



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Simulación atomística
de manipulación e irradiación
de grafito y grafeno

Jesús Martínez Asencio



Tesis **Doctorales**

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Simulación atomística de manipulación e irradiación de grafito y grafeno

Jesús Martínez Asencio

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral

Alicante, enero 2018



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Departamento de Física Aplicada
Facultad de Ciencias

**SIMULACIÓN ATOMÍSTICA DE
MANIPULACIÓN E IRRADIACIÓN DE
GRAFITO Y GRAFENO**

Jesús Martínez Asencio

Tesis presentada para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Alicante
Mención de Doctor Internacional
Programa de doctorado en Nanociencia y Nanotecnología

Dirigida por:
Dra. María José Caturla Terol

Enero de 2018

-I'm here on a whole new adventure!
+Growing a moustache?
-No. Bigger than that.
+...A beard?
A conversation (Monkey Island 2)

*Excellent. The Enrichment Center reminds you
that bold, persistent experimentation
is the hallmark of good science.*
GLaDOS (Portal)

*MRMELEE! You can't give up just yet...
You have to stay determined!*
Asgore (Undertale)

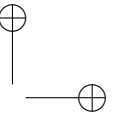
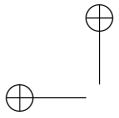
*Thank you, Mario!
But our princess is in another castle!*
Toad (Super Mario Bros.)

Universitat d'Alicant
Universidad de Alicante

Índice general

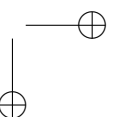
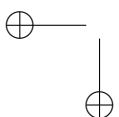
1. Introducción al grafeno	1
1.1. Qué, quién, cuándo, dónde, cómo y el porqué del grafeno . . .	1
1.2. Alótropos del carbono y estructuras basadas en grafeno	4
1.2.1. Alótropos del carbono	4
1.2.2. Estructuras basadas en grafeno	9
1.3. Métodos de obtención y producción de grafeno	11
1.3.1. Por métodos de exfoliación	12
1.3.1.1. Por exfoliación mecánica	12
1.3.1.2. Por modificación química del grafito y exfoliación de óxido de grafito	12
1.3.1.3. Por electroexfoliación local de grafito con STM	14
1.3.2. Por métodos de crecimiento sobre superficies	16
1.3.2.1. Por deposición química de vapor (CVD)	16
1.3.2.2. Por crecimiento epitaxial sobre SiC	17
1.3.3. Nuevos métodos extravagantes o no convencionales . . .	18
1.4. Propiedades y aplicaciones del grafeno	20
2. Metodología: dinámica molecular y modelización del grafeno	33
2.1. Introducción a la dinámica Molecular: concepto, limitaciones y utilidad	33
2.2. LAMMPS y el algoritmo general de dinamica molecular	36
2.3. Algoritmo de integración: Verlet	39
2.4. Potenciales de interacción	40
2.4.1. Potenciales de Tersoff y Tersoff/ZBL	41
2.4.2. AIREBO	44
2.5. Control de las propiedades termodinámicas del sistema	46

3. Estructura y defectos en grafeno	53
3.1. Introducción	53
3.2. Defectos estructurales	54
3.2.1. Defectos de Stone-Wales (SW)	55
3.2.2. Monovacantes (V_1)	56
3.2.3. Divacantes (V_2)	58
3.2.4. Multivacantes	59
3.2.5. Adátomos	61
3.3. Cambios en las propiedades del grafeno inducidas por los defectos	62
3.4. Generación de defectos por irradiación	63
4. Propiedades mecánicas del grafeno	77
4.1. Introducción	77
4.2. Propiedades mecánicas a partir de ensayos de tracción	78
4.3. Caracterización mecánica por nanoindentación	85
4.4. Corrugaciones en el grafeno	90
5. Resultados: Electroexfoliación de grafito mediante una punta de STM	101
5.1. Introducción	101
5.2. Metodología	104
5.3. Resultados	105
5.4. Resumen y conclusiones	111
6. Resultados: Daño por radiación en grafeno	115
6.1. Irradiación a baja energía ($\sim eV - keV$)	115
6.1.1. Metodología	115
6.1.2. Caracterización de defectos producidos por la irradiación	119
6.1.3. Irradiación con iones de carbono	127
6.1.4. Irradiación con iones de argón	139
6.2. Irradiación de alta energía ($\sim MeV$)	148
6.2.1. Metodología	149
6.2.2. Resultados	151
6.3. Resumen y conclusiones	162
7. Resultados: Propiedades mecánicas del grafeno: influencia de la irradiación y la deformación	169
7.1. Introducción	169
7.2. Determinación de las propiedades mecánicas mediante ensayos de tracción	171
7.2.1. Metodología	171
7.2.2. Resultados para láminas de grafeno prístinas	174
7.2.3. Resultados para láminas de grafeno con defectos	186
7.2.4. Propuesta de un experimento de tracción de grafeno	187



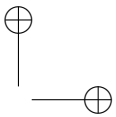
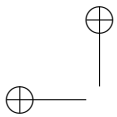
7.3. Determinación de las propiedades mecánicas mediante nanoindentación	190
7.3.1. Metodología	190
7.3.2. Resultados para muestras estiradas sin defectos	192
7.3.3. Resultados para muestras irradiadas	197
7.4. Resumen y conclusiones	203
8. Conclusiones y trabajo futuro	211
A. Apéndice: Tablas de interés	219
A.1. Parámetros de red	219
A.2. Parámetros de los potenciales empíricos empleados	220
A.3. Energías de formación	221
A.4. Magnitudes de interés de las propiedades mecánicas del grafeno	221
A.5. Defectos en membranas tensionadas	224
B. Apéndice: Contenido multimedia	235
C. Apéndice: Discusión acerca del cálculo de las propiedades mecánicas del grafeno	237
C.1. A partir de simulaciones de ensayos de tracción	237
C.2. A partir de simulaciones de nanoindentación	238
C.2.1. Análisis de las curvas carga-desplazamiento sin Langevin en la región de indentación	239
C.2.2. Análisis de las simulaciones con Langevin en la región de indentación y un radio efectivo	247
D. Apéndice: Láminas de grafeno utilizadas durante la irradiación de alta energía	253

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante





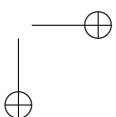
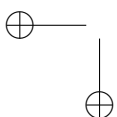
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Resumen

Grafeno es el nombre que recibe una única capa de átomos de una estructura de grafito. Es decir, una lámina de grosor atómico con átomos de carbono dispuestos de forma hexagonal. Debido al teorema de Mermin-Wagner, no se contemplaba la existencia de materiales de carácter bidimensional debido a inestabilidades termodinámicas, pero fue en 2004 cuando los investigadores Andre Geim y Konstantin Novoselov, contra todo pronóstico y de una manera casi fortuita, consiguieron aislar y caracterizar experimentalmente este material, logro que les valió el Premio Nóbel de Física en el 2010. Desde entonces, se han hallado diversas formas de sintetizar grafeno, aunque todavía no se ha dado con la manera óptima para su industrialización. El descubrimiento de esta singular lámina bidimensional atrajo inmediatamente el interés de la comunidad científica gracias a la gran cantidad de excelentes propiedades que posee: es a la vez ligero, flexible, transparente, buen conductor y se trata de uno de los materiales más duros existentes, entre otras de sus virtudes. Debido a toda esta colección de propiedades y de sus potenciales aplicaciones en la industria, el grafeno se ha situado en el punto de mira de ciertas líneas de investigación puntera en el área de la Ciencia de Materiales, tanto en estudios experimentales como en trabajos teóricos.

Esta tesis consiste en un trabajo teórico mediante simulaciones computacionales acerca de la manipulación e irradiación de estructuras como el grafito y el grafeno, con el fin de indagar un poco más en las formas de sintetizar grafeno y con la finalidad de profundizar el entendimiento de una de las propiedades más importantes y destacables de este material: sus propiedades mecánicas. El contenido de esta tesis ha sido motivado principalmente por unos experimentos de electroexfoliación de grafeno a partir de grafito utilizando la punta de un STM que tuvieron lugar en el LTNanoLab de la Universidad



de Alicante (UA) y también por unos experimentos de irradiación y nanoindentación de grafeno que se realizaron en la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), donde obtuvieron el interesante resultado de que una membrana de grafeno con muy bajo porcentaje de imperfecciones provocaba que la dureza de este material se viera notablemente incrementada.

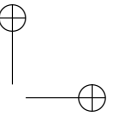
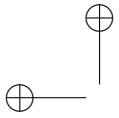
La investigación recogida en este manuscrito contribuye a la interpretación de estos resultados experimentales gracias a un estudio atómico mediante simulaciones de dinámica molecular clásica. Además, también aporta una ampliación del conocimiento del tipo de defectos que se producen en grafeno mediante irradiación de diversos rangos de energía, así como un nuevo método de identificación de los mismos empleando teoría de grafos. Por último, esta tesis estudia las propiedades elásticas del grafeno y su relación con las diferentes condiciones a las que se podría someter al material, tales como deformarlo, irradiarlo o modificar su temperatura, y de cómo estos resultados podrían emplearse para modificar de manera controlada las propiedades mecánicas de este material.

Este documento queda dividido de la siguiente forma:

En el Capítulo 1 se introducen temas de interés general como puede ser el origen experimental del grafeno, la versatilidad que tiene el carbono a la hora de formar alótropos, las principales técnicas de síntesis de grafeno así como sus limitaciones a la hora de producirlo de forma industrial. En realidad este capítulo se centra en dar al lector una visión divulgativa del mundo del grafeno, incluyendo las características y propiedades que hacen de éste un material interesante objeto de estudio y con un prometedor futuro.

En el Capítulo 2 se detallan los aspectos fundamentales pertenecientes a la dinámica molecular clásica, que se trata de la técnica computacional utilizada durante el desarrollo de esta tesis doctoral. Se explicará qué es y en qué consiste dicha técnica, su importancia, limitaciones, funcionamiento y algoritmia, así como una breve descripción de las partes esenciales que componen un código de dinámica molecular y de las herramientas utilizadas para llevar a cabo los cálculos computacionales de este trabajo.

En el Capítulo 3 se describe la estructura cristalina que presenta una red de grafeno, al igual que los defectos o imperfecciones más importantes que pueden encontrarse en este tipo de sistemas, ya que uno de los temas de esta tesis se basa en la relación existente entre la estructura a nivel atómico y las propiedades macroscópicas de este material. En este capítulo también se explicarán los diferentes métodos que existen para alterar la estructura cristalina del grafeno, y por tanto, alterar sus propiedades: mediante procesos de irradiación y/o deformación.



El Capítulo 4 trata de manera teórica las propiedades mecánicas que posee esta singular lámina de átomos de carbono, que será la propiedad en la que se centre esta tesis doctoral. Se explicarán los diferentes mecanismos utilizados para deformar el grafeno (ensayos de tracción y nanoindentación) y así hallar diversas propiedades mecánicas relacionadas con su dureza, elasticidad o fractura, entre otras. Además, se hablará de teoría de membranas y de los orígenes de los diversos tipos de corrugaciones que presenta el grafeno en su superficie.

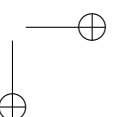
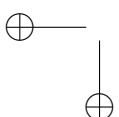
En el Capítulo 5 se realizan simulaciones atomísticas con el fin de reproducir y entender ciertas observaciones experimentales en las que, mediante una punta de un STM, consiguen manipular la última capa de una estructura de grafito para formar de forma controlada nanoestructuras dobladas de grafeno.

En el Capítulo 6 se ha estudiado el efecto y el tipo de daño que pueden sufrir diferentes estructuras de carbono basadas en grafeno cuando son sometidas a un proceso de irradiación. El capítulo se ha dividido según sea el tipo de irradiación incidente: mediante la implantación de iones de baja energía, uno a uno sobre la muestra, o a muy alta energía, emulando un haz de iones que atraviesa repentinamente una estructura de cintas de grafeno bajo condiciones astrofísicas. Estos resultados vendrán determinados por diversos parámetros de la simulación como pueden ser la energía y el tipo de proyectil incidente, así como la dosis aplicada, el ritmo de incidencia de los iones, el tamaño de la muestra sobre la que se irradia, de las tensiones iniciales que presente el sistema o incluso podrían depender de la geometría de la muestra estudiada.

En el Capítulo 7 se llevan a cabo simulaciones computacionales utilizando las dos técnicas conocidas para hallar las propiedades mecánicas del grafeno: ensayos de tracción y nanoindentación, discutiendo las bondades y limitaciones de cada técnica, y se han comparado los resultados obtenidos con otros resultados encontrados en la literatura, tanto experimentales como teóricos. Se han realizado estas simulaciones tanto para muestras prístinas de grafeno como para láminas con defectos en su red producto de la irradiación, y en el caso de la nanoindentación, además se han tomado como muestras membranas de grafeno sometidas a diferentes deformaciones iniciales (contracción y tensión).

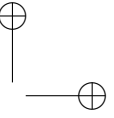
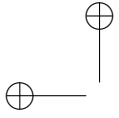
Por último, en el Capítulo 8 (conclusiones) se recopilan a modo de resumen los principales resultados de las investigaciones incluidas en esta tesis doctoral.

El manuscrito lo cierra una sección de Apéndices donde se incluyen tablas con datos de interés utilizados en los cálculos computacionales, accesos a vídeos con simulaciones como complemento de la explicación escrita, así como un análisis en mayor detalle de algunos de los resultados obtenidos en este trabajo.





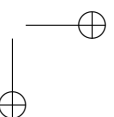
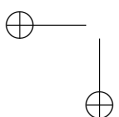
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Abstract

Graphene is the name given to a single layer of atoms of a graphite structure. That is, a one atom thick sheet with carbon atoms arranged in a honeycomb lattice. Due to the Mermin-Wagner theorem, the existence of two-dimensional materials was not contemplated because of thermodynamic instabilities, but it was in 2004 when researchers Andre Geim and Konstantin Novoselov, against all odds and in an almost fortuitous way, managed to isolate and characterize experimentally this material. This achievement made them win the Nobel Prize in Physics in 2010. Since then, various ways for synthesizing graphene have been found, although the optimal way to produce graphene industrially has not been discovered yet. The discovery of this unique two-dimensional sheet immediately attracted the interest of the scientific community thanks to its large amount of excellent properties: it is at the same time light-weighted, flexible, transparent, a good conductor and it is also one of the hardest existing materials, among other virtues. Due to all this collection of properties and their potential applications in the industry, graphene has been placed in the spotlight of certain lines of top-notch research in the area of Materials Science, both in experimental studies and in theoretical works.

This thesis consists of a theoretical work using computer simulations, about manipulation and irradiation of structures such as graphite and graphene, in order to investigate a bit more in the ways of synthesizing graphene, and with the purpose of deepening the understanding of one of the most important and remarkable properties of this material: its mechanical properties. The content of this thesis has been mainly motivated by graphene electroexfoliation experiments using a graphite sample and a STM tip that took place in the LTNanoLab of the University of Alicante (UA) and it has also been motivated



by experiments of graphene irradiation and nanoindentation that were carried out at the Autonomous University of Madrid (UAM), where they obtained the interesting result that a graphene membrane with a very low density of imperfections causes a notorious increase of the graphene stiffness.

The research contained in this manuscript contributes to the interpretation of these experimental results thanks to an atomistic study by performing classical molecular dynamics simulations. In addition, it also provides an extension of the knowledge of the type of defects that are produced in graphene by irradiation of different ranges of energy, as well as providing a new method of identification of defects using graph theory. Finally, this thesis studies the elastic properties of graphene and its relationship to the different conditions that could affect this material, such as deformations, irradiation or temperature changes, and how these results could be used to modify the mechanical properties of graphene in a controlled manner.

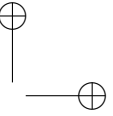
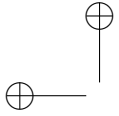
This document is divided as follows:

Chapter 1 introduces topics of general interest such as the experimental origin of graphene, the versatility of carbon when forming allotropes, the main graphene synthesis techniques, as well as its limitations when it comes to producing it industrially. Actually, this chapter focuses on giving the reader an informative view of the *world of graphene*, including the characteristics and properties that make it an interesting material to study, with a promising future.

Chapter 2 details the fundamental aspects of the classical molecular dynamics computational technique. It will be explained what this technique is and what it consists of, its importance, limitations, functioning and algorithms, as well as a brief description of the essential parts that make up a molecular dynamics code and the tools used to carry out the computational calculations of this work.

Chapter 3 describes the crystal structure of a graphene lattice, as well as the most important defects or imperfections that can be found in this type of system, since one of the topics of this thesis is based on the relationship between the structure at the atomic level and the macroscopic properties of this material. In this chapter, we will also explain the different methods that exist in order to alter the crystalline structure of graphene and, therefore, alter its properties: through processes of irradiation and/or deformation of its lattice.

Chapter 4 gives a theoretical explanation of the mechanical properties of this unique sheet of carbon atoms, which will be the main property on which



this doctoral thesis is focused. The different mechanisms used to deform graphene (tensile and nanoindentation tests) will be explained, which are used to find various mechanical properties related to its stiffness, elasticity or fracture, among others. In addition, we will talk about membrane theory and the origin of the different types of corrugations that graphene could present on its surface.

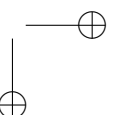
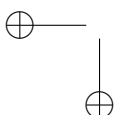
In chapter 5, atomistic simulations are carried out in order to reproduce and understand certain experimental observations in which, using a STM tip, manipulation of the last layer of a graphite structure is achieved, so as to form in a controlled manner folded graphene structures.

In chapter 6 we have studied the effect and type of damage that different graphene-based carbon structures can undergo when subjected to an irradiation process. The chapter has been divided according to the type of incident irradiation: by introducing low energy ions, one by one on the sample, or at very high energy, emulating an ion beam that suddenly crosses a structure of graphene ribbons under astrophysical conditions. These results will be determined by various parameters of the simulation such as the energy and the type of incoming projectiles, as well as the applied dose, the rate of impact of the ions, the size of the irradiated, the initial strains applied to the system or it could even depend on the geometry of the studied sample.

In Chapter 7 computational simulations are carried out using the two known techniques to find the mechanical properties of graphene: tensile and nanoindentation tests, discussing the benefits and limitations of each technique, and the obtained results have also been compared with other results found in the literature, both experimental and theoretical. These simulations have been carried out both for pristine samples of graphene and for graphene membranes with defects in their lattice, produced by the irradiation. And, in the case of nanoindentation, these membranes were subjected to different initial deformations (contraction and tension).

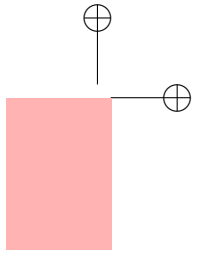
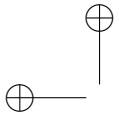
Finally, chapter 8 (conclusions) summarizes the main results of the research included in this doctoral thesis.

In the end of the manuscript there is an Addendum section which includes tables with data of interest used in our computational calculations, links to videos with simulations as a complement to the written explanation and an analysis in greater detail of some of the results obtained in this work.





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



1

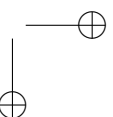
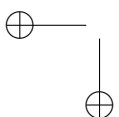
Introducción al grafeno

1.1. Qué, quién, cuándo, dónde, cómo y el porqué del grafeno

A lo largo de toda la historia, cada época siempre ha venido marcada colateralmente por la manera en la que los seres humanos han sido capaces de crear y manipular nuevos y mejores materiales, experimentando así un avance tecnológico a la vez que un desarrollo económico y social.

Ya durante el Neolítico, hace unos 7000 años en la llamada Edad de Piedra, se empleaban herramientas fabricadas con los materiales y con los procesos más rudimentarios existentes [1]. Éstos, a pesar de su extrema simplicidad, propiciaron una transformación radical de la sociedad, dando lugar a la primera y más importante de las revoluciones de la humanidad: la revolución agrícola. Poco a poco se fueron mejorando técnica e instrumentación junto al descubrimiento e introducción en la sociedad de nuevos y más apropiados materiales como pueden ser el cobre, el bronce o el hierro [2]. Esta época es llamada la Edad de los Metales, y establece la segunda de las dos grandes etapas tecnológicas en las que se subdivide la Prehistoria, abandonando así la utilización de la piedra como elemento principal [3]. Fue importante precisamente por el nacimiento de los procesos metalúrgicos, que conllevaría la posibilidad de manipulación de estos metales, como por ejemplo mediante la fundición del cobre [4].

Transcurrieron los siglos y paso a paso se fueron instaurando nuevas y más avanzadas herramientas y técnicas en la manipulación de materiales [5] hasta que surgió la segunda de las revoluciones más importantes de la historia: la



Revolución Industrial. Se desarrolló entre finales del siglo XVIII y primeros años del XIX por Europa y Norteamérica, transformando nuevamente el paradigma económico-social y cambiando el curso de la civilización. En esta época se descubrieron nuevas formas de crear aceros, que unidas al descubrimiento de otros nuevos materiales gracias a la aleación de metales, permitieron el desarrollo sostenido del transporte, la construcción e incluso la mejora de la propia agricultura (elemento clave hasta la fecha) gracias a la automatización de procesos [6].

Todo este desarrollo de nuevos mecanismos y dispositivos más o menos automatizados culminaron con la invención de la microelectrónica y de las primeras computadoras a mitad del siglo XX. Uno de los componentes más importantes de las tecnologías de la información son los circuitos integrados o microchips. Desde entonces y hasta día de hoy han ido miniaturizándose dichos componentes en nuestros dispositivos electrónicos hasta el orden de los 10 nm, a la vez que se ha ido aumentando su número de transistores integrados (ley de Moore [7]). Estos dispositivos siempre han estado basados principalmente en el silicio. Gracias a sus propiedades electrónicas, se trata del semiconductor más utilizado en la industria de la microelectrónica [8], presente en células fotovoltaicas [9], sistemas de telecomunicación y en ordenadores, entre otros sistemas electrónicos [10]. Sin embargo, la miniaturización de componentes y la ley de Moore imponen un límite físico, debido a que a tamaños muy pequeños, se producirían efectos cuánticos no deseados en estos dispositivos de silicio. La búsqueda de nuevos dispositivos para abordar este desafío ha supuesto un impulso en el área de la nanotecnología y ha llevado al descubrimiento de nuevos materiales.

