plasma y condiciones del sustrato. El equipo de PECVD se muestra en la Figura 3.1 (a) y su diagrama esquemático correspondiente en la Figura 3.1 (b).

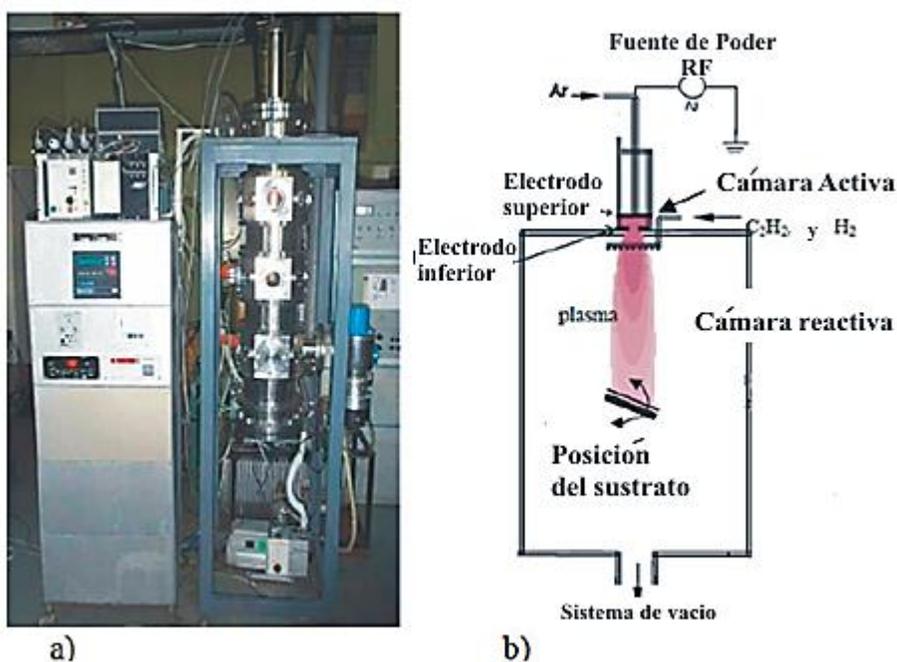
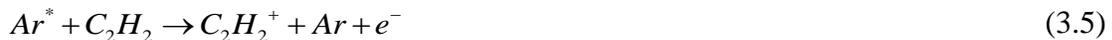


Figura 3.1 a) Imagen del equipo de PECVD y b) su esquema utilizado para la deposición del CNW (tomado como referencia a Vizireanu y colaboradores [97]).

3.1.1 Procesos de disociación e ionización de gases en el equipo de PECVD.

En la Figura 3.1 (b) se observa la cámara activa, donde se ioniza el gas a través de dos electrodos paralelos de radiofrecuencia. El electrodo superior permite la entrada de gas a través de un cuerpo cilíndrico con dimensiones típicas de 14 mm de diámetro y 10 mm de longitud. El electrodo inferior tiene la forma de un disco plano, de diámetro de 40 mm, con un orificio en el centro. Este facilita la expansión del gas hacia la cámara reactiva, debido a la presión generada entre los electrodos (2-100 torr). La cámara reactiva es un cuarto cilíndrico con un diámetro de 200 mm y longitud de 1220 mm. Como se observa en la figura en esta cámara se realiza la deposición de los radicales del plasma sobre el substrato para formar sitios de nucleación de carbono [98] que hacen crecer lámina por lámina las paredes de las CNWs.

En la cámara activa se introduce el argón que se ioniza por radiofrecuencia a través de los electrodos. Luego, se incorporan el hidrógeno y el acetileno hacia la cámara reactiva a través de un anillo, Figura 3.1 (b). El argón tiene un papel fundamental en la síntesis debido a que es el único elemento que puede recibir energía de los electrodos desde la cámara activa. El argón ionizado (con energía de ionización $E_i = 15,76 \text{ eV}$) posee suficiente energía para disociar las moléculas de acetileno (con $E_i = 11,41 \text{ eV}$), favoreciendo la formación de los radicales de carbono. De esta manera, el acetileno se convierte en el precursor de especies de carbono tales como CH , $C_2H_2^+$ y C_2 , que se forman a través de procesos de excitación e ionización dentro del plasma [99, 100] según las siguientes reacciones:



En la ecuación 3.1 el acetileno se ioniza por intercambio de cargas con el Ar ionizado; en la 3.2 el acetileno ionizado interacciona con un electrón del plasma dando lugar a una disociación; en 3.3 y 3.4 el Ar en excitación (Ar^*) produce disociación del acetileno, y en la 3.5 ocurre un proceso de ionización “Penning” [101].

En sistemas con descarga eléctrica, los electrones generados presentan mayor movilidad que los iones. Como consecuencia, un flujo grande de electrones abandona el plasma y llega al sustrato antes que los iones. El sustrato se carga negativo y el plasma permanece positivo, dando lugar a un potencial de plasma. La diferencia de voltaje entre el plasma y el sustrato normalmente ocurre por una región de potencial umbral V_u próxima al sustrato, como puede verse en la Figura 3.2. Los átomos ionizados o moléculas que se difunden a través de esta región se aceleran hacia la superficie circundante debido a la fuerza electrostática. Como consecuencia, la película recibe un bombardeo de iones energéticos durante la deposición.

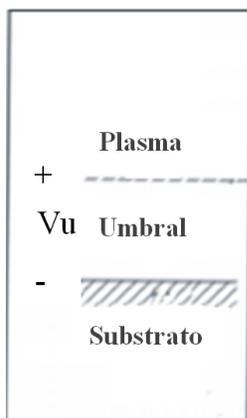


Figura 3.2 Potencial V_u dentro del volumen del plasma.

En los nanotubos de carbono y en los carbon nanowalls se han observado orientaciones de crecimiento dependientes de un campo eléctrico [102, 103]. Zhu y colaboradores [104] demostraron que el campo eléctrico generado por V_u induce dipolos en las capas de grafeno del CNW. Por consiguiente, la orientación vertical del CNW puede ser el resultado de la interacción del campo eléctrico del plasma con la polarizabilidad del material [105].

3.1.2 Proceso de crecimiento de Carbon nanowalls

Para la síntesis de las CNWs se utiliza una mezcla de gases de acetileno o metano, hidrógeno y argón, a temperaturas entre 500°C y 700°C. Se pueden producir sin catalizador y en diversos sustratos [88]. Esta última es una gran ventaja con respecto a otras estructuras de grafeno. El carbon foam, por ejemplo, requiere de plantillas específicas de níquel, que a su vez es obtenida a través de otras plantillas de tamaños de poros adecuados. Sagar y colaboradores [106] afirman que el uso de una plantilla de níquel con imperfecciones es un gran problema dado que repercute en una mala calidad del carbon foam, influyendo en muchos parámetros estructurales como el número de láminas de grafeno y el espacio de poros.

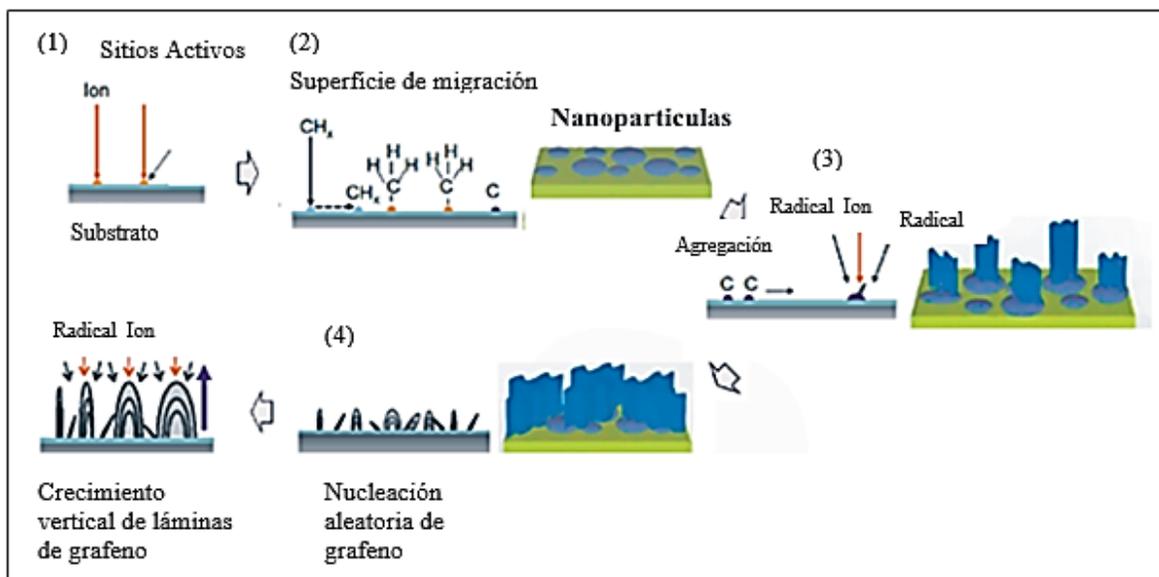


Figura 3.3 Crecimiento de las CNWs en cuatro etapas: (1), (2), (3) y (4). Esquema modificado a partir del reporte de M. Hiramatsu y colaboradores [88].

En la Figura 3.3 se muestra un esquema del proceso de crecimiento de las CNWs por el método de PECVD. Este proceso se describe en cuatro etapas:

- (1) Los radicales del hidrocarburo se depositan en el sustrato y forman una capa de carbono amorfo muy delgada en la superficie. Los bombardeos de los iones dentro del plasma inducen la formación de sitios de nucleación al crearse sitios activos que favorecen la adsorción de radicales de CH_x ($x=1,2$) [107]. Estos bombardeos producen, además, efectos como:

- Mezcla de átomos interfaciales
- Mayor difusión de las especies depositadas
- Re-dispersión de especies débilmente enlazadas

(2) Los radicales de carbono depositados en el sustrato emigran en la superficie para formar nano-islas amorfas o nanopartículas de carbono (CNP) con enlaces incompletos. Las nanopartículas de carbono no son uniformes y sus diámetros varían entre 10 y 200 nm.

(3) En esta etapa se forman los primeros CNWs. Existen dos modelos que explican el crecimiento de estos:

- El primer modelo sostiene que pequeñas y desordenadas nanoláminas de grafeno crecen vertical sobre la capa de carbono amorfo y se conectan con las CNP en sus enlaces incompletos para dar lugar a formaciones de láminas de grafeno bidimensionales con orientaciones al azar [5, 88].
- El segundo modelo sugiere que existe un crecimiento de las CNWs sobre formaciones de láminas de grafeno horizontales a la superficie del sustrato. Zhu, y colaboradores [104] reportaron que los radicales de carbono pueden producir un crecimiento de láminas encima de otras que posean un cierto grado de inclinación. Como consecuencia, las láminas inclinadas caen formando una capa inicial paralela al sustrato. El crecimiento para el nanowall inclinado termina, mientras que los nanowalls verticales continúan creciendo.

(4) Cuando el tiempo de deposición aumenta, los nanowalls verticales se extienden y se unen aleatoriamente en puntos de uniones, con morfologías similares a un laberinto. El espacio entre los nanowalls aumenta gradualmente con el tiempo de deposición [18]. Sin embargo, el mecanismo de crecimiento no explica claramente la influencia del plasma en la morfología específica de las CNWs.

3.1.3 Parámetros utilizados en la síntesis de las muestras de CNWs

Ciertos reportes aseveran que la temperatura aplicada por el método PECVD es muy grande para su aplicación industrial [108] y que determinados sustratos, como polímeros, no soportan estas temperaturas de síntesis [109]. Sin embargo, Davami y colaboradores [110] afirman que las temperaturas son pequeñas en comparación con otros métodos de síntesis y que numerosos sustratos pueden ser usados (Si, Ni, Ti, Pt, Cu, Ge, W, Ta, Mo, SiO₂ y Al₂O₃), de los cuales la mayoría tienen usos en la microelectrónica (el cobre, por ejemplo, como almacenamiento de energía).

Vizireanu y colaboradores, en estudios anteriores [111, 112], estudiaron los parámetros relevantes para el control de la morfología y estructura de las CNWs. En el presente trabajo se escogieron como parámetro el flujo de Ar del plasma, el tiempo y la temperatura de deposición para modificar la morfología y microestructura de las CNWs. El plasma se compone por argón, hidrógeno y acetileno, y se varió el flujo de Ar (F_{Ar}) desde 1050 a 1600 *sccm*. La temperatura de deposición (T_D) fue de 600 y 700 °C y el tiempo de deposición de 30 y 60 min. Se dejaron fijos los siguientes parámetros: la proporción hidrógeno/acetileno $H_2:C_2H_2 = 25:1$, presión de la cámara de 120 Pa y potencia de los electrodos de 300 W. Las CNWs se crecieron sobre un sustrato de Si/SiO₂ colocado a 5 cm de la cámara activa.

Se crecieron seis muestras: I-a, II-a, II-b, II-c, III-a y III-b. La tabla 1 presenta los valores de los parámetros de síntesis (flujo de Ar, tiempo y temperatura de deposición), correspondientes a cada muestra. Además, la tabla 1 muestra los elementos de caracterización morfológica y microestructural de las muestras obtenidas, que serán analizadas en capítulos posteriores.

Tabla 1. CNWs obtenidas con diferentes parámetros de síntesis y sus elementos de caracterización morfológica, microestructural (caracterizadas por SEM, TEM, Espectroscopía Raman, XPS y ERDA). El color rojo y azul representa los valores máximos y mínimos respectivamente.

MUESTRA		I-a	II-a	II-b	II-c	III-a	III-b
PARAMETROS DE SINTESIS	Tiempo (min)	30	60	60	60	60	60
	Temperatura ($^{\circ}$ C)	700	600	600	600	700	700
	Flujo de Ar (sccm)	1050	1050	1400	1600	1050	1400
MORFOLOGIA Y MICRO-ESTRUCTURA	Longitud de los nanowalls (μ m) \pm 0.3	0.22	1.05	1.63	2.15	0.81	0.92
	I(D)/I(G)	2.0	1.88	1.80	1.60	2.23	2.1
	Pocisión 2D (cm^{-1})	2639	2644	2640	2640	2640	2638
	sp^2 C=C (%)	-	19.7	65.8	-	37.55	45.6
	sp^3 C-H (%)	-	41.3	20.6	-	22.12	17.8
	Concentración Oxígeno (%)	-	35	13	-	41	25
	Espesor de la muestra (μ m)	0.5	1.5	3.1	7.3	0.9	1.5
	Espacio interlaminar (nm) \pm 0.01	-	-	0.341	-	0.351	0.334
	Contenido de hidrógeno por ERDA	6.2	16.7	9.1	4.3	10.1	7.8

3.1.4 Síntesis de nanomateriales de grafeno por el metodo PECVD para su comparación con las CNWs

Se sintetizaron muestras de nanotubos de carbono alineados verticalmente (VA-CNT) y nanopartículas de carbono amorfo (CNP) para la comparación con las CNWs. Estas muestras se sintetizaron mediante PECVD sobre un sustrato de silicio, variando la temperatura de deposición a intervalos de 100° C dentro del rango de 200 - 400° C y manteniendo constante el flujo de Ar (1050 sccm) y el tiempo (30 min).

3.2 Breve descripción de las técnicas de caracterización microestructural y morfológica de las muestras

Las técnicas utilizadas para la caracterización microestructural y morfológica de las muestras fueron el microscopio electrónico de barrido SEM, microscopio electrónico de transmisión TEM, espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, espectroscopía RAMAN y análisis de detección de retroceso elástico ERDA. A continuación, se describen brevemente.

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión, SEM y TEM

Las técnicas de SEM y TEM permiten obtener información estructural y morfológica de las muestras mediante la interacción de electrones acelerados con la materia. La longitud de onda de los electrones es menor de 1 Å por lo que se puede obtener una resolución del orden atómico.

El SEM es una técnica de microscopía que ofrece información morfológica de la superficie de la muestra mediante el barrido de electrones enfocados sobre el material. Los electrones interactúan con los átomos del material a una profundidad aproximada de 1 µm, produciendo varias señales que son recogidas por detectores. El modo de detectar la señal viene dado por los electrones secundarios y retrodispersados que son emitidos por los átomos excitados del material. El electrón secundario proviene principalmente de la superficie llana y la imagen alcanza una resolución mayor. Los electrones retrodispersados aparecen por los electrones que llegan a mayor profundidad en la muestra. La señal resultante se amplifica y se observa a través de una pantalla de computadora.

En este trabajo se utilizó un equipo SEM de Emisión de Campo de Resolución Alta (ver Figura 3.4) del Instituto Nacional para R&D en Microtecnología, Bucarest, Rumania. Los parámetros específicos son:

- Nova FEI NanoSEM 630
- Resolución alta FEG-SEM

- Alto vacío de 10^{-4} mBar
- Detectores: ETD, TLD-SE y TLD-BSE.



Figura 3.4 Equipo SEM utilizado en la caracterización morfológica de las muestras

El TEM es una técnica de microscopía en la que un haz de electrones se transmite a través del material para formar una imagen. Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes. Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante).

El material a menudo es una sección ultrafina de menos de 100 nm de espesor o una suspensión en una rejilla. Los microscopios electrónicos de transmisión son capaces de capturar la imagen a una resolución más alta que los microscopios ópticos, debido a que los electrones presentan una menor longitud de onda.

En el presente trabajo fue utilizado un equipo TEM JEOL 2010-F Field Emission de alta resolución.

3.2.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, XPS.

El XPS es una técnica de espectroscopía cuantitativa que permite determinar la composición química del material. No sólo muestra qué elementos están dentro de una película sino también a qué elementos se unen.

En el caso específico de estructuras gráficas esta técnica muestra las bandas que contienen carbono (C), hidrógeno (H) y oxígeno (O): sp^2 C=C, sp^3 C hibridado a C o H, C-OH o O-C-O, C=O y COOH. Los defectos sp^3 distorsionan los estados π de los sitios sp^2 [113], por lo tanto, resulta importante medir la fracción de sp^2 restante mediante la proporción del área (A) del pico correspondiente a C=C y el área total [44]:

$$\frac{A_{C=C}}{A_{C=C} + A_{C-H} + A_{C-OH} + A_{C=O} + A_{COOH}} * 100\%$$

El equipo de XPS utilizado en el trabajo se presenta en la Figura 3.5.

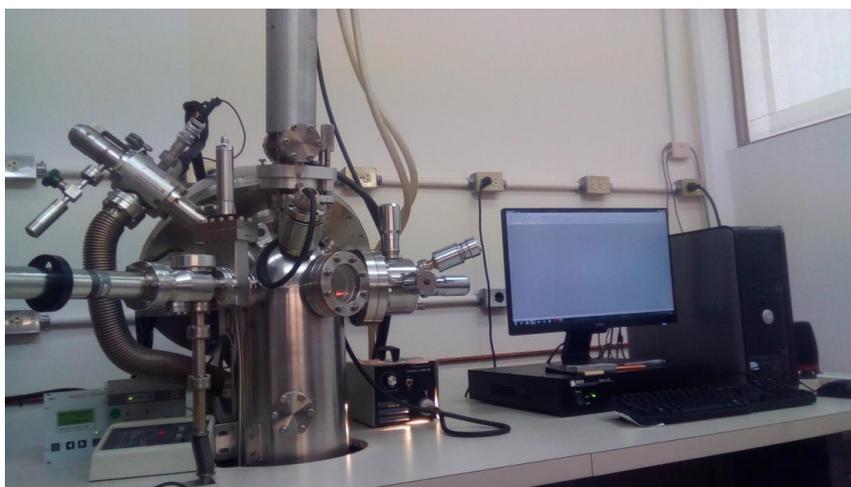


Figura 3.5. Equipo de XPS utilizado para medir la composición química de las muestras

3.2.3 Espectroscopía RAMAN

La espectroscopía Raman ha sido ampliamente usada para estudiar las características estructurales y electrónicas en diferentes materiales. Es una herramienta de caracterización que provee información de los estados vibracionales de una muestra [114]. Los fotones incidentes son adsorbidos, excitando las moléculas del material y llevándolas a un estado excitado virtual. El efecto Raman se produce cuando existe una diferencia de energía (o

frecuencia) entre el fotón incidente y el dispersado. En el caso en que los fotones dispersados tengan una energía menor que la de los incidentes se dice que aparece una dispersión Stokes y en el caso contrario una dispersión anti-Stokes.

El espectro Raman característico de materiales gráfiticos se puede observar en la Figura 3.6 a) y b). A continuación, se describen algunas bandas.

- Alrededor de $1580-1590\text{cm}^{-1}$ se encuentra la banda G, que se genera cuando la luz del láser interactúa con los modos vibracionales provenientes de los enlaces sp^2 C-C. Ocurre la dispersión Stokes intravalle con la emisión de un fonón E_{2g} [115, 116]. Por consiguiente, la banda G indica la formación de estructuras gráfiticas.
- Alrededor de $1350-1360\text{cm}^{-1}$, aparece la banda D que se produce con la dispersión de fonones A_{1g} de modos vibracionales inducidos por el desorden [117]. Esta resulta de la relajación del momento de la dispersión Raman que se crea debido a defectos del orden atómico de la red, como dominios, vacancias e interfaces [118]. Por otro lado, Tuinstra y colaboradores [115] relacionaron la banda D al tamaño de cristalitos formados en la dirección del plano gráfitico, donde los modos del cristalito activan la dispersión Raman. El parámetro $I(D)/I(G)$ se define como el cociente de las intensidades de las bandas D y G, representados como $I(D)$ e $I(G)$ respectivamente. Por consiguiente, esta proporción resulta un indicador del desorden estructural en la red gráfitica.
- En torno a los 1620cm^{-1} , se puede localizar la banda D' asociada a la presencia de defectos tipo bordes [119], donde ocurren procesos de dispersión intravalle dentro del punto K o K' [120].
- Alrededor de 2700cm^{-1} se encuentra la banda 2D. Esta se produce por dispersión intervale con la emisión de dos fonones en los conos de Dirac con momentos opuestos. Como se observa en la Figura 3.6 (b), las estructuras con un menor número de capas de grafeno tienen una banda 2D con menor número de onda [121]. Además, la monocapa de grafeno se identifica cuando la banda posee una simetría de una sola deconvolución.

- Alrededor de 2900cm^{-1} , la banda 2D se acompaña por la banda D+D', producida por la emisión de un fonón intravalle o intervalle en los puntos K o K' [122].

Con estas contribuciones, la espectroscopía Raman resulta una técnica potencial para el estudio no destructivo del número de capas de grafeno, cristalinidad y defectos. En el presente trabajo las mediciones de espectroscopía Raman fueron llevadas a cabo utilizando un equipo Horiba-Jobin-Yvon HR LabRAM con longitud de onda de láser $\lambda_{laser} = 632.8\text{nm}$.

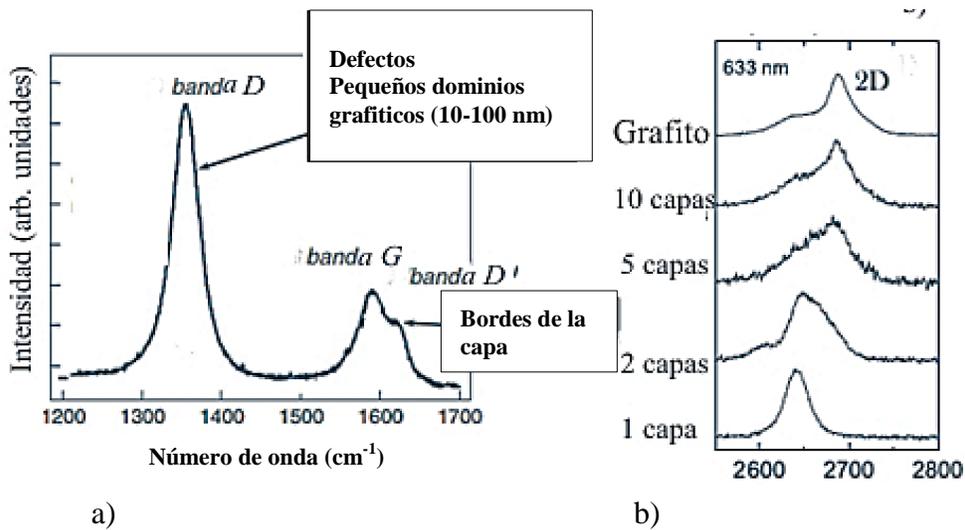


Figura 3.6 a) Bandas del espectro Raman D, G y D' y b) la posición de la banda 2D variando el número de capas de grafeno. Esquema tomado de Ferrari y colaboradores [122]

3.2.4 Análisis de detección de retroceso elástico, ERDA.

El hidrógeno resulta de interés general en la caracterización de un material porque influye en las propiedades eléctricas y estructurales [123]. La técnica ERDA permite determinar el contenido de isótopos de hidrógeno de las muestras mediante haces de iones [123]. Cuando se aplican haces de iones ligeros, la energía depositada en la muestra no afecta los elementos del material. En el presente trabajo, se utiliza un haz de helio para recolectar átomos de hidrógeno que se encuentran fundamentalmente atrapados en el material, y no formando enlaces. Se debe destacar, además, que el haz de helio no atraviesa grandes secciones y tampoco grandes densidades [12]. Se tomó como material de referencia (donde

los valores del contenido de hidrógeno eran conocidos) a una estructura homogénea de carbono con un espesor de 900 nm.

Las mediciones ERDA se realizaron con el Acelerador Tandetron 3MEV del instituto "Físicas e ingeniería nuclear Horia Hulubei (IFIN-HH)", Bucarest, Rumania. Se efectuaron las mediciones con iones de helio de 3 MeV y una corriente de 50 nA sobre la muestra. Una lámina Mylar de 12 μ m se usa como filtro para permitir solamente la entrada de hidrógeno en el detector. El ángulo formado entre el fascículo y la muestra fue de 15 grados, ver Figura 3.7. Burducea y colaboradores [124] presentan en más detalle el procedimiento de medición.

