

A. PROTOCOLO DE CARACTERIZACIÓN BÁSICA DE GRAFENO EN LÁMINA DELGADA Y SU ETIQUETADO

El presente documento describe **la información mínima** que deben incluir las *fichas de producto* relativas al grafeno en su forma de lámina delgada, producido por los métodos de deposición química en fase vapor (CVD de sus siglas en inglés, *Chemical Vapor Deposition*) o por sublimación selectiva de silicio en obleas de carburo de silicio (SiC).

La Tabla I resume el tipo de información que debe proporcionarse acerca de la muestra en *fichas de producto* y se refiere a los métodos que han de utilizarse para la caracterización de las propiedades del material grafénico.

Propiedad	Técnica	Resultados / Rangos	Norma
Estructura	Micro-Raman/ Análisis Lorentzianas	I_D / I_G , I_{2D} / I_G Posición y anchura pico 2D (RS_{2D} , $FWHM_{2D}$) (cm ⁻¹) Posición y anchura pico G(RS_G , $FWHM_G$) (cm ⁻¹)	Procedimiento descrito más abajo
Morfología/Recubrimiento / impurezas macroscópicas	Microscopía Óptica y/o Mapa FWHM Pico 2D micro-Raman	% Recubrimiento, % Monocapa	Procedimiento descrito más abajo
Transmitancia (T)	Absorción óptica en transmisión	% a una longitud de onda dada	internacional ISO 20508:2003(E) (referencia bibliográfica [1])
Resistencia eléctrica de lámina R_S Densidad de portadores n_S Tipo de portadores (signo de n_S) Movilidad de los portadores μ	Barra Hall o Van der Pauw	R_S [Ω /sq] n_S [cm ⁻²] signo n_S μ [cm ² /Vs]	Referencias bibliográficas [2] y [3]

Tabla I: Propiedades del material grafénico que deben ser descritas en la *ficha de producto* y descripción del método de medida.

Asimismo, la *ficha de producto* debe describir las propiedades del sustrato sobre el que el grafeno ha sido depositado, tal y como de detalla en la **Tabla II** de este apartado.

n°	CARACTERÍSTICA DEL SUSTRATO	INFORMACIÓN
1.	Material	
2.	Área	
3.	Espesor	
4.	Dopante	
5.	Resistividad	
6.	Politipo (muestras de SiC)	
7.	Orientación	
8.	Error de corte	
9.	Tipo de pulido	
10.	Transmitancia	

Tabla II: Propiedades del sustrato que deben ser descritas en la *ficha de producto*.

Adicionalmente, la *ficha de producto* proporcionará los datos de la **Tabla III** para el seguimiento del producto.

n°	CARACTERÍSTICA	INFORMACIÓN
1.	N° ID	
2.	N° Batch	
3.	Tipo de material	
4.	Método de Producción	

Tabla III. Información del producto

1. DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS PARA LA CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La *ficha de producto* debe contener información relativa a la calidad estructural del mismo medida por espectroscopía micro-Raman, en cada *batch*. Todas las medidas de micro-Raman deberán realizarse bajo las siguientes condiciones:

- El valor de la longitud de onda del láser se debe indicar expresamente, al igual que el tipo de sustrato sobre el que se mida. A continuación, en la Tabla IV se muestran algunos ejemplos:

SUSTRATO	LÁSER
SiC	532nm
SiO ₂ /Si	532nm
Cuarzo	532nm
Cu	532nm

Tabla IV. Tipo de sustrato y longitud de onda del láser empleado.