Fue en el año 2004 cuando se descubrió experimentalmente otro material de excelentes propiedades capaz de competir con el silicio al mismo nivel e incluso superarlo, pudiendo destronarlo como el gran rey de los semiconductores. O bien simplemente poder proclamarse su sucesor natural. Este material podría suponer una Revolución Tecnológica, otro gran movimiento similar a los mencionadas más arriba, el cual permitiría realizar otro gran salto cualitativo hacia una sociedad mucho más desarrollada e incluso transformar nuestra manera de ver el mundo. Hablamos del grafeno [11] [12] [13].

Grafeno es el nombre que recibe una única capa de grafito, tratándose entonces de un material bidimensional, de grosor atómico. Esto es, el grafeno está compuesto por una red plana de átomos de carbono distribuidos de manera hexagonal, en forma de panal, unidos entre ellos mediante enlaces covalentes tipo σ formando una estructura que presenta una hibridación sp^2 . La distancia entre dos átomos de carbono adyacentes es de 1.42 Å y el ángulo que forman sus enlaces σ es de 120°. Dada su geometría, se pueden distinguir dos direcciones principales en una red de grafeno: la dirección *armchair* y la

zigzag (Figura 1.1.a).

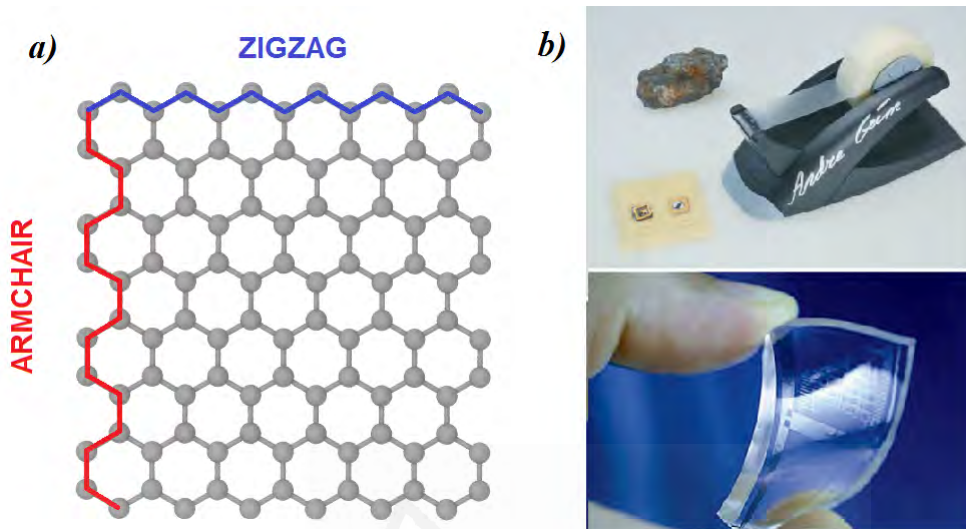


Figura 1.1: a) Red hexagonal de grafeno y sus dos direcciones principales: armchair y zigzag. b) Arriba, cinta adhesiva que fue utilizada para aislar por primera vez una monocapa de grafeno mediante la técnica de exfoliación mecánica, un fragmento de grafito y un transistor de grafeno, donados al Museo Nobel de Estocolmo por Andre Geim y Konstantin Novoselov. Abajo, una imagen de un circuito flexible de grafeno, ejemplo de dispositivo electrónico de alto rendimiento alcanzable en un futuro cercano.

A diferencia del silicio y el resto de materiales conocidos, que poseían carácter tridimensional, haber podido aislar un material puramente bidimensional supone un hecho que ha marcado un antes y un después en la Ciencia de Materiales, ya que por el teorema de Mermin-Wagner [14] se argumentó durante décadas que no podían existir materiales bidimensionales termodinámicamente estables a temperatura finita.

El inesperado descubrimiento experimental del grafeno tuvo cierta componente de serendipia, y se llevó a cabo en 2004 en la Universidad de Manchester por el grupo de investigación al que pertenecían Andre Geim y Konstantin Novoselov [11], exfoliando mecánicamente una capa de grafeno con cinta adhesiva a partir de un fragmento de grafito (Figura 1.1.b). Consiguieron aislar satisfactoriamente por primera vez un material bidimensional y caracterizarlo electrónicamente, y este hecho les valió el Premio Nobel de Física en el 2010. Como anécdota, cabe decir que Andre Geim en el año 2000 fue galardonado con el Premio Ig Nobel de Física por un trabajo en el que hizo levitar una rana con campos magnéticos [15], convirtiéndole así en el primer y único poseedor de ambos premios. En realidad, el concepto grafeno como monocapa de grafito o red hexagonal de átomos de carbono ya había sido propuesto muchos años antes e incluso de manera teórica se había caracterizado su estructura electrónica de bandas [16], aunque no fue hasta este descubrimiento en 2004

que se tuvo constancia de la realidad experimental que suponía poder aislar materiales bidimensionales de manera estable.

Tras este insólito hecho, en los últimos años la Ciencia de Materiales ha vivido una etapa de auge e interés por el sector de los materiales bidimensionales y los semiconductores, lo que ha propiciado tanto la predicción [17][18] como el descubrimiento de otros materiales planos, véase el nitruro de boro (BN) [19], el disulfuro de molibdeno (MoS_2) [20], el siliceno [21], el germaneno [22] o el fosforeno [23], entre otros seguramente acabados en *-eno* (Figura 1.2).

1.2. Alótropos del carbono y estructuras basadas en grafeno

Como se ha comentado en la sección anterior, el grafeno consiste básicamente en una monocapa de grafito, por lo que se puede clasificar al grafeno como un subgrupo dentro de la familia del grafito y como su contraparte bidimensional. Pero en realidad, tanto al grafito, como al grafeno y como a otras estructuras se las puede incluir como subgrupos dentro de otro conjunto más grande: el de las estructuras basadas en el carbono o también conocidos *como alótropos del carbono*, donde pueden encontrarse desde geometrías tridimensionales hasta incluso cerodimensionales.

1.2.1. Alótropos del carbono

El grafito consiste en una estructura tridimensional cristalina de capas paralelas, donde cada capa está compuesta por una distribución hexagonal de átomos de carbono (grafeno), y están unidas entre ellas por débiles enlaces de van der Waals. Esto provoca que exista un fácil deslizamiento de las capas con consiguiente pérdida de material y justifica, por ejemplo, que manche el contacto con un mineral de grafito o que la punta de un lápiz se desgaste al escribir. El apilamiento por capas puede ser hexagonal de tipo Bernal (ABA) o de tipo ortorrómbico (ABCA), el cual es menos estable. En ambos casos, la distancia de apilamiento entre dos capas consecutivas es de 0.335 nm, siendo en el caso ABA la distancia entre capas similares de 0.671 nm (aproximadamente el doble) y en el caso ABCA de 1 nm (aproximadamente el triple) (Figura 1.3).

Otra forma alótopa tridimensional del carbono y bien conocida por su

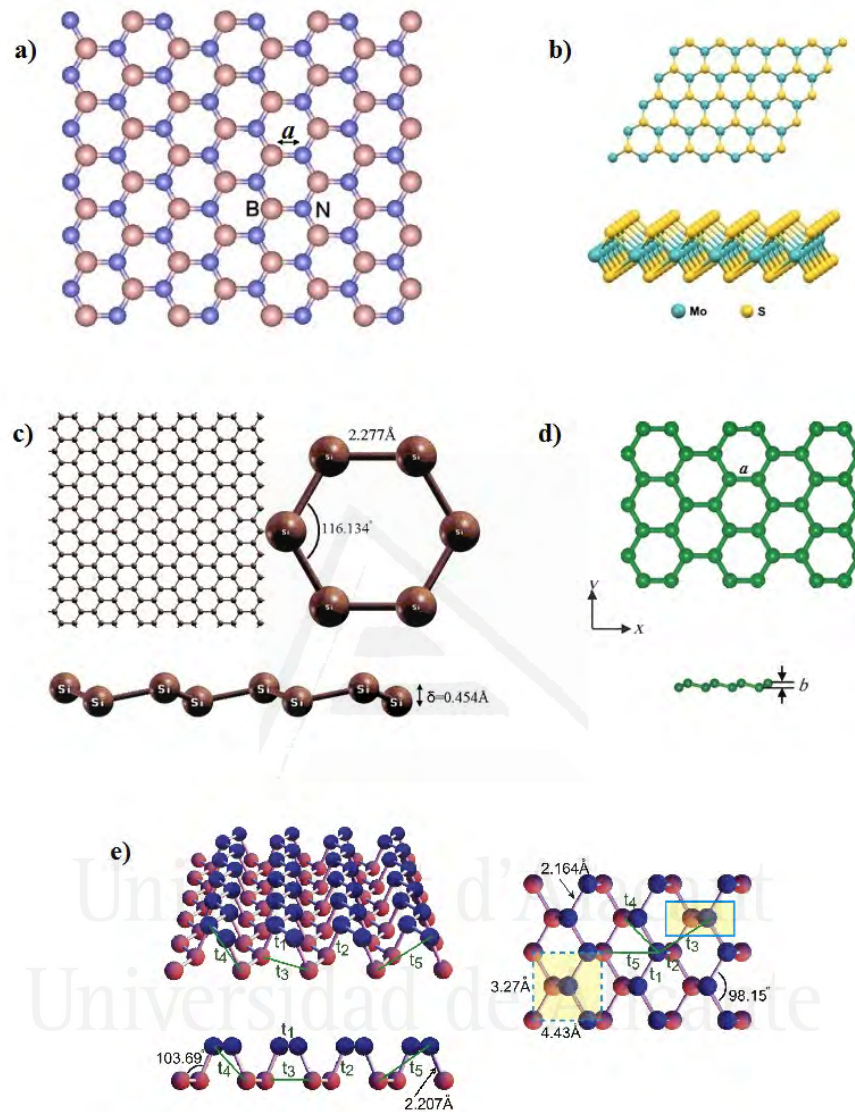


Figura 1.2: Ejemplos de otros materiales bidimensionales aislados posteriormente al descubrimiento del grafeno. Todos muestran una estructura de red hexagonal desde una vista frontal. a) Red de nitruro de boro (BN). La distancia B-N es de 1.44 \AA . b) Vista frontal y lateral de una lámina de disulfuro de molibdeno (MoS_2). Cada azufre está enlazado a 3 átomos de molibdeno formando una geometría de prisma trigonal. c) Vista frontal y lateral de una red de siliceno. d) Ilustración de una red de germaneno. Su parámetro de red es $a = 3,968 \text{ \AA}$ y su desviación fuera del plano $b = 0,645 \text{ \AA}$. e) Vistas frontal, lateral e inclinada de una red de fosforeno. Tanto los átomos azules como los rojos representan átomos de fósforo, pero de su capa inferior y superior, respectivamente. Imágenes sacadas de [24][25][26][27][28].

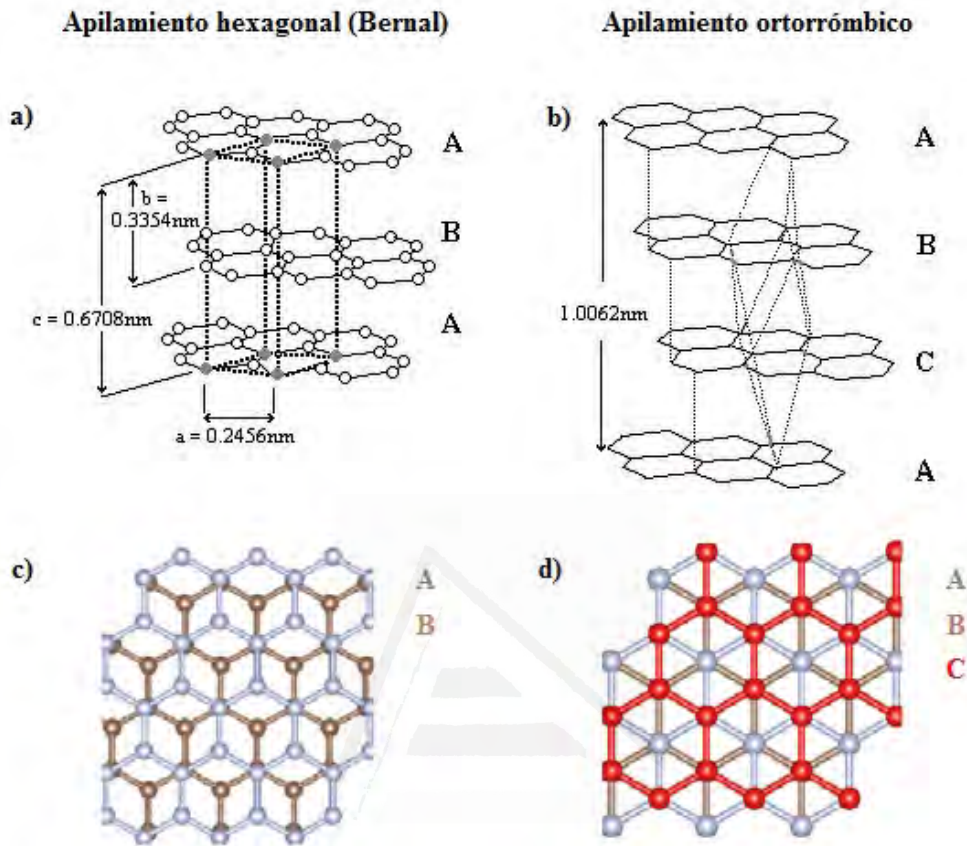


Figura 1.3: Tipos de apilamiento de un cristal de grafito. a) y c) corresponden a las vistas lateral y frontal de un apilamiento tipo Bernal. b) y d) corresponden a las vistas lateral y frontal de un apilamiento tipo ortorrómbico. Imágenes extraídas de [33].

Universidad de Alicante

forma mineral y por su gran dureza es el diamante [29]. Su estructura cristalina consiste en una variación de un cristal cúbico centrado en las caras, apodada como estructura tipo diamante y perteneciente al grupo de simetría $Fd\bar{3}m$. En ella, los átomos de carbono están distribuidos de manera tetraédrica unidos mediante enlaces covalentes, presentando una hibridación sp^3 , y la distancia entre primeros vecinos a temperatura ambiente es de 1.54 \AA (Figura 1.4.a). Variando las condiciones de presión y temperatura del sistema, se puede pasar de la fase de grafito a la fase de diamante y viceversa (Figura 1.4.b). Recientemente se ha descubierto una tercera fase sólida del carbono apodada Q-carbon (Figura 1.4.c). Es más dura que el diamante, brilla cuando es expuesta incluso a bajas dosis de irradiación y, a diferencia del resto de fases sólidas, ésta presenta ferromagnetismo a temperatura ambiente [30]. Además, se ha desarrollado una técnica para transformar Q-carbon en diamante a una temperatura y presión ambiente y de una manera económica [31].

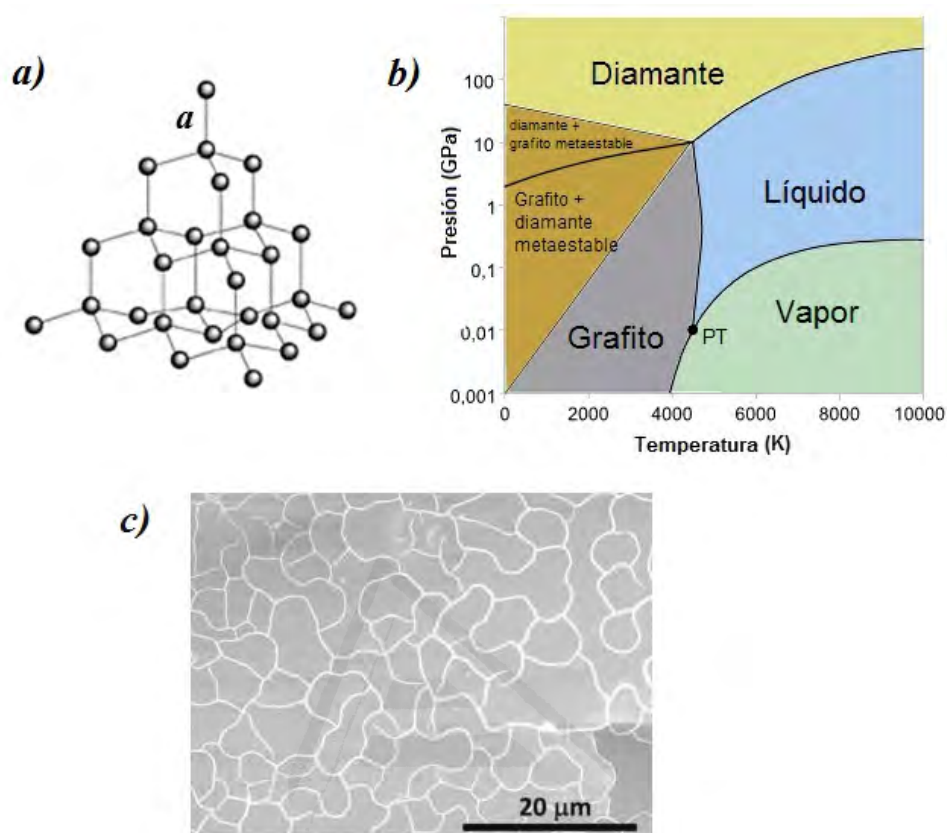


Figura 1.4: Estructura tetraédrica de diamante ($a = 1,54 \text{ \AA}$). b) Diagrama de fase del carbono. c) Imagen SEM mostrando Q-carbon tras un pulso láser de ArF. Imagen extraída de [31].

Como curiosidad, no todos los diamantes encontrados en la naturaleza han sido sintetizados en la propia Tierra, sino que existen también procedentes del medio intergaláctico [32].

Hasta ahora se ha visto que dentro de la familia de los alótropos del carbono existen estructuras tridimensionales como el diamante o el grafito, e incluso aislando una capa del grafito se puede obtener una estructura con una dimensionalidad inferior (2D) llamada grafeno. Ahora bien, enrollando una lámina de grafeno sobre sí misma se consiguen obtener otros materiales cilíndricos pertenecientes a dicha familia y que poseen carácter monodimensional (1D): los nanotubos de carbono (CNT), que fueron caracterizados por primera vez en 1991 haciendo uso de un HRTEM [34]. El tamaño y la manera en la que el grafeno es enrollado se representa con los índices (n, m) , donde n y m son números enteros cuya combinación indica si un nanotubo presenta orientación armchair, zigzag o quiral (combinación de las anteriores). De esta manera,

la geometría de un nanotubo queda totalmente caracterizada por este par de índices. Cabe decir que enrollando grafeno también se pueden conseguir otras estructuras llamadas *nanocuernos* [35] y *nanoconos* [36]. Los CNT pueden ser monocapa o multicapa (MWCNT)[37] (Figura 1.5.a). Una curiosidad acerca de los nanotubos de carbono es el hecho de que gracias a ellos se patentara un nuevo color llamado *Vantablack* (Vertically Aligned NanoTube Arrays). Se obtiene gracias a la alineación vertical de una red de nanotubos debidamente colocados sobre una superficie [38][39]. Se trata del color más oscuro existente, capaz de absorber hasta el 99.9% de la luz incidente (Figura 1.5.b).

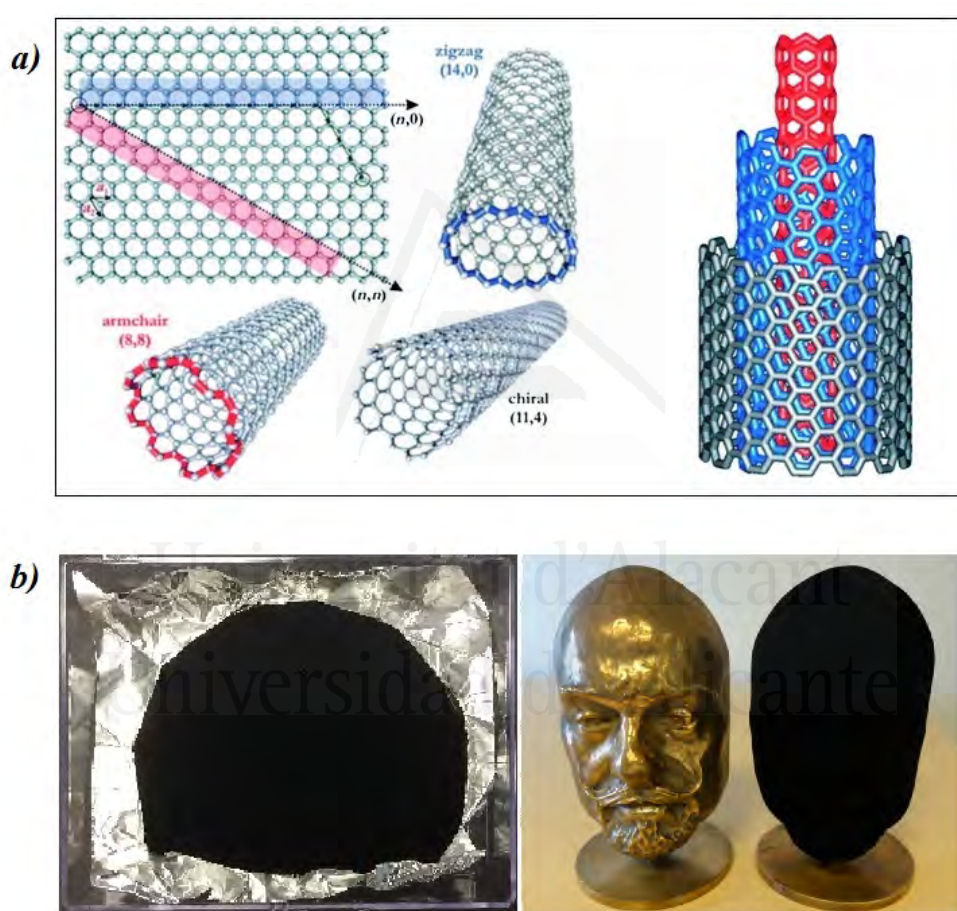


Figura 1.5: a) A la izquierda, lámina de grafeno enrollada formando un CNT a lo largo de diferentes direcciones. A la derecha, nanotubo de carbono multicapa (MWCNT). Imagen obtenida de [40] b) Ejemplos de objetos pintados con Vantablack. Imágenes propiedad de Surrey NanoSystems [41].