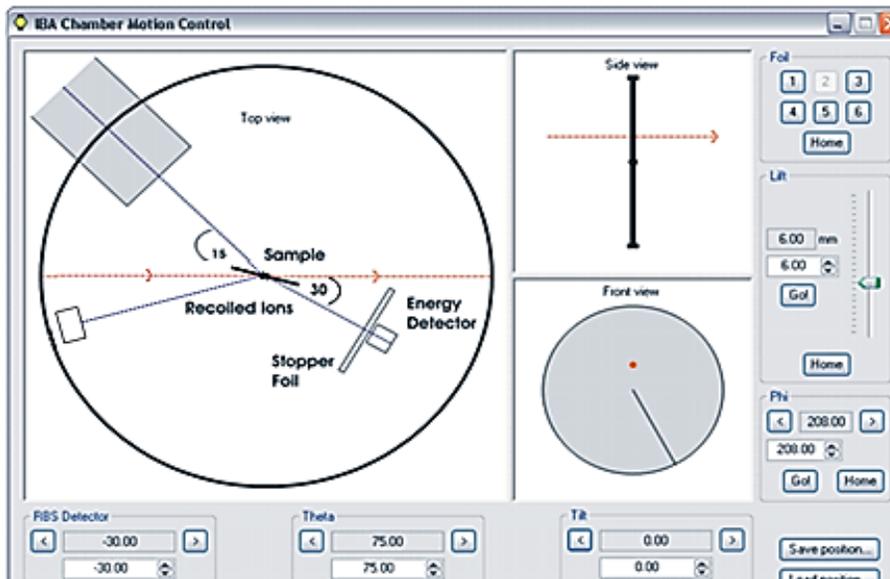


Figura 3.7 Diagrama de ERDA mostrando el método de medición y sus componentes.

3.3 Magnetotransporte

En el presente trabajo, el estudio del magnetotransporte se realizó a través del cálculo de la magnetoresistencia y el análisis del efecto Hall (ver sección 2.1.5). La Figura 3.8 (a) muestra el equipo de MR utilizado. La muestra se introduce en un criostato de ^3He entre las dos bobinas, quedando la superficie del substrato en dirección perpendicular al campo magnético externo. Mediante una computadora se controlan los parámetros de medición, ver Figura 3.8 (b), entre los cuales se pueden destacar:

- Corriente eléctrica directa fija de 5000 μA (5 mA)

- Variación de la temperatura entre 15 y 300 K, tomadas en pasos de aproximados de 20 K. El intervalo de verificación de la temperatura fue de 5 veces cada 10 mediciones.
- Cada 6,6 A de corriente eléctrica suministrada a las bobinas se genera 1 T en la intensidad del campo magnético B. Se realizaron mediciones hasta 7 T.

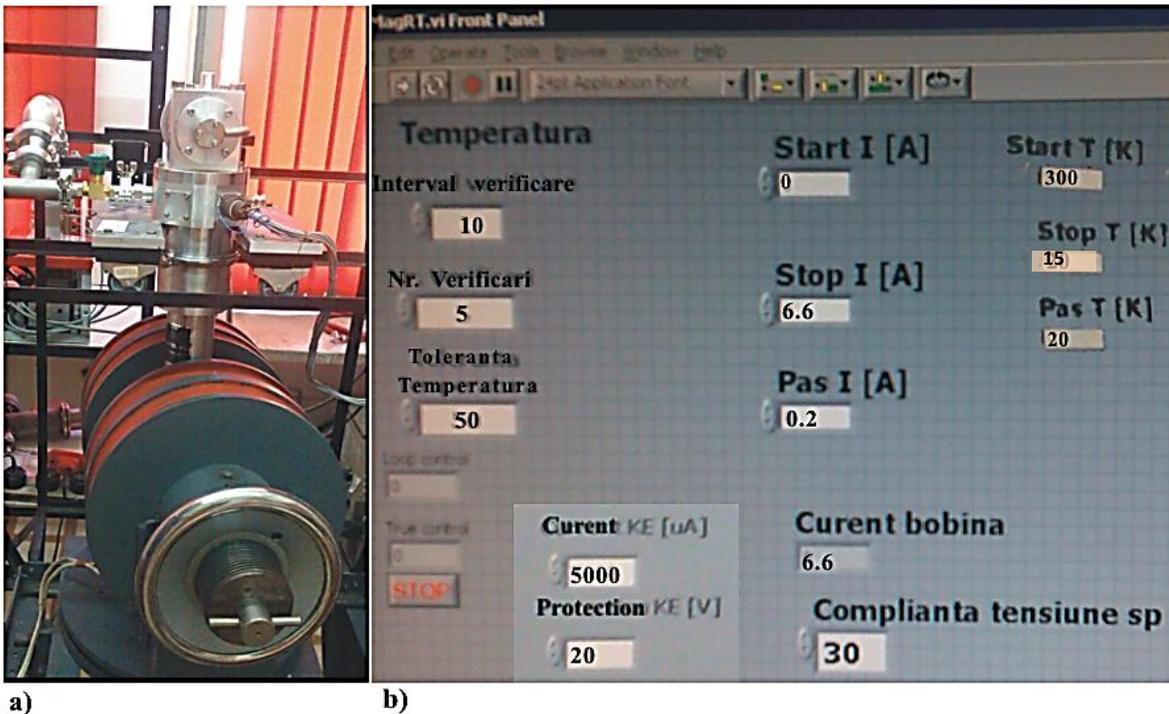


Figura 3.8 a) Equipo de magnetotransporte y b) parámetros insertados para la medición.

Se utilizaron dos configuraciones diferentes de electrodos. En la Figura 3.9 (a) se presenta una de las configuraciones donde la muestra de CNWs (la franja negra) se sintetiza sobre cuatro electrodos consecutivos de cromo-oro, con gap de alrededor de 1 mm. La corriente eléctrica se aplica entre los dos electrodos exteriores y se mide la caída de voltaje longitudinal (V_{xx}) en los electrodos internos. El parámetro $R(B)$ se obtiene a partir de la ley de Ohm. El óxido de silicio, seleccionado como sustrato de deposición, es resistivo para medir las propiedades eléctricas del material. Además, hasta el presente, relativamente pocos estudios eléctricos se han realizado en el grafeno sobre superficies semiconductoras [125].

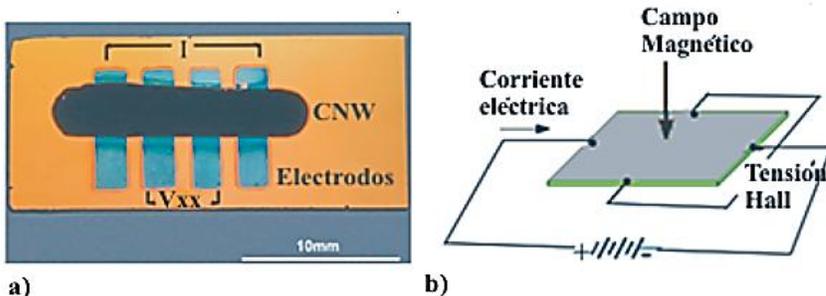


Figura 3.9 a) Configuración de electrodos paralelos para la medición de V_{xx} y b) configuración Hall.

La segunda configuración (ver la Figura 3.9 (b)) representa el método estándar de cuatro puntos para el estudio del efecto Hall. La corriente eléctrica se aplica a través de la muestra y se mide el voltaje transversal (V_{xy} o V_{Hall}). El gap entre cada punto frontal es de alrededor de 3 mm. Sobre los electrodos se pone una pasta de plata para facilitar el contacto de la medición. Con el propósito de estudiar el magnetotransporte a través de un número grande de paredes y puntos de uniones, se escogieron dimensiones de longitud y espacio entre los electrodos en el orden de los milímetros.

Se determina el efecto de la morfología y microestructura de las CNWs en las propiedades de magnetotransporte. Para este fin, se escogen tres muestras con las siguientes características:

- Una muestra con gran desorden y defectos en su microestructura (proporción $I(D)/I(G)$ alta) y morfología (defectos de bordes afilados, del inglés *sharp edges*, y ondulaciones).
- Segunda muestra con una buena grafitización (valor alto de sp^2 C=C) sin muchos defectos, pero con el número de láminas (posición de la banda 2D) o espacio interlaminar semejante a la muestra anterior.

Con estas dos estructuras se asegura el análisis del efecto de la morfología y microestructura en cuanto al desorden/grafitización en las propiedades de MT.

- Tercera muestra con una variación del número de láminas, así como del espacio interlaminar, para determinar sus efectos.

Finalmente, se analizará el efecto de la concentración de hidrogeno (sp^3 C-H) en la magnetización de las muestras.

4. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DE LAS MUESTRAS DE CNWS

Las muestras de CNWs utilizadas en el presente trabajo se han obtenido mediante la variación de los parámetros de síntesis: tiempo, flujo de argón (F_{Ar}) y temperatura de deposición (T_d). Se caracterizaron por los métodos de SEM, TEM, ERDA, XPS y espectroscopía Raman. Los resultados mostraron variaciones en el contenido de defectos, espesor, espacio interlaminar, composición química etc., como se observa en la tabla 1. En la tabla 2 se presentan los factores de correlación obtenidos entre algunos parámetros de síntesis y elementos de morfología y microestructura. El parámetro de síntesis, tiempo, no fue incluido debido al bajo muestreo de valores (solo una muestra fue sintetizada a 30 min).

4.1 Morfología.

En la Figura 4.1 se puede apreciar la morfología de las muestras a través de imágenes SEM, similares a las obtenidas por Itoh y colaboradores [126], y Krivchenko y colaboradores [127]. En la Figura 4.2 se presenta la sección transversal de una de ellas. Se considera el largo de las paredes como la longitud en la dirección paralela al sustrato y el espesor en la dirección transversal. La imagen SEM de la muestra I-a tiene menor espesor ($\sim 0,5 \mu\text{m}$) y largo de las paredes ($\sim 0,22 \mu\text{m}$) debido a que fue sintetizada a menor tiempo (30 min).

Se estudia la influencia de la temperatura de deposición en las muestras II-a y III-a, sintetizadas a una T_d de 600 y 700^oC respectivamente, manteniendo constante la proporción del flujo Ar en 1050 sccm. En la Figura 4.1 (b y e) y la Tabla 1 se observa que al aumentar la temperatura, el espesor y el largo de sus paredes disminuyen ligeramente de 1.5 a 0.9 μm y de 1.05 ± 0.3 a $0.81 \pm 0.3 \mu\text{m}$ respectivamente. Las muestras II-b y III-b sintetizadas a 1400sccm y variando la T_d de 600 a 700^oC presentan el mismo comportamiento con una reducción del espesor y largo de las paredes de 3.1 a 1.5 μm y de $1,63 \pm 0.3$ a $0.92 \pm 0.3 \mu\text{m}$ respectivamente. El largo de las paredes disminuye debido a que el aumento de la temperatura de deposición re-evapora en mayor número los radicales de

carbono, aun no enlazados, que se encuentran en difusión sobre la superficie del sustrato [128].

El efecto de las variaciones del flujo de Ar se observa comparando las muestras II-a, II-b y II-c, sintetizadas a T_D constante de 600°C con valores del flujo desde 1050 hasta 1600scm. La Figura 4.1 (b, c y d) y la Tabla 1 muestran un aumento del espesor y largo de las paredes desde 1.5 a $7.3\mu\text{m}$ y de 1.05 ± 0.3 a $2,15\pm 0.3\mu\text{m}$ respectivamente. Las muestras III-a y III-b, sintetizadas a $T_D = 700^{\circ}\text{C}$ variando el F_{Ar} desde 1050 hasta 1400 respectivamente, reflejan un comportamiento similar. De acuerdo a Vizireanu y colaboradores [97], el flujo de Ar aumenta la velocidad y formación de los radicales de carbono, y como consecuencia, un mayor número de estos se transportan a través del plasma para depositarse y contribuir al crecimiento del CNW. Los radicales de carbono se unen a las láminas de grafeno incipientes, preferentemente por los bordes, debido a los fuertes enlaces covalentes C-C, dando lugar al crecimiento del espesor y largo de las paredes [128]. Además, los radicales depositados sobre el sustrato propician la formación de sitios de nucleación de carbono molecular necesarios para la grafitización y crecimiento [129].

En la tabla 2 se observa que las variaciones del flujo de Ar influyen en el crecimiento del espesor y largo de las CNWs según sus coeficientes de correlación de 0,84 y 0,79 respectivamente. Sin embargo, la temperatura de deposición posee una correlación inversa con el largo (-0,72) y el espesor (-0,58), confirmando que la temperatura disminuye el crecimiento de las paredes. La correlación es menor con el crecimiento del espesor porque la temperatura, que es suministrada a través del sustrato, influye menos en la re-evaporación de las especies en los bordes superiores del CNW y más a lo largo de la base del sustrato.

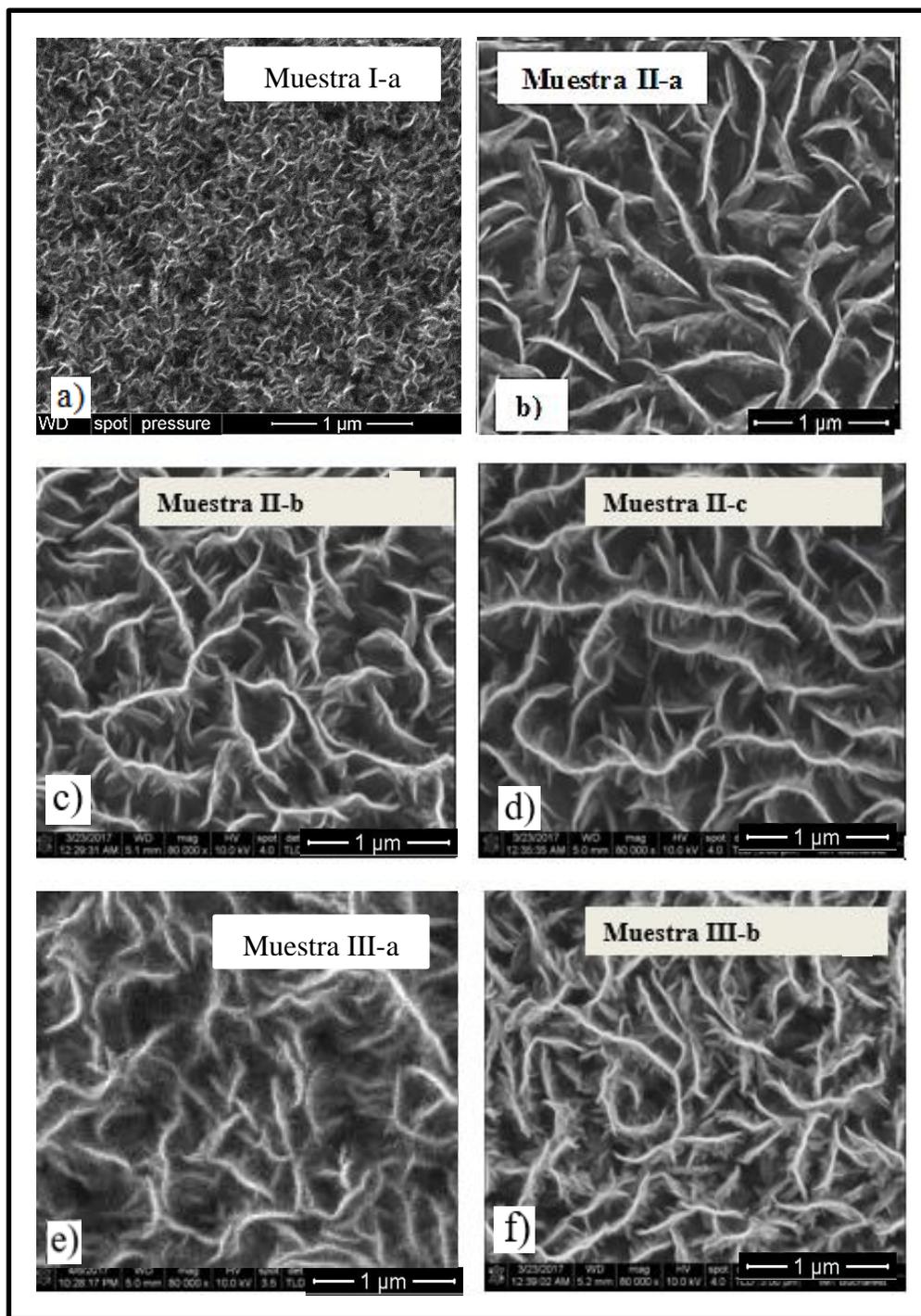


Figura 4.1 Imagen SEM de las muestras de CNW sintetizadas a: a) 30 min, $T_D = 700^\circ C$, $F_{Ar} = 1050 \text{ sccm}$ (muestra I-a); b) a 60 min, $T_D = 600^\circ C$, $F_{Ar} = 1050 \text{ sccm}$ (II-a); c) 60 min, $T_D = 600^\circ C$, $F_{Ar} = 1400 \text{ sccm}$ (II-b); d) 60 min, $T_D = 600^\circ C$, $F_{Ar} = 1600 \text{ sccm}$ (II-c), e) 60 min, $F_{Ar} = 1050 \text{ sccm}$, $T_D = 700^\circ C$ (III-a), y f) 60 min, $T_D = 700^\circ C$, $F_{Ar} = 1400 \text{ sccm}$ (III-b).

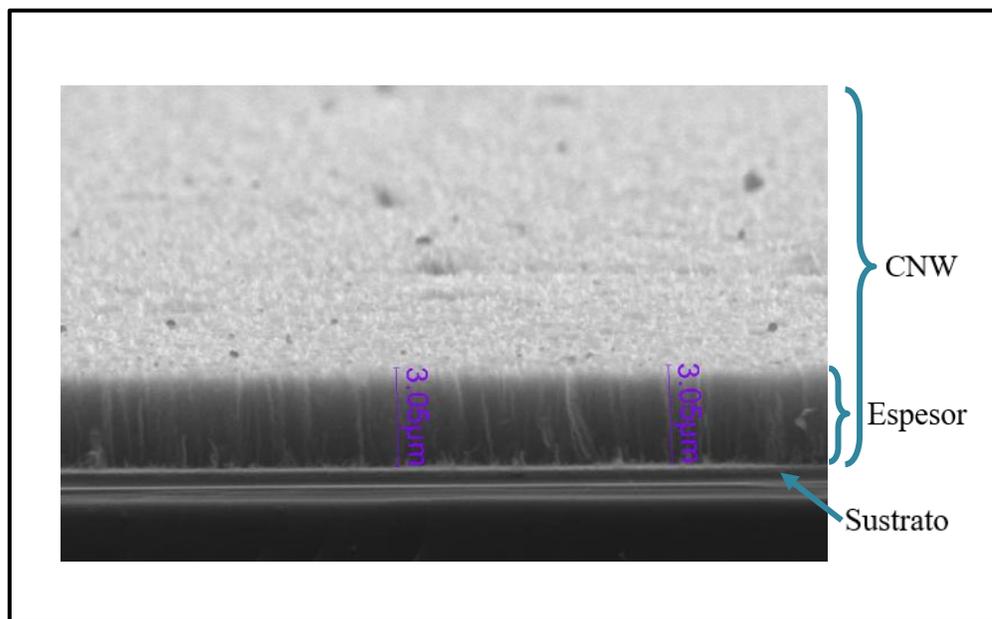


Figura 4.2 Imagen SEM de la sección transversal de la muestra II-b, donde en color azul se indica el espesor.

Tabla 2 Factor de correlación entre diferentes parámetros de síntesis y algunos elementos de morfología y microestructura de las CNWs.

	T_D	F_{Ar}	Largo	Espesor	I(D)/I(G)	2D	Hidrógeno	R
T_D	1.00	-	-0.72	-0.58	0.85	-0.67	-0.25	-0.91
F_{Ar}	-	1.00	0.79	0.84	-0.65	-0.47	-0.85	0.61
Largo	-0.72	0.79	1.00	0.96	-0.88	0.06	-0.59	0.96
Espesor	-0.58	0.84	0.96	1.00	-0.85	-0.12	-0.67	0.79
I(D)/I(G)	0.85	-0.65	-0.88	-0.85	1.00	-0.28	0.29	-0.95
2D	-0.67	-0.47	0.06	-0.12	-0.28	1.00	0.83	0.21
Hidrógeno	-0.25	-0.85	-0.59	-0.67	0.29	0.83	1.00	-0.27
R	-0.91	0.61	0.96	0.79	-0.95	0.21	-0.27	1.00

Las paredes obtenidas son delgadas debido a que los radicales de carbono depositados próximos a la región plana de la pared experimentan fuerzas débiles de Van der Waals implicando una fácil re-evaporación, en comparación con los átomos fuertemente unidos a los bordes por los enlaces covalentes C-C [128]. De esta manera, el crecimiento de las CNWs ocurre con preferencia en dirección normal al sustrato conduciendo a muestras de espesores grandes, pero con paredes delgadas y de menor largo.

4.2 Espacio Interlaminar

La Figura 4.3 presenta las imágenes TEM de tres muestras, II-b, III-a y III-b, donde se pueden identificar las láminas de grafeno y el espaciado interlaminar determinado por análisis de Fourier de imagen digital.

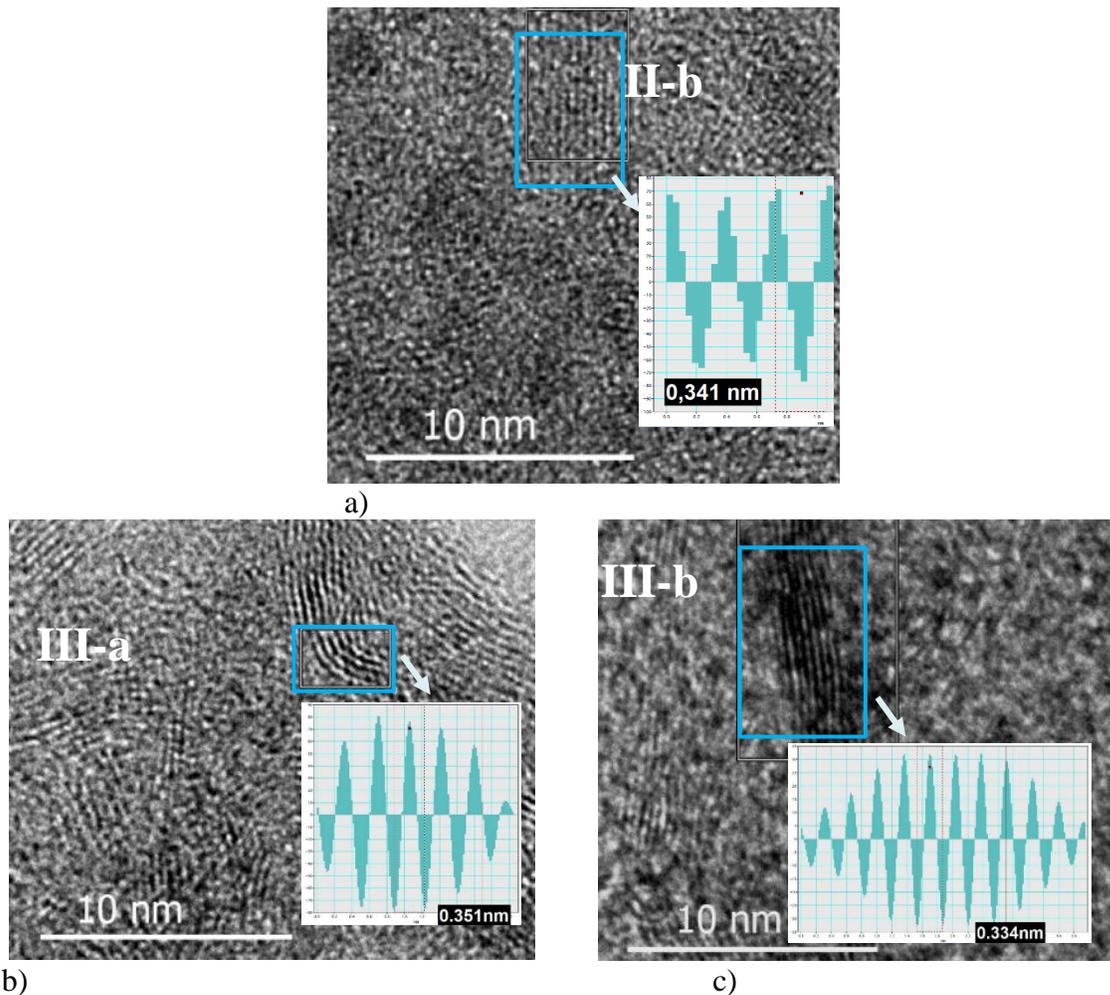


Figura 4.3 Imagen TEM de las CNWs con el espaciado interlaminar en las muestras a) II-a, b) III-a y c) III-b.

Las mediciones del espaciado interlaminar de las muestras II-b y III-a fueron de 0.341 y 0.351nm, respectivamente. Este débil acoplamiento interlaminar es similar a reportes presentados en multicapas de grafeno crecidas por CVD [130].

En la muestra III-b (Figura 4.3 (c)) el valor del espaciado interlaminar disminuye a 0.334 nm, correspondiendo a un aumento simultáneo del flujo de Ar y la temperatura de deposición (ver la Tabla 1). Este comportamiento sugiere que la temperatura de deposición re-evapora sobre el sustrato los átomos de carbono que se encuentran con débil interacción y/o más distantes de la región plana de la pared. En este sentido, al aumentar la temperatura, sólo permanecen los apilamientos de láminas con interacciones fuertes y espacio interlaminar reducido.

4.3 Defectos y grafitización

Las imágenes de TEM de la Figura 4.4 (a-c) revelan diferentes tipos de defectos. En la Figura 4.4 (a) se observa una alta cantidad de interfaces, encontrados en la muestra III-a, y en la Figura 4.4 (b) y (c) formaciones de nanocristalitos con diámetros de ~7 nm, inmersos en la muestra III-b. Los nanocristalitos se forman probablemente como consecuencia de un número grande de defectos del CNW que lograrían descomponer la estructura en numerosos nanocristalitos. Estos defectos también podrían existir en otras muestras, pero se necesitaría realizar un mayor número de imágenes TEM.