- La potencia máxima empleada debe ser inferior a 1 mW.
- El diámetro del *spot* del láser al incidir sobre la superficie de la muestra no debe superar 1 μm .
- La relación señal-ruido ha de ser superior a 20 para los picos Raman G y 2D.
- Los ajustes a los picos Raman característicos se realizarán empleando curvas Lorentzianas.
- Las medidas podrán realizarse como **espectros puntuales o mapas bidimensionales**, y se llevarán a cabo para cada *batch* de material. Si el *espectro es puntual*, la selección de las áreas a analizar variará dependiendo del tamaño y forma del sustrato. Se llevará a cabo un análisis de la posición, la intensidad y anchura de los picos relevantes (G, D y 2D) de 5 puntos individuales por área, de manera que se obtenga un análisis representativo del total de la muestra. El esquema utilizado para el muestreo en las medidas Raman deberá proporcionarse en la ficha de producto. En la Figura 1 de este Anexo se muestran dos ejemplos:

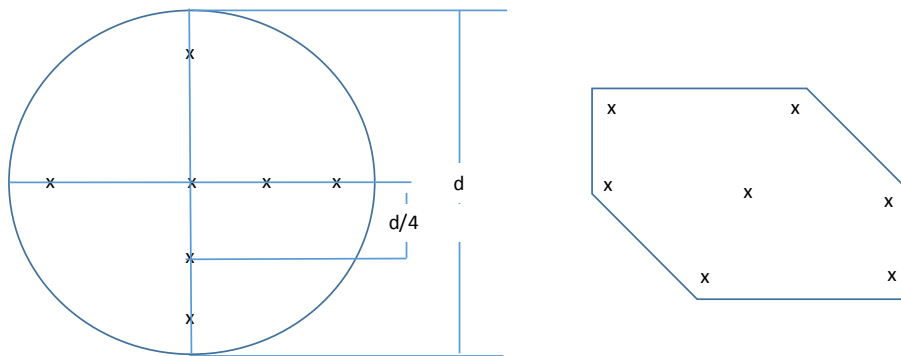


Figura 1. Ejemplos de sustratos donde se señalan las áreas a analizar en un sustrato de 4 ϕ y otro con forma irregular. En cada una de las áreas marcadas se obtendrán 5 espectros individuales.

- Los espectros se representarán, para una visualización más clara, con el eje de abscisas dividido en dos intervalos: uno comprendiendo la zona del espectro de 1200 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} , y el otro de 2500 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} como se muestra en la **Figura 2.a**.

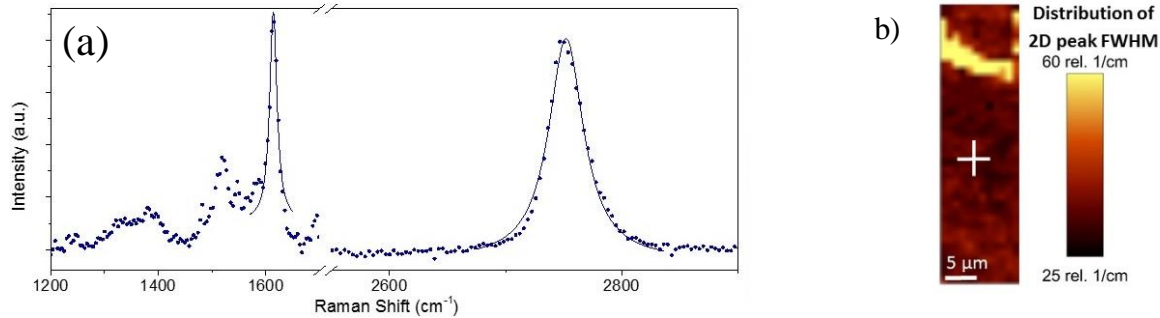


Figura 2: a) Espectro Raman de una muestra de grafeno, b) Mapa de espectroscopía Raman de la anchura a media altura del pico 2D de una muestra de grafeno sobre SiC.