Por último, otro de los alótropos más importantes del carbono es el llamado Buckminsterfullereno (C_{60}) (o simplemente fullereno), al cual también se le denomina alternativamente con los ridículos nombres de *buckybola* o *futboleno*.

Fue descubierto en 1985 al vaporizar grafito mediante un haz láser [42], y motivo del Premio Nóbel de Química en 1996. Aunque los hay de diferentes formas y tamaños, la más estable consiste en una estructura de 60 átomos de carbono organizados en 20 hexágonos y 12 pentágonos conformando un poliedro de 32 caras llamado icosaedro truncado (Figura 1.6.a). Se trata de una estructura cerodimensional, similar a un punto cuántico, con una densidad de estados discreta. Hoy en día pueden ser producidos de manera eficiente en grandes cantidades [43] así como formando las llamadas *nano-onions* (CNO) [44](Figura 1.6.b)

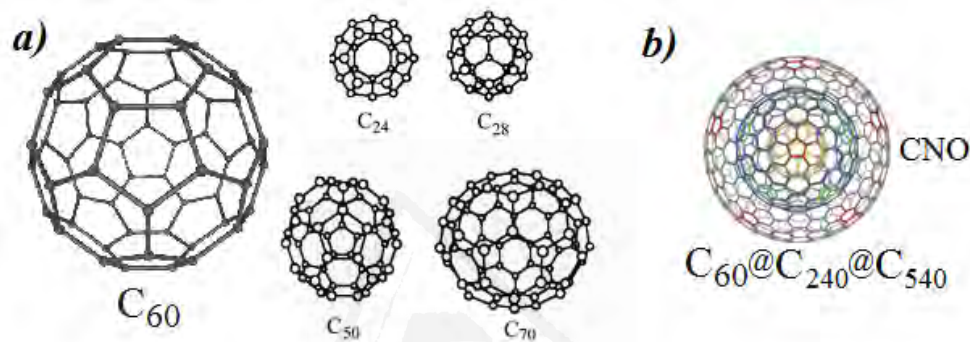


Figura 1.6: Ilustración que representa diferentes clases de fullerenos. b) Nano-onion de carbono (CNO) compuesta por tres fullerenos de diferentes tamaños. Imagen extraída de [45].

Es interesante mencionar que fullerenos, así como otras estructuras basadas en el carbono como grafito, nanodiamantes o incluso grafeno, han sido observadas por el telescopio Spitzer de la NASA como agregados pertenecientes a discos galácticos o a polvo del medio interestelar [46][47][48]. De hecho, los fullerenos son hasta la fecha la molécula más grande conocida encontrada en el espacio.

1.2.2. Estructuras basadas en grafeno

Por la gran cantidad de alótropos del carbono que se han mencionado y que existen, se deduce que las estructuras formadas por este elemento son tremendamente versátiles, pudiendo conseguir mediante su correcta manipulación geometrías que van desde aquellas tridimensionales hasta las cerodimensionales. Dentro de esta familia encontramos las bidimensionales, en las que situamos tanto al grafeno como al resto de estructuras planas basadas en modificaciones del mismo [49][50].

Un ejemplo de ello es el llamado pentagrafeno [51][52]. Se trata de una

reciente propuesta como alótropo del grafeno en el que la red cristalina está distribuida de tal manera que queda conformada por pentágonos en lugar de por hexágonos (Figura 1.7.a), presentando una hibridación tanto sp^2 como sp^3 [52]. Por ahora se trata de un material teórico, pero se ha sugerido su obtención mediante la exfoliación de T12-carbon [53]. Al igual que sucede con el grafeno y los nanotubos, análogamente se ha propuesto para este alótropo bidimensional su contraparte monodimensional denominada *penta-tubo* (Figura 1.7.b).

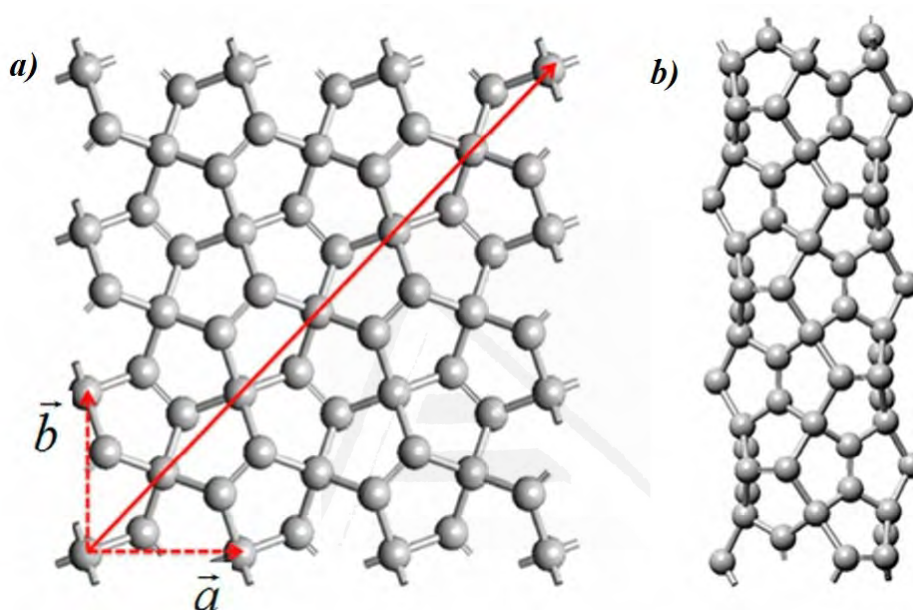


Figura 1.7: Ilustración de una estructura de pentagrafeno y sus vectores quirales. b) Vista lateral de un penta-tubo (3,3) formado al doblar por la línea sólida de a). Imágenes extraídas de [51].

Por otro lado, un nuevo alótropo bidimensional del grafeno es el que han apodado como grafino, formado por una red de átomos de carbono unidos entre ellos por enlaces triples (Figura 1.8), y es interesante por sus propiedades electrónicas [54]. Hasta la fecha se ha tratado como un material teórico [54][55] ya que no se ha podido obtener experimentalmente, aunque sí se ha conseguido sintetizar en el laboratorio muestras de grafino unidas a grupos di-acetileno sobre sustratos de cobre [56] y plata [57]. A este nuevo compuesto se le conoce como graphdiyne y presenta propiedades semiconductoras.

Otra forma alternativa de obtener alótropos del grafeno puede ser mediante procesos que conlleven alteraciones químicas. De esta manera se han creado nuevos materiales bidimensionales, como el óxido de grafeno (GO) [58] o el llamado grafano [59]. El primero consiste en una lámina de grafeno dopada con radicales OH y átomos de oxígeno atrapados sobre su superficie (Figura 1.9.a), mientras que el grafano consiste en una lámina de grafeno hidrogenado, cuya

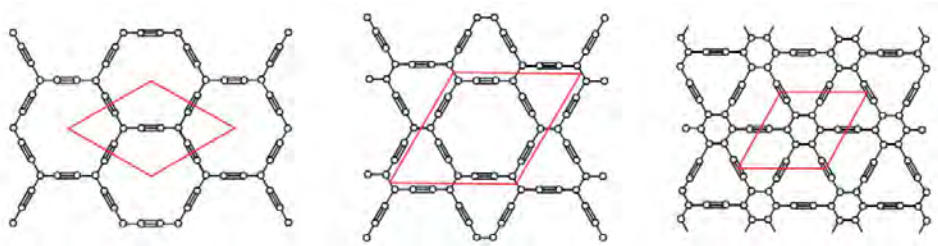


Figura 1.8: Diferentes modelos teóricos de grafeno: α -grafeno (izquierda), β -grafeno (centro) y γ -grafeno (derecha). Presentan tanto hibridación sp como sp^2 . Los átomos contenidos en el paralelogramo rojo son los pertenecientes a la celda unidad para cada modelo. Imágenes extraídas de [54].

configuración más estable es aquella en la que cada carbono está unido a un hidrógeno, ubicados en posiciones alternas sobre el plano de grafeno [59] (Figura 1.9.b). Una de las ventajas del GO es que se puede sintetizar a gran escala [60], lo que le convierte en un prometedor precursor de la obtención de grafeno en grandes cantidades. En 2009 Elias et al. consiguieron obtener grafano tras hidrogenar satisfactoriamente grafeno mediante un plasma de hidrógeno y caracterizaron sus propiedades electrónicas usando un TEM y espectroscopía Raman. Descubrieron que el grafano es un material aislante, que sirve como almacén de hidrógeno y que dichas propiedades se podían controlar (e incluso invertir) si se sometía la muestra a un calentamiento (*annealing*) [61].

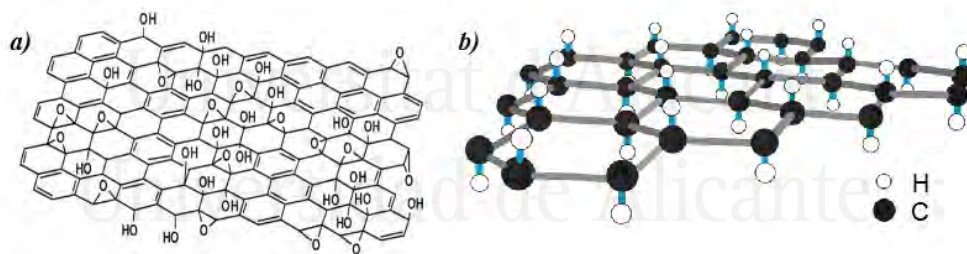


Figura 1.9: Ilustraciones esquematizadas de a) óxido de grafeno [58] y b) grafano.

1.3. Métodos de obtención y producción de grafeno

Tradicionalmente, todas las maneras que existen para producir grafeno pueden ser clasificadas según el enfoque de la técnica en dos tipos: mediante exfoliación de un cristal de grafito o mediante procesos químicos que lleven al crecimiento directo de una estructura de grafeno sobre la superficie de un sustrato. El problema a la hora de fabricar grafeno es que todavía no existe un método óptimo y eficiente que pueda producirlo cumpliendo a la vez los si-

güentes prerequisites: que sea de calidad, barato de fabricar y que se obtenga a gran escala o en grandes cantidades. A continuación, se explican algunos de estos métodos normalmente utilizados para aislar grafeno y, además, se mencionan brevemente algunas técnicas novedosas (y un tanto peculiares) que han surgido recientemente.

1.3.1. Por métodos de exfoliación

1.3.1.1. Por exfoliación mecánica

El método de la cinta adhesiva es el método clásico de producción de grafeno. Se trata de un procedimiento relativamente sencillo, rápido y barato que a su vez proporciona muestras de grafeno de gran calidad, aunque posee la desventaja de que son cantidades no escalables para su producción industrial, especialmente porque el tamaño de los dominios cristalinos resultantes no es controlable.

De una manera simple pero efectiva, este método consiste en colocar una cinta adhesiva sobre una superficie de grafito (por ejemplo del mineral grafito o de un área rayada con lápiz) y estirar para que capas de grafito se queden pegadas en la cinta (Figura 1.10.a). A continuación, se juntan y se separan los extremos de la cinta sucesivas veces para continuar exfoliando los restos de grafito que recubren la cinta adhesiva. Ahora los fragmentos exfoliados son depositados sobre un sustrato (normalmente SiO_2/Si) para su posterior caracterización. Existen varias técnicas de caracterización utilizadas para explorar la topografía de materiales, como pueden ser la Microscopía óptica, la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), la Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) o la Microscopía de Efecto Túnel (STM) (Figura 1.10.b-e). Si no se observara la existencia de monocapas aisladas, se repetiría sucesivas veces el proceso de la cinta adhesiva con las muestras depositadas hasta conseguir aislar una única capa de grafeno.

1.3.1.2. Por modificación química del grafito y exfoliación de óxido de grafito

Otra manera de conseguir aislar monocapas de grafeno a partir de grafito consiste en exfoliar grafito introducido en un medio líquido [65] o por métodos químicos [66].

Para exfoliar grafito en una fase líquida se necesita exponerlo a un disol-

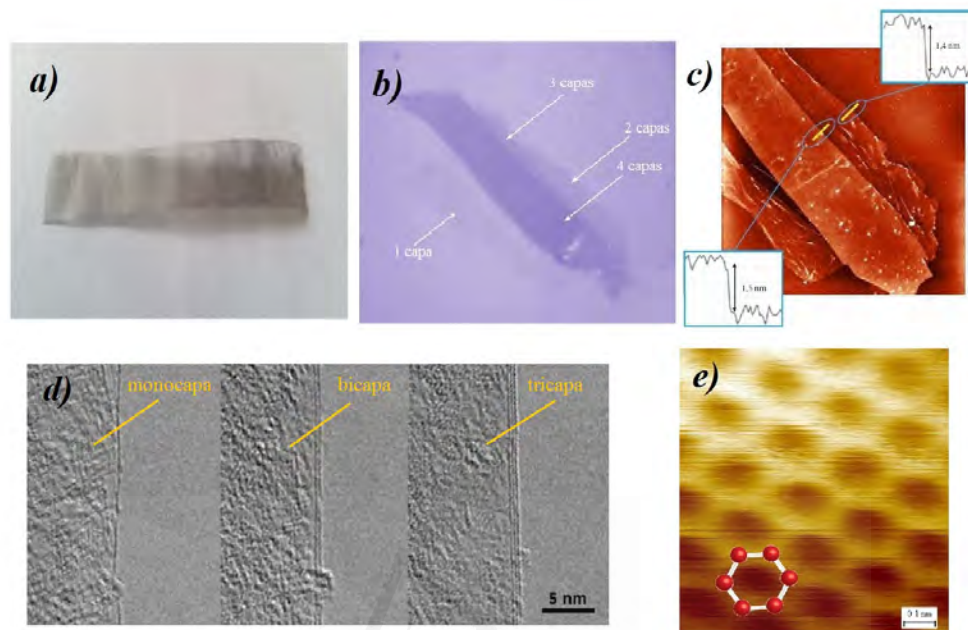


Figura 1.10: Exfoliación mecánica de grafeno y diferentes métodos de caracterización. a) Grafito exfoliado en cinta adhesiva. b) Imagen óptica de grafeno donde se puede apreciar el contraste entre el número de capas exfoliadas. c) Misma muestra observada con AFM. d) Imagen TEM de alta resolución con muestras de diferentes grosores. e) Imagen STM de alta resolución que muestra el patrón hexagonal de una capa de grafeno. Imágenes obtenidas de [62][63][64].

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

vente que pueda separar energéticamente sus capas. Al agitar la disolución, se separan las capas de grafito y se generan partículas coloidales de grafeno en suspensión. Existe otra ruta para obtener monocapas de grafeno con una técnica similar consistente en utilizar agua y óxido de grafito. El grafito es un material hidrófobo, a diferencia del óxido de grafito, por lo que oxidando un cristal de grafito [67], introduciéndolo en una disolución acuosa y agitándolo se pueden obtener monocapas de óxido de grafeno (GO) en suspensión [68] (Figura 1.11).

La principal ventaja que posee la exfoliación en fase líquida es que es universal para separar cualquier material laminar [69], pero los mayores inconvenientes de estas técnicas son que no se pueden obtener cantidades controlables, así como la baja calidad del grafeno resultante.

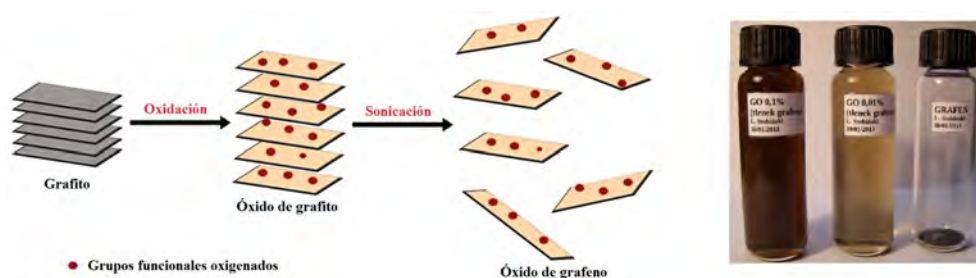


Figura 1.11: A la izquierda, imagen simplificada de la preparación de óxido de grafeno a partir de la oxidación de un cristal de grafito por el método de Hummers [67]. Imagen de [70]. A la derecha, grafeno y muestras en suspensión de GO en agua a diferentes concentraciones.

1.3.1.3. Por electroexfoliación local de grafito con STM

El grupo del LT-NanoLab del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Alicante ha desarrollado esta técnica con el fin de obtener fragmentos de grafeno mediante la manipulación con STM de una estructura de grafito, sin que llegue a producirse contacto entre la punta del STM y la superficie de grafito. Se trata de un proceso a dos pasos. Primeramente, se aplica mediante un STM una rampa de corriente túnel en el borde de una terraza de grafito (para desligar electrónicamente su capa más superficial del resto de capas) y posteriormente se escanea en dirección perpendicular al borde de la terraza, llevando así a la aparición de fragmentos de grafeno triangulares en la superficie [71].

Las puntas del STM estaban compuestas por una aleación de iridio-platino y la realización de la microscopía se controló mediante la unidad de control "Dulcinea" de la empresa Nanotec. Los experimentos se han llegado a realizar tanto en condiciones ambientales como en condiciones de vacío ($P \sim 10^{-5}$ mbar) utilizando una bomba turbomolecular, y tanto a temperatura ambiente como a 77 K.

Para este experimento, en primer lugar se coloca la punta del STM en el borde de una terraza de grafito (Figura 1.12.a). Cabe decir, que durante todo este proceso la punta permanece inmóvil en la misma posición sobre esta terraza. El mecanismo utilizado es conceptualmente muy simple, consistente en incrementar de forma gradual el voltaje aplicado entre la punta del STM y la superficie del grafito, aumentando así la fuerza atractiva electrostática entre ambos. Esto se realiza manteniendo constante una débil corriente túnel de unos 0.1 nA aproximadamente con el fin de evitar cualquier contacto entre la punta y la muestra. De esta manera se observa que tras un determinado voltaje aplicado, la punta del STM se retrae repentinamente, indicando que

la superficie de grafito está siendo levantada. A continuación se escanea la muestra, mostrando que se ha formado una doblez triangular sobre la terraza de grafito (Figura 1.12.b). Este proceso queda caracterizado por la evolución de la posición de la punta del STM, como se puede ver en la Figura 1.12.c.

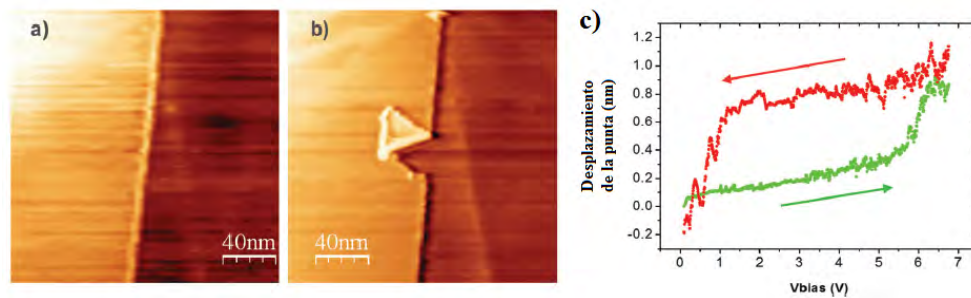


Figura 1.12: Fragmentos de grafeno obtenidos por electroexfoliación local de una muestra de grafito mediante STM. a) Imagen de STM que muestra la terraza inicial de grafito. b) Misma superficie tras aplicar el proceso de electroexfoliación. Se aprecia una lámina triangular de grafeno doblada en el borde de la terraza, de aproximadamente 40 nm. c) Valores obtenidos del voltaje aplicado y de la distancia entre punta y muestra para un ejemplo concreto. Las flechas indican la evolución temporal del proceso de electroexfoliación. Imágenes de [71].

La curva verde empieza en 0.1 V, que es el voltaje empleado para escanear la superficie de grafito con el microscopio. En el caso particular de esta figura, la punta se retrae un total de 1 nm, correspondiendo a una diferencia de potencial de 7 V. A los 3 V la retracción de la punta acelera, lo que significa que la última lámina de grafito está siendo levantada. A los 6 V sucede una retracción abrupta de aproximadamente 0.5 nm, lo cual significa que la lámina de grafito se ha rasgado y levantado. Al descender el voltaje aplicado (curva roja), no se observa apenas desplazamiento de la punta, que se puede entender como que la lámina de grafeno resultante se ha levantado irreversiblemente, siendo todavía la fuerza electrostática lo suficientemente fuerte como para mantener esta lámina de grafeno levantada. Aproximadamente a 1 V la lámina cae de nuevo sobre la superficie, desacomplándose de la punta.

Es interesante mencionar que se observa que las láminas de grafeno siempre rompen a lo largo de una dirección preferente: la zigzag. Las estructuras observadas son del orden de 20 nm, pudiendo alcanzar hasta los 40 nm como en la Figura 1.12.b. En la mayoría de casos, tanto la rampa como el consecuente escaneo de la superficie contribuyen a la formación de estas estructuras triangulares, aunque estas estructuras se obtuvieron exclusivamente cuando el escaneo se realizaba en dirección perpendicular al borde de la terraza, mientras que si se realizaba paralelamente a ella únicamente aparecían pequeñas irregularidades en la superficie. En ambas configuraciones es necesario realizar la rampa de voltaje previa al escaneo.

De este modo, y resumiendo, se puede entender la formación de estas estructuras triangulares de grafeno como un procedimiento a dos pasos. Para el primero la rampa de voltaje desacopla la lámina superior de grafito e inicia un defecto o irregularidad en ella (del desacoplamiento entre capas es responsable la inducción de cargas sobre la superficie que genera la diferencia de potencial existente entre punta y muestra). Y para el segundo, la punta durante el escaneo perpendicular a la terraza interacciona con esta irregularidad de la superficie y ayuda a propagarla, rasgando la capa superior de grafeno a lo largo de la dirección zigzag y doblándola en forma de lámina triangular (Figura 1.13).