El espectro Raman de las muestras de CNWs obtenidas en diferentes parámetros de síntesis se observa en la Figura 4.5 (a-c). Como se comentó en la sección 3.2.3, la banda G alrededor de 1580cm^{-1} representa la estructura gráfica [131] y la banda D alrededor de 1354cm^{-1} se atribuye a los desórdenes y defectos (como dominios, huecos e interfaces). Esta última banda también se relaciona a cristalitos pequeños [132] que se encuentran en el interior de las muestras. Los valores obtenidos de la proporción de $I(D)/I(G)$ entre 1,6 y 2,23 (ver la Tabla 1) son similares a los valores típicos de las estructuras de CNWs en superficies metálicas [133]. El alto coeficiente de correlación inversa de -0,8 (ver tabla 2) con el largo y espesor de las paredes indica que al disminuir el crecimiento del CNW ocurre

una mayor probabilidad de fragmentación de la estructura en numerosos cristalitas debido a los defectos. Por lo tanto, los altos valores de $I(D)/I(G)$ se puede atribuir en gran medida a la formación de defectos por nanocristalitos.

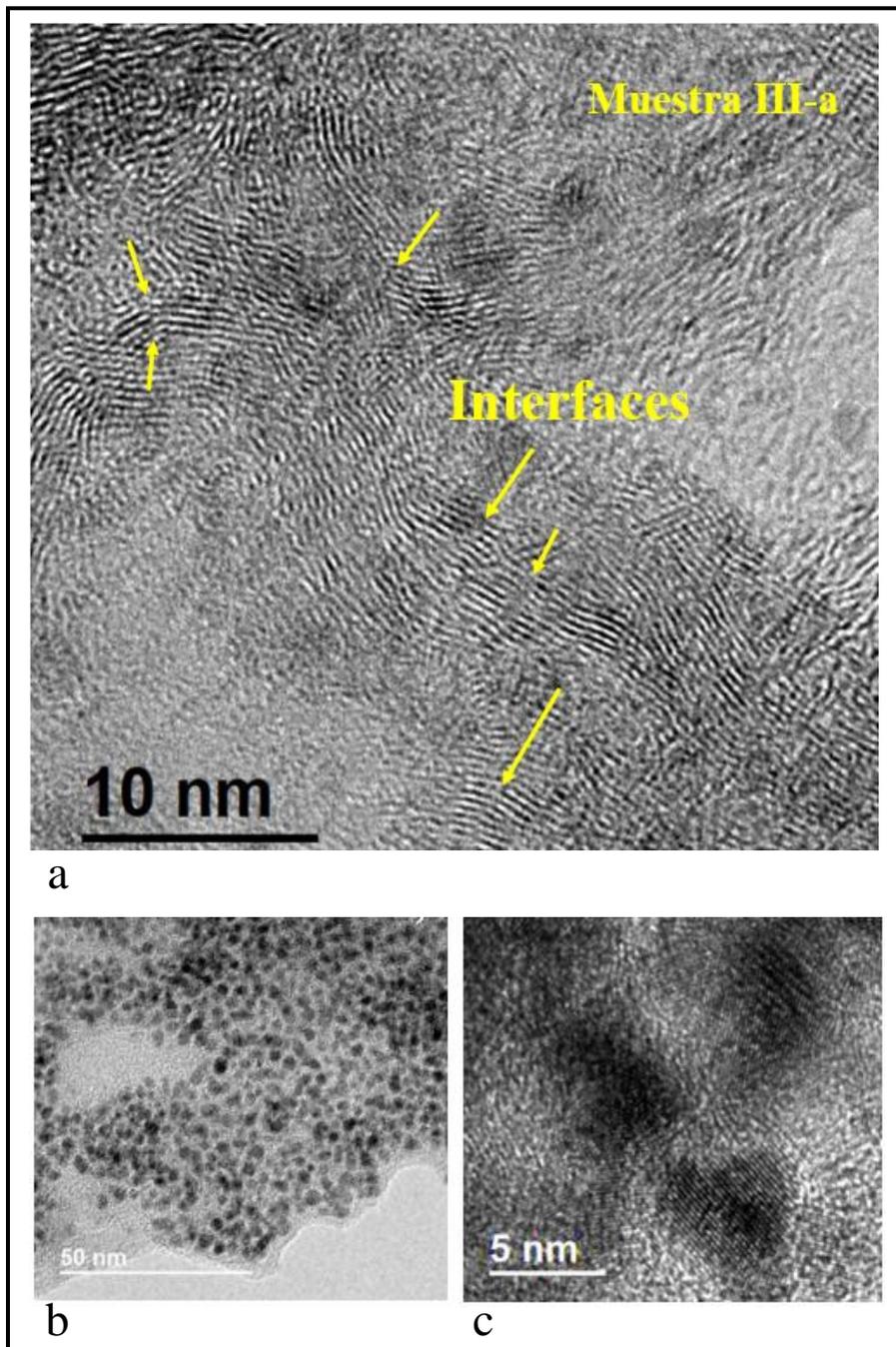


Figura 4.4 Imagen TEM de diferentes tipos de defectos, donde en a) se observa alta cantidad de interfaces presentes en la muestra III-a y en b) y c) formaciones de nanocristalitos encontrados en la muestra III-b. Los cristalitas tienen dimensiones alrededor de 7 nm.

Las muestras II-a, II-b y II-c presentan una reducción de la proporción I(D)/I(G) de 1.88 a 1.60 cuando el flujo de Ar aumenta de 1050 a 1600 sccm, ver Figura 4.5 (a) y la Tabla 1. Las muestras III-a y III-b presentaron similar comportamiento, con una disminución de I(D)/I(G) de 2.23 a 2.10, cuando el flujo de Ar aumentó de 1050 a 1400 sccm. La grafitización mejora con el flujo de Ar debido a que dentro del plasma se produce una cantidad más alta de radicales de carbono que favorece la formación de los sitios de nucleación, necesarios para una mayor calidad de las CNWs, como se explicó en la sesión 4.1. Además, el flujo de Ar genera átomos energéticos que pueden remover los defectos acumulados a lo largo de las paredes [134].

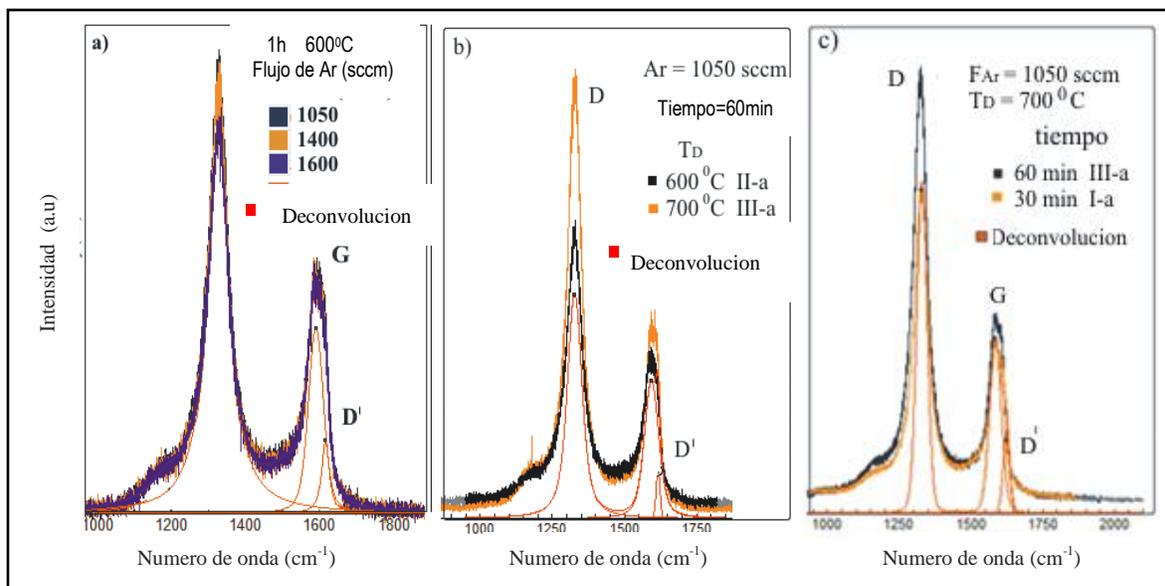


Figura 4.5 Espectro Raman de CNW formados a) bajo las mismas condiciones de $t=60$ min y $T_D=600^\circ\text{C}$ variando el F_{Ar} desde 1050 a 1600 sccm; b) manteniendo constante $t=60$ min y $F_{Ar}=1050$ sccm variando T_D desde 600 hasta 700°C , y c) $F_{Ar}=1050$ sccm y $T_D=700^\circ\text{C}$, variando el tiempo desde 30 hasta 60 min. La deconvolución (línea roja) se llevó a cabo usando funciones Lorencianas.

Las muestras II-a y III-a manifiestan un aumento de la proporción I(D)/I(G) de 1.88 a 2.23 cuando la temperatura de deposición se eleva de 600 a 700°C respectivamente, ver la Figura 4.5 (b) y la Tabla 1. Las muestras II-b y III-b presentan similar comportamiento, donde I(D)/I(G) crece de 1.60 a 2.10 con la temperatura de deposición. Un aumento de la temperatura causaría una reducción del tamaño de los sitios de nucleación por la re-

evaporación, lo cual formaría más defectos e imperfecciones. Además, la alta temperatura podría generar un quebrantamiento del CNW en numerosos nanocristalitos.

Una exposición prolongada a altas temperaturas también crearía defectos. Esto se puede observar en la Figura 4.5 (c) y la Tabla 1, donde la proporción $I(D)/I(G)$ aumenta de 2.00 a 2.23 con el tiempo de 30 a 60 min, respectivamente.

La Tabla 1 y la Figura 4.6 muestran el cambio de la posición de la banda 2D de las muestras. Existe una reducción del número de capas del grafeno cuando la banda se traslada a posiciones de menor frecuencia (como se comentó en la sección 3.2.3). Este cambio ocurre al aumentar la temperatura y el flujo de Ar, que también producen una disminución del espacio interlaminar (ver sección 4.2). Por lo tanto, la disminución del número de capas se acompaña de una reducción del espacio interlaminar.

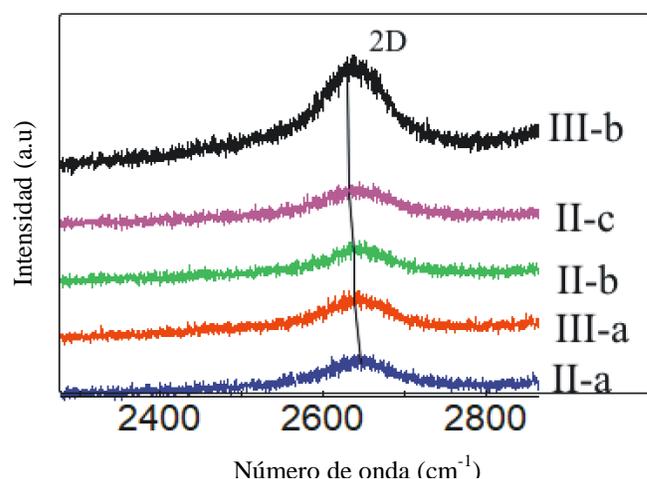


Figura 4.6 Espectro Raman de la banda 2D de las muestras II-a, III-a, II-b, II-c y III-b.

4.4 Contenido de Hidrógeno

Uno de los métodos más exactos para investigar el hidrógeno atrapado en materiales es el ERDA. Según nuestro conocimiento no existen reportes de este tipo de mediciones para las CNWs. En los materiales muy porosos existe una menor pérdida de energía por unidad de camino recorrido de los haces de iones. En el caso particular de las CNWs se supone que

las partículas incidentes de 4He^{2+} viajarían a través de la separación de los apilamientos de las láminas sin perder mucha energía en su trayectoria.

En la Figura 4.7 se presenta la dependencia de la concentración de hidrógeno con la profundidad de penetración del haz incidente de iones. La muestra II-a posee el valor más alto del contenido de hidrógeno (en la tabla 1 el valor es ~ 16.7 at. %). Se puede apreciar que el hidrógeno aumenta con el número de láminas de grafeno, indicado por la posición de la banda 2D. Además, el alto coeficiente de correlación de 0,83 con la posición de la banda 2D (ver Tabla 2) confirma la dependencia. Este resultado evidencia que el hidrógeno se deposita, preferiblemente, entre las capas de grafeno.

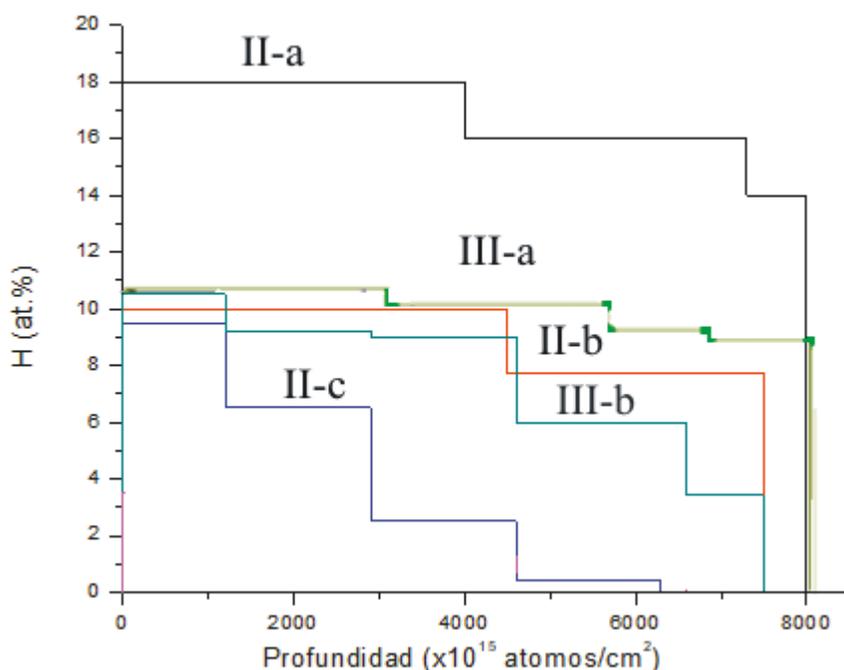


Figura 4.7 Mediciones del contenido de hidrógeno por ERDA en las muestras de CNW, II-a, II-b, II-c, III-a y III-b.

4.5 Enlaces químicos

Para determinar los elementos químicos, enlaces y concentraciones se llevan a cabo mediciones de XPS en las muestras II-a, II-b, III-a y III-b. La Figura 4.8 presenta los espectros y concentraciones (en porcentaje) de los elementos de carbono, oxígeno y nitrógeno. El espectro del N1s, alrededor de 400 eV, se atribuye a estructuras de piridina sp^2 C-N, el nitrógeno oxigenado N-O y el N-N [135]. Estos enlaces se forman cuando la

muestra se expone al medio ambiente. Como consecuencia, las concentraciones son relativamente pequeñas. El contenido de oxígeno proviene de los enlaces que se forman con las moléculas de oxígeno del sustrato de SO_2 y del medio ambiente una vez sintetizada la muestra [136].

Se ha demostrado que la estabilidad de las láminas de grafeno ante la oxidación depende en gran medida de sus nanoestructuras [137]. El oxígeno se propaga a través de defectos puntuales, resquebrajaduras y dominios [137, 138]. Por consiguiente, la muestra II-b presenta el valor más bajo de oxidación debido al reducido contenido de defectos y alta grafitización.

Para observar la influencia del sustrato se analizó el espectro de la muestra III-a sintetizada sobre silicio Si, ver la figura 4.9. La concentración atómica relativa del oxígeno disminuye a un 5,4%, que representa la octava parte del valor obtenido en la muestra sintetizada sobre SiO_2 . Por lo tanto, gran parte del oxígeno pertenece al sustrato.

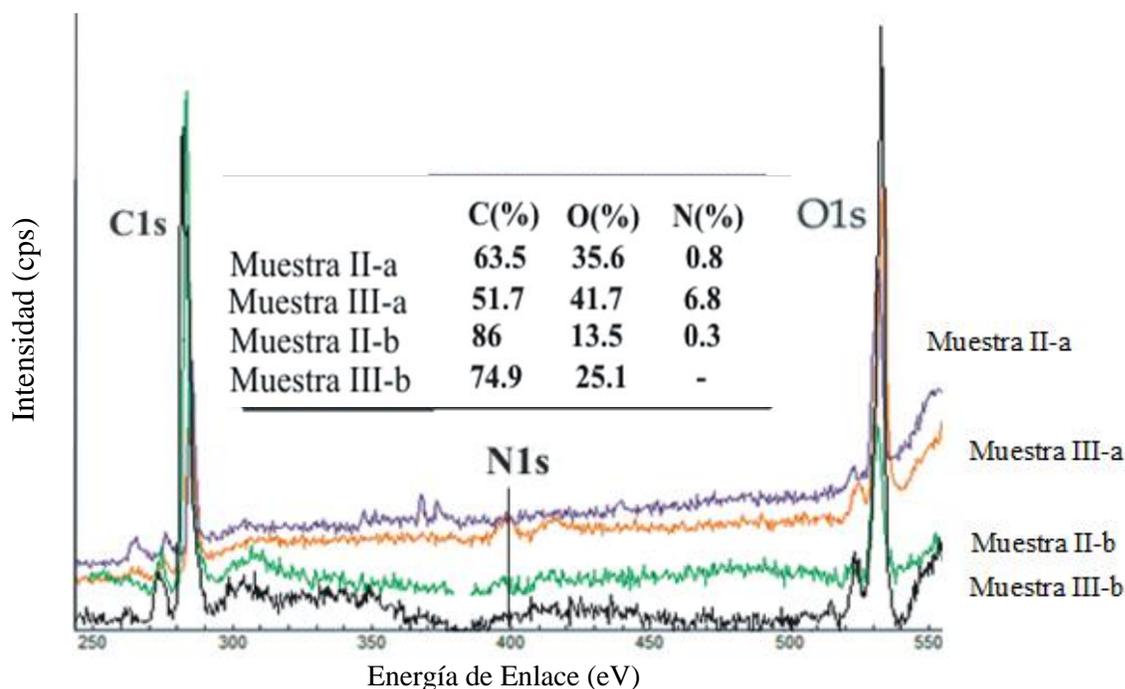


Figura 4.8 El espectro de XPS con los picos C1s, O1s y N1s de las muestras II-a (línea azul), II-b (línea roja), III-a (línea negra) y III-b (línea verde). Se incluyen las concentraciones atómicas relativas.

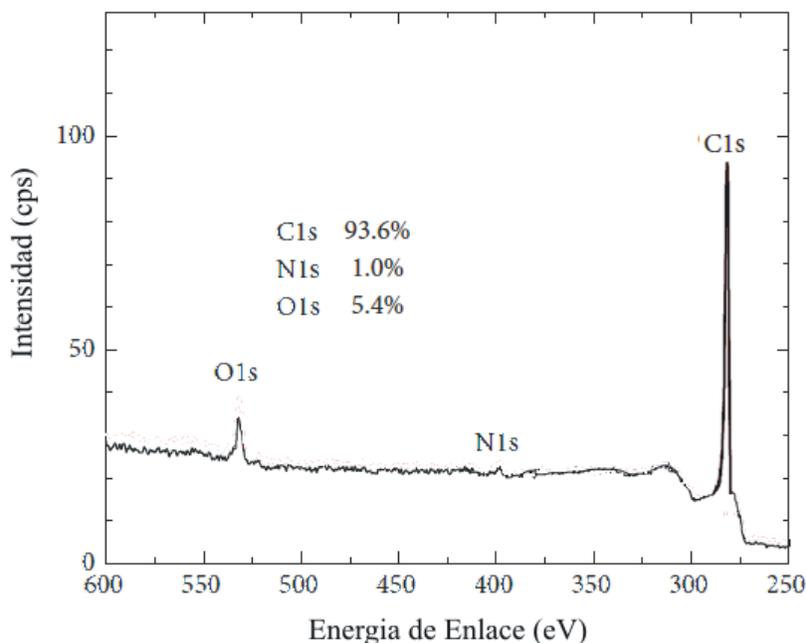


Figura 4.9 El espectro de XPS con los picos C1s, O1s y N1s de las muestras III-a sintetizada sobre Si. Se incluyen las concentraciones atómicas relativas.

En la Figura 4.10 (a-d) se muestra el pico C1s con un espectro de resolución alta y su deconvolución en picos para establecer la concentración relativa de los diferentes enlaces de carbono (ver la Tabla 3). La región C1s presenta un pico principal alrededor de 284.3 eV que corresponde a la estructura gráfica sp^2 C=C. Los otros picos son sp^3 C hibridado al H, C-OH o O-C-O, C=O y COOH, con las energías de 285.2, 286.1, 287.6 y 289.5 eV, respectivamente. Los resultados confirman la presencia del hidrógeno observado anteriormente en los espectros ERDA, pero con la información adicional de los enlaces involucrados. Se conoce que el hidrógeno atómico juega un papel importante en la formación de muestras de carbono al transformar las hibridaciones sp^2 a sp^3 [139].

En la Tabla 3 se puede notar que la concentración de sp^2 C=C aumenta del 19 al 65 % para las muestras II-a y II-b debido a que el flujo de Ar crece de 1050 a 1400 sccm, respectivamente. Un resultado similar se obtiene en las muestras III-a y III-b cuando la concentración de sp^2 C=C aumenta del 37 al 45% con el flujo de Ar. La grafitización ocurre a expensas, predominantemente, de la reducción de la concentración de sp^3 C-H [123] desde 41 al 20% para las muestras II-a y II-b y de 22 a 17% para las muestras III-a y

III-b. Estos resultados se encuentran en correspondencia con la sección 4.1 y 4.3, donde se indica que el flujo de Ar crea sitios de nucleación que favorecen la grafitización y además activa especies de carbono que remueven los defectos de las láminas de grafeno.

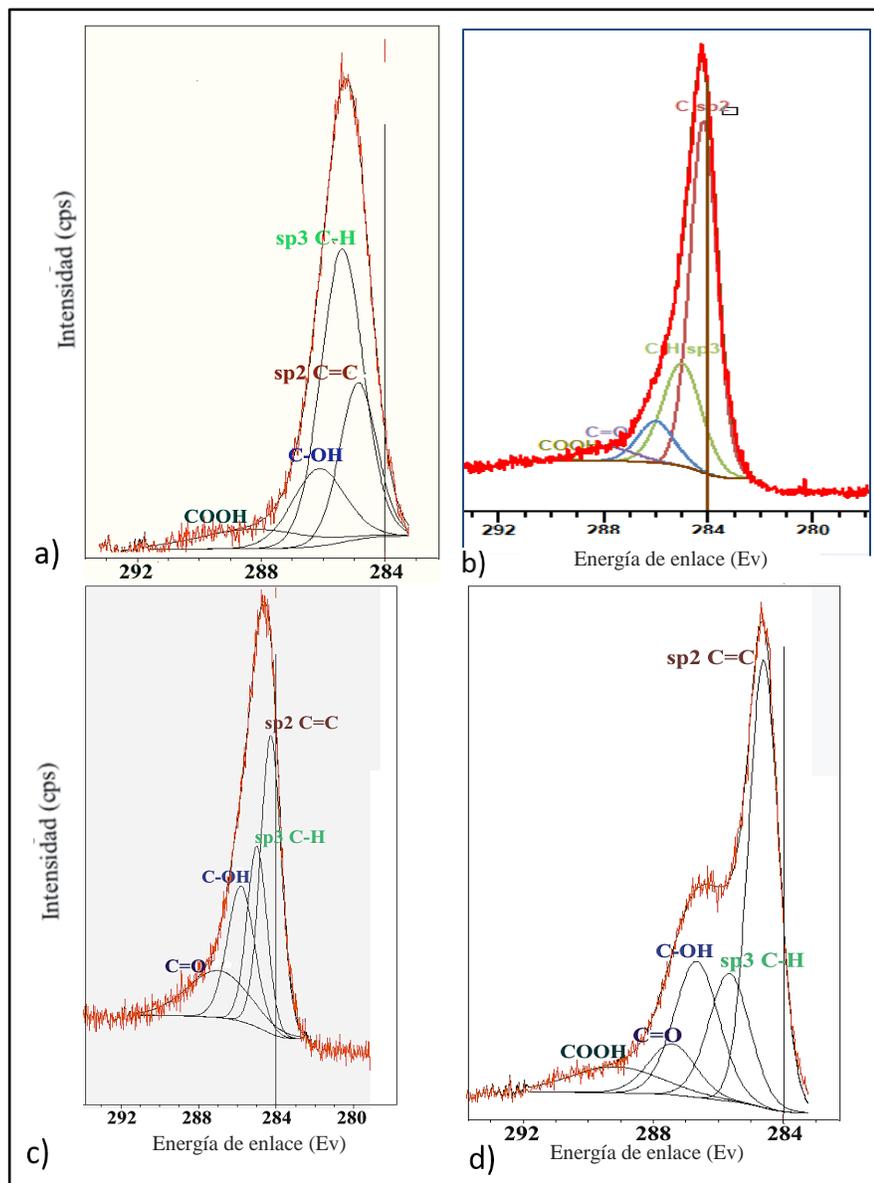


Figura 4.10 (a) EL espectro de XPS de la deconvolución del pico C1s en las muestras a) II-a, b) II-b, c) III-a and d) III-b. Las curvas en color marrón, verde, azul, violeta y carmelita representan las deconvoluciones de los enlaces sp^2 C=C, sp^3 C hibridado a H, C-OH, C=O y COOH respectivamente.

Las muestras II-a y III-a presentan un aumento de la concentración relativa de carbono de sp^2 C=C del 19 al 37% con la respectiva disminución de la concentración de sp^3 C-H del 41 al 22% debido al aumento de la temperatura de deposición de 600 a 700°C respectivamente. Existe una reducción del número de láminas de grafeno con la temperatura (confirmada por la posición de la banda 2D) que evita la captura de hidrógeno. Sin embargo, la concentración relativa de carbono de sp^2 C=C disminuye del 65 al 45% para las muestras II-b y III-b con la temperatura como consecuencia de la mínima oxidación de la muestra II-b (con solo un 13% de oxígeno, ver la Figura 4.8) originada por un menor contenido de defectos.