- Si el análisis estructural por **micro-Raman se realiza mediante barrido**, la imagen del mapa bidimensional debe presentar el valor de la anchura a mitad de altura (FWHM, de las siglas en inglés *full width at half maximum*) del pico 2D correspondiente al ajuste a una curva lorentziana de los resultados experimentales en un área mínima de $10\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ de la superficie de la muestra, y empleando un mínimo de 100 puntos, como se presenta en la **Figura 2.b**, a modo de ejemplo. En el caso de las muestras preparadas por sublimación térmica selectiva de SiC y en la cara polar del silicio, la dirección preferencial de barrido será perpendicular a la dirección de las terrazas.
- A partir de los espectros puntuales obtenidos se calcularán las posiciones del pico 2D y G, $RS_{2D}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ y $RS_G\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ respectivamente, intensidades de los picos D, G y 2D (I_D, I_G e I_{2D}) y FWHM de los picos G y 2D ($FWHM_G$ y $FWHM_{2D}$):
 - En el caso de grafeno sintetizado por métodos CVD, los parámetros anteriores se aportarán como la media de las medidas de los espectros puntuales. La ficha de producto describirá los valores promedios, determinados a partir de la media aritmética en todos los espectros puntuales registrados, de las siguientes magnitudes: $RS_{2D}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$, I_D/I_G , I_{2D}/I_G , $FWHM_G\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ y $FWHM_{2D}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$.
 - En el caso de muestras de grafeno crecidas sobre SiC, existen amplias zonas en las terrazas cubiertas con monocapa y otras, fundamentalmente situadas en los bordes de las terrazas, donde hay normalmente bicapa. Por esta razón la media de los parámetros referidos anteriormente no aporta una información relevante en cuanto al

contenido de monocapa, teniendo sólo sentido reportar el porcentaje de monocapa por medidas micro Raman de barrido (ver abajo).

- Cuando la caracterización estructural se evalúe por técnicas micro Raman de barrido, la medida de la fracción de monocapa en **la ficha de producto** se dará como valor porcentual del área obtenida a través de las imágenes del mapa Raman bidimensional de la FWHM. Se considerará que un punto sobre la imagen de mapeado es grafeno monocapa si el valor de FWHM es igual o inferior a 40 cm^{-1} . El valor porcentual resultará de dividir la fracción de área monocapa obtenida entre el área total de la imagen. Análogamente, el área de recubrimiento se dará en términos porcentuales, y se obtendrá a partir de las imágenes de mapeado 2D referidas anteriormente. Se deducirá del cociente entre el área relativa donde aparezca el pico 2D, y el área total de la imagen. Esta medida se llevará a cabo en cada muestra producida.
- Asimismo, la **ficha de producto** debe contener información relativa a la calidad estructural medida por técnicas de microscopía óptica. La caracterización por microscopía óptica permitirá determinar cuál es el porcentaje de recubrimiento macroscópico total de la superficie en muestras producidas por CVD y una vez transferidas sobre el sustrato requerido. Además, se indicará el porcentaje de la superficie correspondiente a monocapa, impurezas (escala macro) y defectos a partir de un conteo realizado con el software del microscopio. El análisis por microscopía óptica se llevará a cabo en cada una de las muestras producidas y se incorporará una imagen característica en la ficha del producto.

2. DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS PARA LA CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

La **ficha de producto** debe contener información relativa a la resistencia de lámina del grafeno R_S [Ω/sq], la densidad n_S [cm^{-2}] y tipo de portadores (signo de n_S), así como la movilidad μ [cm^2/Vs] de los mismos. La caracterización eléctrica se determinará para cada **batch**. Los valores se darán dentro de un intervalo y se especificará el tipo de medida utilizado.

En todo caso, para la caracterización eléctrica, el grafeno debe estar sobre un sustrato aislante o semiconductor. Las medidas eléctricas se realizarán en condiciones de temperatura ambiente y de presión atmosférica. Se proponen dos métodos alternativos para efectuar las medidas de transporte eléctrico en muestras de grafeno producido por CVD o sublimación en SiC:

- Medidas por el método de **Van der Pauw**: el método se detalla en la **referencia [1]** del presente documento. La configuración geométrica de los cuatro contactos óque pueden ser por presión sobre la película de grafeno de cuatro micropuntas o contactos utilizando pintura de plataó según se ilustra en las **figuras 3.a y 3.b**.
- Medidas por el método de **barra Hall**: el método se detalla en la **referencia [2]** del presente documento, y de forma esquemática se presenta en las **figura 3.c y 3.d**. De manera general,

este método requiere de procesos de litografía y *lift-off* para definir una barra Hall de grafeno aislada sobre la superficie de la muestra, así como la fabricación de contactos sobre las extremidades de la propia barra Hall. Cuando las muestras se hayan tratado por técnicas litográficas, antes de hacer realizar la medida, se realizará un tratamiento de recocido a 400 grados centígrados en atmosfera reductora durante una hora para eliminar los restos de resina.

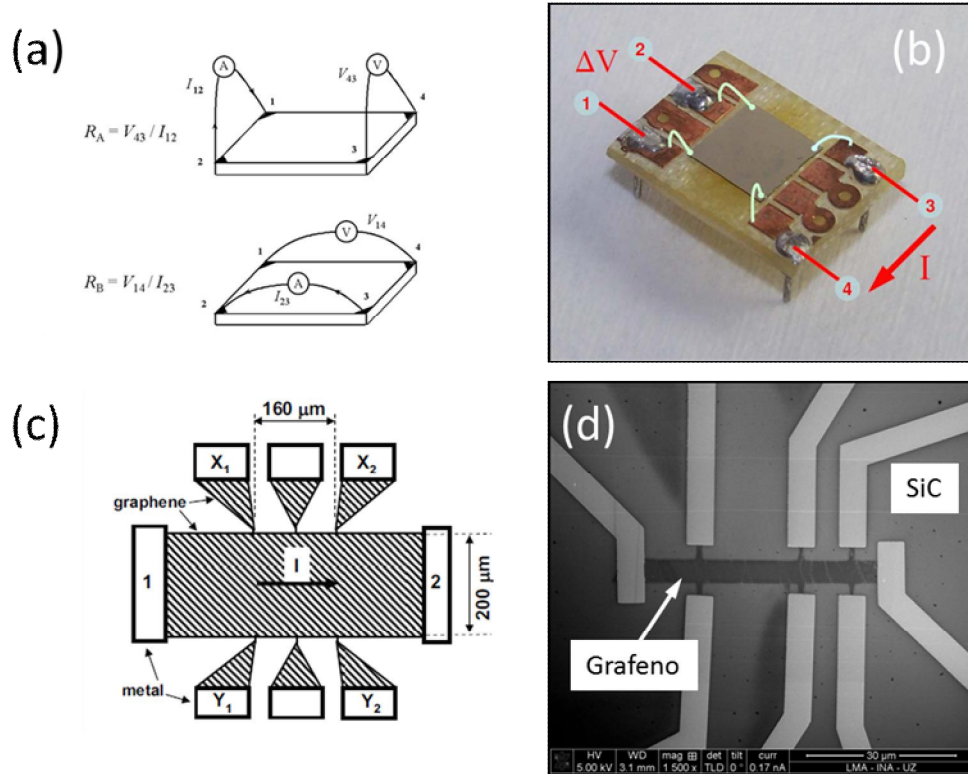


Figura 3: Representaciones esquemáticas de la configuración geométrica en las medidas (a) de Van der Pauw y (c) por barra Hall. (b) *Chip carrier* con microcontactos (resaltados en azul claro) sobre los vértices de una muestra cuadrada para efectuar medidas de Van der Pauw, y (b) barra Hall litografiada sobre grafeno crecido sobre SiC.