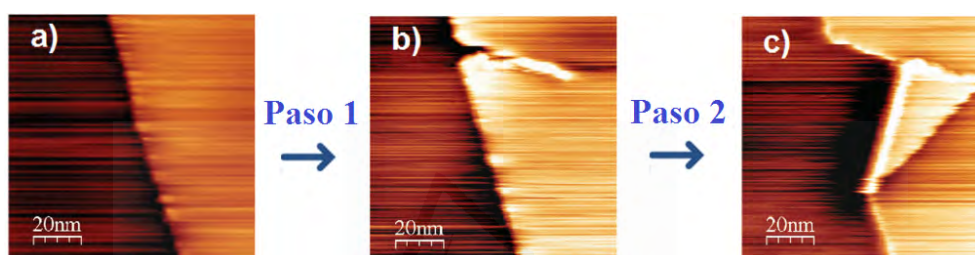


Figura 1.13: Proceso a dos pasos de electroexfoliación y formación de estructuras triangulares de grafeno. a) Terraza antes de aplicar la rampa de voltaje. b) Formación de defectos y desacoplamiento de la lámina. c) Formación de la estructura triangular de grafeno por arrastre de la punta del STM durante el escaneo.

Este proceso de formación de nanoestructuras dobladas de grafeno se desarrollará en el Capítulo 5 desde el punto de vista computacional, ya que se realizaron simulaciones atomísticas con el fin de entender los procesos que daban lugar a estas observaciones experimentales.

1.3.2. Por métodos de crecimiento sobre superficies

1.3.2.1. Por deposición química de vapor (CVD)

Esta técnica es considerada como la más apropiada para la manufacturación industrial de grafeno a gran escala [72][63] y de manera controlable, por lo que hoy en día se trata de un método muy popular de síntesis.

Esencialmente, la deposición química de vapor consiste en depositar reactivos que están en estado gas sobre una superficie. Para ello, este proceso ocurre dentro de un tanque reactor en el que las moléculas del compuesto gaseoso entran en contacto con una superficie a muy alta temperatura, provocando la evaporación parcial de este gas y la posterior deposición del sólido deseado sobre dicha superficie (Figura 1.14). Para fabricar grafeno, se lleva a cabo la

pirólisis de algún material basado en el carbono (usualmente moléculas orgánicas simples), tras la cual se produce el depósito de estos átomos de carbono disociados sobre una superficie. Finalmente, éstos se recomponen y se reordenan dando lugar a una estructura laminar de grafeno, la cual es debidamente retirada del sustrato [74].

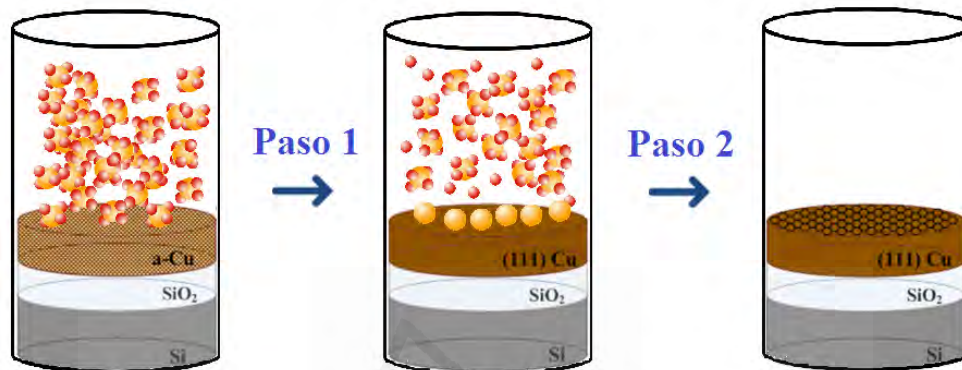


Figura 1.14: Proceso CVD de crecimiento de grafeno sobre un sustrato de cobre a partir de un gas con CH_4 . En el primer paso se calienta el sustrato y al contacto con el gas, se disocian las moléculas de CH_4 por pirólisis. En el segundo paso se retira el gas y se recomponen los átomos de carbono disociados formando una lámina de grafeno. Imagen adaptada de [73].

No obstante, a pesar de resultar una técnica idónea para la producción a gran escala, este método implica que inevitablemente las muestras de grafeno puedan verse contaminadas por impurezas del sustrato o que contengan imperfecciones como vacantes o bordes de grano, al no crecer el grafeno uniformemente en todos los puntos de la muestra ni con la misma direccionalidad [75].

1.3.2.2. Por crecimiento epitaxial sobre SiC

Para este método se parte de una oblea de carburo de silicio (SiC). La técnica en la que se basa este procedimiento es similar a la vista en el caso del CVD, la única diferencia es que aquí el carbono ya existe como parte del sustrato. Básicamente, el proceso consiste en aumentar la temperatura de un sustrato de SiC hasta que se alcanza la temperatura de sublimación del silicio, produciéndose una grafitización de la superficie [76][77] y una reordenación de los átomos remanentes de carbono, formando así grafeno. (Figura 1.15). Hoy en día esta técnica proporciona grafeno de gran tamaño [78] e incluso se pueden controlar de manera selectiva el número de capas crecidas de grafeno [79], aunque sus principales inconvenientes son su alto coste de producción y

las elevadas temperaturas a las que se somete la oblea, que impedirían su uso en otros dispositivos electrónicos basados en silicio.

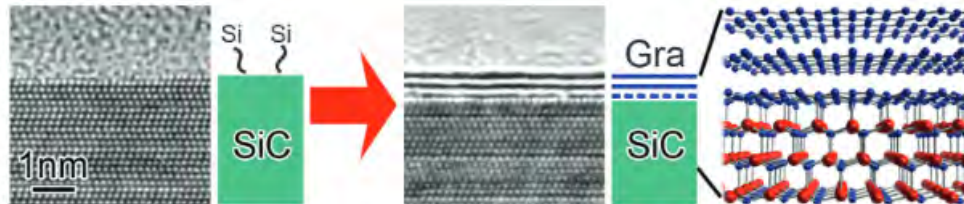


Figura 1.15: Proceso de formación de grafeno por crecimiento epitaxial a partir de una oblea de SiC. Imagen de [80].

1.3.3. Nuevos métodos extravagantes o no convencionales

Me gustaría mencionar dos métodos no tan populares que han surgido recientemente y que me han suscitado interés y fascinación por su original manera de fabricar grafeno.

Por un lado, unos investigadores de Kansas State University han patentado un procedimiento para sintetizar grafeno a gran escala [81] y sólo con un paso mediante la detonación controlada dentro de un recipiente que contenga hidrocarburos u otros compuestos con carbono junto a un agente oxidante. Esta mezcla es detonada dentro del recipiente, permitiendo la disociación de átomos de carbono y su posterior recomposición en forma de grafeno. Estas partículas de grafeno son más tarde recogidas en forma de agregado de gel de carbono (Figura 1.16.a). A diferencia del CVD, es un proceso rápido (unos minutos) y no existe un catalizador que permita la disociación de las moléculas precursoras al grafeno. No intervienen sustancias químicas nocivas, siendo un proceso respetable con el medio ambiente.

Por otro lado, otro método es el desarrollado por CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization) en Australia, acuñado como *GraphAir*. Producen grafeno mediante un método de un solo paso que es seguro, escalable, rápido, económico y realizable bajo condiciones de temperatura y presiones ambiente. Se realiza a partir de la disociación y posterior reorganización de átomos de carbono pertenecientes a un vulgar aceite de soja utilizado para cocinar [82] (Figura 1.16.b). Esta técnica no requiere ningún procesamiento a altas temperaturas ni someter la muestra a vacío, a diferencia de técnicas como el CVD o la detonación de hidrocarburos. Este método es extremadamente versátil ya que puede ser empleado casi cualquier otro tipo de aceite orgánico, incluido el aceite reutilizado o incluso la mantequilla [82]. Esto hace que este método sea tan reciclable como sostenible y amigable con el medio

ambiente.

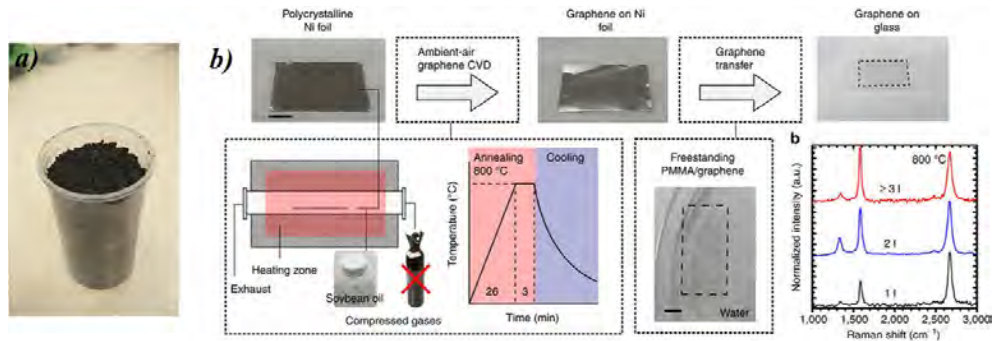


Figura 1.16: Recipiente que contiene grafeno de baja densidad en forma gel generado por el método de detonación de hidrocarburos. Las partículas de grafeno tienen un tamaño medio entre 35 y 250 nm. b) Diagrama que representa la fabricación de láminas de grafeno sobre un sustrato de níquel utilizando el método a temperatura ambiente con aceite de soja. Imagen de [82].

Como se ha mencionado, el principal problema en la fabricación de grafeno reside en encontrar una técnica que sea capaz de producirlo en grandes cantidades y al mismo tiempo de una forma barata y de calidad. Cada método permite una aproximación a la solución óptima en términos de tamaño, calidad y precio para según qué aplicaciones. Las principales características, ventajas y desventajas de todos los anteriores métodos citados quedan resumidas en la Figura 1.17.

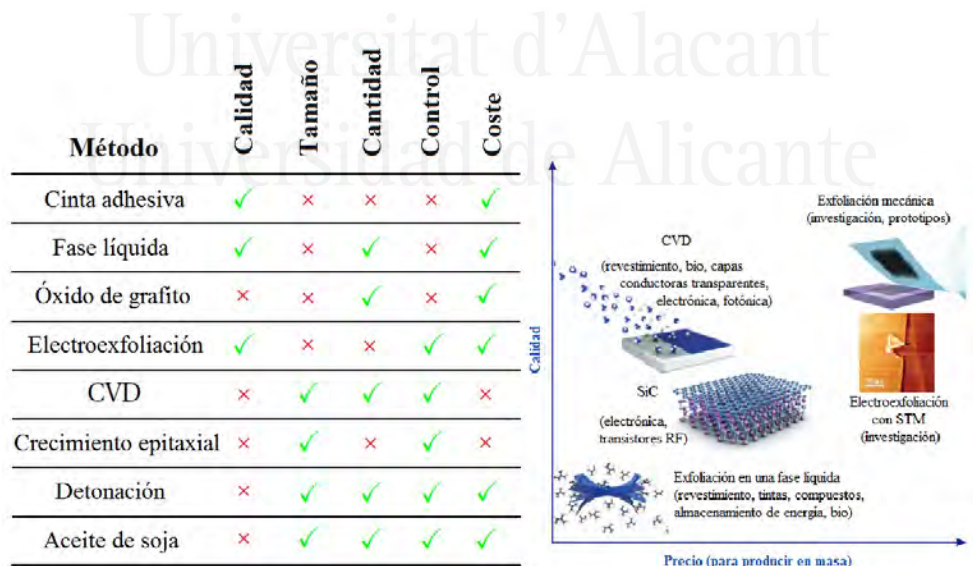


Figura 1.17: La tabla resume los aspectos positivos y negativos de cada técnica, y la figura representa el balance entre calidad y precio para producción en masa para varias de estas técnicas.

1.4. Propiedades y aplicaciones del grafeno

Desde su descubrimiento en 2004, el grafeno ha atraído considerablemente el interés de la comunidad científica debido a la vasta colección de prometedoras propiedades que ofrece, especialmente las correspondientes a su excelente rendimiento electrónico, óptico, térmico y mecánico [13], incluso a veces poniendo en aprietos sus límites teóricos.

Se dice del grafeno que es un material semiconductor de banda prohibida (o *gap*) nula. Esto es, sus bandas de valencia y de conducción confluyen en un único punto, formando lo que se conoce como conos o puntos de Dirac (Figura 1.18). Estos conos enfrentados se forman por contacto de los orbitales electrónicos tipo p que crean los enlaces π fuera del plano hexagonal (Figura 1.18). La movilidad electrónica por su red cristalina, de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a temperatura ambiente [83], es la más alta medida, apurando el límite teórico alcanzable [84]. Esto se produce porque los electrones a temperatura ambiente presentan transporte balístico [85], apenas interaccionando inelásticamente con la red. Otro aspecto electrónico a destacar es que los electrones se comportan como fermiones de Dirac (sin masa) [86], permitiendo que el grafeno exhiba efecto Hall cuántico anómalo a temperatura ambiente [87].

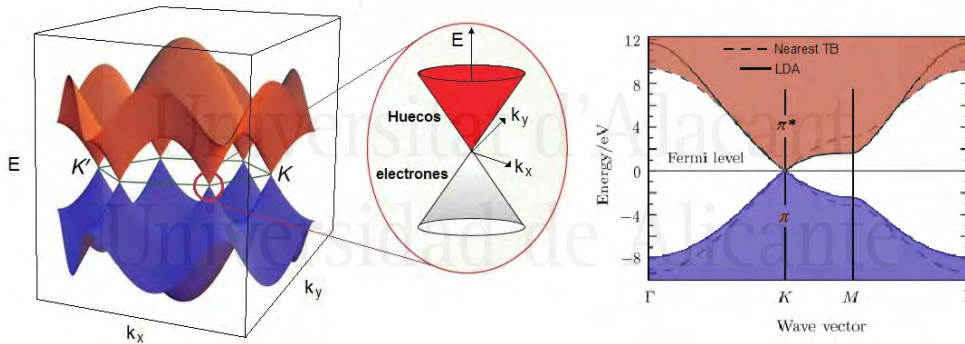


Figura 1.18: Estructura de bandas del grafeno. En tono rojizo es representada la banda de conducción y en tono azulado la banda de valencia. Se puede observar en la imagen ampliada cómo hay un gap nulo entre ambas bandas, formando lo que se conocen como conos de Dirac. Imagen de la derecha obtenida de la referencia [88].

Además de ser buen conductor eléctrico, es un excelente conductor térmico gracias a su hibridación sp^2 entre átomos de carbono en el plano, que le otorga una conductividad térmica entre 2000 y 4000 W/mK a temperatura ambiente [89]. El límite superior corresponde a una muestra pura de grafeno de gran tamaño, mientras que al inferior pertenecen o bien muestras contaminadas de grafeno o bien muestras de tamaños pequeños [90][91]. También se trata de un material diamagnético [92], impermeable a gases [93] y con una absorción

óptica de tan sólo un 2.3% [94], convirtiéndolo en un material prácticamente transparente.

Por otro lado, el grafeno destaca por ser el material más duro existente, unas 200 veces el acero, con un módulo de Young y una fuerza intrínseca de 1 TPa y 130 GPa, respectivamente [95], muy próximos a los predichos por la teoría [96]. Sin embargo, es duro pero a la vez es un material elástico y flexible dada su escasa rigidez flexional fuera del plano (1.2 eV [97]), causada por las fluctuaciones térmicas anarmónicas del grafeno, las cuales son las causantes de sus conocidas corrugaciones intrínsecas. Estas características mecánicas y otros temas relacionados serán abordados con mayor profundidad de detalle en el Capítulo 4, dedicado exclusivamente a las propiedades mecánicas del grafeno y a su comportamiento frente a fuerzas de deformación, como por ejemplo la ejercida sobre una membrana de grafeno mediante la técnica de nanoindentación.

Todo ello hace que un único material haya conseguido reunir y superar muchas de las propiedades que hacían destacar a un gran número de materiales utilizados hoy en día (silicio, cobre, aceros, etc). Por eso mismo, dada su gran versatilidad, se abre un abanico de potenciales aplicaciones para el grafeno que son muy prometedoras a la par que variopintas. Por ejemplo, para fabricar transistores [98][99][100], circuitos integrados y ultracondensadores [101] que aumenten considerablemente el tiempo de vida de las baterías de nuestros dispositivos electrónicos. También para mejorar las telecomunicaciones, o formar parte de materiales electrónicos transparentes [94], sensores [11], fotodetectores, moduladores ópticos y celdas solares para un mejor almacenamiento energético [102], entre otras muchas futuras aplicaciones de la industria de la nanoelectrónica y nanofotónica. Además, estas características, sumadas a su ligereza y su capacidad de ser flexible y rígido al mismo tiempo, servirán para fabricar material deportivo de nueva generación, para revestir objetos frágiles o hasta para diseñar dispositivos electrónicos flexibles e integrarlos en prendas como complementos *wearable* [103]. Entre otras de sus diversas potenciales aplicaciones se encuentran la manufacturación de tintas conductoras [104][105] que podrían ser utilizadas en el terreno del automovilismo o la domótica, bioaplicaciones en medicina en el desarrollo de terapias contra el cáncer de mama [106], en estudios sobre el cerebro [107] o en técnicas para la secuenciación del ADN [108]. Incluso, fascinantemente, hace poco se descubrió la manera de transformar el agua no apta para el consumo humano en agua potable utilizando una membrana de grafeno como filtro desalador [109]. Esto último podría suponer una solución a la falta de acceso a agua limpia que actualmente afecta a millones de personas en el planeta.




Bibliografía

- [1] S. L. Washburn, *Speculations on the Interrelations of the History of Tools and Biological Evolution*. Human Biology, Vol. 31, 1, 21-31 (1959).
- [2] R. F. Heizer, *The Background of Thomsen's Three-Aged System*. Technology and Culture, Vol. 3, 3, 259-266 (1962).
- [3] L. Aitchison, *A History of Metals*. Vol.1 & 2. Interscience Publishers, London (1960), Macdonald and Evans, New York (1960). ISBN 9780013704270.
- [4] T. A. Wertime, *Man's First Encounters With Metallurgy*. Science, Vol. 146, 3649, 1257-1267 (1964).
- [5] N. Davey, *A History of Building Materials*. Drake Publishers Lts., ISBN 0877490821 (1971).
- [6] C. S. Smith, M. Kranzberg, *Materials and Man's Needs: Materials Science and Engineering – Volume I, The History, Scope, and Nature of Materials Science and Engineering*. Washington, DC: The National Academies Press. National Research Council (1975).
- [7] G. E. Moore, *Cramming More Components onto Integrated Circuits*. Electronics, 114-117 (1965). Revised in 1975.
- [8] S. E. Thompson, S. Parthasarathy, *Moore's law: the future of Si micro-electronics*. Materials Today, Volume 9, Issue 6, 20-25 (2006).
- [9] W. Shockley, H. J. Queisser, *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. Journal of Applied Physics. 32 (3): 510 (1961).

- [10] T. Li, M. Mastro, A. Dadgar, *III-V Compound Semiconductors Integration with Silicon-Based Microelectronics*. CRC Press, Taylor & Francis Group. ISBN: 9781439815229 (2010).
- [11] 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(5696), 666 (2004).
- [12] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, *A roadmap for graphene*. Nature 490, 192-200 (2012).
- [13] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nature Materials 6, 183 - 191 (2007).
- [14] N. D. Mermin, *Crystalline Order in Two Dimensions*. Physical Review, 176, p.250 (1968).
- [15] M. V. Berry, A. K. Geim, *Of flying frogs and levitrons*. European Journal of Physics, Volume 18, Issue 4, pp. 307-313 (1997).
- [16] P. R. Wallace, *The band theory of Graphite*. Physical Review 71, 622 (1947).
- [17] A. N. Andriotis, E. Richter, M. Menon, *Prediction of a new graphenelike Si_2BN solid*. Phys. Rev. B 93, 081413(R) (2016).
- [18] Z. A. Piazza, H.-S. Hu, W.-L. Li, Y.-F. Zhao, J. Li, L.-S. Wang, *Planar hexagonal B_{36} as a potential basis for extended single-atom layer boron sheets*. Nature Communications 5, Article number: 3113 (2014).
- [19] A. Pakdel, Y. Bando, D. Golberg, *Nano boron nitride flatland*. Chem. Soc. Rev., 43, 934-959 (2014).
- [20] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Atomically Thin MoS_2 : A New Direct-Gap Semiconductor*. PRL 105, 136805 (2010).
- [21] L. Tao, E. Cinquanta, D. Chiappe, C. Grazianetti, M. Fanciulli, M. Dubey, A. Molle, D. Akinwande, *Silicene field-effect transistors operating at room temperature*. Nature Nanotechnology 10, 227-231 (2015).
- [22] P. Bampoulis, L. Zhang, A. Safaei, R. van Gastel, B. Poelsema, H. J. W. Zandvliet, *Germanene termination of Ge_2Pt crystals on $Ge(110)$* . Journal of Physics: Condensed Matter, Volume 26, Number 44 (2014).
- [23] A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A. S. Rodin, H. Su, A. H. Castro Neto, *Phosphorene: from theory to applications*. Nature Reviews Materials 1, Article number: 16061 (2016).

- [24] S. Azevedo, J. R. Kaschny, C. M. C. de Castilho, F. Mota, *A theoretical investigation of defects in a boron nitride monolayer*. Nanotechnology, Volume 18, Number 49 (2007).
- [25] Q. Peng, X. Wenb, S. De, *Mechanical stabilities of silicene*. RSC Adv., 3, 13772-13781 (2013).
- [26] Q. Pang, Y. Zhang, J.-M. Zhang, V. Ji, K.-W. Xu, *Electronic and magnetic properties of pristine and chemically functionalized germanene nanoribbons*. Nanoscale, 3, 4330-4338 (2011).
- [27] M. Ezawa, *Topological origin of quasi-flat edge band in phosphorene*. New Journal of Physics, Volume 16, (2014) .
- [28] <https://www.ossila.com/products/molybdenum-disulfide>
- [29] K. Kobashi, *2.1 Structure of diamond. Diamond films: chemical vapor deposition for oriented and heteroepitaxial growth*. Elsevier, p. 9, ISBN 978-0-08-044723-0.
- [30] J. Narayana, A. Bhaumik, *Novel phase of carbon, ferromagnetism, and conversion into diamond*. Journal of Applied Physics 118, 215303 (2015).
- [31] J. Narayana, A. Bhaumik, *Direct conversion of amorphous carbon into diamond at ambient pressures and temperatures in air*. APL Materials 3, 100702 (2015).
- [32] R. S. Lewis, T. Ming, J. F. Wacker, E. Anders, E. Steel, *Interstellar diamonds in meteorites*. Nature 326, 160 - 162 (1987).
- [33] P. Anees, M. C. Valsakumar, S. Chandra, B. K. Panigrahi, *Ab initio study on stacking sequences, free energy, dynamical stability and potential energy surfaces of graphite structures*. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 22, 035016 (2012).
- [34] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature 354, 56 - 58 (1991).
- [35] S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi, *Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nanohorns*. Chemical Physics Letters Volume 309, Issues 3-4, 13, pp 165-170 (1999).
- [36] J. C. Charlier, G. M. Rignanese, *Electronic structure of carbon nanocones*. Phys Rev Lett 86(26):5970-5973 (2001).
- [37] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, T. Rantell, *Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application*. Acc. Chem. Res., 35 (12), pp 1008-1017 (2002).