Tabla 3. Energía de enlace y concentraciones atómicas relativas (en porcentaje) de las muestras II-a, II-b, III-a y III-b por mediciones de XPS.

Muestra Concentración (%)	II-a	II-b	III-a	III-b	Energía de enlace ±0.4 (eV)
sp^2 C=C	19.66	65.77	37.55	45.58	284.37
sp^3 C-H	41.28	20.58	22.12	17.75	285.21
C-OH	13.74	4.58	22.42	20.53	286.17
C=O	7.07	5.99	17.79	8.10	287.64
COOH	17.71	3.1	0.12	8.04	289.56

Se destaca que los enlaces de hidrógeno en la superficie de las CNWs, según Zhu y colaboradores [104], evita que los bordes superiores de las láminas que componen las paredes se enlacen entre sí y se ensanchen. Esto se debe a que el hidrógeno atómico se enlaza a los átomos de carbono aún no enlazados de los bordes. De esta manera un mayor contenido de sp^3 C-H podría indicar la presencia de bordes más afilados [103], como se observa en la muestra II-a (ver las imágenes morfológicas de SEM en la Figura 4.1).

4.6 Comparación morfológica y microestructural con otras nanoestructuras de grafeno: nanotubos, nanopartículas y grafito.

A continuación se compara la microestructura y morfología de nuestras muestras con otros nanomateriales de grafeno, con la finalidad de resaltar propiedades únicas de las CNWs. Se escogieron muestras de grafito y sintetizadas por PECVD, como nanotubos alineados verticalmente (VA-CNT) y nanopartículas de carbono amorfa (CNP) (ver sección 3.1.4).

4.6.1 Comparación morfológica

Las muestras de nanotubos de carbonos se obtuvieron a 200°C, como se puede observar en la Figura 4.11 (a). La morfología es similar a la obtenida por Chhowalla y colaboradores [140]. Esta baja temperatura permite que las láminas de grafeno se enrollen, con diámetros de alrededor de 47 nm. Se obtuvo un espesor de la película (longitud de los tubos) de 4.2µm, ver tabla 4. A medida que la temperatura de deposición aumenta hasta los 300°C, el crecimiento longitudinal se afecta dando lugar a la formación de nanopartículas de tan solo 1 µm de espesor. Una mayor información sobre las características de las nanopartículas y nanotubos se publicó en el 2017 por el presente autor y colaboradores [12].

Como se observa en la Figura 4.11 (b) y (c) el diámetro de las nanopartículas sigue creciendo de 58 a 147 nm, cuando la temperatura se incrementa de 300 a 400°C respectivamente. Se considera que una temperatura suficientemente alta (~600°C) produciría un quebramiento de los bordes de las nanopartículas propiciando la nucleación de las paredes de las CNWs. De esta manera, el aumento de la temperatura destruye los enrollamientos para dar lugar a la formación de las láminas planas de las CNWs. Siguiendo este análisis, la continua elevación de la temperatura produciría paredes cada vez más alineadas, con menos ondulaciones [12], como se observa en el esquema de la Figura 4.12.

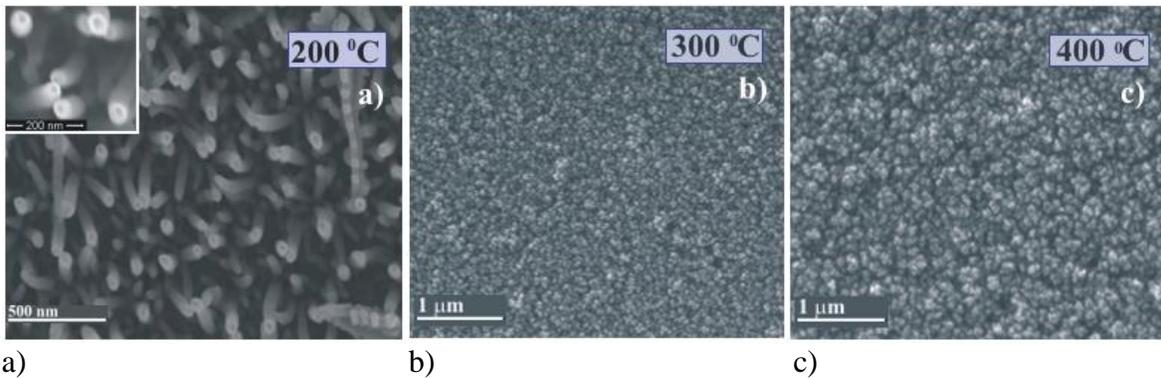


Figura 4.11 Imágenes SEM de nanoestructuras de carbono crecidas en sustrato de silicón por el método PECVD a diferentes T_D : a) 200°C (VA-CNT), b) 300°C (CNP) y c) 400°C (CNP).

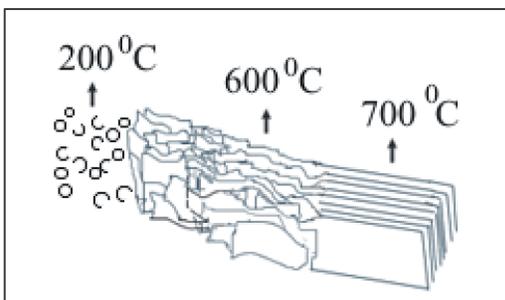


Figura 4.12 Esquema del cambio del empaquetamiento de las láminas de grafeno con la temperatura de deposición por el método PECVD.

4.6.2 Contenido de hidrógeno

El hidrógeno juega un papel importante en los VA-CNT, CNWs y CNP [123, 141, 142], sin embargo, según nuestro conocimiento, no se ha realizado ningún estudio comparativo de mediciones ERDA. En la Figura 4.13 se presenta el contenido de hidrógeno con relación a la profundidad de penetración del haz de iones incidente. Se puede observar dos tipos de distribuciones del contenido de hidrógeno:

1. El VA-CNT y la CNP presenta un alto contenido de hidrógeno próximo a la superficie. Este disminuye radicalmente a pequeñas profundidades de penetración cercanas a $2000 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$.
2. Las CNWs evidencian una distribución casi homogénea en todo el espesor. El contenido de hidrógeno se mantiene entre 5.5 y 6.5 % en toda su profundidad.

Estos comportamientos sugieren que el contenido de hidrógeno se relaciona principalmente con la existencia del apilamiento de las láminas de grafeno, que se encuentran en las CNWs, pero no en las nanopartículas de carbono ni en los nanotubos [12]. El resultado obtenido en la sección 4.4 reafirma esta conclusión.

El contenido total de hidrógeno se presenta en la Tabla 4. Se observa que la muestra de CNP sintetizada a 400°C tiene el valor más alto de 9.7 at. %. En contraste, el volumen de hidrógeno en las muestras de VA-CNT es apenas la mitad y en las CNWs dos tercios. Gohier y colaboradores [11], utilizando haces de iones de Cl^{++} con energías de 35 MeV, reportaron para el VA-CNT valores entre 4 y 8 at. %, los cuales fueron considerados elevados. Por lo tanto, en el presente trabajo se lograron sintetizar muestras con un alto contenido de hidrógeno. Relacionando con la morfología, se puede concluir que el material con menor formación gráfica, como las nanopartículas, contiene más hidrógeno que las muestras con microestructura bien definida, como las CNWs y VA-CNT.

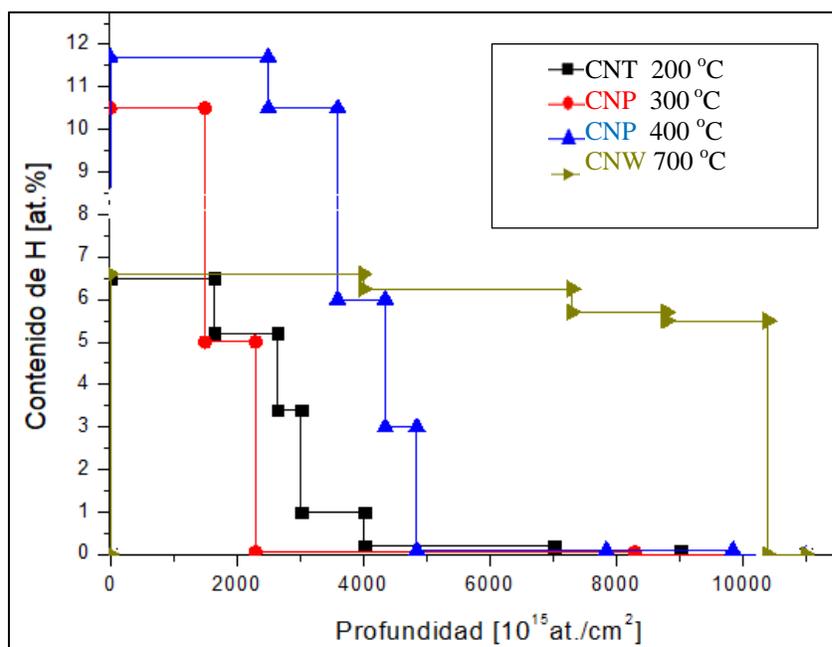


Figura 4.13. Distribución del contenido de hidrógeno por ERDA en VA-CNT, CNP, CNW obtenidas a diferentes temperaturas de deposición T_D .

Tabla 4 Características morfológicas y estructurales (espesor, contenido de hidrógeno y proporción I(D)/I(G)) de diferentes nanoestructuras de carbono, obtenidas por el método PECVD variando la temperatura y, en el caso del grafito, directamente desde una de las minas de Sonora.

Parámetro Muestra	Temperatura (°C)	Espesor (µm)	Contenido de H (at. %)	I(D)/I(G)
Grafito	-	-	-	0.2
VA-CNT	200	4.2	4.5	1.0
CNP	300	0.8	8.8	-
CNP	400	2.1	9.7	1.2
CNWs	700	0.5	6.2	2.0

4.6.3 Grafitización y defectos

Los espectros Raman de las muestras de VA-CNT, CNP y CNWs, sintetizadas por PECVD se presentan en la Figura 4.14. Además, se incluye el espectro de grafito con el objetivo principal de realizar una comparación con el número de capas de grafeno a través de la banda 2D.

En la figura se pueden observar las intensidades de las bandas G y D alrededor de 1580cm^{-1} y 1354cm^{-1} respectivamente. La intensidad de la banda D de las CNWs es, sin duda, mayor a las otras muestras, debido a la densidad alta de bordes, defectos, cristalitos etc. [143].

La relación de intensidades I(D)/I(G), relacionada a la concentración de defectos, se muestra en la tabla 4. El valor es mínimo en el grafito (I(D)/I(G)~0.2), seguido por el VA-CNT, CNP amorfo (I(D)/I(G)~1) y CNWs (I(D)/I(G)~2). En las muestras sintetizadas los defectos se incrementan debido al aumento de la temperatura de deposición, estando en concordancia con los resultados obtenidos en la sesión 4.3 para las muestras de CNWs.

En la región de altas frecuencias del espectro Raman se encuentra la banda 2D, alrededor de 2650cm^{-1} , la cual aparece solamente en las CNWs y en el grafito debido a la presencia de apilamientos de capas de grafeno en sus composiciones. Comparando la banda 2D de las

CNWs y del grafito se observa un ligero desplazamiento hacia menores frecuencias (alrededor de 2640 cm^{-1}) en el caso de las CNWs, indicando un menor número de capas de grafeno. Por otro lado, esta banda es casi simétrica en las CNWs, siendo una característica distintiva de la monocapa de grafeno [130], a diferencia del grafito. Como consecuencia, la simetría resultante es una evidencia del débil acoplamiento entre las capas de grafeno que forman la pared, comportándose más como grafeno que como grafito. Srikrishna y colaboradores [144] reportaron este comportamiento en las multicapas de grafeno crecidos por CVD.

En sentido general, las distintas muestras compuestas por grafeno presentan variaciones del contenido de defectos, espesor, concentración de hidrógeno etc.

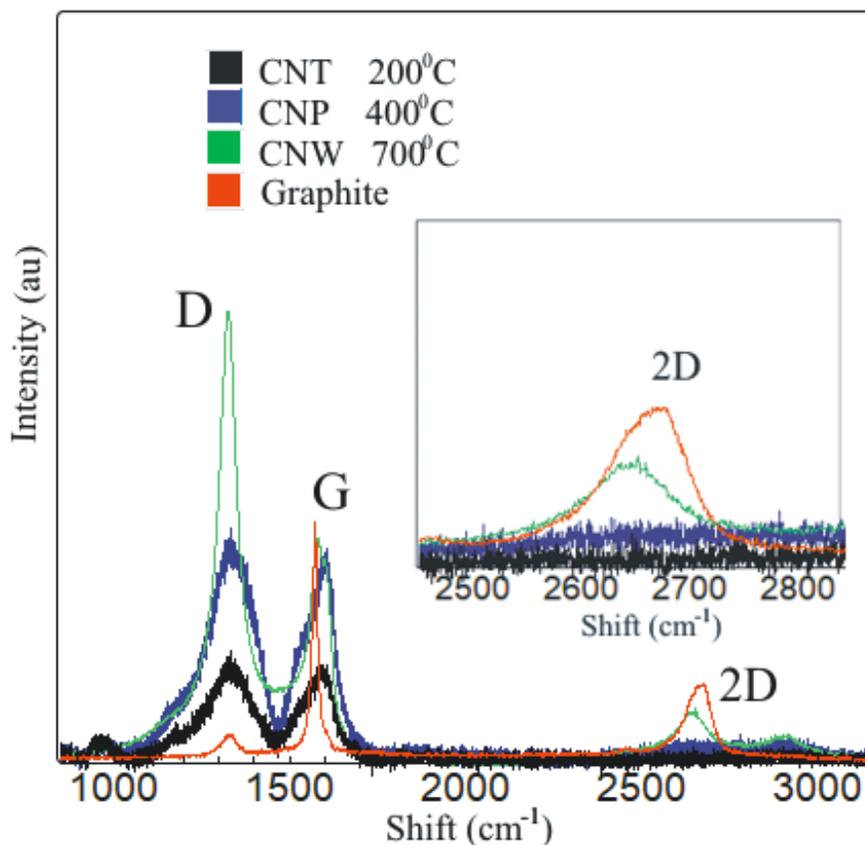


Figura 4.14 Espectros Raman del grafito (curva roja), VA-CNT (curva negra), CNP (curva azul) y CNW (curva verde).

5. RESULTADOS DE MAGNETOTRANSPORTE

Las propiedades eléctricas y de magnetotransporte en las CNWs aún no se conocen claramente debido a que la conductancia de las capas de grafeno son sensibles a diversos factores, como la densidad de nanowalls, concentración de hidrógeno y defectos. En el presente capítulo se proponen varios mecanismos de transporte eléctrico y de magnetotransporte, que contribuyen a esclarecer lo anterior a través del estudio de la influencia de la morfología y la microestructura de las CNWs.

5.1 Caracterización eléctrica

Las mediciones eléctricas se realizaron a temperatura ambiente y $B = 0$ en las seis muestras de las CNWs, descritas en el Capítulo 4. Los resultados se muestran en la Tabla 5 y la Figura 5.1. Como se puede observar, la resistencia eléctrica disminuye con el aumento de la temperatura de deposición (con coeficiente de correlación inversa -0.91) y la disminución del flujo de Argón (con coeficiente de correlación 0.61). Esto sugiere que la conductividad depende principalmente de los defectos, densidad de las nanowalls y puntos de unión. La muestra III-a presenta la menor resistencia eléctrica ($R = 53 \Omega$) y la muestra II-c la más alta ($R = 171 \Omega$). Esquinazi [145] observó una alta conductividad eléctrica en los defectos del tipo interface en el grafito. Otros reportes [146, 147] encontraron superconductividad en este tipo de defectos. Como consecuencia, se supone que las interfaces también tendrían una influencia dominante en las mediciones de magnetotransporte.

La Figura 5.2 presenta la resistencia dependiente de la temperatura a $B = 0$ para la muestra III-b. Se observa un aumento exponencial de la resistencia a medida que disminuye la temperatura. El efecto puede ser explicado por el modelo de la conductividad VRH, de acuerdo a la sección 2.1.3. Existen diferentes mecanismos de conducción hopping, como la variación Efros-Shklovskii [46, 47] y Mott [40].

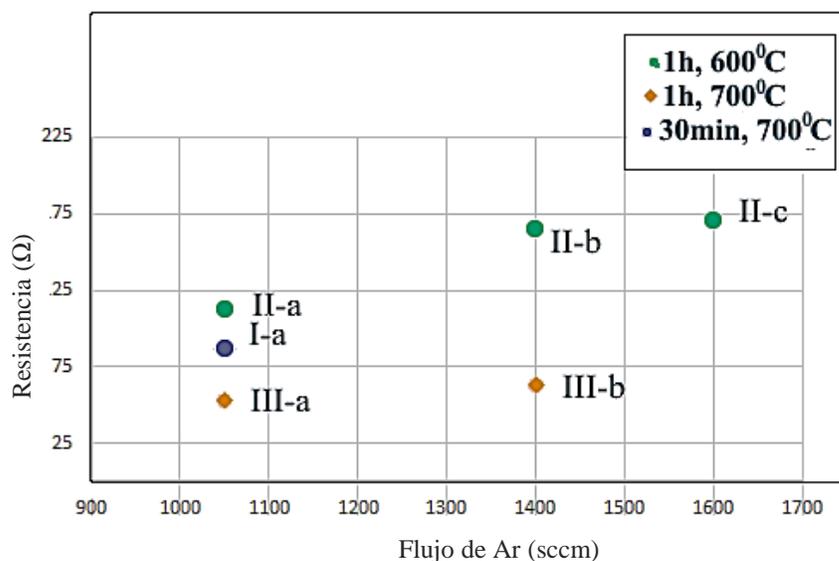


Figura 5.1 Resistencia eléctrica de las CNWs variando el flujo de Argón entre 1050 y 1600 sccm en diferentes parámetros de síntesis: tiempo y temperatura de deposición.

Tabla 5 Resistencia eléctrica de las muestras de CNWs.

Muestra	I-a	II-a	II-b	II-c	III-a	III-b
Resistencia eléctrica (Ω)	87	113	166	171	53	63

En el recuadro de la Figura 5.2, la muestra III-b exhibe el mejor ajuste con la ecuación 2.19 en la forma $\ln R$ vs $T^{-1/4}$, correspondiente al mecanismo hopping Mott con $n = 4$. Este ajuste pertenece a estructuras con un alto contenido de defectos. Se debe señalar que un buen ajuste de la curva solo se observa a temperaturas menores de 150 K. Por encima de esta temperatura existe una desviación. Esta activación térmica, característica de la estructura de la red, se atribuiría a la excitación de los portadores inducida térmicamente a través del band gap. Las densidades de los portadores de tipo electrónico también podrían liberarse de las interfaces e impurezas.

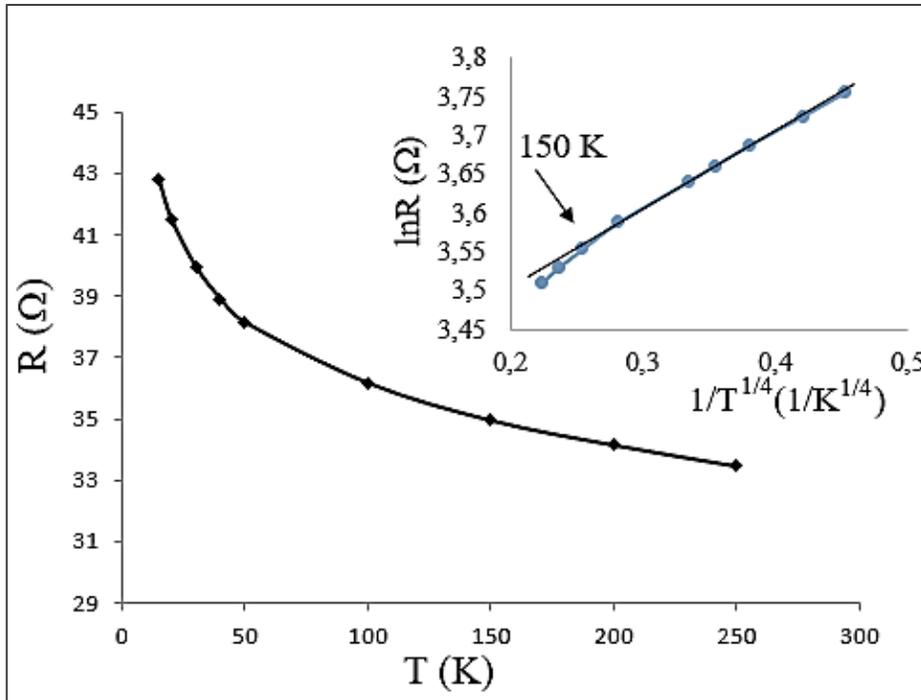


Figura 5.2 Resistencia eléctrica R en función de la temperatura en la muestra III-b para $B = 0$. El recuadro muestra el ajuste lineal (línea negra) de la dependencia entre $T^{-1/4}$ y $\ln R$.

5.2 Magnetoresistencia longitudinal

En esta subsección, se comparan los resultados de las mediciones de magnetoresistencia de las muestras: II-b, III-a y III-b. Estas poseen diferencias morfológicas y estructurales, como se discutió en el Capítulo 4. La Muestra III-b exhibe un fuerte acoplamiento entre capas (ver sección 4.2) con un desorden relativamente alto (sección 4.3). Presenta, además, un nivel relativamente bajo de hidrógeno. Las muestras II-b y III-a presentan un débil acoplamiento y el mismo número de láminas, con diferencias en la concentración de defectos (la muestra III-a con las mayores proporciones).

La Figura 5.3 presenta las mediciones de magnetoresistencia de las tres muestras a una temperatura fija de 150 K. Los resultados indican diferencias significativas entre ellas. Las muestras II-b y III-a transitan desde una magnetoresistencia negativa hacia una positiva en campos magnéticos bajos. Wu y colaboradores [148] obtuvieron un comportamiento similar en el grafeno epitaxial depositado sobre silicio. Por otro lado, la muestra III-b revela una MR negativa para un campo magnético alto. El resultado contrastante podría estar

influenciado por el acoplamiento entre capas. En la muestra III-b, la reducción del espacio entre capas ($\sim 0,33$ nm) y el fuerte acoplamiento evitan la aparición de la MR positiva, como se discutirá en las sesiones posteriores.

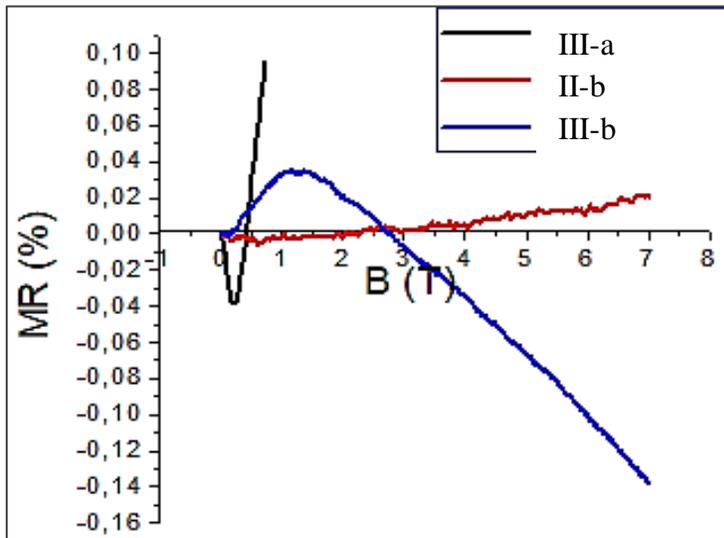


Figura 5.3 Mediciones de MR con un campo magnético aplicado perpendicular a las muestras II-b (línea de color rojo), III-a (línea negra) y III-b (línea azul) a 150 K.

5.2.1 Mapa de isóneas

Las Figuras 5.4, 5.5 y 5.6 muestran gráficos 3D de la magnetoresistencia (eje Z) en función de la temperatura (eje Y) y el campo magnético (eje X) en las muestras II-b, III-a y III-b, donde se incluyen además los mapas de isóneas. A partir de estos se pueden extraer importantes informaciones.

La muestra II-b presenta dos comportamientos diferentes de magnetotransporte con un punto crítico en 50 K. La Figura 5.4 (b) exhibe por debajo de 50 K un crecimiento de la densidad de isóneas relacionada con un aumento de la variación de la magnetoresistencia. Los valores negativos más bajos de MR (la zona azul oscura) y los valores positivos más altos (la zona roja oscura) también se encuentran en este intervalo. Además, existe una fuerte dependencia entre el campo magnético y la temperatura, donde para obtener el mismo valor de MR aumentando la temperatura, también es necesario aumentar el campo magnético. Alrededor de 0.7 T existe otro punto crítico, donde la densidad de isóneas se reduce significativamente por debajo de este valor.