- Las expresiones para determinar la resistencia (R_S) de una película de grafeno [1-2], para las medidas efectuadas por los métodos de Van der Pauw y de la barra Hall son las siguientes:

(1) Van der Pauw:

$$\exp(-\pi R_{\text{VERTICAL}}/R_S) + \exp(-\pi R_{\text{HORIZONTAL}}/R_S) = 1$$

(2) Barra Hall:

$$R_s = \frac{(V_{X_2} - V_{X_1})w}{I_d}$$

donde en la **ecuación (1)** se tiene que R_{VERTICAL} y $R_{\text{HORIZONTAL}}$ son medias aritméticas de valores experimentales de las resistencias definidas en la **referencia [1]**. Mientras que en la **ecuación (2)** w es la anchura de la barra Hall, d la distancia entre los puntos X2 y X1 e I es el valor de la corriente que fluye entre los puntos 1 y 2 (ver **figura 3.c**).

- Las expresiones para determinar el valor de la **densidad de portadores** (n_s) se muestran en las **referencias [1] y [2]** para el método de Van der Pauw y el método de la barra Hall;

(3) Van der Pauw:
$$n_s = \frac{IB}{eU_H}$$

(4) Barra Hall:
$$n_s = - \frac{1}{eR_H}$$

donde I es la corriente aplicada, B es la inducción magnética, e es la carga del electrón, U_H es el valor promedio -definido en la **referencia [1]**- de los voltajes Hall U_{13} y U_{24} medidos sobre las diagonales de la muestra bajo la presencia de las corrientes eléctricas inducidas I_{24} e I_{13} , respectivamente, donde los subíndices denotan los vértices de la muestra en la **figura 2.a**, en cada caso. Finalmente, R_H es el coeficiente Hall definido en la **referencia [2]**.

- **El tipo de portador mayoritario viene determinado por el signo de n_s :** positivo ($n_s > 0$) cuando los portadores mayoritarios son huecos, y negativo ($n_s < 0$) cuando los portadores mayoritarios son electrones.
- **La movilidad (μ) de portadores** se expresa de la misma forma en ambos métodos, y viene determinada por la expresión:

(5) Van der Pauw y Barra Hall:
$$\mu = \frac{1}{n_s e R_s}$$

Donde los valores de R_s y n_s son los valores de resistencia y densidad de portadores determinados mediante las ecuaciones (1-4) de este apartado.

3. DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS PARA LA CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

De modo genérico, se define la transmitancia como la proporción, expresada en porcentaje, de luz incidente que se transmite a través de una muestra para un haz de una determinada longitud de onda comprendida entre 380 nm y 780 nm. La caracterización de la transmitancia se llevará a cabo por **batch**.

La transmitancia de la muestra se ajusta a la normativa estándar internacional **ISO 20508:2003(E)**: *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -Determination of light transmittance of ceramic films with transparent substrate* [3].

El procedimiento para la medida experimental se realizará en 2 pasos:

- Medida de transmitancia del sustrato limpio.
- Medida de transmitancia de la muestra (sustrato y grafeno) perpendiculares al haz de luz incidente. En el caso de la muestra, el haz debe incidir sobre la cara cubierta de grafeno. El punto de máxima transmitancia determinará la posición experimental de muestra y sustrato para las medidas

Referencias:

[1] ISO 20508:2003(E): Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Determination of light transmittance of ceramic films with transparent substrate.

[2] T. Ciuk and W. Strupinski, "Statistic of epitaxial graphene for Hall effect sensors" *Carbon* **93**, 1042 (2015)

[3] C. Dimitrakopoulos *et al.*, "Wafer-scale epitaxial graphene growth on the Si-face of hexagonal SiC(0001) for high frequency transistors" *J. Vac. Sci. Technol. B* **28**, 985 (2010)

B. CARACTERIZACIÓN BÁSICA DE GRAFENO EN VOLUMEN Y EN SOLUCIÓN

El presente documento pretende asentar las bases para **la información mínima** que deben incluir las **fichas de producto** relativas al grafeno en volumen o como suspensión, cualquiera que sea su método de síntesis.

En la **Tabla I** de este apartado se expone el tipo de información que debe proporcionarse acerca de las propiedades de la **muestra gráficas en volumen** y los protocolos de medida.