- [38] E. Theocharous, R. Deshpande, A. C. Dillon, J. Lehman, *Evaluation of a pyroelectric detector with a carbon multiwalled nanotube black coating in the infrared*. Applied Optics Vol. 45, Issue 6, pp. 1093-1097 (2006).
- [39] S. P. Theocharous, E. Theocharous, J.H. Lehman, *The evaluation of the performance of two pyroelectric detectors with vertically aligned multiwalled carbon nanotube coatings*. Infrared Physics & Technology 55, Issue 4, 299-305 (2012).
- [40] C. Gao , Z. Guo , J.-H. Liu, X.-J. Huang, *The new age of carbon nanotubes: An updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors*. Nanoscale, 4, 1948-1963 (2012).
- [41] <https://www.surreynanosystems.com/vantablack> y el vídeo <https://www.youtube.com/watch?v=QkJO9vbl7ag>
- [42] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *C₆₀: Buckminsterfullerene*. Nature 318, 162 - 163 (1985).
- [43] G. Otero, G. Biddau, C. Sánchez-Sánchez, R. Caillard, M. F. López, C. Rogero, F. J. Palomares, N. Cabello, M. A. Basanta, J. Ortega, J. Méndez, A. M. Echavarren, R. Pérez, B. Gómez-Lor, J. A. Martín-Gago, *Fullerenes from aromatic precursors by surface-catalysed cyclodehydrogenation*. Nature 454, 865-868 (2008).
- [44] N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexandrou, G. A. J. Amaratunga, *Nanotechnology: Synthesis of carbon 'onions' in water*. Nature 414, 506-507 (2001).
- [45] J. L. Delgado, M. A. Herranz, N. Martín, *The nano-forms of carbon*. J. Mater. Chem., 18, 1417-1426 (2008).
- [46] J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, S. E. Malek, *Detection of C₆₀ and C₇₀ in a young planetary nebula*. Science, 329, 5996, pp. 1180-1182 (2010).
- [47] D. A. García-Hernández, A. Manchado, P. García-Lario, L. Stanghellini, E. Villaver, R. A. Shaw, R. Szczerba, J. V. Perea-Calderón, *Formation of fullerenes in H-containing planetary nebulae*. The Astrophysical Journal Letters, Volume 724, Number 1 (2010).
- [48] A. Omont, *Interstellar fullerene compounds and diffuse interstellar bands*. Astronomy & Astrophysics, Volume 590, id.A52, 27 pp (2016).
- [49] M. Inagaki, F. Kang, *Graphene derivatives: graphane, fluorographene, graphene oxide, graphyne and graphdiyne* J. Mater. Chem. A, 2, 13193-13206 (2014).

- [50] A. N. Enyashin, A. L. Ivanovskii, *Graphene allotropes*. Phys. Status Solidi B, 248: 1879-1883 (2011).
- [51] S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena, *Penta-graphene: A new carbon allotrope*. PNAS vol. 112 no. 8 2372-2377 (2015).
- [52] H. Sun, S. Mukherjee, C. V. Singh, *Mechanical properties of monolayer penta-graphene and phagraphene: a first-principles study*. Phys. Chem. Chem. Phys., 18, 26736-26742 (2016).
- [53] Z. Zhao et al., *Tetragonal allotrope of group 14 elements*. J Am Chem Soc 134(30):12362-12365 (2012).
- [54] B. G. Kim, H. J. Choi, *Graphyne: Hexagonal network of carbon with versatile Dirac cones*. Phys. Rev. B 86, 115435 (2012).
- [55] M. Xue¹, H. Qiu¹, W. Guo, *Exceptionally fast water desalination at complete salt rejection by pristine graphyne monolayers*. Nanotechnology, Volume 24, Number 50 (2013).
- [56] G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Li, D. Zhu, *Architecture of graphdiyne nanoscale films*. Chem. Commun., 46, 3256-3258 (2010).
- [57] Y.-Q. Zhang, N. Kepija, M. Kleinschrodt, K. Diller, S. Fischer, A. C. Papageorgiou, F. Allegretti, J. Björk, S. Klyatskaya, F. Klappenberger, M. Ruben, J. V. Barth, *Homo-coupling of terminal alkynes on a noble metal surface*. Nature Communications. 3: 1286.(2012).
- [58] S. Pei, H.-M. Cheng, *The reduction of graphene oxide*. Carbon Volume 50, Issue 9, pp 3210-3228 (2012).
- [59] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G. D. Barber, *Graphane: A two-dimensional hydrocarbon*. Phys. Rev. B 75, 153401 (2007).
- [60] L. Tang, X. Li, R. Ji, K. S. Teng, G. Tai, J. Ye, C. Wei, S. P. Lau, *Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets*. Journal of Materials Chemistry 22 (12): 5676 (2012).
- [61] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane*. Science 323(5914), 610 (2009).
- [62] Imagen de microscopio óptico e imagen de AFM obtenidas de <http://www.ntmdt-si.com> NT-MDT Spectrum Instruments: Atomic Force Microscopes for Nanotechnology, Scientific Research & Education

- [63] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nature Nanotechnology 5, 574-578 (2010).
- [64] E. Stolyarova, K. T. Rim, S. Ryu, J. Maultzsch, P. Kim, L. E. Brus, T. F. Heinz, M. S. Hybertsen, G. W. Flynn, *High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface*. Proceedings of the National Academy of Sciences 104(22), 9209 (2007).
- [65] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Bligh, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. Nature Nanotechnology 3, 563 - 568 (2008).
- [66] S. Park, R. S. Ruoff, *Chemical methods for the production of graphenes*. Nat. Nanotechnol. 4, 217-224 (2009).
- [67] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *Preparation of Graphitic Oxide*. J. Am. Chem. Soc., 1958, 80 (6), pp 1339-1339 (1958).
- [68] Y. W. Zhu, S. Murali, W. W. Cai, X. S. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties and applications*. Adv. Mater. 22, 3906 (2010).
- [69] J. N. Coleman et al, *Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials*. Science 331, 563-568 (2008).
- [70] S. Thakur, N. Karak, *Alternative methods and nature-based reagents for the reduction of graphene oxide: A review*. Carbon 94, 224-242 (2015).
- [71] C. Rubio-Verdú, G. Sáenz-Arce, J. Martínez-Asencio, D. C. Milan, M. Moaied, J. J. Palacios, M. J. Caturla, C. Untiedt, *Graphene flakes obtained by local electro-exfoliation of graphite with a STM tip*. Phys Chem Chem Phys., 19(11):8061-8068 (2017).
- [72] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, et al., *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*. Nature, 457 (7230), pp. 706-710 (2009).
- [73] L. Tao, J. Lee, M. Holt, H. Chou, S. J. McDonnell, D. A. Ferrer, M. G. Babenco, R. M. Wallace, S. K. Banerjee, R. S. Ruoff, D. Akinwande, *Uniform wafer-scale chemical vapor deposition of graphene on evaporated*

- Cu(111) film with quality comparable to exfoliated monolayer.* J. Phys. Chem. C 116, 24068-24074 (2012).
- [74] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition.* Nano Lett., 9 (1), pp 30-35 (2009).
- [75] H. J. Park, J. Meyer, S. Roth, V. Skákalová, *Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition.* Carbon 48, 1088-1094 (2010).
- [76] I. Forbeaux, J. M. Themlin, J. M. Debever, *Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC(0001): interface formation through conduction-band electronic structure.* Phys. Rev. B 58, 16396-16406 (1998).
- [77] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics.* J. Phys. Chem. B, 108 (52), pp 19912-19916 (2004).
- [78] C. Virojanadara, M. Syväjarvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. A. Zakharov, T. Balasubramanian, *Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC(0001).* Phys. Rev. B 78, 245403 (2008).
- [79] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Controlling the electronic structure of bilayer graphene.* Science 313, 951-954 (2006).
- [80] W. Norimatsu, M. Kusunoki, *Epitaxial graphene on SiC0001: advances and perspectives.* Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 3501-3511 (2014).
- [81] Sorensen et al, *Process for high-yield production of graphene via detonation of carbon-containing material.* United States Patent 9,440,857 (2016). Vídeo de Youtube explicando el procedimiento <https://www.youtube.com/watch?v=hO9LUSN9iQ>
- [82] D. H. Seo, S. Pineda, J. Fang, Y. Gozukara, S. Yick, A. Bendavid, S. K. Hung Lam, A. T. Murdock, A. B. Murphy, Z. Jun Han, K. (Ken) Ostrikov, *Single-step ambient-air synthesis of graphene from renewable precursors as electrochemical genosensor.* Nature Communications 8, 14217 (2017).
- [83] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *The electronic properties of graphene.* Rev. Mod. Phys. 81, 109 (2009).
- [84] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim, *Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer.* Phys Rev Lett., 11;100(1):016602 (2008).

- [85] A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. K. Geim, *Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature*. Nano Lett., 11 (6), pp-2396-2399 (2011).
- [86] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature 438, 197-200 (2005).
- [87] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim, *Room-temperature quantum Hall effect in graphene*. Science, 9;315(5817) (2007).
- [88] J.-H. You, W.-W. Ju, E.-Q. Li, T.-S. Pu, Y.-Y. Zhao, H. Wang, *Fifth-Nearest-Neighbor Tight-Binding Description of Electronic Structure of Graphene*. Communications in Theoretical Physics, Volume 53, Number 6 .
- [89] S. Ghosh, W. Z. Bao, D. L. Nika, S. Subrina, E. P. Pokatilov, C. N. Lau, A. A. Balandin, *Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene*. Nat. Mater. 9, 555-558 (2010).
- [90] S. Chen, A. L. Moore, W. Cai, J. W. Suk, J. An, C. Mishra, C. Amos, C. W. Magnuson, J. Kang, L. Shi, R. S. Ruoff, *Raman measurement of thermal transport in suspended monolayer graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments*. ACS Nano 5, 321-328 (2011).
- [91] S. Chen, Q. Wu, C. Mishra, J. Kang, H. Zhang, K. Cho, W. Cai, A. A. Balandin, R. S. Ruoff, *Thermal conductivity of isotopically modified graphene*. Nat. Mater. 11, 203-207 (2012).
- [92] Z. Li, L. Chen, S. Meng, L. Guo, J. Huang, Y. Liu, W. Wang, X. Chen, *Field and temperature dependence of intrinsic diamagnetism in graphene: Theory and experiment*. Phys. Rev. B 91, 094429 (2015).
- [93] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, *Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets*. Nano Lett., 8 (8), pp 2458-2462 (2008).
- [94] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*. Science, 320, 1308 (2008).
- [95] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science 321, 385-388 (2008).

- [96] F. Liu, P. M. Ming, J. Li, *Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension*. Phys. Rev. B 76, 064120 (2007).
- [97] Y. Wei, B. Wang, J. Wu, R. Yang, M. L. Dunn, *Bending rigidity and Gaussian bending stiffness of single-layered graphene*. Nano Lett. 13, pp 26-30 (2013).
- [98] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots*. Science, 320, 356-358 (2008).
- [99] X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo, H. Dai, *N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia*. Science, 329(5998):1467. (2010).
- [100] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, Ph. Avouris, *100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene*. Science, 327, 662 (2010).
- [101] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, *Graphene-Based Ultracapacitors*. Nano Lett., 8 (10), pp 3498-3502 (2008).
- [102] Q. He, H. G. Sudibya, Z. Yin, S. Wu, H. Li, F. Boey, W. Huang, P. Chen, H. Zhang, *Centimeter-Long and Large-Scale Micropatterns of Reduced Graphene Oxide Films: Fabrication and Sensing Applications*. ACS Nano, 4 (6), pp 3201-3208 (2010).
- [103] X. Huang, T. Leng, M. Zhu, X. Zhang, J. Chen, K. Chang, M. Aqeeli, A. K. Geim, K. S. Novoselov, Z. Hu, *Highly Flexible and Conductive Printed Graphene for Wireless Wearable Communications Applications*. Scientific Reports 5, 18298 (2015).
- [104] F. Torrisi, T. Hasan, W. Wu, Z. Sun, A. Lombardo, T. S. Kulmala, G.-W. Hsieh, S. Jung, F. Bonaccorso, P. J. Paul, D. Chu, A. C. Ferrari, *Inkjet-Printed Graphene Electronics*. ACS Nano, 6 (4), pp 2992-3006 (2012).
- [105] Industrial & Specialty Printing, <http://industrial-printing.net/content/developments-conductive-inks#.Vp5vNJrhBdg>.
- [106] B. Zhang, P. Wei, Z. Zhou, T. Wei, *Interactions of graphene with mammalian cells: Molecular mechanisms and biomedical insights*. Advanced Drug Delivery Reviews, 105, Part B, 145-162 (2016).
- [107] K. Zhou, S. Motamed, G. A. Thouas, C. C. Bernard, D. Li, H. C. Parkington, H. A. Coleman, D. I. Finkelstein, J. S. Forsythe, *Graphene*

Functionalized Scaffolds Reduce the Inflammatory Response and Supports Endogenous Neuroblast Migration when Implanted in the Adult Brain. PLoS One, 11(3): e0151589 (2016).

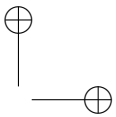
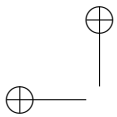
- [108] S. J. Heerema, C. Dekker, *Graphene nanodevices for DNA sequencing.* Nature Nanotechnology 11, 127-136 (2016).
- [109] J. Abraham, K. S. Vasu, C. D. Williams, K. Gopinadhan, Y. Su, C. T. Cherian, J. Dix, E. Prestat, S. J. Haigh, I. V. Grigorieva, P. Carbone, A. K. Geim, R. R. Nair, *Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes.* Nat Nanotechnol. (2017).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



2

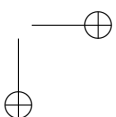
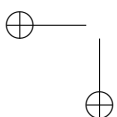
Metodología: dinámica molecular y modelización del grafeno


2.1. Introducción a la dinámica Molecular: concepto, limitaciones y utilidad

La dinámica molecular es una técnica computacional de simulación atómica que tiene sus inicios en los años 50, cuando B.J. Alder y T.E. Wainwright [1] desarrollaron un método para calcular numéricamente la interacción de un conjunto de partículas, modelizadas como osciladores acoplados y descritas por las leyes de la Física que rigen la Mecánica Clásica. Esta técnica supuso un gran avance en el campo de la algoritmia de la época, debido a la limitación matemática que suponía describir el comportamiento de un sistema de muchos cuerpos.

Hoy en día, se siguen teniendo los mismos problemas para resolver analíticamente las ecuaciones de movimiento de un sistema de muchas partículas, pero las técnicas computacionales, entre las que se incluyen la dinámica molecular, han avanzado mucho hacia esa dirección. Esto ha facilitado el estudio a nivel atómico de la estructura y dinámica tanto de materiales tales como el grafeno, como incluso de estructuras complejas tipo biomoléculas [2] [3] y compuestos químicos, y poder así investigar sus propiedades físicas y químicas.

La idea de la dinámica molecular clásica (CMD por sus siglas en inglés), que es la utilizada en esta tesis, consiste principalmente en, dado un potencial de interacción, aplicar las leyes de Newton sobre todas las partículas de un sistema, integrando numéricamente sus ecuaciones de movimiento, para así obtener una descripción de las posiciones y velocidades de cada partícula en





cada instante de tiempo. Dicha información, unida a la proporcionada por el espacio fásico (x_i, v_i) , permite estudiar las propiedades físicas del sistema. Este método puede utilizarse para estudiar sistemas en equilibrio, obteniendo promedios de los observables de interés y por tanto información termodinámica, y también para sistemas fuera del equilibrio en lo que se conoce como *non-equilibrium molecular dynamics* (NEMD) [4]. La mayoría de cálculos realizados en esta tesis doctoral son fuera del equilibrio. Sin embargo, esta metodología está limitada a estudiar como máximo muestras del orden de 10^6 átomos o de tiempos de simulación del nanosegundo sin que esto suponga un terrible coste computacional.

Por otro lado, al tratarse de un enfoque clásico, no podemos acceder a la información cuántica del sistema, como son su descripción electrónica o química. No obstante, existen otras técnicas basadas en primeros principios (*ab-initio*) como DFT (Density Functional Theory) o TB (Tight-Binding) que contemplan Mecánica Cuántica y permiten cubrir estos huecos que deja CMD. Sin embargo, a pesar de ofrecer una descripción muy completa, se ven limitadas a la escala de tiempo de los picosegundos y poseen un coste computacional inmenso, permitiendo sólo la simulación de sistemas del orden de 100 átomos. Cabe decir que existen otros métodos, como el Metropolis Monte Carlo (MC), pero pierden la información de la evolución temporal del sistema al tratarse de un método que busca el equilibrio del mismo mediante transiciones de estados en base a probabilidades de sucesos, y no por integración de las ecuaciones de movimiento.

Una metodología cada vez más utilizada para estudiar sistemas complejos es la llamada modelización multiescala (Figura 2.1), que pretende partir de simulaciones *ab-initio*, pasar los resultados como *inputs* a simulaciones semi-empíricas tipo CMD o MC y de éstas a técnicas de análisis de física de elementos finitos y modelos del continuo, con el fin de predecir y/o describir comportamientos macroscópicos como por ejemplo comportamientos de fractura o plasticidad de ciertos materiales [5][6][7].

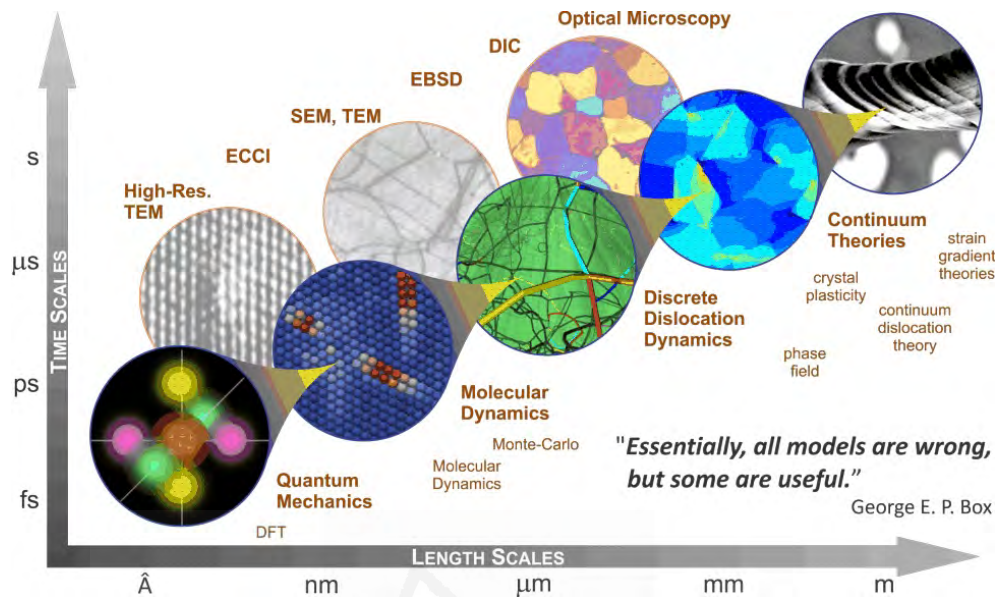


Figura 2.1: Diferentes técnicas computacionales y experimentales utilizadas para la modelización multiescala. Dependiendo de lo que se desee estudiar, cada técnica está diseñada para describir de manera eficaz un determinado intervalo de longitudes y escalas temporales. Ilustración extraída de [8].

Las simulaciones de ordenador sirven como puente entre la teoría y los experimentos, lo cual las convierte en una poderosa herramienta de investigación. Especialmente en el terreno de la nanociencia, las simulaciones con CMD suponen un buen complemento a los estudios experimentales debido a que, además de obtener información física detallada de su carácter atómico, sirven como refuerzo teórico en la interpretación y entendimiento de los resultados experimentales. De hecho, la CMD puede ser utilizada para examinar los efectos dinámicos de fenómenos a nivel atómico que no podrían ser observados directamente, como podrían ser el crecimiento de biofilms o la implantación de iones durante un proceso de irradiación. Los tiempos de simulación de CMD no corresponden unívocamente a los tiempos de realización de un experimento, aunque sí son capaces de describir la fenomenología física subyacente.

Esta técnica computacional, acompañada del estudio experimental correspondiente, ofrece como resultado una óptima simbiosis entre teoría y experimentos, llevando a un desarrollo más profundo de una investigación y permitiendo un mejor entendimiento de la Ciencia de Materiales en general.

2.2. LAMMPS y el algoritmo general de dinámica molecular

Para llevar a cabo las simulaciones, se ha utilizado el paquete de simulación atomística LAMMPS [9], acrónimo de Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator. Se trata de un código abierto de dinámica molecular clásica desarrollado por Sandia National Labs y Temple University en Filadelfia.

El algoritmo general de un código de dinámica molecular queda presentado esquemáticamente en la Figura 2.2.

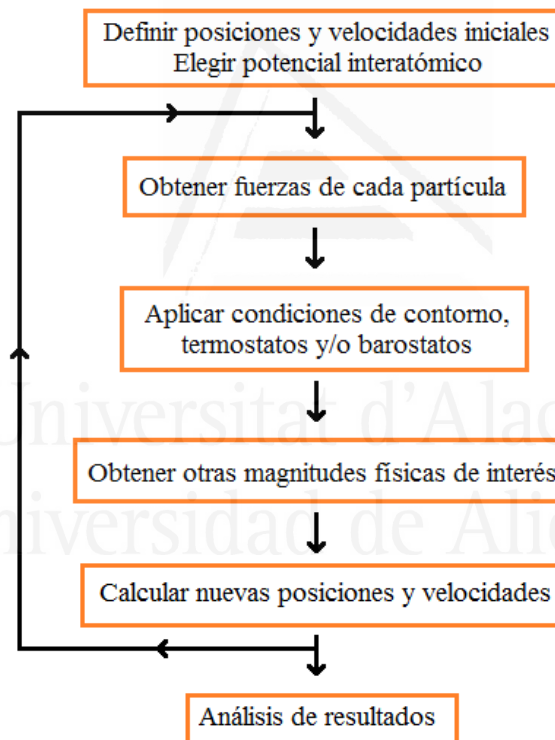


Figura 2.2: Diagrama de flujo de una simulación con dinámica molecular.