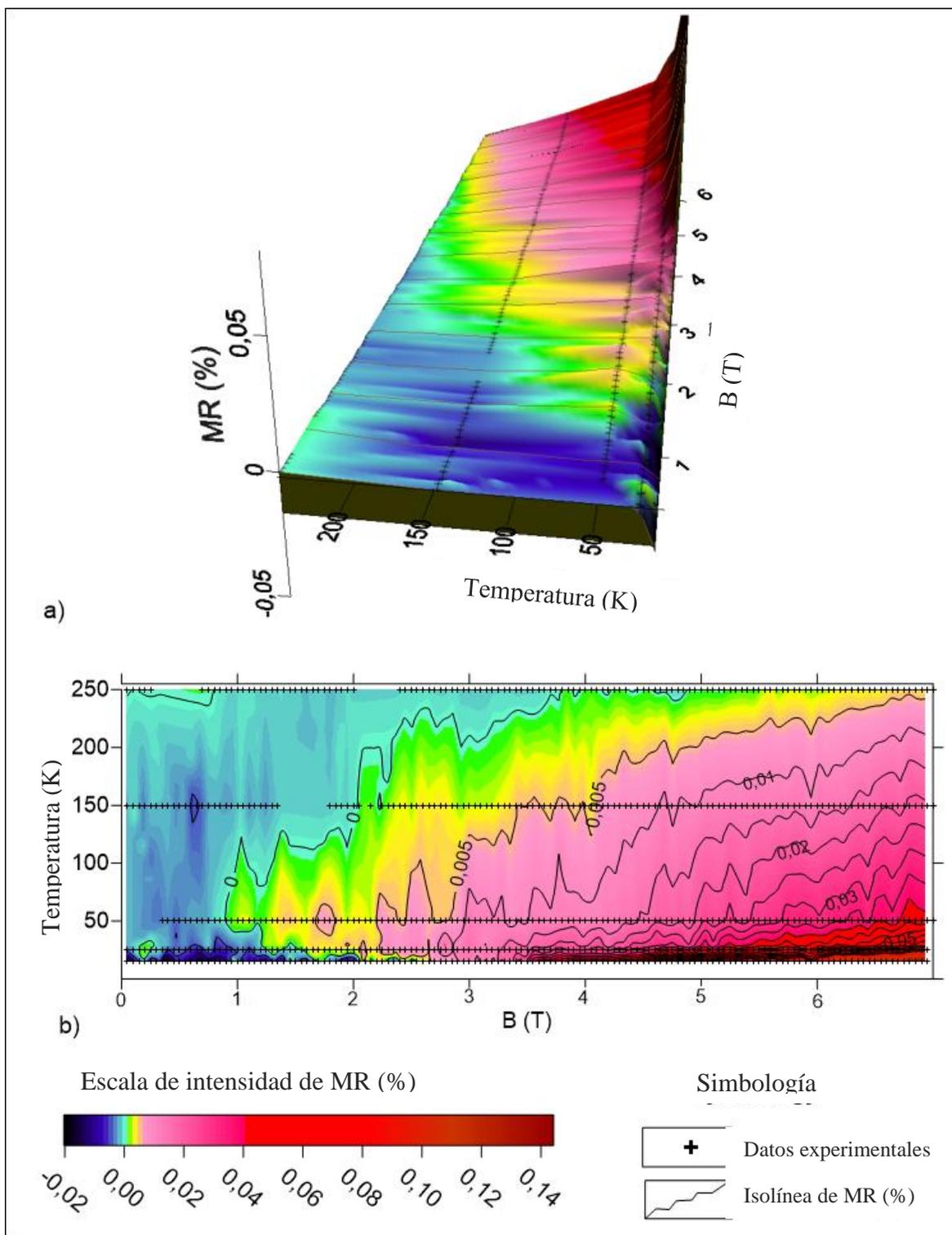


Figure 5.4 a) Imagen 3D de la MR en función de la temperatura y el campo magnético de la muestra II-b. b) Mapa de isolínea de la MR.

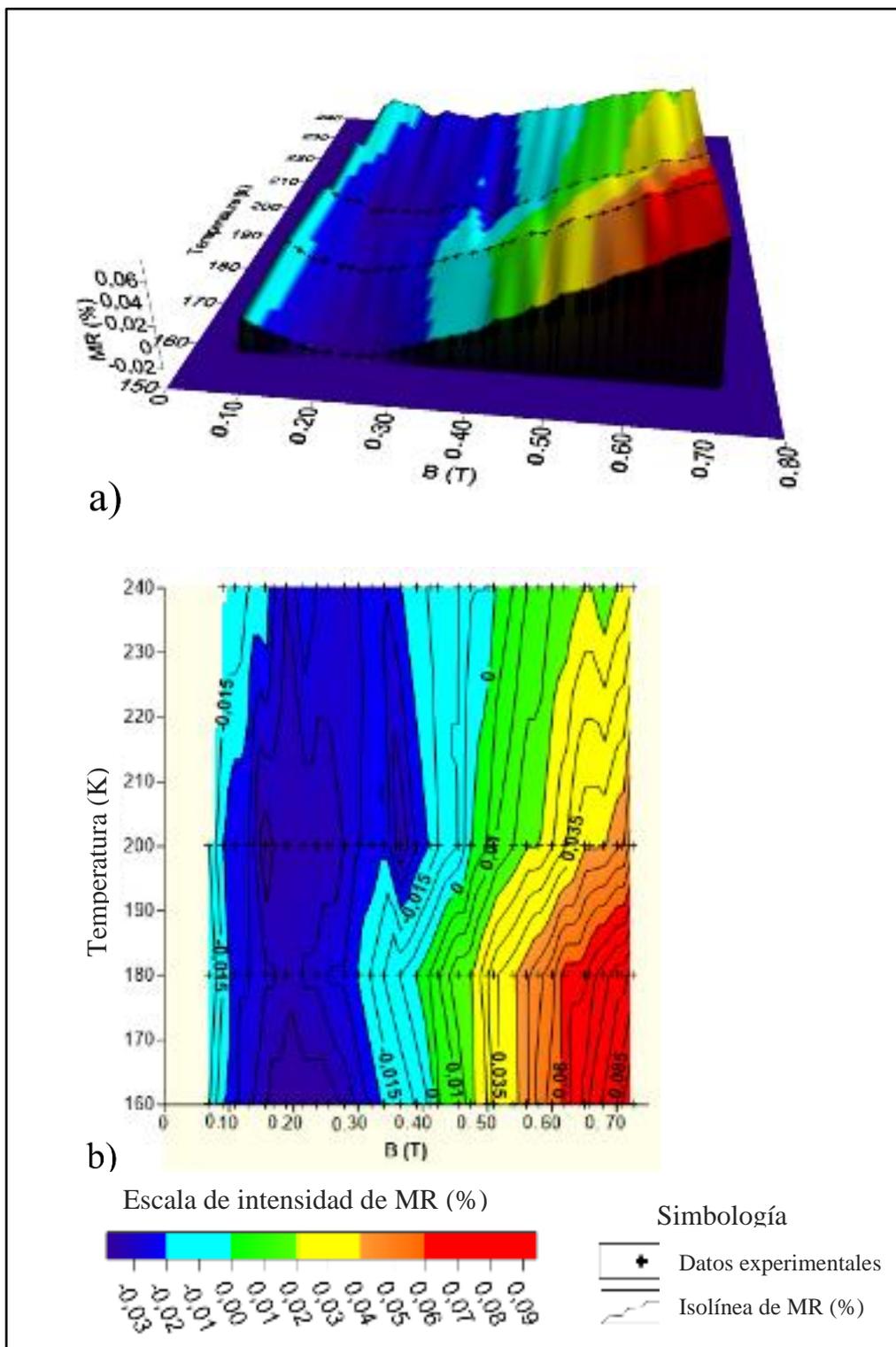


Figure 5.5 a) Imagen 3D de la MR en función de la temperatura y el campo magnético de la muestra III-a. b) Mapa de isolinea de la MR.

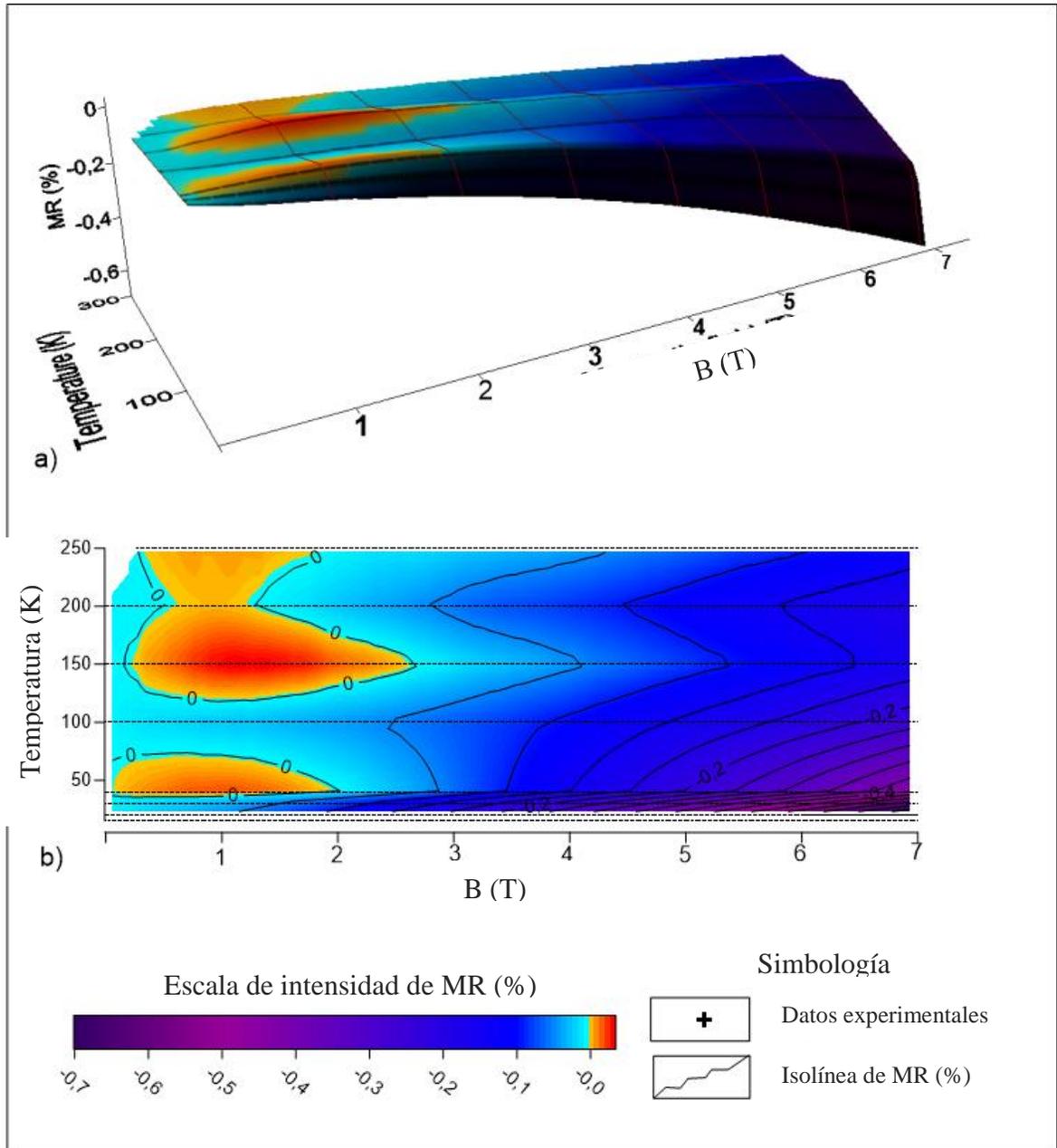


Figure 5.6 a) Imagen 3D de la MR en función de la temperatura y el campo magnético de la muestra III-b. b) Mapa de isolíneas de la MR.

La muestra III-a presenta diferencias notables con la muestra II-b. La MR varía fundamentalmente con el campo magnético y ligeramente con la temperatura. Presenta dos comportamientos diferentes de magnetotransporte con un punto crítico alrededor de 0.3 T. Los planos de isolíneas por debajo de este valor indican una reducción de la densidad.

La muestra III-b exhibe una MR negativa para campos magnéticos altos (ver Figura 5.6). La MR varía fundamentalmente con el campo magnético y ligeramente con la temperatura. Los valores positivos están por debajo de 2 T y en el rango de 120-250 K y 40-75 K. El aumento de B conduce a una reducción de la MR que será explicado en la siguiente sesión.

5.2.2 Muestras de CNWs con débil acoplamiento interlaminar

5.2.2.1 Bajo desorden. Muestra II-b

La Figura 5.7 (a) muestra el ajuste entre las curvas experimentales de ΔR vs B y el modelo de McCann (representado en líneas negras) para la muestra II-b. Se observa un buen ajuste con el modelo de McCann a diferentes temperaturas (entre 25 y 250 K), que confirma la presencia de la localización y antilocalización débil (consulte la sección 2.1.4). La figura muestra un pico pronunciado de localización débil a baja temperatura y B = 0, lo que indica una longitud de fase de coherencia grande. El efecto de localización débil generalmente aparece a bajas temperaturas debido a que los electrones pueden mantener su fase de coherencia en la dispersión elástica [61, 149].

El ajuste de las curvas experimentales con el modelo de McCann (la ecuación 2.18) permite encontrar las relaciones $\tau_\phi^{-1}/\tau_i^{-1}$ y $\tau_\phi^{-1}/\tau_w^{-1}$. La Figura 5.7 (b) muestra la dependencia de la temperatura con las relaciones $\tau_\phi^{-1}/\tau_i^{-1}$ (línea verde) y $\tau_\phi^{-1}/\tau_w^{-1}$ (línea roja), manteniendo constante τ_w^{-1} . El valor relativamente bajo de $\tau_\phi^{-1}/\tau_w^{-1}$ sugiere la presencia de defectos [150] y un trigonal warping τ_w^{-1} dominante en la superficie de Fermi en K o K' (ver la sección 2.1.4).

La velocidad $\tau_\phi^{-1}/\tau_i^{-1}$ aumenta rápidamente hasta aproximadamente 50 K y luego comienza a disminuir. Este valor coincide con el punto crítico de cambio de la densidad de isolíneas de la MR (sección 5.2.1). Si se considera el efecto de la temperatura, el aumento de τ_ϕ^{-1} hasta aproximadamente 50 K estaría relacionado con la dispersión electrón-fonón que podría estar causada por un crecimiento significativo de fonones del sustrato. Por encima de

50 K, el τ_i^{-1} comienza a aumentar en mayor proporción que τ_ϕ^{-1} . El origen de este aumento podría ser asociado a un incremento de la densidad de carga electrónica liberada de las interfaces e impurezas (como los intersticios o adátomos). Por lo tanto, el desorden produce un transporte electrónico influenciado por el τ_i^{-1} [151].

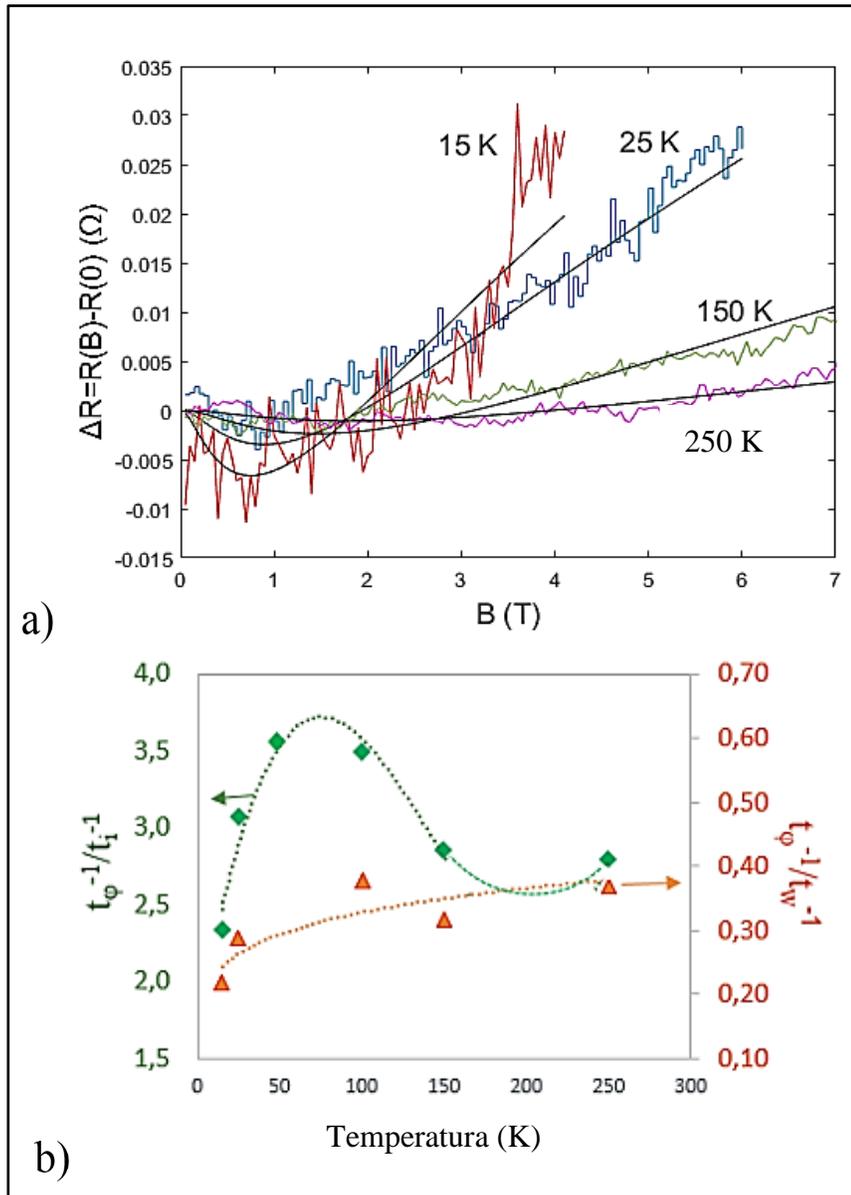


Figura 5.7 a) El mejor ajuste del modelo de McCann (línea negra) con las curvas experimentales de $\Delta R = R(B) - R(0)$ vs B en la Muestra II-b a diferentes temperaturas. b) Las proporciones $\tau_\phi^{-1}/\tau_i^{-1}$ y $\tau_\phi^{-1}/\tau_w^{-1}$ obtenidas a través del mejor ajuste.

5.2.2.2 Alto grado de desorden. Muestra III-a

La Figura 5.8 muestra el ajuste entre el modelo de McCann (línea discontinua) y la curva experimental ΔR vs B en la muestra III-a, a diferentes temperaturas. En contraste con la muestra II-b, no presenta un buen ajuste con la ecuación de McCann. Además, en la Figura 5.3, se exhiben mayores valores de magnetoresistencia a bajos campos magnéticos (0.1% a 1 T). Estas diferencias en la muestra III-a podrían estar originadas por un mayor desorden, que conducirían a una magnetoresistencia hopping caracterizada por portadores de carga fuertemente localizados (ver sección 2.1.4).

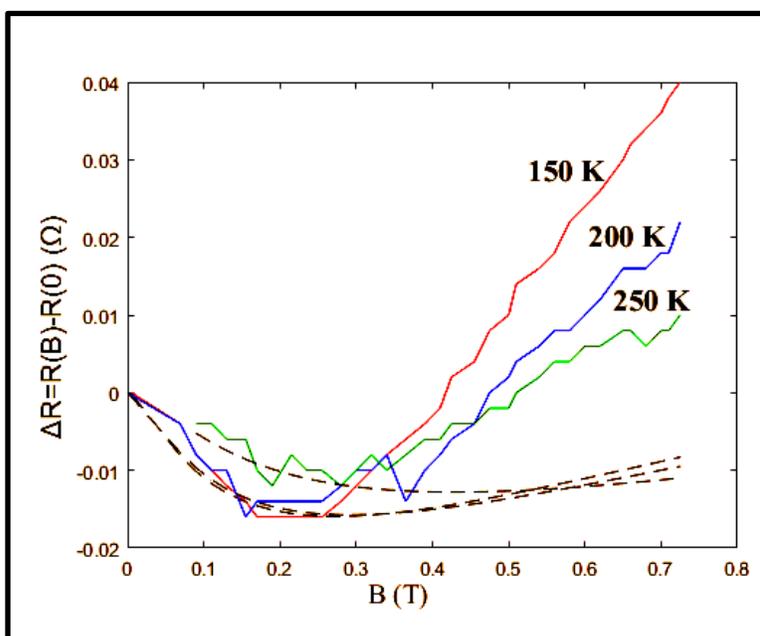


Figura 5.8 Dependencia de la medición de $\Delta R = R(B) - R(0)$ con el campo magnético y su mejor ajuste con el modelo de McCann (líneas negras y discontinuas) a diferentes temperaturas.

En la muestra III-a, debido al débil acoplamiento entre las capas, el transporte intraplano es dominante. De esta manera, cuando el campo magnético B se aplica paralelo a la capa de grafeno (perpendicular al sustrato), los efectos magnético-orbitales se suprimen por el confinamiento del sistema electrónico alrededor de un espesor de monocapa finito [152]. Por lo tanto, la conductividad hopping tendría su base en la polarización de espín de los electrones localizados, en lugar de los mecanismos orbitales [153]. Este comportamiento también fue observado por A. L. Friedman y colaboradores [154] obteniendo MR lineal positiva en la lámina de grafeno.

El desorden puede conducir a la formación de una banda de impurezas en la que se localizan los portadores de carga y, como consecuencia, el mecanismo hopping es dominante en la conducción. Al aumentar la temperatura, se alcanzan estados localizados con una mayor energía y, por lo tanto, la magnetoresistencia disminuye. Los primeros trabajos fueron reportados por Zhao y colaboradores [155] y Kamimura y colaboradores [156]. El parámetro ΔR es lineal con B a campos moderados entre 0,3 y 1 T, el cual es una característica del mecanismo hopping, de acuerdo con Kovelevich y colaboradores [157] para el grafito con defectos y Shlimak y colaboradores [153] en la monocapa irradiada. Este intervalo corresponde a un aumento de la densidad de isolíneas (sección 5.2.1).

5.2.3 Muestras de CNWs con fuerte acoplamiento interlaminar

Las Figuras 5.6 y 5.9 presentan la magnetoresistencia de la muestra III-b a diferentes temperaturas. La muestra III-b, a diferencia de II-b y III-a, revela una magnetoresistencia negativa a altos campos magnéticos. Teniendo en cuenta que el transporte de cargas de II-b y III-a se produce fundamentalmente a través del plano basal o intraplano, debido al débil acoplamiento entre las capas, la magnetoresistencia negativa en la muestra III-b sería producto del fuerte acoplamiento entre las capas. Por lo tanto, el efecto de débil antilocalización positiva (característico de la monocapa de grafeno) y la MR hopping positiva (producida por la polarización del espín en el confinamiento de la monocapa) no aparecen debido a la conducción e interacción entre las láminas [158].

El origen de la MR negativa a campos grandes puede ser deducido por la forma de la curva. El recuadro de la Figura 5.9 muestra una dependencia cuadrática del campo magnético con la magnetoresistencia. Esto sugiere un comportamiento de electrones dispersos por difusión a través de defectos y fronteras de nanocristalitos. Como se discutió en la sesión 4.3, el alto valor de $I(D)/I(G) = 2.1$ y las imágenes TEM (ver la Figura 4.4 (b-c)) confirman las formaciones de nanocristalitos dentro de las cavidades de las CNWs. Estas estructuras intensifican las dispersiones que conducen a la difusión de los electrones [26]. El efecto también fue observado por Rein y colaboradores [159] en el grafeno dopado con nitrógeno. La dispersión por los nanocristalitos disminuye a medida que aumenta el campo, debido a la reducción del radio del ciclotrón $r_c \propto B^{-1}$ [160] y al aumento del recorrido libre medio de

los portadores de carga. Esto da como resultado una magnetoresistencia negativa por difusión dada por [26]:

$$MR_{DS} = -\frac{\Delta l}{l_0} = -KB^2 \quad (5.1)$$

donde Δl es el incremento del recorrido libre medio causado por el campo magnético, l_0 es el recorrido libre medio de los portadores en $B = 0$, y K es una constante.

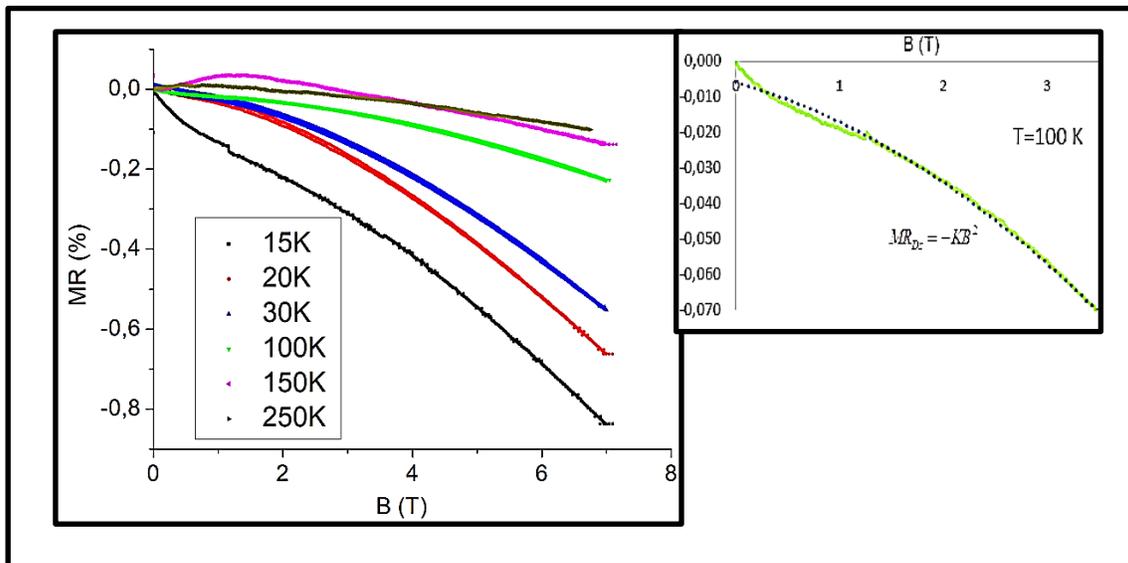


Figura 5.9 Medición de la MR en la muestra III-b. El recuadro presenta el ajuste de la curva experimental con la ecuación $MR_{DS} = -KB^2$ (en líneas discontinuas) a 100 K.

La magnetoresistencia negativa no se ajusta a la ecuación 5.1 por debajo de 1,4 T, ver el recuadro de la Figura 5.9. Según Garg y colaboradores [161] en un material pueden estar inmerso varios mecanismos de transporte. En el presente se sugiere el efecto de VRH debajo de 1.4 T. Alrededor de 150 K, esta magnetoresistencia negativa se convierte en positiva (ver las Figuras 5.9 y 5.10) debido a una activación térmica. El comportamiento es característico de la muestra y fue confirmado mediante el estudio de la resistencia eléctrica dependiente de la temperatura a $B = 0$ en la sección 5.1.