Propiedad	Técnica	Resultados / Rangos	Norma/Método de medida
Superficie Específica	BET	m ² /g	ISO 9277
Pureza Carbono	TGA	%	ISO 11308
Estabilidad Térmica	TGA	% a T dada	ISO 11308
Análisis elemental (N,C,H,O,S)	ICP, (N,C,H,O,S) Combustión	%	CHNS/O: El análisis elemental de C, H, N y S se realiza mediante el método modificado de Pregl-Dumas (dynamic flash combustion), usando helio como gas portador. Los porcentajes se presentan en peso. El equipo analizador elemental se calibra con 263 mg de BBOT empleando K factor como método de calibración.
Parámetros para estimar el espesor	BET, DRX	BET: m ² /g Lc nm	Se utilizará la norma ISO9277:2010 para la medida del BET. DRX: se realiza en pastilla (ver la preparación de la muestra para RAMAN) N. Iwashita et al. / Carbon 42 (2004) 7016714
Tamaño Lateral	LD D50, DRX La	µm según LD D50 µm según DRX La nm	DRX: se realiza en pastilla (ver la preparación de la muestra para RAMAN) Se determinarán mediante difracción de rayos X, de acuerdo con el procedimiento estándar descrito en Carbon, 2004, 701-714, los parámetros de distancia interplanar d(002), tamaño de cristal en la dirección c, Lc , ambos a partir del pico de difracción 002, así como La, dimensión del cristal en la dirección a, a partir del pico 110. LD procedimiento interno.
Defectos	RAMAN	I _D /I _G gap FWHM pico D	*ver a continuación

Tabla I. Caracterización básica del material grafeno en volumen.

*Preparación de la muestra: La medida se realizará en pastilla de diámetro 13 mm:

- Peso: 0,16 g

- Presión: 10 Tn
- Tiempo: 5 minutos

La medida de Raman se realizará con el microscopio RAMAN.

Condiciones de medida:

- Range: Extended / 1000 to 3500 Raman shift/cm-1
- Rectangle map: 15 points
- Exposure time: 10s
- Laser Power: 10%
- Accumulations: 2
- Objective: x20

I_D/I_{Gapp} : se calcula por división de la intensidad máxima del pico D frente a la intensidad máxima del pico G_{app} (el pico G_{app} se denomina a la envolvente de los picos G y D')

FWHM pico D: anchura a mitad de pico del pico D

En la **Tabla II** de este apartado se expone el tipo de información que debe proporcionarse acerca de las propiedades de la **muestra grafénica en suspensión** y los protocolos de medida.

Propiedad	Técnica	Resultados / Rangos	Norma/Método de medida
Tipo Disolvente	Información	Nombre y % (si >1%)	
Surfactantes	Información fabricante	Si / No	
Residuo sólido	Gravimetría	%	Procedimiento interno
Análisis elemental (N,C,H,O,S)	ICP, Combustión (N,C,H,O,S)	%	*similar a bulk
Espesor	DRX papel filtrado	L_c/d_{002} Nanómetros / Few (hasta 6 capas), Multi (hasta 10), Alto Porcentaje de monocapa*	DRX: N. Iwashita et al. / Carbon 42 (2004) 7016714 L_c
Tamaño lateral	SEM, DLS	μm	Procedimiento interno
Defectos	RAMAN papel filtrado	I_D/I_{Gapp} FWHM pico D	*similar a bulk pero sin hacer pastilla

Tabla II. Caracterización básica del material grafeno en suspensión.

Adicionalmente, la **ficha de producto**, proporcionará los datos de la **Tabla III** de este apartado para el seguimiento del producto.

n°	CARACTERÍSTICA	INFORMACIÓN
1.	N° ID	Nombre del producto
2.	N° Batch	
3.	Tipo de material	
4.	Método de Producción	Seleccionar entre: <ul style="list-style-type: none"> • Exfoliación en fase líquida • Oxidación química • Oxidación/exfoliación • rGO • Exfoliación mecánica • Intercalación exfoliación • Métodos bottom up

Tabla III. Información del producto.