En primer lugar hay que definir las condiciones iniciales de la simulación, es decir, las posiciones y velocidades iniciales de cada una de las partículas. Esto significa que la dinámica molecular ofrece una interpretación determinista de la naturaleza. En el caso de utilizar LAMMPS, existen tres maneras de establecer la configuración inicial de la simulación: generando la geometría

del sólido mediante los comandos propios de LAMMPS (*lattice*, *create_box*, *create_atoms*), mediante la lectura de un archivo externo de posiciones o input (comando *read_data*), o mediante el comando *read_restart*, que reanuda la simulación desde una configuración anterior determinada. Las velocidades iniciales se definen mediante el comando *velocity create*, que asigna a las partículas las velocidades asociadas a la temperatura introducida deseada, utilizando la relación existente entre temperatura y energía cinética del teorema de equipartición de la energía

$$K = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.1)$$

donde N es el número de partículas involucradas, k_B es la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K).

Por otro lado, se debe elegir un potencial interatómico, $V(\vec{r})$, el cual representa la energía potencial del sistema y el tipo de interacción entre las diferentes partículas. Según lo que se desee investigar, habrá que elegir el potencial adecuado, cuya parametrización sea la que mejor describa la física del mismo. Si nuestro sistema es conservativo, la expresión de la fuerza que siente cada partícula puede expresarse en términos del potencial.

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} V(\vec{r}) \quad (2.2)$$

Aplicando la tercera Ley de Newton para cada par de partículas, conseguiremos determinar todas las fuerzas que se ejercen entre ellas ahorrando la mitad de tiempo de computación.

Cabe decir que en dinámica molecular se conoce como *caja de simulación* al volumen que contiene todos los átomos del sistema, y que caracteriza sus condiciones de contorno. Si el problema corresponde a un sistema finito, éste posee superficies libres y los átomos pertenecientes a las fronteras de la caja no se encuentran maximalmente coordinados con sus vecinos, siendo diferentes tanto la energía del sistema como la fuerza de interacción entre partículas (vía el potencial) con respecto al caso de un sistema infinito. Replicando esta caja de simulación en las direcciones espaciales deseadas se puede recrear un sistema no finito de manera que cada átomo posea coordinación máxima y deje de sentir los efectos de borde (Figura 2.3). Estas últimas condiciones de contorno se denominan condiciones periódicas (PBC), y cada copia preserva tanto el tamaño como el número de átomos de la celda original.

Una vez se definen las condiciones iniciales y de contorno, se aplican los

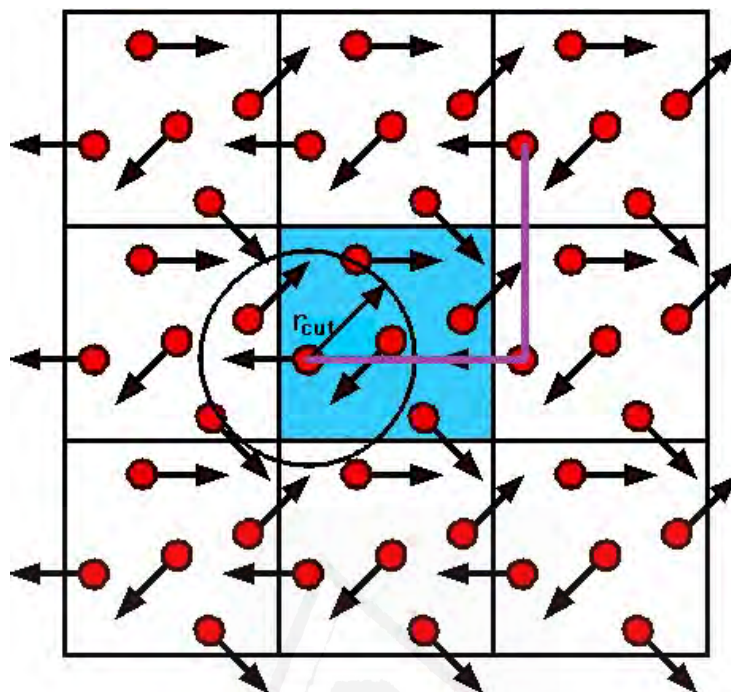


Figura 2.3: Representación de un sistema con condiciones de contorno periódicas. Cualquier partícula replicada, en relación a la de la celda original, queda descrita mediante la relación $r'_i = r_i + NR$, donde $R = (R_x, R_y, R_z)$ representa el vector del tamaño de la celda central y $N = (n_x, n_y, n_z)$ una matriz cuya diagonal principal es no nula y contiene números enteros. Se puede observar en el dibujo la interacción de una partícula con aquellas vecinas que se encuentran dentro del *cutoff* del potencial en cuestión. Imagen extraída de la web perteneciente a la Computational Society of the University of Manchester [10].

termostatos y/o baróstatos adecuados que proporcionarán la información termodinámica del sistema. También se elegirá el paso de integración que determinará la evolución temporal de la trayectoria de las partículas mediante el cálculo de sus nuevas posiciones, velocidades y fuerzas. Paralelamente, se calcularán otras magnitudes de interés.

Todo ello se repetirá iterativamente hasta finalizar la simulación. LAMMPS proporciona la información termodinámica mediante un archivo de salida o *output* llamado *log.lammps* (por defecto), y la información del espacio físico en un *dump* con el formato elegido por el usuario.

Por tanto, las partes fundamentales en la arquitectura de cualquier simulación realizada mediante dinámica molecular son: su algoritmo de integración, el potencial interatómico utilizado y los controles de presión y temperatura que actúan sobre el sistema. A continuación, se detallarán estos aspectos,

particularizando para los trabajos realizados durante esta tesis doctoral.

2.3. Algoritmo de integración: Verlet

El algoritmo de Verlet [11] es el algoritmo de integración temporal que computa por defecto LAMMPS. A pesar de que el paquete incluye otro tipo de integradores (*respa*, integrador multiescala temporal) [12], en todos los trabajos aquí presentados se ha utilizado Verlet. Se trata de un algoritmo sencillo, estable y de segundo orden, basado en una expansión en serie de Taylor para obtener las nuevas posiciones, y por tanto las trayectorias, de cada partícula i para cada paso temporal.

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (2.3)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 - O(\Delta t^3) \quad (2.4)$$

Aquí $\vec{r}(t + dt)$ se refiere a la posición de una partícula i en un paso de tiempo dt posterior al instante actual, $\vec{r}(t - dt)$ se refiere a la posición en un instante dt anterior y $\vec{r}(t)$, $\vec{v}(t)$ y $\vec{a}(t)$ son las posiciones, velocidades y aceleraciones de una partícula en el paso de tiempo actual. La elección del paso de tiempo (o *timestep*) dt entre cada paso de integración viene determinada por la frecuencia vibracional de los átomos de la red del sólido que se quieren estudiar. Para no perder información física del sistema, así como para asegurarse la correcta conservación de su energía durante la simulación, se debe elegir un paso temporal menor al de estas oscilaciones atómicas. Por lo general, suele escogerse del orden del femtosegundo (10^{-15} s). En LAMMPS se selecciona mediante el comando *timestep*.

Sumando 2.3 y 2.4 se obtiene la expresión utilizada para calcular las nuevas posiciones de cada una de las partículas

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{a}_i(t)\Delta t^2 \quad (2.5)$$

Y restando 2.3 y 2.4

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.6)$$

Reorganizando las ecuaciones anteriores se obtiene una mejor implementación para la velocidad

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} [\vec{a}_i(t + \Delta t) + \vec{a}_i(t)] \Delta t \quad (2.7)$$

donde

$$\vec{a}_i(t) = \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} = -\frac{1}{m_i} \vec{\nabla} V(\vec{r}_i(t)) \quad (2.8)$$

Aunque las velocidades no sean necesarias para el cálculo de trayectorias en la evolución temporal del sistema, sí son requeridas para proporcionar información de la energía total del mismo, ya que contribuyen a su energía cinética y al valor de su temperatura.

Este algoritmo que emplea LAMMPS, también conocido por *Velocity-Verlet* [4], posee la ventaja de que es un algoritmo sencillo y que sólo necesita de las posiciones y velocidades iniciales para calcular iterativamente, y a la vez, las siguientes posiciones, velocidades y aceleraciones de las partículas del sistema. Sin embargo, se trata de un proceso a dos pasos, ya que uno de ellos es empleado para evaluar las fuerzas del sistema. No obstante, es más rápido que un algoritmo Runge-Kutta de orden 4 y, dada su simplicidad, se trata del algoritmo estándar utilizado por la mayoría de códigos de dinámica molecular.

2.4. Potenciales de interacción

Se ha visto que los potenciales interatómicos juegan un papel esencial a la hora de estudiar la evolución del sistema o de definir las propiedades del material objeto de estudio, ya que aportan toda la información del comportamiento de dicho sistema. Tras una elección adecuada de potencial, éstos son los encargados de que la física que se quiere modelizar quede representada fielmente y no proporcione resultados espurios o artefactos indeseados en el cálculo de las fuerzas interatómicas, las cuales podrían provocar un comportamiento artificial de nuestro objeto de estudio. En las siguientes subsecciones quedarán explicados los potenciales utilizados durante los cálculos realizados en esta tesis.

2.4.1. Potenciales de Tersoff y Tersoff/ZBL

La naturaleza covalente del enlace que presenta el carbono requiere de una descripción del enlace entre átomos que dependa de la dirección. Un potencial interatómico adecuado para modelizar este escenario es el potencial de Tersoff [13][14]. Éste es un potencial que tiene en cuenta una interacción a tres cuerpos, y en LAMMPS posee la siguiente forma

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (2.9)$$

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (2.10)$$

donde por un lado,

$$f_R(r) = Ae^{-\lambda_1 r} \quad (2.11)$$

y

$$f_A(r) = -Be^{-\lambda_2 r} \quad (2.12)$$

son funciones cuya elección es discutida por Ferrante et al. [15] y que actúan de forma similar a los términos repulsivos y atractivos del potencial de Lennard-Jones. Y, por otro lado, f_C es una función de corte dividida en tres regiones conectadas entre sí de manera suave y cuya utilidad radica simplemente en limitar el rango del potencial a una pequeña región D alrededor de R para así reducir coste computacional.

$$f_C(r) = \begin{cases} 1 & \text{si } r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r-R}{D}\right) & \text{si } R - D < r < R + D \\ 0 & \text{si } r > R + D \end{cases} \quad (2.13)$$

Además, b_{ij} se trata de una función no simétrica ($b_{ij} \neq b_{ji}$) que tiene en cuenta el orden de enlace. Posee la siguiente expresión.

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n} \quad (2.14)$$

Ésta depende de ζ

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq ij} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) e^{-[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^m]} \quad (2.15)$$

que a su vez depende de θ

$$g(\theta) = \gamma_{ijk} \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{|d^2 + (\cos \theta - h)^2|} \right) \quad (2.16)$$

El parámetro θ hace referencia al ángulo que formarían los enlaces ij con los enlaces ik , y el parámetro γ representa la fuerza de los enlaces entre los diferentes átomos.

Los parámetros A , B , λ_1 , λ_2 , n y β son únicamente utilizados para interacciones entre dos cuerpos. En cambio, m , γ , λ_3 , c , d y $\cos(\theta)$ son empleados para calcular las interacciones entre tres cuerpos. Los parámetros R y D son usados tanto para las interacciones entre dos cuerpos como para las de entre tres cuerpos. Todos estos parámetros pueden ser modificados en los ficheros de potenciales tipo Tersoff que vienen en LAMMPS.

Los parámetros del potencial de Tersoff se han adaptado para describir interacciones entre átomos de estructuras basadas puramente en carbono [16], silicio [17] o germanio [18][19]. También es posible modelizar con Tersoff semiconductores basados en GaN [20] o estructuras de sílice cristalino (SiO_2) y sílice amorfo [21]. También se ha utilizado para modelizar materiales bidimensionales como el BN [22] y el grafeno [23], llegando a reproducir correctamente sus propiedades térmicas y mecánicas [24][25][26][27].

En esta tesis, se ha utilizado el potencial de Tersoff para obtener propiedades mecánicas del grafeno mediante ensayos de tracción (Capítulo 7) así como para la simulación del daño producido por la irradiación, aunque para este último caso se tuvo que modificar el potencial de Tersoff añadiendo un término de interacción tipo apantallamiento para así reproducir de forma más realista esta interacción a muy corto alcance. Se detalla a continuación.

En el paquete de datos de LAMMPS viene incluido un potencial híbrido que incorpora al de Tersoff el potencial ZBL (Ziegler-Biersack-Littmark) [28],

con parámetros optimizados para silicio y carbono [29]. Este potencial ZBL es conocido como potencial universal, y es utilizado especialmente en simulaciones que implican colisiones, como por ejemplo simulaciones de irradiación, ya que tiene en cuenta las interacciones de corto alcance entre átomos gracias a un término de apantallamiento que emula un potencial repulsivo tipo Coulombiano. Este potencial híbrido presenta una nueva función de energía potencial.

$$V_{ij} = f_F(r_{ij})V_{ij}^{Tersoff} + (1 - f_F(r_{ij}))V_{ij}^{ZBL} \quad (2.17)$$

$V_{ij}^{Tersoff}$ es la parte del potencial que describe el de Tersoff (igual que en la ecuación 2.10). Los potenciales Tersoff y ZBL quedan conectados de manera suave mediante una función tipo Fermi

$$f_F(r_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-A_F(r_{ij}-r_C)}} \quad (2.18)$$

donde A_F describe cuán abrupta es dicha transición y r_C es el cutoff del potencial ZBL. La parte del potencial para el ZBL, V_{ij}^{ZBL} , está compuesto por el producto de dos términos.

$$V_{ij}^{ZBL} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \Phi\left(\frac{r_{ij}}{a}\right) \quad (2.19)$$

El primero es el término repulsivo coulombiano, siendo Z los números atómicos de las especies involucradas, e la carga del electrón ($-1,602 \times 10^{-19}$ C) y ϵ_0 la permitividad dieléctrica en el vacío ($8,85 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2$). El segundo es el término de apantallamiento, descrito por

$$\Phi(x) = 0,181e^{-3,2x} + 0,5099e^{-0,9423x} + 0,2802e^{-0,4029x} + 0,02817e^{-0,2016x} \quad (2.20)$$

donde

$$a = \frac{0,8854a_0}{Z_i^{0,23} + Z_j^{0,23}} \quad (2.21)$$

siendo a_0 el radio de Bohr (0.529 Å).

Este potencial híbrido ha sido utilizado por Bellido y Seminario [30] para simular el bombardeo de una lámina de grafeno mediante iones de carbono de diversas energías, y otro estudio muy parecido se llevó a cabo utilizando iones de silicio [31]. También se ha usado para simular el bombardeo de grafeno con iones pesados [32] o con argón [33][34].

En esta tesis se emplea el potencial ZBL en combinación con el Tersoff para simular la implantación de iones de carbono y argón de baja energía sobre láminas cuadradas y membranas circulares de grafeno (Capítulo 6). Los parámetros del potencial empleados para las simulaciones aquí realizadas quedan recogidos en el Apéndice A.

2.4.2. AIREBO

El potencial AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) [35], se trata de un potencial que también describe el comportamiento de interacciones enlazantes entre diversos átomos. Está especialmente parametrizado para describir las interacciones intermoleculares de hidrocarburos, por lo que la física de sistemas basados en el carbono, como pueden ser el grafeno, los CNT o los PAHs, queda recogida eficazmente.

Matemáticamente, el potencial AIREBO se define a través de tres términos

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \left[V_{ij}^{REBO} + V_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} V_{kijl}^{Torsion} \right] \quad (2.22)$$

Podría decirse que consiste en una versión mejorada del potencial REBO [36] (o potencial de Brenner) en la cual, además de introducir este término que representa las interacciones enlazantes, incluye también un término para las no enlazantes vía un potencial de Lennard-Jones, y otro término para interacciones torsionales entre cuatro cuerpos. Este último término es considerado relevante cuando se simulan estructuras curvadas como son los CNT, pero se omitirá de aquí en adelante porque en los estudios presentados en esta tesis doctoral se ha trabajado con grafeno y grafito y por tanto no es necesaria añadir esta contribución, que sólo conllevaría un aumento del coste en el cálculo computacional.

El término perteneciente a REBO se desgrana en dos sumandos

$$V_{ij}^{REBO} = f_C(r_{ij}) \left(V_{ij}^{repulsivo}(r_{ij}) + b_{ij} V_{ij}^{atractivo}(r_{ij}) \right) \quad (2.23)$$

siendo

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{si } r_{ij} < D_{min} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left(\frac{\pi(r_{ij} - D_{min})}{D_{max} - D_{min}} \right) & \text{si } D_{min} < r_{ij} < D_{max} \\ 0 & \text{si } r_{ij} > D_{max} \end{cases} \quad (2.24)$$

Esta ecuación 2.24 posee en esencia la misma estructura que aquella correspondiente al potencial de Tersoff (ecuación 2.13), e incluso al de Lennard-Jones al presentar sendos términos para la parte atractiva y la repulsiva del potencial. De nuevo, f_C es una función de corte suave que delimita el rango de acción del potencial entre vecinos y b_{ij} contiene la información de ángulos de enlace, efectos de conjugación y números de coordinación para las diferentes especies atómicas que afectan a las fuerzas entre enlaces, además de tener en cuenta diversos efectos químicos.

La complejidad y profundidad que posee la parametrización de estos términos atractivos y repulsivos se sale de los objetivos y del alcance de este capítulo, por lo que para una discusión más exhaustiva del desarrollo del potencial de Brenner, cabe remitir al artículo original [36].

En un principio, tanto el AIREBO como el Tersoff, al ser potenciales que tienen en cuenta el orden de enlace, serían aptos para estudiar la formación de defectos o daño por irradiación en estructuras basadas en el carbono, como lo son el grafeno [37][38], el grafito [39][40], los CNT [41] o los hidrocarburos [42].

En el Capítulo 5 se emplea el potencial AIREBO para simular la interacción entre las diferentes capas de una estructura de grafito. Además, en el Capítulo 6 también se emplea para simular la interacción entre diferentes fragmentos de grafeno (con distintas orientaciones y formando un conglomerado tridimensional) que emulará un escenario de daño producido por irradiación de alta energía en un medio interestelar.

2.5. Control de las propiedades termodinámicas del sistema

El control de ciertas características del sistema como la temperatura o la presión es importante a la hora de llevar a cabo una simulación utilizando dinámica molecular, porque va a determinar el comportamiento termodinámico de dicho sistema y, por tanto, las condiciones que describirían su física. Esto se realiza mediante la elección de los adecuados barostatos o termostatos, que en mecánica estadística se les conoce por el nombre de *conjuntos o colectividades*. Para las simulaciones presentadas en esta tesis se han utilizado los siguientes:

- **NVE**: el llamado conjunto microcanónico. Indica que durante la simulación se mantienen constantes el número de partículas (N), el volumen (V) y la energía total, permitiendo fluctuar otras magnitudes intensivas como la presión o la temperatura. Corresponde con un sistema aislado que sigue las leyes de la dinámica clásica de Newton. Se emplea para relajar el sistema mediante un proceso adiabático en el que no existe intercambio de calor.
- **NVT**: o conjunto canónico. Representa los posibles estados de un sistema que se encuentra en equilibrio con un baño térmico a una temperatura dada. En él se mantienen constantes el número de partículas (N), el volumen (V) y la temperatura (T), y se permiten fluctuar tanto la presión como la energía total del sistema. En LAMMPS se utiliza el método de Nosé-Hoover [43][44] para mantener la temperatura constante.
- **NPT**: es el conjunto isoterma-isobárico, ya que mantiene constantes el número de partículas (N), la presión externa (P) y la temperatura (T) del sistema. Se diferencia del NVT en que a este conjunto se le permite cambiar la energía total del sistema y su volumen de la misma manera que lo haría para un sistema en equilibrio termodinámico a presión fija. Este conjunto normalmente se usa para realizar ensayos en los que interesa mantener una presión externa concreta sobre la muestra, o para relajar un sistema volumétricamente y poder determinar su densidad.

Además de establecer durante la simulación alguna de las susodichas colectividades, con LAMMPS se pueden añadir otro tipo de controles de presión o de temperatura sobre ciertas regiones dentro de la caja de simulación. Esto incluye, por ejemplo, el reescalado de velocidades de las partículas implicadas para ajustarse a la nueva temperatura (ecuación 2.1) usando el comando *temp/rescale*, alguno de los termostatos o barostatos de Berendsen [45] (*temp/berendsen*, *press/berendsen*) o la dinámica de Langevin [46], entre otros.

En particular, la dinámica de un algoritmo de Langevin está basada en procesos estocásticos en los que, a cada paso temporal, todas las partículas reciben una fuerza aleatoria y sus velocidades son modificadas utilizando una constante de amortiguamiento [47]. El valor medio de las fuerzas aleatorias de fricción están relacionadas de tal manera que garantiza un comportamiento tipo NVT. En este formalismo, las ecuaciones de movimiento son modificadas de la siguiente manera

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = -\vec{\nabla}_i V - m\Gamma \frac{dr}{dt} + W_i(t) \quad (2.25)$$

donde Γ es este coeficiente de fricción y W_i es esta fuerza aleatoria, cuya función de correlación entre pares de partículas puede ser obtenida mediante

$$\langle W_i(t), W_j(t') \rangle = \delta_{ij} \delta(t - t') 6k_B m T \Gamma \quad (2.26)$$

siendo k_B la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K).