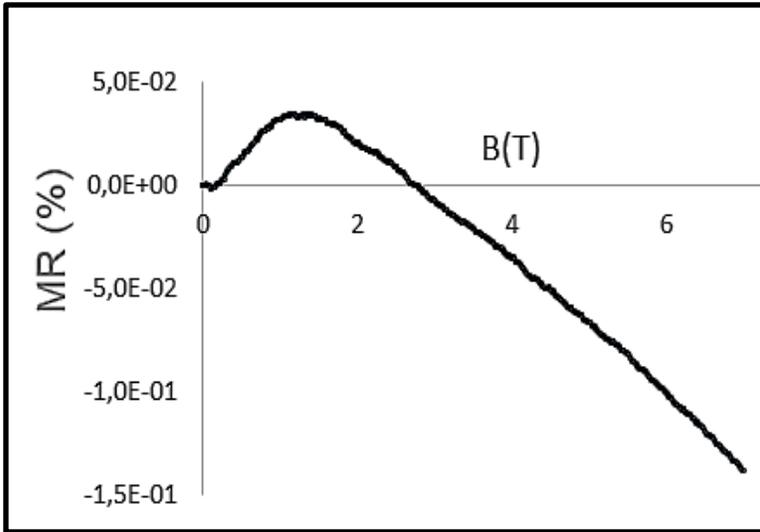


Figura 5.10 Magnetoresistencia positiva a bajos campos magnéticos en la muestra III-b a 150 K.

5.3 Efecto Hall

Las mediciones Hall fueron realizadas en las muestras II-b y III-a. Las diferencias en la grafitización y defectos permitirían examinar la influencia de estas características en el efecto Hall.

La Figura 5.11 muestra la resistencia Hall R_H (curva azul) en las muestras II-b y III-a en diferentes temperaturas. La resistencia Hall presenta una meseta (o nivel de Landau) bien definida, que reproduce las características típicas de la capa de grafeno exfoliado.

La resistencia Hall R_H obtenida para las muestras de CNWs se puede transferir para una sola capa de grafeno usando la resistividad Hall [162] en la expresión $R_H^* = \frac{\rho_H}{d}$ (d es la distancia entre las capas). Los valores ρ_H y R_H^* fueron aproximadamente 0.8 mΩmm y 2.4 KΩ respectivamente para la muestra II-b, y de 6.0 mΩmm y 18.1 KΩ para la muestra III-a. Los valores de R_H^* obtenidos se aproximan al valor cuantizado $\frac{h}{e^2} = 25.8K\Omega$ reportado para el grafeno (la muestra III-a con solo una diferencia de ~ 0,7 KΩ).

5.3.1 Comparación entre el efecto Hall y la magnetoresistencia longitudinal

La figura 5.11 muestra la dependencia de la resistencia Hall ρ_H (curva azul) y la resistencia longitudinal (curva roja) con el campo magnético en las muestras II-b y III-a, a diferentes temperaturas.

Para la muestra II-b, el inicio de la meseta de la resistencia de Hall coincide con la transición de la resistencia longitudinal de localización a antilocalización débil alrededor de 0.7 T (ver Figura 5.11 (a-b)). Por lo tanto, existe una transición de una fase de débil localización al nivel de Landau del efecto Hall cuántico. Este valor de transición coincide con el punto crítico donde cambia la densidad de isolíneas (ver sesión 5.2.1). Al aumentar el campo, el nivel de Landau se forma con estados extendidos cerca de los centros de banda, lo que mejora el transporte electrónico en el régimen cuántico de Hall. Un comportamiento similar fue obtenido por Pallecchi en grafeno con defectos [163]. La muestra III-a también exhibe la transición desde la MR negativa alrededor de 0.3 T. Este valor también coincide con el punto crítico donde cambia la densidad de isolíneas (ver sesión 5.2.1).

La muestra II-b presenta a 150 K al menos cinco picos distinguibles en la R_H y en la resistencia longitudinal (ver la Figura 5.11 b)). Los picos se presentan en todas las temperaturas medidas, pero se observa claramente a esta temperatura. El espectro de MR podría superponerse a estos picos, impidiendo que aparezcan bien definidos. Como las amplitudes de las fluctuaciones no aumentan con el crecimiento de la temperatura (ver la Figura 5.4 (a)) no pueden considerarse como ruido térmico. Las oscilaciones aumentan a medida que disminuye la temperatura, siendo una característica de las fluctuaciones de la conductancia universal (UCF). Las UCF son causadas por la interferencia cuántica de la dispersión elástica (por ejemplo, en los bordes). Cuando la longitud de coherencia disminuye con el aumento de la temperatura, el número de centros de dispersión se reduce y, por lo tanto, la magnitud de la UCF decrece.

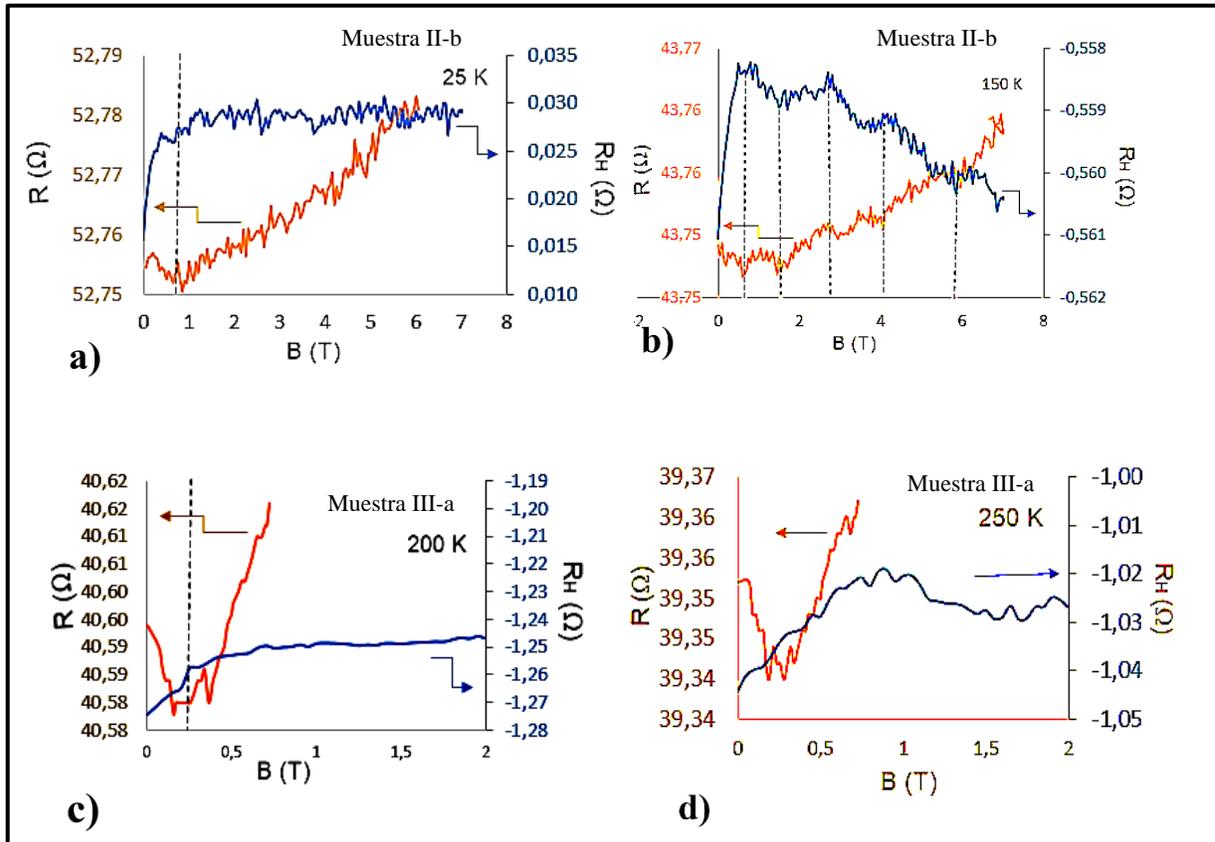


Figure 5.11 Resistencia longitudinal y transversal a diferentes temperaturas. a) y b) son las mediciones en la muestra II-b, y c) y d) en la muestra III-a.

5.3.2 Portadores de carga

La Tabla 6 presenta la densidad de portadores de carga obtenida a partir de la pendiente de Hall por debajo de 1 T (se utilizó la ecuación 2.23). La densidad de portadores de ambas muestras, II-b y III-a, se reduce a medida que disminuye la temperatura (con un mínimo de $5.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ en la muestra III-a a 35 K). La densidad electrónica es mayor que los valores típicos del grafeno a altas temperaturas [164] y las razones podrían ser las siguientes:

- El transporte de los portadores en el grafeno se produce en los orbitales perpendiculares a la superficie, mientras que una pared de carbono individual está compuesta por varias capas y nanodominios de grafeno, que tienen un tamaño de unas pocas decenas de nanómetros.

- Los defectos, como los adátomos y las interfaces, pueden inducir la alta densidad de carga [145]. Las interfaces pueden acumular suficiente densidad electrónica para activar incluso la superconductividad, según Esquinazi [145]. La razón está relacionada principalmente con la naturaleza de las interfaces, siendo un tema de discusión en la actualidad.

Tabla 6 Densidad de portadores en la muestra II-b y III-a a diferentes temperaturas

		Densidad de cargas (cm^{-2})				
Muestra	Temperatura (K)	250	150	50	35	25
	II-b		$2.3 \cdot 10^{17}$	$9.9 \cdot 10^{16}$	$2.1 \cdot 10^{16}$	-
III-a		$2.1 \cdot 10^{16}$	$1.0 \cdot 10^{16}$	$6.1 \cdot 10^{15}$	$5.8 \cdot 10^{15}$	-

La Figura 5.12 muestra la dependencia de la resistencia de Hall con la temperatura (variada de 25 a 300 K) a un valor fijo del campo magnético (~ 0.7 T). La resistencia de Hall cambia el signo de positivo a negativo por encima de 70 y 150 K para las muestras II-b y III-a respectivamente. Este comportamiento indica que la conducción de los portadores cambia de tipo p al tipo n, cuyas razones pueden ser las siguientes:

- La conducción tipo p puede ser generada por mecanismos de atrapamientos de cargas en los defectos de la estructura de la red (como vacancias, bordes e interfaces) y alrededor de la interfaz de grafeno/SiO₂. Las moléculas de agua retenidas en la interfaz de grafeno/SiO₂ también contribuyen a la captura de cargas mediante la relación $H_2O + e^- \rightarrow H_2O^-$ a bajas temperaturas [164]. A altas temperaturas el número de cargas atrapadas por los defectos y las moléculas de agua se reduce, produciendo la conducción tipo n.
- El hidrógeno genera en el grafeno enlaces sp^3 , que inducen un *gap*, según estudios de trabajos teóricos [165]. Esto favorecería la aparición del transporte tipo p y la transición de tipo p a tipo n ocurriría cuando los electrones obtuvieran una energía suficiente.
- Zhang y colaboradores [26] argumentaron que los electrones pueden ser excitados desde la banda de valencia a la banda de conducción, obteniendo mayor movilidad que

los huecos, lo cual conduciría a una transición de tipo p a n. Sin embargo, para comprobarlo se requeriría la relación de movilidad entre portadores de tipo p y n, como un parámetro adicional [166].

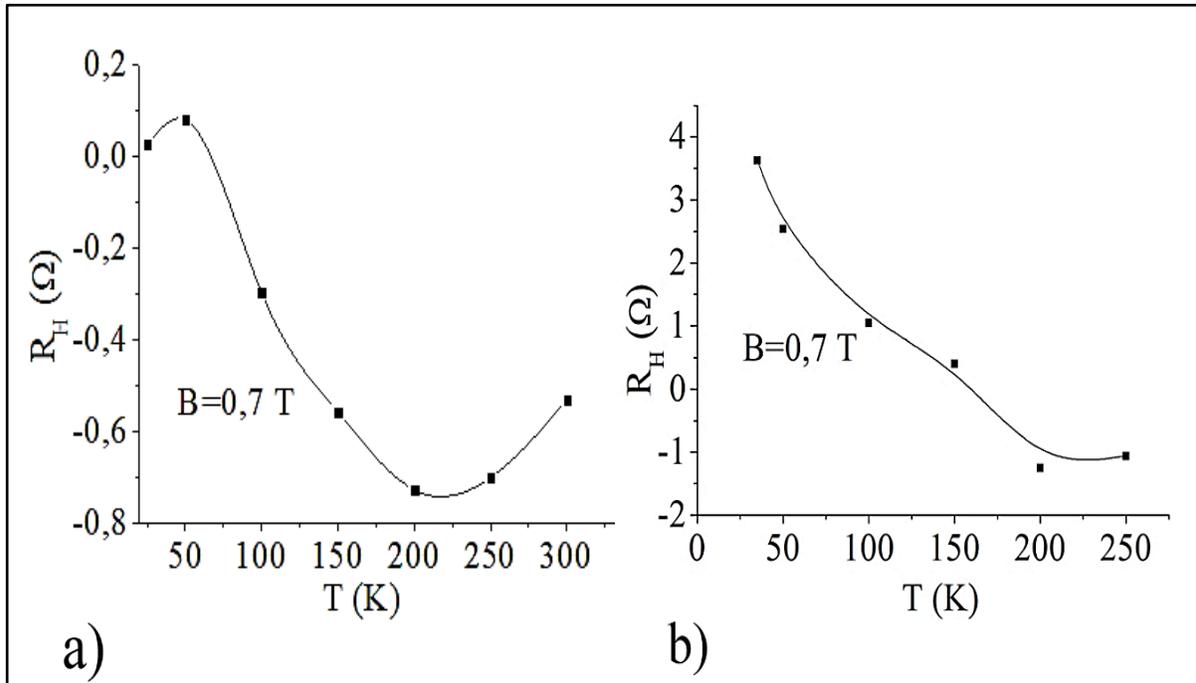


Figure 5.12 Efecto Hall cuántico a 0,7 T variando las temperaturas en a) la muestra II-b y b) la muestra III-a.

En la muestra II-b, el cambio de signo de la resistencia de Hall (~ 50 K) corresponde al punto crítico donde aumenta la dispersión τ_i^{-1} (consulte la sesión 5.2.2.1) y disminuye la densidad de isóneas (sesión 5.2.1). Esto confirma la influencia del aumento de las cargas eléctricas en la dispersión τ_i^{-1} . Además, se puede sugerir que la disminución de la densidad de isóneas (o la menor variación de la magnetoresistencia) ocurre en el transporte tipo n.

En la muestra III-a, el cambio de signo ocurre a una temperatura más alta (~ 150 K). La mayor concentración de defectos en la muestra podría causar que el transporte tipo p permaneciera en un rango de temperatura mayor. Por lo tanto, estos resultados no se deben a las capas de grafeno, sino a la microestructura específica de las CNWs obtenidas.

5.3.3 Histéresis

Las figuras 5.13 y 5.14 muestran las mediciones de Hall entre las curvas obtenidas desde $B_{\text{mínimo}} = 0 \text{ T}$ a $B_{\text{máximo}} = 7 \text{ T}$ (color rojo), y la curva de retorno desde $B_{\text{máximo}} = 7 \text{ T}$ a $B_{\text{mínimo}} = 0 \text{ T}$ (color azul) para las muestras II-b y III-a respectivamente. La R_H en la muestra II-b, Figura 5.13, exhibe una pequeña histéresis por encima de 50 K y su amplitud aumenta con la temperatura a campos magnéticos bajos, por debajo de 4 T. La muestra III-a presenta la histéresis a mayores temperaturas, por encima de 150 K. Es interesante notar que el intervalo de temperatura donde estas se forman se aproxima al rango del transporte tipo n, discutido en la sección 5.3.2. En la presente sesión, se sugieren dos mecanismos que podrían inducir la histéresis: atrapamiento/liberación de cargas y la magnetización.

5.3.3.1 Mecanismo de atrapamiento/liberación de cargas

El mecanismo de captura/liberación de cargas de los estados de trampa en los defectos y alrededor de la interfaz de grafeno/SiO₂ puede producir la histéresis. El mecanismo de captura de cargas ocurriría durante el barrido del campo magnético (a partir de $B_{\text{mínimo}} = 0 \text{ T}$ a $B_{\text{máximo}} = 7 \text{ T}$) y el proceso de liberación se produciría durante el barrido inverso (de $B_{\text{máximo}} = 7 \text{ T}$ a $B_{\text{mínimo}} = 0 \text{ T}$), lo que resulta en las características de histéresis, de acuerdo a Liao y colaboradores [164].

Para confirmar este mecanismo, se aplicó una corriente eléctrica más alta de $I = 8 \text{ mA}$, en la muestra III-a a 250 K, ver Figura 5.15. La amplitud de la histéresis formada en esta corriente se reduce considerablemente en comparación con la formada a $I = 5 \text{ mA}$ en la misma muestra y temperatura (compárense las Figuras 5.14 (e) y 5.15). Una mayor intensidad de la corriente evitaría la captura de los portadores de cargas y reduciría la amplitud de la histéresis. Sin embargo, este mecanismo no puede explicar por qué la histéresis aparece solo en parámetros específicos, por debajo de 4 T y por encima de 50 K en la muestra II-b, y por debajo de 7 T y por encima de 150 K en la muestra III-a.

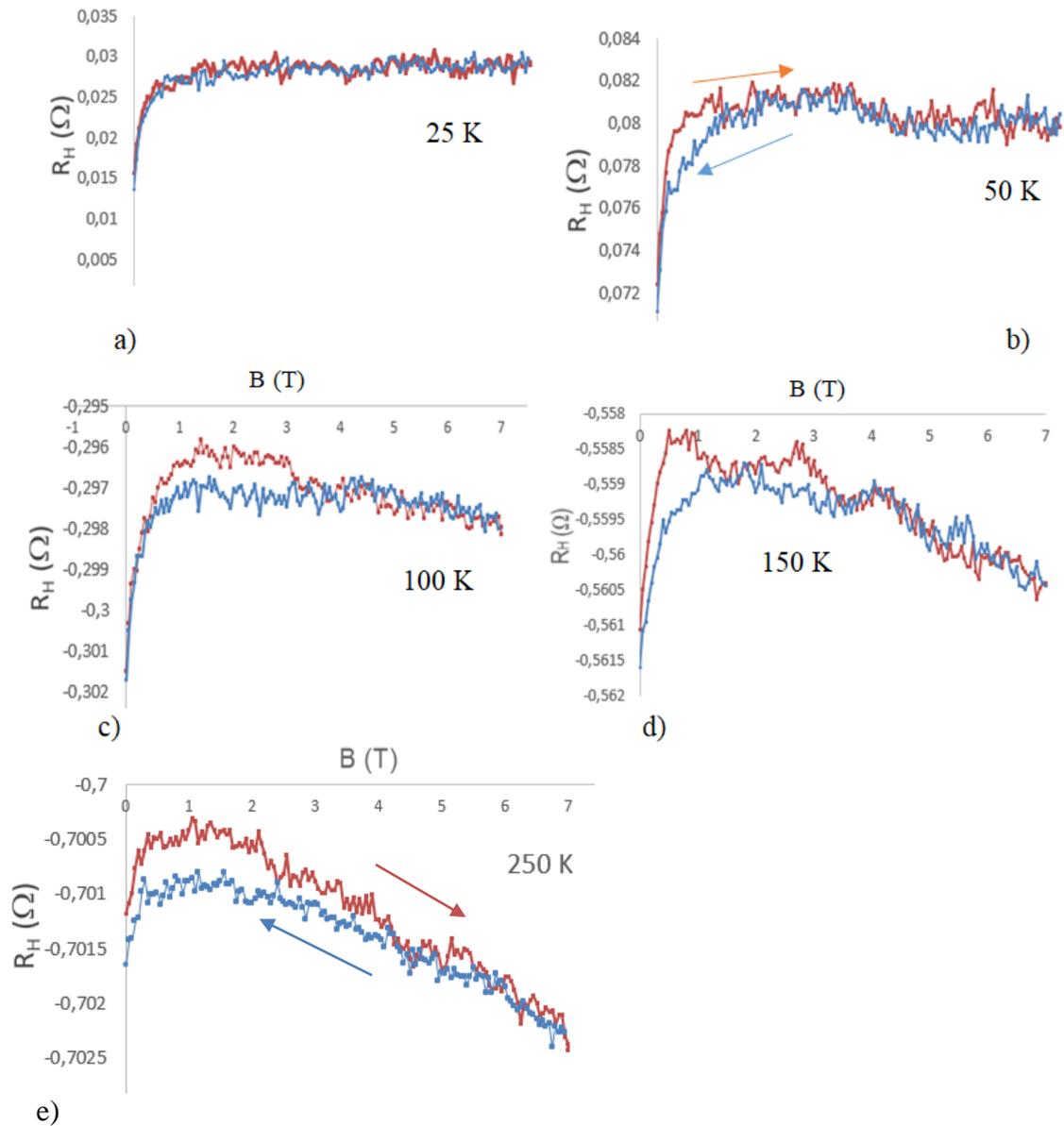


Figura 5.13 Resistencia Hall R_H en función del campo magnético B en la muestra II-b a diferentes temperaturas, a) 25 K, b) 50 K, c) 100 K, d) 150 K y e) 250 K. La línea roja es el barrido del campo magnético aumentado de $B_{\text{mínimo}} = 0$ T a $B_{\text{máximo}} = 7$ T y la línea azul en sentido inverso desde $B_{\text{máximo}} = 7$ T a $B_{\text{mínimo}} = 0$ T.

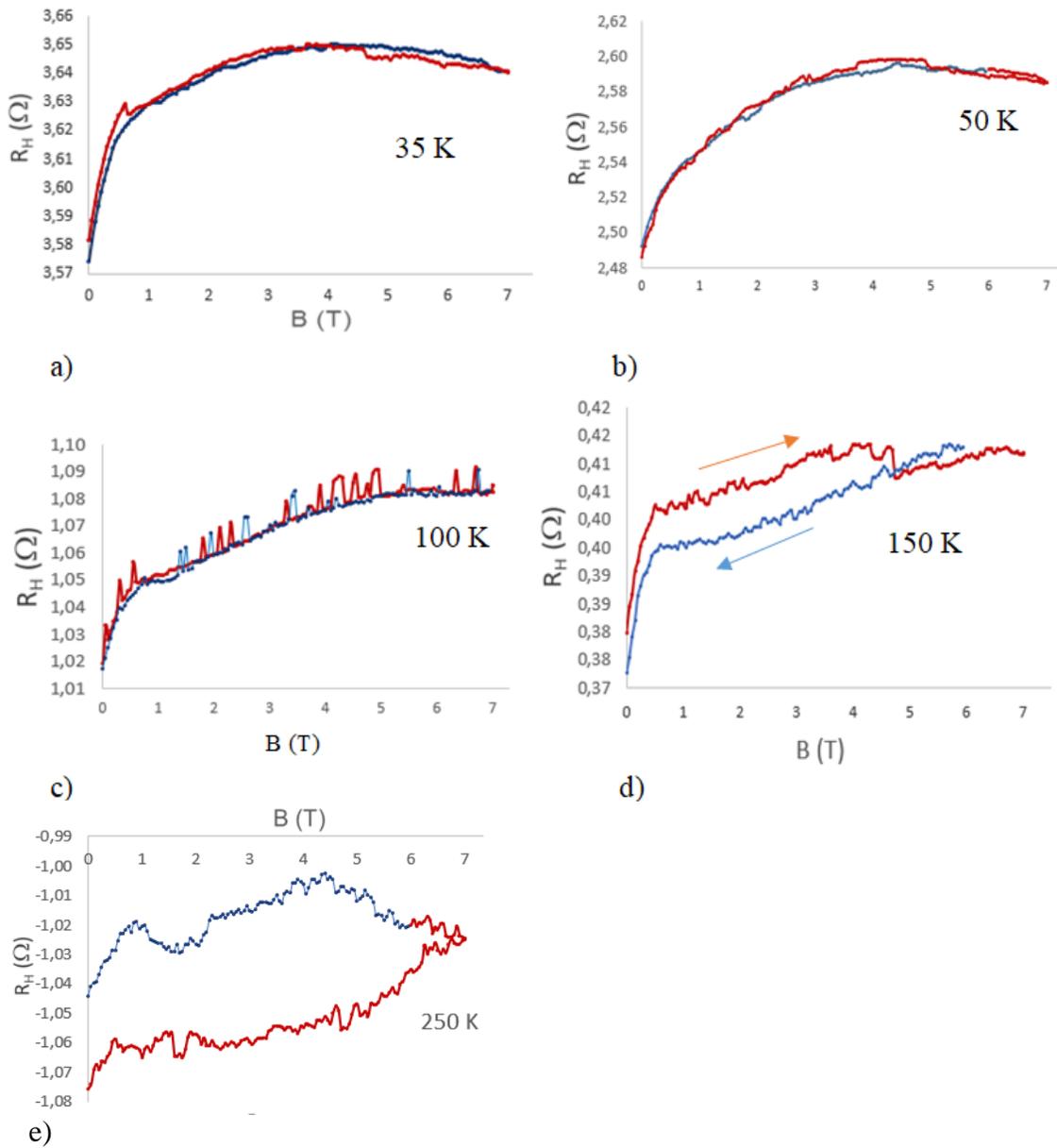


Figura 5.14 Resistencia Hall R_H en función del campo magnético B en la muestra III-a para las temperaturas a) 35 K, b) 50 K, c) 100 K, d) 150 K y e) 250 K. La línea roja es el barrido del campo magnético aumentado de $B_{\text{mínimo}} = 0$ T a $B_{\text{máximo}} = 7$ T y la línea azul en sentido inverso desde $B_{\text{máximo}} = 7$ T a $B_{\text{mínimo}} = 0$ T.