Se ha empleado el termostato de Langevin en el Capítulo 6 para definir una región de amortiguamiento térmico situada entre una región externa de átomos fijos y una región interna dinámica, de manera que exista una transición suave y más realista entre ambas regiones.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Bibliografía

- [1] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*. J. Chem. Phys. 31, 459 (1959).
- [2] M. Levitt, A. Warshel, *Computer simulation of protein folding*. Nature 253, 694-698 (1975)
- [3] P. L. Freddolino, A. S. Arhipov, S. B. Larson, A. McPherson, K. Schulten, *Molecular Dynamics Simulations of the Complete Satellite Tobacco Mosaic Virus*. Structure, 14, 437-449 (2006).
- [4] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, New York, ISBN 0-19-855375-7 (1987).
- [5] D. L. McDowell, *A perspective on trends in multiscale plasticity*. International Journal of Plasticity, 26, 1280-1309 (2010).
- [6] C. Peter, K. Kremer, *Multiscale simulation of soft matter systems - from the atomistic to the coarse-grained level and back*. Soft Matter, 5, 4357-4366 (2009).
- [7] D. Raabe, B. Sander, M. Friak, D. Ma, J. Neugebauer, *Theory-guided bottom-up design of beta-titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: Theory and experiments*. Acta Materialia, 55, 4475-4487 (2007).
- [8] D. M. Kochmann, J. Amelang. *The quasicontinuum method: theory and applications*. Multiscale Materials Modeling for Nanomechanics, Springer, New York, 159-195 (2016).

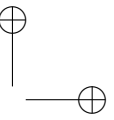
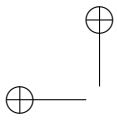
- [9] S. Plimpton, *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*. J Comp Phys, 117, 1-19 (1995). <http://lammps.sandia.gov>.
- [10] <http://www.compsoc.man.ac.uk/~lucky/Democritus/Theory/pbc-mi.html>
- [11] L. Verlet, *Computer 'Experiments' on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*. Phys. Rev. 159, 98 (1967).
- [12] M. Tuckerman, B. J. Berne, G. J. Martyna, *Reversible multiple time scale molecular dynamics*. J Chem Phys, 97, 1990 (1992).
- [13] J. Tersoff, *New empirical approach for the structure and energy of covalent systems*. Phys. Rev. B 37, 6991 (1988).
- [14] J. Tersoff, *Erratum: Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems*. Phys. Rev. B 41, 3248 (1989).
- [15] J. H. Rose, J. R. Smith, J. Ferrante, *Universal features of bonding in metals*. Phys. Rev. B 28, 1835 (1983).
- [16] J. Tersoff, *Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon*. Phys. Rev. Lett. 61, 2879 (1988).
- [17] J. Tersoff, *Empirical Interatomic potential for silicon with improved elastic properties*. Phys. Rev. B 38, 9902 (1988).
- [18] S. J. Cook, P. Clancy, *Comparison of semi-empirical potential functions for silicon and germanium*. Phys. Rev. B 47, 7686 (1993).
- [19] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, F. M. Ross, *Germanium nanowire growth below the eutectic temperature*. Science., 316(5825), 729-732 (2007).
- [20] J. Nord, K. Albe, P. Erhart, K. Nordlund, *Modelling of compound semiconductors: analytical bond-order potential for Gallium, nitrogen and gallium nitride*. J. Phys. Condens. Matter, 15, 5649-5662 (2003).
- [21] S. Munetoh, T. Motooka, K. Morigucho, A. Shintani, *Interatomic potential for Si-O systems using a Tersoff parameterization*. Computational Materials Science, 39, 334-339 (2007).
- [22] R. Kumar, G. Rajasekaran, A. Parashar, *Optimised cut-off function for Tersoff-like potentials for a BN nanosheet: a molecular dynamics study*. Nanotechnology, 27, 8 (2016).
- [23] G. Rajasekaran, R. Kumar, A. Parashar, *Tersoff potential with improved accuracy for simulating graphene in molecular dynamics environment*. Materials Research Express, 3, 3 (2016).

- [24] E. N. Koukaras, G. Kalosakas, C. Galiotis, K. Papagelis, *Phonon properties of graphene derived from molecular dynamics simulations*. Sci Rep. 5, 12923 (2015).
- [25] S. Thomas, K. M. Ajith, *Molecular Dynamics Simulation of the Thermo-mechanical Properties of Monolayer Graphene Sheet*. Procedia Materials Science, 5, 489-498 (2014).
- [26] B. Mortazavi, S. Ahzi, *Thermal conductivity and tensile response of defective graphene: a molecular dynamics study*. Carbon, 63, 460-470 (2013).
- [27] L. Lindsay, D. A. Broido, *Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene*. Phys. Rev. B, 82, 205441 (2010).
- [28] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, *The stopping and range of ions in matter*. Treatise on Heavy-Ion Science, 93-129, Springer Boston, ISBN 978-1-4615-8105-5 (1985).
- [29] R. Devanathan, T. Diaz de la Rubia, W. J. Weber, *Displacement threshold energies in β -SiC*. J. Nucl Mater, 253, 47 (1998).
- [30] E. P. Bellido, J. M. Seminario, *Molecular Dynamics Simulations of Ion-Bombarded Graphene*. J. Phys. Chem. C, 116 (6), 4044-4049 (2012).
- [31] X.-M. Qin, T.-H. Gao, W.-J. Yan, X.-T. Guo, Q. Xie, *Molecular dynamics simulation of graphene bombardment with Si ions*. Journal of Molecular Structure Volume, 1061, 19-25 (2014).
- [32] W. Li, L. Liang, S. Zhao, S. Zhang, J. Xue, *Fabrication of nanopores in a graphene sheet with heavy ions: A molecular dynamics study*. Journal of Applied Physics, 114, 234304 (2013).
- [33] O. Lehtinen, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, A. Tolvanen, K. Nordlund, J. Keinonen, *Effects of ion bombardment on a two-dimensional target: Atomistic simulations of graphene irradiation*. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 81, 153401 (2010).
- [34] E. H. Åhlgren, S. K. Hämäläinen, O. Lehtinen, P. Liljeroth, J. Kotakoski, *Structural manipulation of the graphene/metal interface with Ar^+ irradiation*. Phys. Rev. B, 88, 155419 (2013).
- [35] S. J. Stuart, A. B. Tutein, J. A. Harrison, *A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions*. J Chem Phys, 112, 6472-6486 (2000).

- [36] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, S. B. Sinnott, *A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons*. J Physics: Condensed Matter, 14, 783-802 (2002).
- [37] J. M. Leyssale, G. L. Vignoles, *A Large-Scale Molecular Dynamics Study of the Divacancy Defect in Graphene*. J. Phys. Chem. C, 118 (15), 8200-8216 (2014).
- [38] J.-W. Jiang, T. Chang, X. Guo, H. S. Park, *Intrinsic Negative Poisson's Ratio for Single-Layer Graphene*. Nano Lett., 16 (8), 5286-5290 (2016).
- [39] C. D. Latham, A. J. McKenna, T. P. Trevethan, M. I. Heggie, M. J. Rayson, P. R. Briddon, *On the validity of empirical potentials for simulating radiation damage in graphite: a benchmark*. J Phys Condens Matter, 27(31), 316301 (2015).
- [40] N. D. Orekhov, V. V. Stegailov, *Molecular dynamics simulation of graphite melting*. High Temp, 52, 198 (2014).
- [41] B. Faria, N. Silvestre, J. N. Canongia Lopes, *Induced anisotropy of chiral carbon nanotubes under combined tension twisting*. MechMater, 58, 97-109 (2013).
- [42] M. L. Elert, S. Zybin, C. T. White, *Molecular Dynamics Modeling of Impact-Induced Shock Waves in Hydrocarbons*. AIP Conference Proceedings 620, 1406 (2002).
- [43] S. Nosé, *A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods*. Journal of Chemical Physics, 81 (1), 511-519 (1984).
- [44] W. G. Hoover, *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*. Phys. Rev. A. American Physical Society, 31 (3), 1695-1697 (1985).
- [45] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Dinola, J. R. Haak, *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. The Journal of Chemical Physics, 81, 3684 (1984).
- [46] T. Schneider, E. Stoll, *Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions*. Phys Rev B, 17, 1302 (1978).
- [47] G. S. Grest, K. Kremer. *Molecular-dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath*. Phys. Rev. A, 33(5), 3628-3631 (1986).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



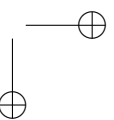
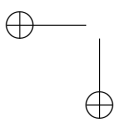
3

Estructura y defectos en grafeno

3.1. Introducción

Los átomos de algunos sólidos se encuentran organizados formando estructuras ordenadas y periódicas que se repiten en el espacio, conformando lo que se denomina red cristalina. Pero una red cristalina real puede no ser perfecta, presentando ciertas irregularidades en la red, y rompiendo así la simetría espacial que la caracteriza. A estas alteraciones de la periodicidad del cristal se les llama *defectos*. Estos defectos son, en muchos casos, responsables de las propiedades macroscópicas de los materiales. Si se altera la cantidad o el tipo de defectos que existe en el material, como puede ser mediante irradiación o mediante deformación se pueden, en principio, modificar las propiedades de ese material. Uno de los temas tratados en esta tesis es, precisamente, la relación entre la estructura a nivel atómico y las propiedades macroscópicas del material. En este capítulo se describirán brevemente los defectos más importantes que se pueden encontrar en el sistema que nos interesa: el grafeno.

El grafeno posee una estructura cristalina peculiar. El grafeno prístino, o cristalino, consiste en un cristal bidimensional (2D) compuesto por una red periódica hexagonal, en forma de panal, con átomos de carbono colocados en sus vértices. No se trata estrictamente de una estructura cristalina hexagonal ya que carece de átomos en el centro de cada hexágono. La Figura 3.1 muestra la celda unidad de una red de grafeno. Cada celda unidad tiene dos átomos en la base: A y B. La traslación de esta celda unidad en el plano permite construir la red de grafeno. La distancia interatómica C-C a primeros vecinos en una red de grafeno es $d_{cc} = 1,42 \text{ \AA}$, y los vectores de la base son



$$\vec{a}_1 = \delta \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{1}{2} \right) \quad \vec{a}_2 = \delta \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, -\frac{1}{2} \right) \quad (3.1)$$

donde $\delta = 1,42\sqrt{3} = 2,46 \text{ \AA}$.

Esta red también se puede considerar formada por dos sub-redes triangulares determinadas por los átomos de la base A y B, donde cada uno de los átomos posee 3 primeros vecinos pertenecientes a la otra sub-red. El ángulo que se forma entre un átomo y sus adyacentes es de 120° , lo que propicia la creación de orbitales electrónicos tipo σ en el plano.

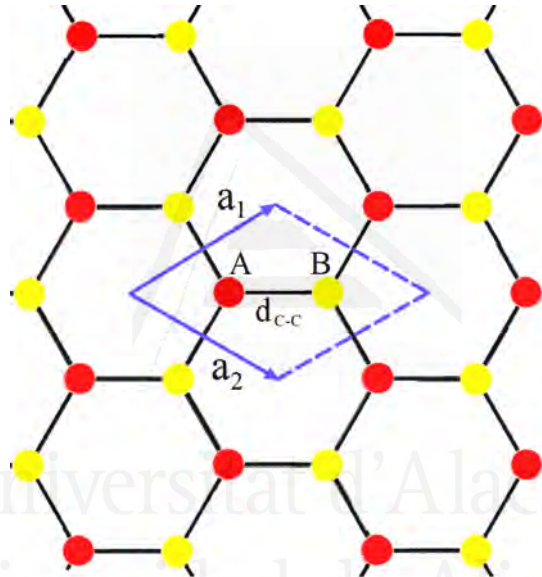


Figura 3.1: Red cristalina de grafeno. El paralelogramo azul encierra la celda unidad correspondiente a este tipo de red, conteniendo dos átomos A y B que a la vez pueden formar dos sub-redes triangulares (coloreadas en rojo y amarillo). Figura extraída de [1].

3.2. Defectos estructurales

El grafeno es un material que posee numerosas cualidades y propiedades por lo que, de cara a su uso en la industria y a la futura fabricación de dispositivos y desarrollo de aplicaciones [3], surge un interés especial en investigar qué ocurre cuando se altera su red cristalina. La estructura cristalina de los materiales reales difiere inevitablemente con la de un sólido sin imperfecciones, ya que cuenta con la presencia de defectos. Los defectos pueden ser clasificados

de acuerdo a varios criterios, como alteraciones de la propia geometría cristalina del sólido (que poseen un carácter intrínseco), o bien por la inclusión de impurezas en el sólido de manera externa, como pueden ser los átomos sustitucionales o los dopantes (que poseen carácter extrínseco).

Entre los defectos clasificados en base a la geometría de un material, se encuentran: defectos puntuales, de línea, de superficie y de volumen (*bulk*). En el grafeno, al tratarse de un material 2D, no existirán defectos de volumen como tal. Los defectos puntuales, los cuales son imperfecciones en puntos aislados de la red cristalina, pueden tener lugar termodinámicamente, debido al imperfecto empaquetamiento de los átomos durante una cristalización o, especialmente, como consecuencia del bombardeo de una muestra mediante iones. Este último proceso se abordará con más detalle en la sección 3.4 de este capítulo. Los defectos puntuales más comunes son las llamadas vacantes, los intersticiales y los adátomos. A una única vacante se le suele llamar un defecto de Schottky y al par vacante-intersticial se le denomina defecto de Frenkel [4].

La concentración de defectos puntuales intrínsecos puede obtenerse considerando la competencia entre el aumento de entropía del sistema y el coste debido a la formación del defecto. La presencia de defectos puntuales en un cristal provoca una reducción de su energía libre. Dada una temperatura y una concentración en equilibrio, se puede calcular el número de defectos tipo monovacante o tipo intersticial mediante

$$n = N e^{-\frac{E_f}{kT}} \quad (3.2)$$

donde n representa el número de defectos, N el número de posiciones atómicas, k la constante de Boltzmann ($8,617 \times 10^{-5}$ eV/K), T la temperatura y E_f la energía de formación del defecto [5], definida en el caso de una vacante como la energía necesaria para arrancar un átomo del volumen y colocarlo en la superficie del sólido. Hoy en día es posible calcular el valor de esta energía mediante métodos atomísticos, como se describirá más adelante.

A continuación, se detallarán los tipos de defectos más comunes que podemos encontrar en una lámina de grafeno y ciertas rutas de reordenación de la red y de migración de defectos.

3.2.1. Defectos de Stone-Wales (SW)

Uno de los defectos que ha sido observado en materiales de bajas dimensiones (CNT [6]), y particularmente en el grafeno, es el defecto conocido como

Stone-Wales (SW) [7][8]. Este defecto involucra una rotación de 90° de uno de los enlaces C-C de la red. Así, se obtiene una figura con dos pentágonos y dos heptágonos (Figura 3.2), de modo que no se produce ninguna vacante, no existen enlaces desapareados y el número de átomos permanece constante, así como su coordinación. Esta distorsión de la red se ha podido observar en experimentos de TEM[22], HRTEM[9] y STM[10].

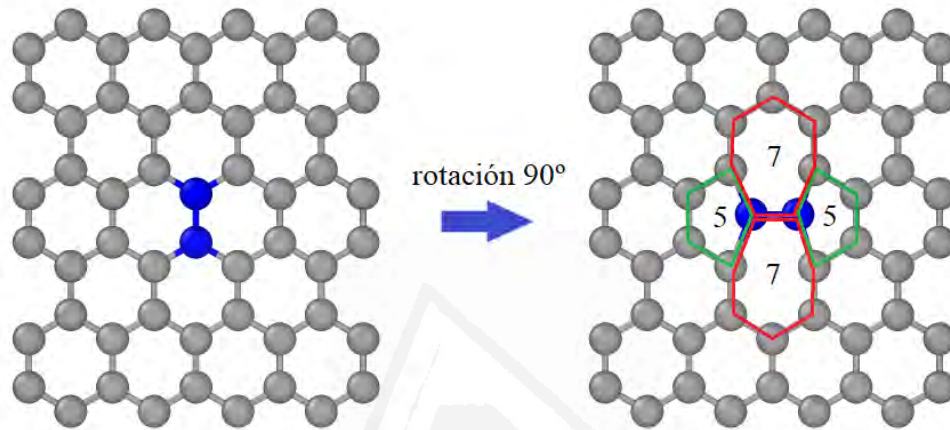


Figura 3.2: Formación de un defecto tipo Stone-Wales (SW) a partir de la rotación de 90° de un enlace de la red de grafeno (coloreado en azul).

Otros estudios mediante cálculos con DFT y Quantum Monte Carlo han determinado que el defecto de Stone-Wales posee una energía de formación de entre 4.82 y 5.92 eV [7][8]. Estos defectos están presentes en la fusión de otros tipos de estructuras compuestas por C como los fullerenos [11] y los nanotubos [9]. La formación del defecto SW provoca que las parejas de pentágonos y heptágonos se separen, produciéndose una curvatura local en la red de grafeno [12]. Sin embargo, hay estudios [22] que no contemplan este efecto de curvatura, relajándose estos defectos de nuevo hasta formar la red prístina.

3.2.2. Monovacantes (V_1)

Las monovacantes, también denominadas como V_1 o SV (single vacancy), son la clase de defecto más común y más simple que se puede encontrar en una red de grafeno imperfecta. Consiste sencillamente en la ausencia de un átomo del anillo hexagonal (Figura 3.3.a). En esta configuración, 3 átomos vecinos a la vacante pasan a reducir su índice de coordinación y a poseer cada uno de ellos un enlace desapareado. En esta configuración, dichos átomos poseen un estado electrónico degenerado en su estado fundamental y sufren una distorsión de

Jahn-Teller con el fin de eliminar dicha degeneración y relajar el sistema hacia un nivel de energía más bajo [13].

En este estado relajado y no degenerado, el defecto sufre una modificación y dos de los átomos con enlaces desapareados se unen formando una estructura con un pentágono y un anillo de 9 átomos, $V_1(5-9)$ (Figura 3.3.b). Cálculos con DFT han determinado que el nuevo enlace formado por el pentágono, b_v , posee una longitud media entre 1.8 y 2.0 Å [14][15][16], que está en acuerdo con el valor experimental $b_v = 1,9$ Å [17].

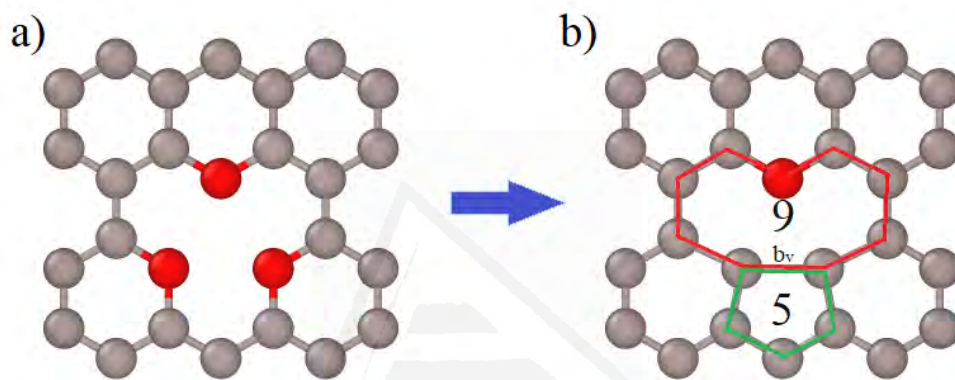


Figura 3.3: a) Red de grafeno con un defecto tipo monovacante. b) Relajación y reorganización de los primeros vecinos de la monovacante por efecto Jahn-Teller, formando una estructura $V_1(5-9)$. El color rojo representa átomos con enlaces desapareados.

La energía de formación de estos defectos ha sido obtenida usando DFT en numerosos estudios [15][18][19][20], y la sitúan entre 7.3 y 8.0 eV, mucho mayor que la de otros sistemas, especialmente los metálicos [21]. La validación experimental de las energías de formación es un proceso complejo en el caso del grafeno ya que la mayoría de los experimentos se realizan con grafeno depositado sobre superficies, en particular superficies metálicas. En estas condiciones según Wang et al [29], la energía de formación es inferior a la obtenida en grafeno suspendido debido a la interacción de los átomos de carbono con el metal del sustrato. Este tipo de defectos y su reconstrucción en $V_1(5-9)$ han sido observado experimentalmente mediante TEM y STM. [22][23]. Cálculos con DFT han determinado que la barrera para cambiar la posición del pentágono dentro de esta estructura $V_1(5-9)$ es de tan sólo 0.13 eV, que es fácilmente superable, y que permite alternar de una configuración $V_1(5-9)$ a las otras dos $V_1(5-9)$ posibles, por simetría espacial. La vida media más alta de estos estados metaestables se ha registrado en torno a $t = 32 \mu s$ a 4.2 K [24].

Las estructuras monovacantes poseen una barrera energética de migración elevada, de unos 1.3 eV según cálculos de DFT [24]. Para grafeno sustentado

sobre un metal, esta barrera sería todavía mayor [29]. Aunque el proceso de migración de defectos puntuales en grafeno y materiales relacionados no se ha medido de forma directa experimentalmente, sí se han estudiado la influencia y las consecuencias de los mismos, como la reconstrucción de defectos a una red perfecta (*rehealing*) tras un aumento de temperatura [25][26]. Esto se ha observado por ejemplo en el caso de nanotubos de carbono (CNTs) [27].

3.2.3. Divacantes (V_2)

Las divacantes (V_2 o DV) son otro tipo de defecto puntual que consiste básicamente en la ausencia de dos átomos vecinos (Figura 3.4.a) en la red. En esta ocasión hay 4 átomos de carbono que poseen enlaces desapareados, y tras una relajación de su geometría se observa una reconstrucción del defecto a dos pentágonos y un octógono, $V_2(5-8-5)$ (Figura 3.4.b).

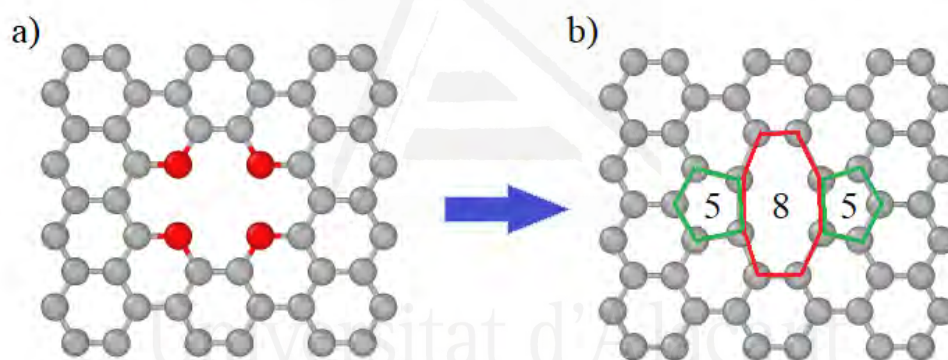


Figura 3.4: a) Divacante en una red de grafeno. Relajación de la estructura divacante a una estructura tipo $V_2(5-8-5)$. Los átomos coloreados en rojo poseen enlaces desapareados.