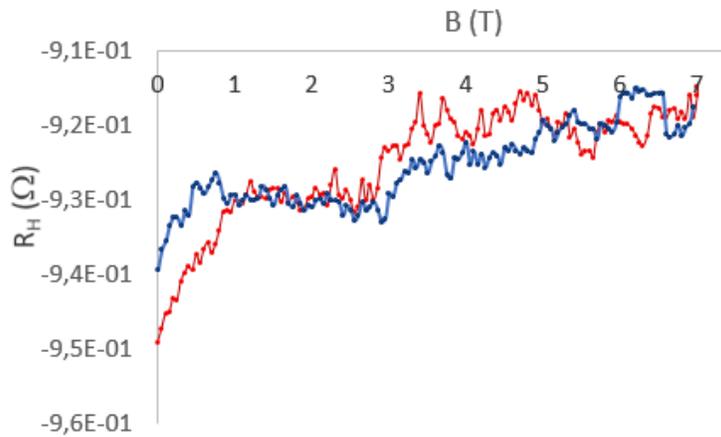


Figure 5.15 Resistencia de Hall en función del campo magnético para la muestra III-a a 250 K aplicando una corriente eléctrica de $I = 8$ mA. La línea roja es el barrido del campo magnético aumentado de $B_{\text{mínimo}} = 0$ T a $B_{\text{máximo}} = 7$ T y la línea azul en sentido inverso desde $B_{\text{máximo}} = 7$ T a $B_{\text{mínimo}} = 0$ T.

5.3.3.2 Magnetización

La posibilidad de la existencia de un orden magnético en las CNWs resultaría de gran importancia tanto desde el punto de vista físico como tecnológico. La histéresis podría ser una evidencia clave sobre la aparición de momentos magnéticos, lo que podría conducir a una superposición del efecto Hall y los mecanismos de dispersión [164, 167]. Para una mejor interpretación de la posible magnetización, se realizó una medición del momento magnético dependiente de la temperatura, $m(T)$, para la muestra II-b, ver la Figura 5.16.

La medición confirma la presencia de momentos magnéticos en la muestra. Diferentes causas pueden dar origen a la magnetización, como la presencia de nanopartículas de carbono [168], el bombardeo de iones [169] sobre la muestra durante la deposición, defectos como dominios e interfaces, la adsorción de hidrógeno y oxígeno [170, 171] y la magnetización anisotrópica creada durante el crecimiento de las CNWs (consulte la sección 3.1.1). En el presente trabajo, se supone que los enlaces de los átomos de carbono con el hidrógeno y la formación de interfaces son las causas principales, debido a la alta concentración de estos observados en las mediciones de XPS, ERDA y TEM. El área de la histéresis en la muestra III-a es mayor que en II-b debido probablemente a la mayor concentración de defectos.

Como se muestra en la figura, por debajo de 60 K, el aumento de la magnetización con el incremento de la temperatura indica la presencia de entidades magnéticas. A 60 K se observa un pico máximo de la magnetización, que se asocia a una temperatura crítica T_c . Por encima de T_c , se destruye el acoplamiento entre las regiones magnéticas de las interfaces [134] y la magnetización decrece. Este proceso ocurre aproximadamente cuando la resistencia de Hall cambia del transporte tipo p a tipo n (consulte la sección 5.3.2) y la densidad de las isolíneas de la MR disminuye (consulte la sección 5.2.2). Por lo tanto, los electrones adicionales, que propician la aparición del transporte tipo n, son liberados de las interfaces cuando se destruye el acoplamiento entre las regiones magnéticas. Alrededor de 225 K, el momento magnético aumenta ligeramente formando varios picos, pero el origen de este comportamiento necesita un mayor estudio.

El hidrógeno conduce a la formación de una banda espín-polarizada en el nivel de Fermi con un orden ferromagnético (ver sección 2.1.6). Se debe destacar que el efecto de dispersión de los portadores de carga es dependiente del espín del electrón polarizado con el campo magnético aplicado. Como consecuencia, la fuerte interacción entre estos ocurriría fundamentalmente en el transporte tipo n. En este sentido, durante el barrido del campo magnético (a partir de $B_{\text{mínimo}}=0$ T a $B_{\text{máximo}}=7$ T) ocurre la polarización del espín de los electrones con la respectiva dispersión de la carga electrónica. Sin embargo, debido a una polarización de espín remanente, durante el barrido inverso del campo (de $B_{\text{máximo}}=7$ T a $B_{\text{mínimo}}=0$ T) la dispersión de la carga electrónica resulta diferente a la inicial, produciéndose así la histéresis observada.

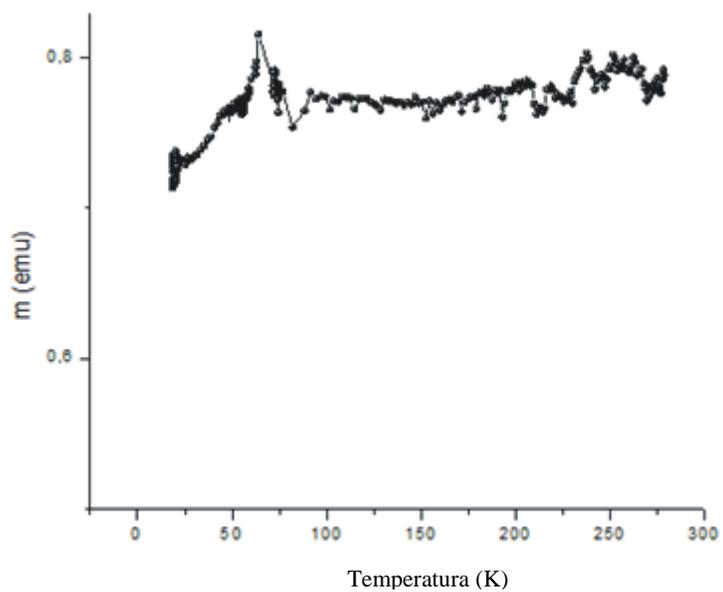


Figura 5.16 Momento magnético en función de la temperatura en la muestra II-b.

6. CONCLUSIONES

En la presente tesis se sintetizaron diferentes muestras de CNWs por el método PECVD. La variación del tiempo, la temperatura de deposición y el flujo de Ar modificaron considerablemente la morfología y microestructura de las CNWs, que a su vez modificaron las propiedades de magnetotransporte. Esta tesis se encuentra entre los primeros trabajos en obtener un control sobre las propiedades de magnetotransporte a través de la variación de la microestructura y la morfología de las CNWs. Las mediciones de espectroscopía Raman, XPS, ERDA, SEM y TEM proporcionaron la caracterización estructural y morfológica.

Se determina que una menor proporción del flujo de Ar (1050 sccm) y una temperatura de deposición más alta (700°C) en la muestra III-a aumentan el desorden ($I(\text{D}) / I(\text{G}) = 2.28$) y reducen la longitud ($0.90 \pm 0.3 \mu\text{m}$) y espesor ($0.9 \pm 0.3 \mu\text{m}$). En el caso contrario, cuando el flujo de Ar se eleva (a 1400 sccm) y la temperatura de deposición disminuye (a 600°C) la grafitización y la fracción sp^2 mejoran (hasta un 65%). La grafitización se produce a expensas de la reducción de la fracción sp^3 C-H y enlaces de oxígeno.

El aumento simultáneo de la proporción del flujo de Ar (1400 sccm) y la temperatura de deposición (700°C) reducen el espacio entre las capas ($0.33 \pm 0.01 \text{ nm}$) en la muestra III-b, acompañado por una disminución del número de láminas (la banda 2D se traslada a menores frecuencias).

Hasta el momento no existen reportes de mediciones ERDA comparativas entre distintos CNWs y otras estructuras de grafeno. Nuestro trabajo presenta por primera vez estas mediciones obteniendo resultados muy destacados. Se determina que existe una distribución homogénea del contenido de hidrógeno en todo el espesor de la película de las CNWs, a diferencia de las estructuras de VA-CNT y CNPs. Una gran parte del hidrógeno queda atrapado entre las capas de grafeno (el valor más alto $\sim 16,7 \text{ a.}\%$ se observa en la muestra II-a).

La temperatura de deposición produce una modificación estructural de las nanoestructuras de grafeno. Se sintetizaron con éxito tres formaciones: CNT, CNP y CNWs a $200^{\circ}C$, $300-400^{\circ}C$ y $600-700^{\circ}C$, respectivamente. Se obtuvieron características distintivas de los carbon nanowalls con respecto a las otras estructuras de grafeno:

- Mayor cantidad de defectos.
- El CNW se identifica más como grafeno que como grafito.

La medición de la resistencia eléctrica a temperatura ambiente y $B = 0$ mostró una dependencia con la concentración de defectos. La gran cantidad de defectos y densidad de las paredes reducen la resistencia eléctrica. Variando la temperatura se observó una conducción Mott VRH, confirmando la presencia de defectos.

Las variaciones en las concentraciones de defectos en las muestras II-b y III-a proporcionaron diferencias en la magnetoresistencia. La muestra II-b (con un desorden relativamente bajo) exhibe un efecto de débil localización y anti localización con un buen ajuste de la ecuación de McCann. La muestra III-a (con un gran número de defectos) revela una magnetoresistencia hopping de cargas fuertemente localizadas. Por lo tanto, un resultado destacado consiste en aumentar la densidad de defectos estructurales para cambiar el mecanismo de transporte de la débil localización al régimen hopping de cargas fuertemente localizadas.

Existen notables diferencias entre el carbon nanowall y el grafeno ideal, en particular la densidad de portadores de carga. Sin embargo, la muestra II-b, con mayor espacio interlaminar y bajo desorden, presenta efectos de débil antilocalización, similares al grafeno. Esto puede ser un resultado positivo para obtener nanodispositivos magnetoelectrónicos en los dominios de la monocapa de grafeno.

A campos magnéticos altos (hasta 7 T), la reducción del espacio entre capas en la muestra III-b evita la aparición de la MR positiva debido, fundamentalmente, a la falta de un

confinamiento bidimensional de la localización de los electrones. Se observó, en cambio, un transporte por difusión debido a las formaciones de nanocristalitos.

Un gran alcance obtenido es la aparición de los niveles de Landau bien definidos a distintas temperaturas, incluso ante la presencia de una gran cantidad de defectos dentro de las muestras. Se determinó, además, una transición de débil localización al nivel de Landau para campos magnéticos bajos. La correspondencia de la variación de la densidad de las isolíneas de MR con la transición es un resultado novedoso.

Se encontró una temperatura crítica donde se liberan electrones adicionales, produciendo una transición del transporte de tipo p al n. El tipo de defectos estructurales que proporciona la liberación de los electrones sigue siendo una interrogante que debe aclararse en futuros estudios. En este trabajo se proponen las interfaces. En la muestra II-b y III-a, la transición ocurre a una $T_c = 50$ K y $T_c = 150$ K, respectivamente. Los diferentes valores obtenidos confirman las variaciones estructurales entre ambas muestras.

La muestra II-b posee un pico de magnetización alrededor de la temperatura crítica. Esta medición confirma que por encima de la temperatura crítica se destruye el acoplamiento magnético de las interfaces, liberando electrones y favoreciendo el transporte tipo n.

La conducción de tipo n es fundamental para observar la histéresis en las mediciones Hall, dado que la dispersión de los portadores depende del espín. Se observa una mayor amplitud de la histéresis en la muestra III-a, sugiriendo la influencia de las interfaces, defectos y enlaces de hidrógeno en la aparición de órdenes magnéticos. Según nuestro conocimiento, estos comportamientos no han sido reportados antes en las CNWs.

Los nanodispositivos magnetoelectrónicos, en nuestros días, se utilizan a alta temperatura y bajo campo magnético. En este sentido, la muestra III-a alcanzó el mayor valor de MR $\sim 0.1\%$ a un campo magnético de ~ 0.7 T y temperatura $T \sim 190$ K. Por lo tanto, la síntesis de CNWs con un aumento de la temperatura de deposición y una reducción del flujo de Ar aumentarían los valores de la magnetorresistencia.

En futuros trabajos, se podría aumentar la temperatura de deposición por encima de los 700°C con bajos flujos de Ar para mejorar los valores de MR. Además, se debería profundizar en los estudios para obtener CNWs hidrogenados con alta magnetización para aplicaciones en la nanoelectrónica.

Resulta un reto crear cámaras de CVD más grandes para sintetizar CNWs sobre mayores áreas de sustrato. Para permitir la instalación de sustratos con mayores longitudes se podrían colocar con cierta inclinación con respecto a la base. Se podrían realizar estudios de magnetotransporte de muestras sintetizadas bajo estas condiciones.

La tesis demuestra que se pueden modificar y optimizar las propiedades de magnetotransporte a través del cambio de la morfología y microestructura de las CNWs, controlados por los parámetros de síntesis. Estos resultados introducen nuevas perspectivas para los dispositivos magnetoelectrónicos (como sensores, computadoras con dominios de burbujas y discos magnéticos) basados en las CNWs con numerosos beneficios para la sociedad.

BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Kechedzhi, Vladimir I. Fal'ko, E. McCann, and B.L. Altshuler, "Influence of trigonal warping on interference effects in bilayer graphene", *Physical Review Letters*, 98, 17, 2007.
- [2] F. V. Tikhonenko, D. W. Horsell, R. V. Gorbachev, A. K. Savchenko, "Weak localization in graphene flakes", *Physical Review Letters*, 100, 5, 056802, 2008.
- [3] Zhang Y, Tan Y-W, Stormer HL, Kim P., "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene", *Nature*, 438, 7065, 201, 2005.
- [4] Z. Yue, I. Levchenko, S. Kumar, D. Seo, X. Wang, S. Doua, K. Ostrikov, "Large networks of vertical multi-layer graphene with morphology-tunable magnetoresistance", *Nanoscale*, 5, 19, 9283, 2013.
- [5] M. Hiramatsu, Y. Nishashi, H. Kondo, M. Hori, "Nucleation Control of Carbon Nanowalls Using Inductively Coupled Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition", *Japanese Journal of Applied Physics*, 52, 1S, 01AK05, 2013.
- [6] T.M. Dinh, A. Achour, S. Vizireanu, G. Dinescu, L. Nistor, A. Armstrong, D. Guay, D. Pech, "Hydrous RuO₂/carbon nanowalls hierarchical structures for all-solid-state ultrahigh-energy-density micro-supercapacitors", *Nano Energy*, 10, 288, 2014.
- [7] T.-C. Hung, C.-F. Chen, W.-T. Whang, "Deposition of carbon nanowall flowers on two-dimensional sheet for electrochemical capacitor application," *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12, 6, 2009.
- [8] NG Shang, P. Papakonstantinou, M. McMullan, M. Chu, A. Stamboulis, A. Potenza, SS Dhesi, H. Marchetto, "Catalyst-Free Efficient Growth, Orientation and Biosensing Properties of Multilayer Graphene Nanoflake Films with Sharp Edge Planes", *Advanced Functional Materials*, 18, 21, 3506, 2008.
- [9] S Wang, P. Miraldo, M. Zhu, R. Outlaw, K. Hou, X. Zhao, BC Holloway, D Manos, T. Tyler, O Shenderova, M Ray, J. Dalton, G McGuire, "High field emission reproducibility and stability of carbon nanosheets and nanosheet-based backgated triode emission devices", *Applied Physics Letters*, 89, 18, 183103, 2006.

-
- [10] S. Y. Kim, Y. H. Joung, W. S. Choi, "Growth properties of carbon nanowalls on glass substrates by a microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition" *Japanese Journal of Applied Physics*, 53, 05FD09, 2014.
- [11] A. Gohier, S. Point, M. A. Djouadi, A. Granier, T. M. Minea, U. Kreissig, G. Abrasoais, A. Kolitsch, W. Möller, "ERDA and structural characterization of oriented multiwalled carbon nanotubes," *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 28, 10353, 2007.
- [12] M. Acosta Gentoiu, R. Betancourt-Riera, S. Vizireanu, I. Burducea, V. Marascu, S. D. Stoica, B. I. Bitu, G. Dinescu, R. Riera, "Morphology, microstructure, and hydrogen content of carbon nanostructures obtained by pecvd at various temperatures", *Journal of Nano Materials*, 1374973, 1, 2017.
- [13] Mouras, S.; et all., "Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides", *Revue de Chimie Minerale*, 24, 5, 572. 1987.
- [14] Geim, A., Kim, P., "Wonderland, Scientific American, .bits of graphene are undoubtedly present in every pencil mark", *Scientific American*, 298, 4, 90, 2008.
- [15] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, 306, 666, 2004.
- [16] Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354, 6348, 56, 1991.
- [17] Boskovic, B.O., Stolojan, V., Khan, R.U., Haq, S., Silva, S.R.P., "Large area synthesis of carbon nanofibres at room temperature", *Nature Materials*, 1, 3, 165, 2002.
- [18] Y. Wu, B. Yang, B. Zong, H. Sun, Z. Shen Z., Y.J. Feng, "Carbon nanowalls and related materials", *Materials Chemistry*, 14, 4, 469, 2004.
- [19] Chuang, A.T.H., Boskovic, B.O., Robertson, J., Freestanding, "Carbon nanowalls by microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition", *Diamond and Related Materials*, 15, 1103, 4, 2006.**
- [20] Y. Ando, X. Zhao, M. Ohkohchi, "Basic of Carbon Nanotubes", *Carbon*, 35, 1, 153, 1997
- [21] N.G. Shang, F.C.K. Au, X.M. Meng, C.S. Lee, I. Bello, S.T. Lee, "Uniform carbon nanoflake films and their field emissions", *Chemical Physics Letters*, 358, 3, 187, 2002.

-
- [22] Y.H. Wu, P.W. Qiao, T.C. Chong, Z.X. Shen, , “Carbon nanowall grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition”, *Advanced Materials*, 14, 1, 64, 2002.
- [23] L. Piraux, “Weak localization and coulomb interaction in graphite intercalation compounds and related materials”, *Journal of Materials Research*, 5, 6, 1285, 1990.
- [24] M. Dey, Santanu K. Maiti, S. N. Karmakar, “Spin transport through a quantum network: Effects of Rashba spin orbit interaction and Aharonov-Bohm flux”, *Journal of Applied Physics*, 110, 9, 094306, 2011.
- [25] Kempa, H.; Esquinazi, P.; Kopelevich, Y., “Field-induced metal-insulator transition in the c-axis resistivity of graphite”, *Physical Review B*, 65,4, 241101, 2002.
- [26] X. Zhang, Q.Z. Xue, D.D. Zhu, “Positive and negative linear magnetoresistance of graphite”, *Physics Letters A*, 320, 471, 2004.
- [27] T. Shen, J.J. Gu, M. Xu, Y.Q. Wu, M.L. Bolen, M.A. Capano, L.W. Engel, P.D. Ye, "Observation of quantum-Hall effect in gated epitaxial graphene grown on SiC (0001)", *Applied Physics Letters*, 95, 17, 172105, 2009.
- [28] M. B. Lundeberg, J. A. Folk, “Rippled Graphene in an In-Plane Magnetic Field: Effects of a Random Vector Potential”, *Physical Review Letters*, 105, 14, 146804, 2010.
- [29] Y.-B. Zhou, B.-H. Han, Z.-M. Liao, H.-C. Wu, D.-P. Yu, “From positive to negative magnetoresistance in graphene with increasing disorder”, *Applied Physics Letters*, 98, 22, 222502, 2011.
- [30] H.-C. Wu, A. N. Chaika, M.-C. Hsu, T.-W. Huang, M. Abid, M. Abid, V. Y. Aristov, O. V. Molodtsova, S. V. Babenkov, Y. Niu, B. E. Murphy, S. A. Krasnikov, O. L'ubben, H. Liu, B. S. Chun, Y. T. Janabi, S. N. Molotkov, I. V. Shvets, A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, C.-R. Chang, “Large positive in-plane magnetoresistance induced by localized states at nanodomain boundaries in graphene”, *Nature Communications*, 8, 14453, 2017.
- [31] D.-K. Ki, D. Jeong, J.-H. Choi, H.-J. Lee, “Inelastic scattering in a monolayer graphene sheet; a weak-localization study”, *Physical review B*, 78, 12, 2009

[32] Bo Z., Yang Y., Chen J., Yu K., Yan J., Cen K., “Plasma-Enhanced chemical vapor deposition synthesis of vertically oriented graphene nanosheets,” *Nanoscale RSC Publishing*, 5, 12, 5180, 2013.

[33] Y. H. Wu, T. Yu, Z. X. Shen, “Two-dimensional carbon nanostructures: fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications,” *Journal of Applied Physics*, 108, 7, 10, 2010.

[34] E. McCann, V. I. Fal’ko., “Landau level degeneracy and quantum Hall effect in a graphite bilayer”, *Physical Review Letters*, 96, 086805, 2006.

[35] E. Y. Andrei., G. Li, X. Du, “Electronic properties of graphene: a perspective from scanning tunneling microscopy and magneto-transport”, *Reports of Progress in Physics*, 75, 5, 056501, 2012.

[36] A.V. Rozhkov, A.O. Sboychakov, A.L. Rakhmanov, Franco Nori, A. K. Geim, K. S. Novoselov, “Electronic properties of graphene-based bilayer systems “, *Nature Materials*, 6, 1, 2016.

[37] A. H. Castro Neto, F Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K Geim, “The electronic properties of Graphene”, *Reviews of Modern Physics*, 81, 109, 2009.

[38] D.S.L. Abergel, V. Apalkov, J. Berashevich, K. Ziegler, T. Chakraborty, “Properties of graphene: a theoretical perspective”, *Advances in Physics*, 59, 4, 261, 2010.

[39] A. K. Geim, K. S. Novoselov, “The rise of graphene”, *Nature Materials*, 6, 11, 2007.

[40] E. Zion, A. Haran, A.V. Butenko, L. Wolfson, Yu. Kaganovskii, T. Havdala, A. Sharoni, D. Naveh, V. Richter, M. Kaveh, E. Koganand, I. Shlimak, “Localization of charge carriers in monolayer graphene gradually disordered by ion irradiation”, *Grafeno*, 4, 45, 2009.

[41] E. McCann, K. Kechedzhi, V. I. Fal’ko, H. Suzuura, T. Ando, B.L. Altshuler, “Weak localisation magnetoresistance and valley symmetry in graphene”, *Physical Review Letters*, 97, 14, 146805, 2006.

[42] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I.Katsnelson, I. M. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene,” *Nature*, 438, 197, 2005.

-
- [43] J. Moser, H. Tao, S. Roche, F. Alzina, C. M. Sotomayor Torres, A. Bachtold, “Magnetotransport in disordered graphene exposed to ozone: from weak to strong localization”, *Physical Review B*, 81, 20, 205445, 2010.
- [44] D. Joung, S. Khondaker, “Efros-Shklovskii variable-range hopping in reduced graphene oxide sheets of varying carbon sp² fraction”, *Physical Review B*, 86, 23, 235423, 2012.
- [45] X. Hong, S.-H. Cheng, C. Herding, J. Zhu, “Colossal negative magnetoresistance in dilute fluorinated graphene”, *Physical Review B*, 83, 085410, 2011.
- [46] Lo S-T, Chuang C, Puddy R K, Chen T-M, Smith C G, Liang C-T, “Non-ohmic behavior of carrier transport in highly disordered graphene”, *Nanotechnology*, 24, 165201, 2013.
- [47] Yu D, Wang C, Wehrenberg B L and Guyot-Sionnest P., “Variable range hopping conduction in semiconductor nanocrystal solids”, *Physical Review Letters*, 92, 21, 216802, 2004.
- [48] Kaiser A B, Gómez-Navarro C, Sundaram R S, Burghard M, Kern K, “Electrical conduction mechanism in chemically derived graphene monolayers”, *Nano Letters*, 9, 5, 1787, 2009.
- [49] B. I. Shklovskii, A. L. Efros, “Electronic Properties of Doped Semiconductors”, *Springer Series in Solid-State Sciences 45*, M Cardona, P Fulde and H-J Queisser (Berlin: Springer), chapter 9, 1984.
- [50] S. I. Khondaker, I. S. Shlimak, J. T. Nicholls, M. Pepper, D. A. Ritchie, “Two-dimensional hopping conductivity in a δ -doped GaAs/Al_xGa_{1-x}As heterostructure”, *Solid State Commun*, 109, 751, 1999.
- [51] S. I. Khondaker, I. S. Shlimak, J. T. Nicholls, M. Pepper, D. A. Ritchie, “Crossover phenomenon for two-dimensional hopping conductivity and density-of-states near the Fermi level”, *Physical Review B*, 59, 7, 4580, 1999.
- [52] McGuire, T.; Potter, R., “Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys”, *IEEE Transactions on Magnetism*, 11, 4, 1018, 1975.

[53] M. Trushin, K. V'yborn'y, P. Moraczewski, A. A. Kovalev, J. Schliemann, T. Jungwirth, "Anisotropic magnetoresistance of spin-orbit coupled carriers scattered from polarized magnetic impurities", *Physical Review B, Condensed Matter*, 80, 13, 2009.

[54] Biskupski, G., "Positive and negative magnetoresistance in the variable-range-hopping regime of doped semiconductors", *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter*, 65, 4, 723, 1992.

[55] H. Kamimura, A. Kurobe, T. Takemori, "Magnetoresistance in Anderson-localized systems, Physica B+C", *Physica B+C*, 652, 117, 1983.

[56] M. E. Raikh, J. Czingon, Qiu-yi Ye, F. Koch, "Mechanisms of magnetoresistance in variable-range-hopping transport for two-dimensional electron systems", *Physical Review B*, 45, 11, 6015, 1992.

[57] J. Guillemette, N. Hemsworth, A. Vlasov, J. Kirman, F. Mahvash, P. L. L'evesque, "Large magnetoresistance by Pauli blockade in hydrogenated graphene", *Physical Review B*, 97, 16, 2018.

[58] G. Bergmann, "Weak localization in thin films: A time-of-flight experiment with conduction electrons", *Physical Rep.*, 107, 1, 1, 1984.

[59] Tikhonenko, F.V.; Kozikov, A.A.; Savchenko, A.K.; Gorbachev, R.V., "Transition between electron localization and antilocalization in graphene", *Physical Review Letterers* 103, 22, 226801, 2009.

[60] Matis, B.R.; Bulat, F.A.; Friedman, A.L.; Houston, B.H.; Baldwin, J.W., "Giant negative magnetoresistance and a transition from strong to weak localization in hydrogenated graphene", *Physical Review B*, 85, 19, 195437, 2012.

[61] Z.-M Liao, H.-C Wu, S. Kumar, G.S Duesberg, Y.-B. Zhou, G.L Cross, I.V Shvets, D.-P. Yu, "Large magnetoresistance in few layer graphene stacks with current perpendicular to plane geometry", *Advanced Materials*, 24, 14, 1862, 2012.

[62] Y. Liu, W. S. Lew, L. Sun, "Enhanced weak localization effect in few-layer graphene", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 45, 20208, 2011.

[63] S. Hikami, A.I. Larkin, Y. Nagaoka, "Spin-orbit interaction and magnetoresistance in the two dimensional random system", *Prog. Theor. Physical*, 63, 707, 1980.

-
- [64] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, D. Jiang, A. K. Geim, “Strong suppression of weak (anti)localization in graphene”, *Physical Review Letters*, 97, 1, 016801, 2006.
- [65] A. M. R. Baker, J. A. Alexander-Webber, T. Altbauer, T. J. B. M. Janssen, A. Tzalenchuk, S. Lara-Avila, S. Kubatkin, R. Yakimova, C.-T. Lin, L.-J. Li, R. J. Nicholas, “Weak localization scattering lengths in epitaxial, and CVD graphene”, *Physical Review B*, 86, 235441, 2012.
- [66] K. Ziegler, “Robust transport properties in graphene”, *Physical Review Letters*, 97, 26, 266802, 2006.
- [67] A. F. Morpurgo, F. Guinea, “Intervalley scattering, long-range disorder, and effective time-reversal symmetry breaking in graphene”, *Physical Review Letters*, 97, 19, 196804, 2006.
- [68] B. L. Altshuler, D. Khmel'nitzkii, A. I. Larkin, P. A. Lee, “Magnetoresistance and Hall effect in a disordered two-dimensional electron gas”, *Physical Review B*, 22, 11, 5142, 1980.
- [69] R. Garg, D. P. Gopalan, S. C. de la Barrera, H. Hafiz, N. T. Nuhfer, V. Viswanathan, B. M. Hunt, T. Cohen-Karni, “Electron Transport in Multidimensional Fuzzy Graphene Nanostructures”, *Nano Letter*, 19, 5335, 2019.
- [70] H. Suzuura, T. Ando, “Phonons and electron-phonon scattering in carbon nanotubes”, *Physical Review Letters* 89, 26, 266603, 2002.
- [71] F. V. Tikhonenko, D. W. Horsell, R. V. Gorbachev, A. K. Savchenko, “Weak localization in graphene flakes: Supplementary material”, *Physical Review Letters*, 100, 5, 056802, 2008.
- [72] Markus Rein, Nils Richter, Khaled Parvez, Xinliang Feng, Herman Sachdev, Mathias Kläui, Klaus Müllen, “Magnetoresistance and charge transport in graphene governed by nitrogen dopants”, *ACS Nano*, 9, 2, 1360, 2014.
- [73] F. V. Tikhonenko, D. W. Horsell, R. V. Gorbachev, A. K. Savchenko, “Weak localization in graphene flakes”, *Physical Review Letters*, 100, 5, 056802, 2008.
- [74] Z. Jiang, Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, “Quantum Hall effect in graphene”, *Solid State Communications*, 143, 14, 1, 2007.

-
- [75] Severin Meng, “Integer quantum hall effect”, Proseminar in Theoretical Physics, 2018.
- [76] H. Torres-Silva, J.L. López-Bonilla, “Aspectos quirales del grafeno”, *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, 19, 1, 67, 2011.
- [77] Y. M. Shi, W. J. Fang, K. K. Zhang, W. J. Zhang, L. J. Li, “Photoelectrical response in single layer graphene transistors”, *Small*, 5, 2005, 2009.
- [78] I. Jung, D. A. Dikin, S. Park, W. Cai, S. L. Mielke, and R. S. Ruoff, J., “Effect of water vapor on electrical properties of individual reduced graphene oxide sheets”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 51, 20264, 2008.
- [79] M. S. Fuhrer, B. M. Kim, T. Drkop, and T. Brintlinger, “High-mobility nanotube transistor memory”, *Nano Letterers*, 2, 7, 755, 2002.
- [80] S. Adam, S. D. Sarma, “Transport in suspended graphene”, *Solid State Communications*, 146, 356, 9, 2008.
- [81] Gonzalez-Herrero, H., Gomez-Rodriguez, J. M., Mallet, P., Moaied, M., Palacios, J. J., Salgado, C., Ugeda, M. M., Veuillen, J.-Y., Yndurain, F., Brihuega, I., “Atomic-scale control of graphene magnetism by using hydrogen atoms”, *Science*, 352, 6284, 437, 2016.
- [82] EJG Santos, A Ayuela, D Sánchez-Portal, “Universal magnetic properties of sp³-type defects in covalently functionalized graphene”, *New Journal of Physics*, 14, 4, 043022, 2012.
- [83] L. Jeloica, V. Sidis, Chemical, “DFT investigation of the adsorption of atomic hydrogen on a cluster-model graphite surface”, *Physical Letterers*, 300, 157, 1, 1999.
- [84] K. M. McCreary, A. G. Swartz, W. Han, J. Fabian, R. K. Kawakami, “Magnetic moment formation in graphene detected by scattering of pure spin currents”, *Physical Review Letterers*, 109, 18, 186604, 2012.
- [85] J. Fernández-Rossier, J. J. Palacios, “Magnetism in graphene nanoislands”, *Physical Review Letterers*, 99, 17, 177204, 2007.
- [86] J. Son, S. Lee, S. J. Kim, B. C. Park, H.-K. Lee, S. Kim, J. H. Kim, B. H. Hong, J. Hong, “Hydrogenated monolayer grafeno with reversible and tunable wide band gap and its field-effect transistor”, *Nature Communications*, 7, 13261, 2016.

-
- [87] V. M. Pereira, F. Guinea, J. M. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto, “Disorder induced localized states in graphene”, *Physical Review Letters*, 96, 3, 036801, 2006.
- [88] Hiramatsu M, Kondo, Hori M, “Graphene nanowalls”, *Applied Physical Letters*, 84, 4708, 2013.
- [89] Takeuchi W, Ura M, Hiramatsu M, Tokuda Y, Kano H, Hori M, “Electrical conduction control of carbon nanowalls”, *Applied Physic Letters*, 92, 21, 213103, 2008.
- [90] Esquinazi, P., Heikkilä, T.T., Lysogorskiy, Y.V., Tayurskii, D.A., Volovik, G.E., “On the superconductivity of graphite interfaces”, *JETP Letters*, 100, 5, 336, 2014.
- [91] Esquinazi P, García N, Barzola-Quiquia J, Rodiger P, Schindler K, Yao J-L, Ziese M, “Indications for intrinsic superconductivity in highly oriented pyrolytic graphite”, *Physical Review B*, 78, 13, 134516, 2008.
- [92] S. Dusari, J. Barzola-Quiquia, P.J. Esquinazi, “Superconducting behavior of interfaces in graphite: transport measurements of micro-constrictions”, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 24, 401, 2011.
- [93] Barzola-Quiquia J and Esquinazi P, “Ferromagnetic- and superconducting-like behavior of the electrical resistance of an inhomogeneous graphite flake”, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 23, 451, 2010.
- [94] J. Gonzalez, F. Guinea, M. A. H. Vozmediano, “Electron-electron interactions in graphene sheets”, *Physical Review B*, 63, 13, 134421, 2001.
- [95] N. Garcia P. Esquinazi, J. Barzola-Quiquia, S. Dusari, “Evidence for semiconducting behavior with a narrow band gap of Bernal graphite”, *New Journal of Physics*, 14, 5, 1367, 2012.
- [96] W. Takeuchi, K. Takeda, M. Hiramatsu, Y. Tokuda, H. Kano, S. Kimura, O. Sakata, H. Tajiri, M. Hori, “Monolithic self-sustaining nanographene sheet grown using plasma-enhanced chemical vapor deposition”, *Physic Status Solidi*, 207, 1, 139, 2010.
- [97] S. Vizireanu, L. Nistor, M. Haupt, V. Katzenmaier, C. Oehr, and G. Dinescu, “Carbon nanowalls growth by radiofrequency plasma-beam-enhanced chemical vapor deposition,” *Plasma Processes and Polymers*, 5, 3, 263, 2008.

-
- [98] C. Mattevi, H. Kima, M. Chhowalla, “A review of chemical vapour deposition of graphene on copper”, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 10, 2011.
- [99] Janev R.K., Reiter D., “Unified analytic representation of hydrocarbon impurity collision cross-sections”, *Physics of Plasmas*, 11, 2, 780, 2004
- [100] Yasuda H., Y. Iriyama, “Chain Polymerization II”, *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 4, 357, 1989.
- [101] N St J Braithwaite, “Introduction to gas discharges”, *Plasma Sources Science and Technology*, 9, 4, 517, 2000.
- [102] Ural A, Li YM, Dai HJ., “Electric-field-aligned growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces”, *Applied Physic Letterers*, 81, 18, 3464, 2002.
- [103] Wu Y, Yang B., “Effects of localized electric field on the growth of carbon nanowalls”, *Nano Letterers*, 2, 4, 355, 2002.
- [104] M. Zhu, J. Wang, B. C. Holloway, R. A. Outlaw, X. Zhao, K. Hou, V. Shutthanandan, V., D. M Manos, “A mechanism for carbon nanosheet formation”, *Carbon*, 45, 11, 2229, 2007.
- [105] Seo, D. H., Kumar, S., & Ostrikov, K., “Control of morphology and electrical properties of self-organized graphenes in a plasma”, *Carbon*, 49, 13, 4331, 2011.
- [106] R. U. R. Sagar, M. Zhang, X. Wang, B. Shabbir, F. J. Stadler, “Facile magnetoresistance adjustment of graphene foam for magnetic sensor applications through microstructure tailoring”, *Nano Materials Science*, 2589, 9651, 2020.
- [107] Zhao, X., Outlaw, R. A., Wang, J. J., Zhu, M. Y., Smith, G. D., Holloway, B. C. “Thermal desorption of hydrogen from carbon nanosheets”, *Journal of Chemical Physics*, 124, 19, 2006.
- [108] A. Vesel, R. Zaplotnik, G. Primc, M. Mozetič, “Synthesis of Vertically Oriented Graphene Sheets or Carbon Nanowalls-Review and Challenges”, 12, 2968, 2019.

-
- [109] Liu, R.L.; Chi, Y.Q.; Fang, L.; Tang, Z.S.; Yi, X. "Synthesis of carbon nanowall by plasma-enhanced chemical vapor deposition method", *J. Nanosci. Nanotechnol*, 14, 1647, 2014.
- [110] K. Davami, M. Shaygan, N. Kheirabi, J. Zhao, D. A. Kovalenko, M. H. Rummeli, J. Opitz, G. Cuniberti, J-S. Lee, M. Meyyappan, Synthesis and characterization of carbon nanowalls on different substrates by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, *Carbon*, 72, 372, 2014.
- [111] S. Vizireanu, M.D. Ionita, R.E. Ionita, S. D. Stoica, C. M. Teodorescu, M. A. Husanu, N. G. Apostol, M. Baibarac, D. Panaitescu, G. Dinescu, "Aging phenomena and wettability control of plasma deposited carbon nanowall layers", *Plasma Processes and Polymers*, 14, 11, 1700023, 2017.
- [112] S. Vizireanu, M. D. Ionita, G. Dinescu, I. Enculescu, M. Baibarac, I. Baltog, , "Post-synthesis carbon nanowalls transformation under hydrogen, oxygen, nitrogen, tetrafluoroethane and sulfur hexafluoride plasma treatments," *Plasma Processes and Polymers*, 9, 4, 363, 2012.
- [113] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, "Graphene based materials: past, present and future", *Prog. Materials Science*, 56, 1178, 2011.
- [114] S. Kurita, A. Yoshimura, et. al., "Raman Spectra of Carbon Nanowalls Grown by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Journal of Applied Physics*, 97, 10, 104320, 2005.
- [115] F. Tuinstra, J.L. Koenig, "Raman spectrum of graphite," *Journal of Chemical Physics*, 53, 3, 1126, 1970.
- [116] A. Cuesta, P. Dhamelinourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, "Raman microprobe studies on carbon materials," *Carbon*, 32, 8, 1523, 1994.
- [117] A. C. Ferrari, J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Physical review. B, Condensed matter*, 61, 20, 14095, 2000.
- [118] A. Eckmann, A. Felten, I. Verzhbitskiy, R. Davey, C. Casiraghi, "Raman study on defective graphene: Effect of the excitation energy, type, and amount of defects", *Physical Review B*, 88, 3, 035426, 2013.

-
- [119] A. C. Ferrari, D. M. Basko, “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene”, *Nature Nanotechnology*, 8, 4, 235, 2013.
- [120] L.M. Malarda, M.A. Pimentaa, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, “Raman spectroscopy in graphene”, *Physics Reports*, 473, 51, 5, 2009.
- [121] D.S. Lee, C. Riedl, B. Krauss, K von Klitzing, U. Starkle, J.H. Smet, “Raman spectra of epitaxial graphene on SiC and of epitaxial graphene transferred to SiO₂ “, *Nano Letterers*, 8, 12, 4320, 2008.
- [122] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, Da Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, “Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers”, *Physical Review Letterers*, 97, 18, 187401, 2006.
- [123] I. Gouzman, O. Girshevitz, R. Vova, A. Shawat Efrat., N. Sukenik Chaim, D. Nessim Gilbert, “High Rate of Hydrogen Incorporation in Vertically Aligned Carbon Nanotubes during Initial Stages of Growth Quantified by Elastic Recoil Detection,” *Journal of Physical Chemistry C*, 119, 47, 26726, 2015.
- [124] I. Burducea, M. Straticiu, D.G. Ghiță, D.V. Moșu, C.I. Călinescu, N.C. Podaru, D.J.W. Mous, I. Ursu, N.V. Zamfir, “A new ion beam facility based on a 3 MV TandemTM at IFIN-HH, Romania,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms*, 359, 12, 2015.
- [125] P. Blake, E.W. Hill, A.H.C. Neto, K.S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T.J. Booth, and A.K. Geim, “Making graphene visible,” *Applied Physics Letters*, 91, 63124, 2007.
- [126] T. Itoh, Y. Nakanishi, T. Ito, A. Vetushka, M. Ledinský, A. Fejfar, J Kočka, S. Nonomura, “Electrical properties of carbon nanowall films”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358, 17, 2548, 2012.
- [127] V. A. Krivchenko,, S. A. Evlashin,, K. V. Mironovich,, N. I. Verbitskiy,, A. Nefedov,, C. Wöll,, A. Ya. Kozmenkova,, N. V. Suetin,, S. E. Svyakhovskiy,, D. V. Vyalikh,, A. T. Rakhimov,, A. V. Egorov, L. V. Yashina, “Carbon nanowalls: the next step for physical manifestation of the black body coating ”, *Scientific reports*, 3, 1, 3328, 2013.
- [128] S. Ghosh, K. Ganesan, S. R. Polaki et al., “Evolution and defect analysis of vertical graphene nanosheets,” *Journal of Raman Spectroscopy*, 45, 8, 642, 2014.

-
- [129] S. Vizireanu, B. Mitu, C. R. Luculescu, L. C. Nistor, and G. Dinescu, "PECVD synthesis of 2D nanostructured carbon material," *Surface and Coatings Technology*, 211, 2, 2012.
- [130] Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M.S.; Kong, J., "Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition" *Nano Letter*, 9, 1, 30, 2008.
- [131] L. Jiang, T.Z. Yang, F. Liu, J. Dong, Z.H. Yao, C. M. Shen, S. Z. Deng, N. S. Xu, Y. Q. Liu, H. J. Gao, "Controlled Synthesis of Large Scale, Uniform, Vertically Standing Graphene for High Performance Field Emitters", *Advanced Materials*, 25, 250, 2013.
- [132] Barzola-Quiquia, J.-L. Yao, P. Rödiger, K. Schindler, P. Esquinazi, "Sample Size Effects on the Transport Characteristics of Mesoscopic Graphite Samples", *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 205, 12, 2924, 2008.
- [133] D.U.B. Aussems, K. Bystrov, I. Dogan, C. Arnas, M. Cabié, T. Neisius, M. Rasinski, E. Zoethout, P. Lipman, M.C.M. van de Sanden, T.W. Morgan, "Fast nanostructured carbon microparticle synthesis by one-step high-flux plasma processing", *Carbon*, 124, 403, 2017.
- [134] M. Hölting, C. Ruhmlieb, C. Strelow, T. Kipp, A. Mews, "Synthesis of Carbon Nanowalls and Few-Layer Graphene Sheets on Transparent Conductive Substrates", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 229, 301, 1, 2015.
- [135] A. Achoura, S. Vizireanu, G. Dinescu, L. Le Brizouala, M.-A. Djouadia, M. Boujtita, "Electrochemical anodic oxidation of nitrogen doped carbon nanowall films: X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy study", *Applied Surface Science*, 273, 49, 2013.
- [136] Kondo S, Kawai S, Takeuchi W, Yamakawa K, Den S, Kano H, Hiramatsu M, Hori M, "Initial growth process of carbon nanowalls synthesized by radical injection plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Applied Physics Letters*, 106, 1, 094302, 2009.
- [137] J. Hu, Y. Ji, Y. Shi, F. Hui, H. Duan, Mario Lanza, "A review on the use of graphene as a protective coating against corrosion", *Annals of Materials Science & Engineering*, 1, 3, 2014.

-
- [138] M. Lanza, Y. Wang, T. Gao, A. Bayer, M. Porti, M. Nafria, Y. Zhou, G. Jing, Y. Zhang, Z. Liu, D. Yu, H. Duan, “Electrical and mechanical performance of graphene sheets exposed to oxidative environments”, *Nano Research*, 6, 7, 485, 2013.
- [139] C. Surdu-Bob, R. Vladioiu, M. Badulescu, G. Musa, “The quality of the films, the high deposition rate and Diamond and Related Materials”, *Diamond and Related Materials*, 17, 10-Jul, 1625, 2008.
- [140] M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W.I. Milne, “Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition,” *Journal of Applied Physics*, 90, 10, 5308, 2001.
- [141] Y. Muranaka, H. Yamashita, K. Sato, H. Miyadera, “The role of hydrogen in diamond synthesis using a microwave plasma in a CO/H₂ system”, *Journal of Applied Physics*, 67, 10, 6247, 1990.
- [142] M. Zhu, J. Wang, R. A. Outlaw, K. Hou, D. M. Manos, B. C. Holloway, “Synthesis of carbon nanosheets and carbon nanotubes by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition”, *Diamond Related Materials*, 16, 2, 196, 2007.
- [143] Z. H. Ni, H. M. Fan, Y. P. Feng, “Raman spectroscopic investigation of carbon nanowalls”, *Journal Chemical Physics*, 124, 20, 204703, 2006.
- [144] Srikrishna C. Bodepudi, Abhay P. Singh, Sandipan Pramanik, “Current-Perpendicular-to-Plane Magnetoresistance in Chemical Vapor Deposition-Grown Multilayer Graphene”, *Electronics*, 2, 3, 315, 2013.
- [145] P. Esquinazi, “Invited review: Graphite and its hidden superconductivity”, *Papers in Physics*, 5, 050007, 2013.
- [146] P. Esquinazi, J. Krüger, J. Barzola-Quiquia, R. Schönemann, “On the low-field Hall coefficient of graphite”, *AIP Advances*, 4, 11, 117121, 2014.
- [147] A. Ballestar, J. Barzola-Quiquia, T. Scheike, P. Esquinazi, “Josephson-coupled superconducting regions embedded at the interfaces of highly oriented pyrolytic graphite”, *New Journal Physics*, 15, 023024, 2013.
- [148] X. Wu, X. Li, Z. Song, C. Berger, W. A. de Heer, “Weak antilocalization in epitaxial graphene: evidence for chiral electrons”, *Physics Review Letter*, 98, 13, 136801, 2007.

-
- [149] Matis, B.R.; Bulat, F.A.; Friedman, A.L.; Houston, B.H.; Baldwin, J.W. “Giant negative magnetoresistance and a transition from strong to weak localization in hydrogenated graphene”, *Physics Review B*, 85, 19, 195437, 2012.
- [150] M. Hilke, M. Massicotte, E. Whiteway, V. YuWeak, “Localisation in clean and highly disordered graphene”, *Journal of Physics: Conference Series*, 456, 12016, 2013.
- [151] S.Pezzini, C.Cobaleda, E.Diez, V.Bellani, “Disorder and de-coherence in graphene probed by low-temperature magneto-transport: weak localization and weak antilocalization”, *Journal of Physics: Conference Series*, 456, 1, 012032, 2013.
- [152] J.Guillemette, N. Hemsworth, A. Vlasov, J. Kirman, F. Mahvash, P. Lévesque, M. Sifa, R. Martel, G. Gervais, S.Studenikin, A. Sachrajda, T. Szkopek, “Large magnetoresistance by Pauli blockade in hydrogenated graphene”, *Physical Review B*, 97, 16, 161402, 2018
- [153] I. Shlimak, E. Zion, A.V. Butenko, L. Wolfson, V. Richter, Yu. Kaganovskii, A. Sharoni, A. Haran, D. Naveh, E. Kogan, M. Kaveh, “Hopping magnetoresistance in ion irradiated monolayer graphene”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 76, 158, 2016.
- [154] A.L Friedman, J.L Tedesco, P.M. Campbell, J.C. Culbertson, E. Aifer, F.K. Perkins, R.L. Myers-Ward, J.K. Hite, C.R. Eddy, G.G Jernigan, D. K. Gaskill, “Quantum linear magnetoresistance in multilayer epitaxial graphene”, *Nano Letter*, 10, 3962, 2010.
- [155] H.L. Zhao, B.Z. Spivak, M.P. Gelfand, S. Feng, “Negative magnetoresistance in variable-range-hopping conduction”, *Physics Review B*, 44, 19, 10760, 1991.
- [156] H. Kamimura, A. Kurobe and T. Takemori, “Magnetoresistance in Anderson-localized Systems”, *Physica B+C*, 652, 117, 1983.
- [157] Y. Kopelevich, R.R. da Silva, B.C. Camargo, A.S. Alexandrov, “Extraordinary magnetoresistance in graphite: experimental evidence for the time-reversal symmetry breaking”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25, 466004, 2013.
- [158] Y. Kopelevich, R. R. da Silva, J. C. Medina Pantoja, A. M. Bratkovsky, “Negative c-axis magnetoresistance in graphite”, *Physics Letterers A*, 374, 45, 4629, 2010.

-
- [159] M. Rein, N. Richter, K. Parvez, X. Feng, H. Sachdev, M. Kläui, K. Müllen, “Magnetoresistance and Charge Transport in Graphene Governed by Nitrogen Dopants”, *ACS Nano*, 9, 1360, 2015.
- [160] M. Y. Azbel. “Variable-Range-Hopping Magnetoresistance”, *Physical Review B*, 43, 8, 6717, 1991.
- [161] R. Garg, D. P. Gopalan, S. C. de la Barrera, H. Hafiz, N. T. Nuhfer, V. Viswanathan, B. M. Hunt, T. Cohen-Karni, “Electron Transport in Multidimensional Fuzzy Graphene Nanostructures”, *Nano Letter*, 19, 5335, 2019.
- [162] Y. Kopelevich, J. H. S. Torres, R. R. da Silva, “Reentrant Metallic Behavior of Graphite in the Quantum Limit”, *Phys Rev Letter*, 90, 15, 156402, 2003.
- [163] E. Pallecchi, M. Ridene, D. Kazazis, F. Lafont, F. Schopfer, W. Poirier, M. O. Goerbig, D. Mailly, A. Ouerghi, “Insulating to relativistic quantum Hall transition in disordered graphene”, *Scientific Reports*, 31, 1, 1791, 2013.
- [164] Z.M Liao, B.H Han, Y.B. Zhou, D.P. Yu, J., “Hysteresis reversion in graphene field-effect transistors”, *Chemical Physics*, 133, 4, 044703, 2010.
- [165] K. Bennaceur, J. Guillemette, P.L. L’evesque, N. Cottenye, F. Mahvash, N. Hemsworth, Abhishek Kumar, Y. Murata, S Heun, M.-O. Goerbig, C. Proust, M. Siaj, R. Martel, G. Gervais and T. Szkopek, “Measurement of topological Berry phase in highly disordered graphene,” *Physics Review B*, 92, 12, 125410, 2015.
- [166] R. Vansweevelt, V. Mortet, J. D’Haen, B. Ruttens, Ch. V. Haesendonck, B. Partoens, F. M. Peeters, P. Wagner, “Study on the giant positive magnetoresistance and Hall effect in ultrathin graphite flakes”, *Physics Status Solidi A*, 208, 6, 1252, 2011.
- [167] P. Wagner, D. Mazilu, L. Trappeniers, V. V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede, “Anomalous Hall effect in thin films of $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ”, *Physics Review B*, 55, 22, R14721, 1997.
- [168] Parkanskya N, Alterkopa B, Boxmana R L, Leitusb G, Berkhc O, Barkayd Z, Rosenberg Y and Eliaz N, “Magnetic properties of carbon nano-particles produced by a pulsed arc submerged in ethanol”, *Carbon*, 46, 215, 2008.
- [169] Esquinazi P, Spemann D, Höhne R, Setzer A, Han K-H, Butz T, “Induced magnetic ordering by proton irradiation in graphite”, *Physics Review Letter*, 91, 22, 227201, 2003.

[170] Kusakabe K, Maruyama M, “Magnetic nanographite”, *Physics Review B*, 67, 9, 092406, 2003.

[171] Yazyev O V, “Magnetism in disordered graphene and irradiated graphite”, *Physics Review Letter*, 101, 3, 037203, 2008.