Este tipo de defectos puede darse por la unión de dos monovacantes y se han llegado a observar mediante STM [30]. La energía de formación de una divacante $V_2(5-8-5)$ calculada con DFT y modelos Tight Binding se encuentra entre 7.5 y 9 eV [31]. Este tipo de defectos se tratan de estructuras muy estables dado que no existen enlaces desapareados en esta configuración, a diferencia de la $V_1(5-9)$. No obstante, aplicando una rotación de 90° sobre uno de los lados del octógono, similar a cómo se forman los defectos de Stone-Wales, el sistema alcanza un estado de todavía menor energía ($\Delta E = 0,62$ eV) [32], conllevando un cambio estructural en forma de tres heptágonos y tres pentágonos, $V_2(555-777)$. La barrera energética que hay que superar para lograrlo es $\sim 5,1$ eV [15][33]. Una observación directa de las transformaciones estructurales entre estas dos reconstrucciones fue registrada con un TEM y reportada en [34]. Al tipo de estructura $V_2(555-777)$ se le conoce también por el nombre de

estructura de *haeckelita*. En [35] comprueban la estabilidad de una lámina de grafeno a la que van introduciendo este tipo de estructuras. Su energía de formación aumenta linealmente con el número de estas estructuras, sobre los 6 eV, independiente del tamaño de la muestra. Este tipo de defectos en una lámina de grafeno tensionado puede atrapar átomos metálicos y añadirlos a la red [36]. Si se hace una rotación de 90° en el enlace que une los tres heptágonos de la estructura $V_2(555-777)$, ésta es transformada a la $V_2(5555-6-7777)$. Este proceso se ha observado experimentalmente con un TEM [37] y se necesitan sobre 6.28 eV para pasar de $V_2(555-777)$ a $V_2(5555-6-7777)$. La ganancia energética debida a la transición entre estos dos estados es de $\Delta E = 0,33$ eV, siendo por tanto la estructura $V_2(555-777)$ la más energéticamente favorable de la cadena. Todos estos procesos quedan recogidos en la Figura 3.5.

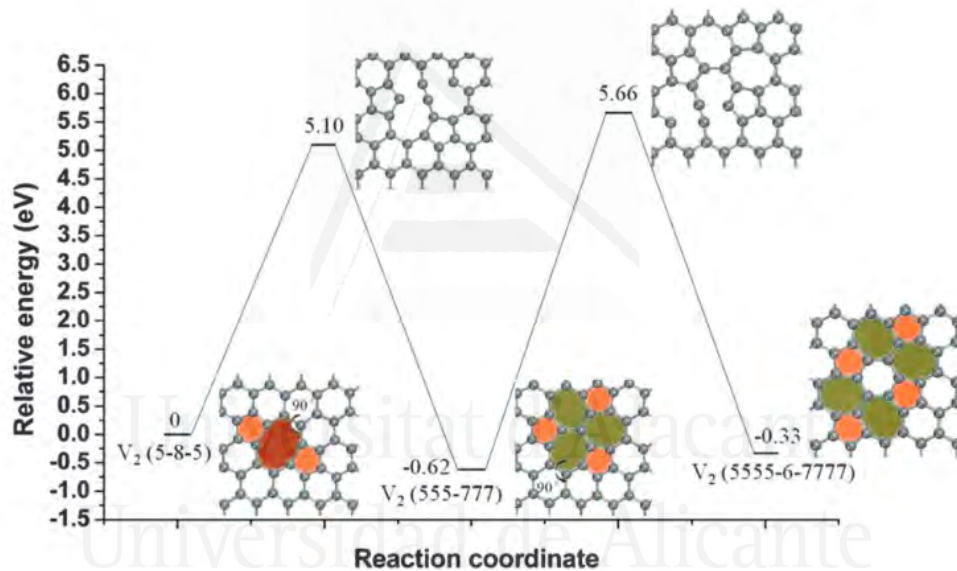


Figura 3.5: Ruta de evolución de una divacante en su proceso de relajación, pasando por varias estructuras geométricas. La configuración de mínima energía corresponde a la estructura $V_2(555-777)$. Imagen extraída de [38].

En esta tesis doctoral se ha identificado un nuevo tipo de divacante que nos hace recordar la forma de un hueso ($V_2(\text{bone})$), como se mostrará en los resultados del Capítulo 6.

3.2.4. Multivacantes

Llamaremos multivacantes a la existencia de más de dos vacantes en posiciones consecutivas en la red de grafeno. En concreto llamaremos trivacante

(V_3) a la mostrada en la Figura 3.6.a. La energía de formación de una divacante de tipo $V_2(5-8-5)$ es inferior a la energía de formación de dos monovacantes aisladas, es decir, la formación de la divacante es favorable. De igual manera, la energía de una trivacante es inferior a la que tendría a partir de la formación de una monovacante y una divacante. Cálculos teóricos con DFT han hallado que esta energía de formación es de 3.955 eV/átomo (11.865 eV para la trivacante) [18]. La estructura V_3 puede ser relajada a una $V_3(5-10-5)$.

A mayor número de vacantes consecutivas, la estructura se asimila a una grieta o cremallera [35][39] (Figura 3.6.b). Durante su relajación, los átomos de carbono de esta estructura que poseen enlaces desapareados tiran hacia el interior del defecto, pudiendo llegar a reconstruir su red hexagonal en toda la dislocación excepto en sus extremos, dejando parejas de pentágono-heptágono $V(5-7)$. La barrera de migración para un defecto aislado $V(5-7)$ es muy baja (0.2 eV) [40][41].

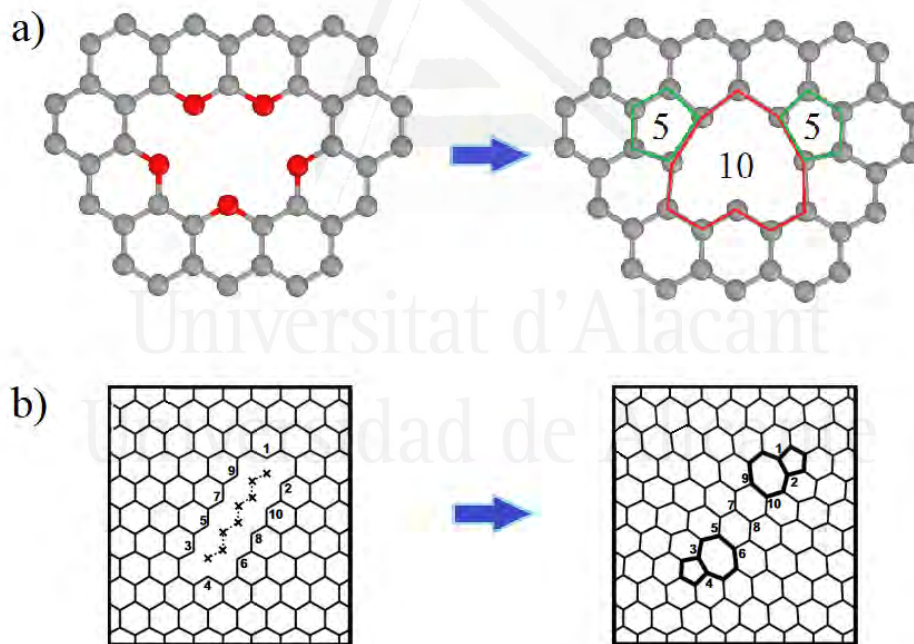


Figura 3.6: a) Imagen de una trivacante (V_3) y de su reestructuración a una trivacante tipo $V_3(5-10-5)$. Los átomos coloreados en rojo representan átomos con enlaces desapareados. b) Figura de una multivacante en forma de cremallera reestructurándose en sus extremos a dos vacantes tipo $V(5-7)$. Imagen extraída de [35].

Al ser el grafeno un material 2D, este tipo de defecto puede ser considerado como dislocación [42][43][44]. Otro tipo de dislocaciones típicas en grafeno son las fronteras o bordes de grano, que se dan en la intersección de dos redes de

grafeno que se han unido durante sus procesos de crecimiento y que poseen diferentes orientaciones [45][46].

3.2.5. Adátomos

Los adátomos son básicamente átomos que han sido adsorbidos sobre la superficie de un material, y suelen ser producidos por procesos de irradiación, por desprendimiento de un sustrato o por átomos sustitucionales o dopantes. Su migración a lo largo de la superficie provoca que se den procesos de difusión y cambios en, por ejemplo, las propiedades eléctricas o magnéticas de un sólido [47]. Dado que la estructura cristalina 2D de una red perfecta de grafeno prohíbe energéticamente colocar un átomo en el interior de cualquiera de sus hexágonos, éstos se pueden encontrar formando puentes sobre el resto de átomos de carbono de la red cristalina [48] (Figura 3.7), ya que esa sí se trata de una posición energéticamente favorable [8]. La producción de adátomos, sus energías de formación y de migración, así como las modificaciones físicas que éstos provocan al grafeno dependen tanto de la naturaleza de los mismos como del mecanismo con el que han sido incorporados a la red.

Por una parte, en caso de que el adátomo sea también de carbono, su energía de enlace sería de aproximadamente ~ 2 eV [49], y su energía de migración sería bastante baja (0.4 eV) [50]. Todo ello propicia que el adátomo se quede enlazado a la red de grafeno fácilmente y que se observe una gran difusión de los mismos por la red debido a su alta movilidad, permitiendo incluso la reconstrucción de la red hexagonal defectuosa [51][52]. Además, puede suceder que se unan dos adátomos migrantes y se forme el llamado defecto de Stone-Wales inverso [12] que, al igual que el Stone-Wales usual, provoca cambios locales en la curvatura de la red.

Por otra parte, en caso de que los adátomos no sean átomos de carbono, tanto la energía de adsorción como la de migración variaría para cada elemento pero, en general, cálculos teóricos establecen que la energía de enlace con metales se encuentra entre 0.1-1.9 eV [53][54] y sus energías de migración se sitúan entre 0.1-0.8 eV [53][54]. Normalmente son empleados como dopantes de grafeno adátomos de boro (B) [55] o nitrógeno (N) [56] debido a que poseen un tamaño parecido a un átomo de carbono por su posición en la tabla periódica.

A modo de resumen se incluye en el Apéndice A una tabla con energías de formación calculadas en este trabajo para los principales defectos puntuales en grafeno usando los potenciales AIREBO y Tersoff/ZBL. Estos resultados son comparados con los rangos de valores obtenidos utilizando DFT y extraídos de la literatura.

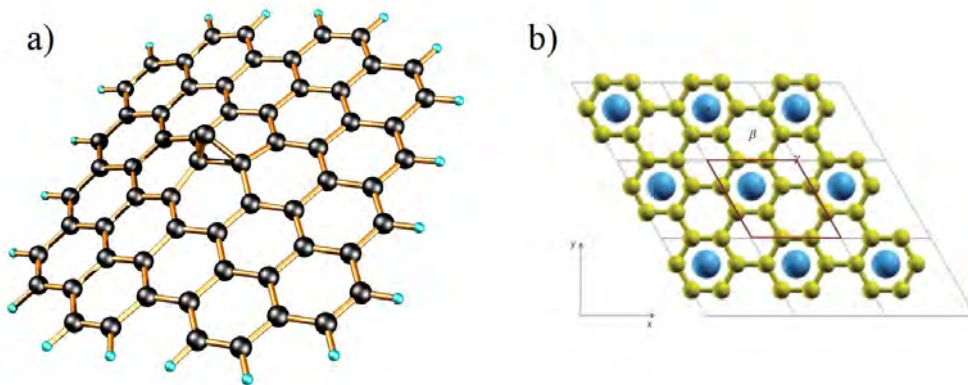


Figura 3.7: a) Adátomo de carbono sobre una red de grafeno. Figura extraída de [57]. Red de grafeno con adátomos de litio. Imagen de [58].

De dicha tabla se puede observar que los valores de las energías de formación obtenidos con el potencial Tersoff/ZBL son más próximos a los valores calculados con DFT que aquellos obtenidos con el potencial AIREBO.

3.3. Cambios en las propiedades del grafeno inducidas por los defectos

La alteración de la estructura cristalina del grafeno por la introducción de defectos o incorporación de impurezas a la red conlleva una serie de modificaciones en las propiedades magnéticas, optoelectrónicas, térmicas, químicas y mecánicas del material.

Por ejemplo, tradicionalmente se pensaba que un sistema basado únicamente en el carbono sólo exhibía un comportamiento diamagnético. Sin embargo, se ha conseguido observar a temperatura ambiente un comportamiento ferromagnético en grafeno [59]. Este desorden magnético en grafeno es producido por la saturación con impurezas (adátomos) [50] o por vacantes [60].

Por otro lado, generalmente defectos como vacantes o bordes de grano [61] alteran las propiedades optoelectrónicas del grafeno, ya que actúan como barreras o puntos de dispersión de electrones al ver reducido tanto su recorrido libre medio como su movilidad, modificando así el transporte electrónico [62][63] y disminuyendo su conductividad frente a la del grafeno prístino.

Además, la conductividad térmica del grafeno se ve mermada a medida que

aumenta la concentración de defectos en la muestra [64][65] debido a la disminución del recorrido libre medio que experimentarían los fonones involucrados. En concreto, defectos extrínsecos como dopantes o saturación de la lámina con hidrógeno no sólo produce un deterioro en sus propiedades térmicas [66], sino que también hace que aumente su reactividad química [67].

Por último, en general, la rigidez del grafeno se ve afectada negativamente por la progresiva introducción de defectos en la muestra [64][68]. Es decir, el material pierde dureza y se vuelve más frágil a medida que su red cristalina se ve deteriorada. Cómo afectan las imperfecciones de la red cristalina del grafeno a sus propiedades mecánicas se explicará con detalle en el Capítulo 4. Además, uno de los temas en los que se centra esta tesis es en comprender cómo la presencia de defectos en grafeno puede llegar a modificar las propiedades mecánicas de dicho material. Los correspondientes resultados quedarán recogidos en el Capítulo 7.

En resumen, se podría decir que las alteraciones que provocan los defectos en las propiedades del grafeno lo convierten en un buen material de cara a la industria a la hora de desarrollar dispositivos de emisión de luz, fabricar circuitos nanoelectrónicos o para potenciales aplicaciones en espintrónica, entre otras muchas, que vuelven al grafeno, aún si cabe, más interesante.

3.4. Generación de defectos por irradiación

Debido a las altas energías de formación de los defectos en grafeno, las concentraciones de equilibrio incluso a muy alta temperatura son extremadamente bajas. Sin embargo, existen numerosas maneras de introducir defectos en este material, como por ejemplo por el propio proceso de crecimiento cristalino [69], mediante tratamientos químicos [70] o por procesos de irradiación, que son estos últimos sobre los que se centra esta tesis.

Una manera sencilla y efectiva de crear defectos en grafeno de manera controlada es mediante procesos de implantación de iones, que consisten en someter una muestra a un bombardeo de partículas, las cuales pueden poseer diversa naturaleza, proceder de diferentes procesos físicos e impactar con cierta energía y ángulo. Controlando el tipo de proyectil, la temperatura, la energía depositada, la dosis y el tipo de material que recibe el impacto, se pueden crear diferentes tipos de defectos. En el caso del grafeno, existen numerosos estudios experimentales y teóricos tanto para irradiación con electrones como con iones. Concretamente, esta tesis se centra en el daño producido por irradiación con iones mediante simulaciones atomísticas.

Por un lado, en la literatura se pueden encontrar estudios experimentales de irradiación de grafeno mediante iones de carbono de alta energía [71], protones [72] o iones de argón [73][74][75], entre otros, en los que se ha observado que se producen principalmente defectos tipo vacante o adátomos, similares a los producidos por irradiación con electrones [76][77][78][79]. Cabe destacar el reciente experimento con iones de argón de baja energía (140 eV) realizado por el grupo NanoForces de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) donde han observado que, anti intuitivamente, la rigidez del grafeno aumenta a muy baja concentración de defectos ($\sim 0,2\%$) [75]. También es relevante resaltar otro estudio tanto experimental como computacional realizado por Ahlgren et al.[74] en el que irradian con iones de argón de varias energías láminas de grafeno tanto suspendidas como depositadas sobre un sustrato de Ir(111), y analizan posteriormente la eficiencia de la irradiación y el tipo de defectos creados (Figura 3.8).

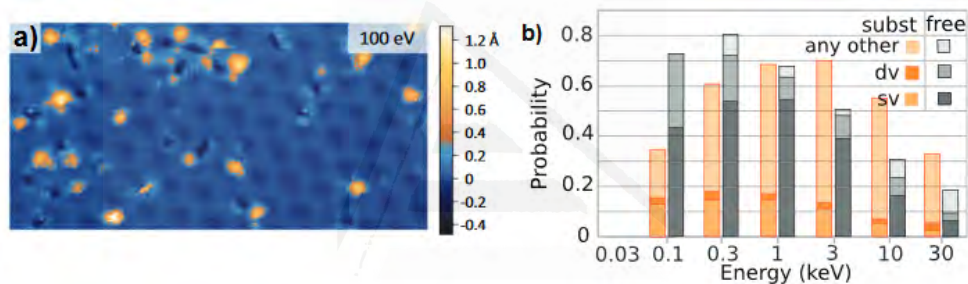


Figura 3.8: a) Imágenes tomadas con un STM de una muestra de grafeno irradiada por iones de argón de baja energía (100 eV). b) Probabilidades de crear una monovacante (sv), divacante (dv) o cualquier otro defecto sobre un sustrato (subst) o en grafeno suspendido (free) para diferentes energías del ion. Imágenes extraídas de [74].

Por otro lado, en la literatura también existen numerosos estudios teóricos mediante simulaciones de CMD tanto de los defectos estructurales provocados por irradiación con electrones [80] como de los ocasionados por iones. En particular, es interesante mencionar que en el estudio realizado por Li et al. [81] de irradiación de grafeno mediante iones pesados, consiguieron generar nanoporos en la muestra. Mediante el ajuste de ciertos parámetros de la irradiación tales como la masa, la energía, la dosis y el tipo de iones incidentes, se puede conseguir la formación de estos nanoporos [82] e incluso de otras estructuras estables como cadenas de monómeros [83]. Este último aspecto se desarrollará con detalle en el Capítulo 6 de esta tesis. También cabe destacar el estudio de Bellido y Seminario [84] en el que simulaban la irradiación de grafeno con átomos de carbono desde 0.1 eV hasta 100 keV. Irradiaban con diferentes ángulos de incidencia con respecto a los átomos de la red hexagonal y posteriormente analizaban las probabilidades de adsorción, transmisión, reflexión y creación de defectos (monovacantes, divacantes y adátomos) tras cada impacto y para

cada posición. Otro estudio similar fue llevado a cabo por Qin et al. [85] para iones de silicio.

Cuando la energía de los iones es alta (del orden de MeV), domina el frenado electrónico frente al nuclear. Sin embargo en CMD no se tiene una descripción de los electrones del sistema y por tanto la transferencia de energía del sistema electrónico a los núcleos atómicos sólo puede hacerse de forma aproximada. Uno de estas aproximaciones se conoce como el modelo de espiga térmica (*thermal spike model* en inglés) [86]. Este modelo asume que la energía del sistema electrónico se transfiere como energía cinética a los núcleos atómicos y el perfil térmico se comporta de acuerdo con las ecuaciones de difusión de calor, aumentando repentinamente la temperatura de una región cilíndrica dentro de la caja de simulación, emulando así la trayectoria que llevarían unos hipotéticos iones pesados, transfiriéndole la energía a los átomos implicados. En un sistema real, estos iones atravesarían en línea recta el sistema. En la literatura hay diversos estudios computacionales utilizando esta técnica para investigar el efecto del daño por radiación de alta energía en materiales [87][88][89][90][91].

Este tipo de irradiación de muy alta energía es propio de escenarios típicos de la astroquímica: la rama de las ciencias del espacio que investiga el contenido molecular que se puede encontrar en diferentes regiones del medio interestelar, su interacción con los diferentes eventos cósmicos energéticos y las diversas rutas de formación o fragmentación de compuestos. A pesar de la bajísima densidad de partículas que hay en el medio intergaláctico, tras millones de años, elementos producto de una explosión tipo Supernova, por ejemplo, podrían llegar a juntarse y formar otros compuestos estables más complejos. Las nubes de polvo interestelar propias de las nebulosas son regiones características donde encontrar este zoo molecular repartido por el espacio, entre los que se pueden encontrar diferentes moléculas y agregados basados en el carbono, como los denominados hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH)[92][93][94]. Las moléculas PAH son de especial interés porque absorben la radiación UV y su espectro de emisión infrarrojo da una pista [95][96] sobre cómo la materia se agrega en el espacio interestelar, la cual posteriormente dará lugar a la formación de estrellas y etapas protoplanetarias [97].

Al respecto, Berné et al. [98] han realizado un estudio acerca de los datos de los telescopios Herschel [99] y Spitzer [100] sobre la evolución química de compuestos de carbono del medio galáctico procedentes de la nebulosa NGC 7023, y han descubierto que bajo la influencia de haces de alta energía, como fotones ultravioleta (o escenarios en el entorno de estrellas [101]), los PAH pueden presentar isomerización y formar fullerenos o bien fragmentarse formando anillos y cadenas de carbono, entre otras estructuras (Figura 3.9.a-c).

Este campo de la astroquímica está ganando interés recientemente y, de hecho, la NASA en colaboración con otras instituciones tiene planeado lanzar en octubre de 2018 el James Webb Space Telescope (JWST) [102] con el fin de estudiar con una gran resolución y sensibilidad las nubes moleculares que derivarán en estrellas y galaxias, además de observar objetos distantes del universo o comprender el proceso de formación de planetas. En el Capítulo 6 de esta tesis me he querido adentrar en este terreno simulando con CMD la irradiación de una estructura basada en el grafeno por haces de muy alta energía bajo condiciones espaciales de presión y temperatura.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

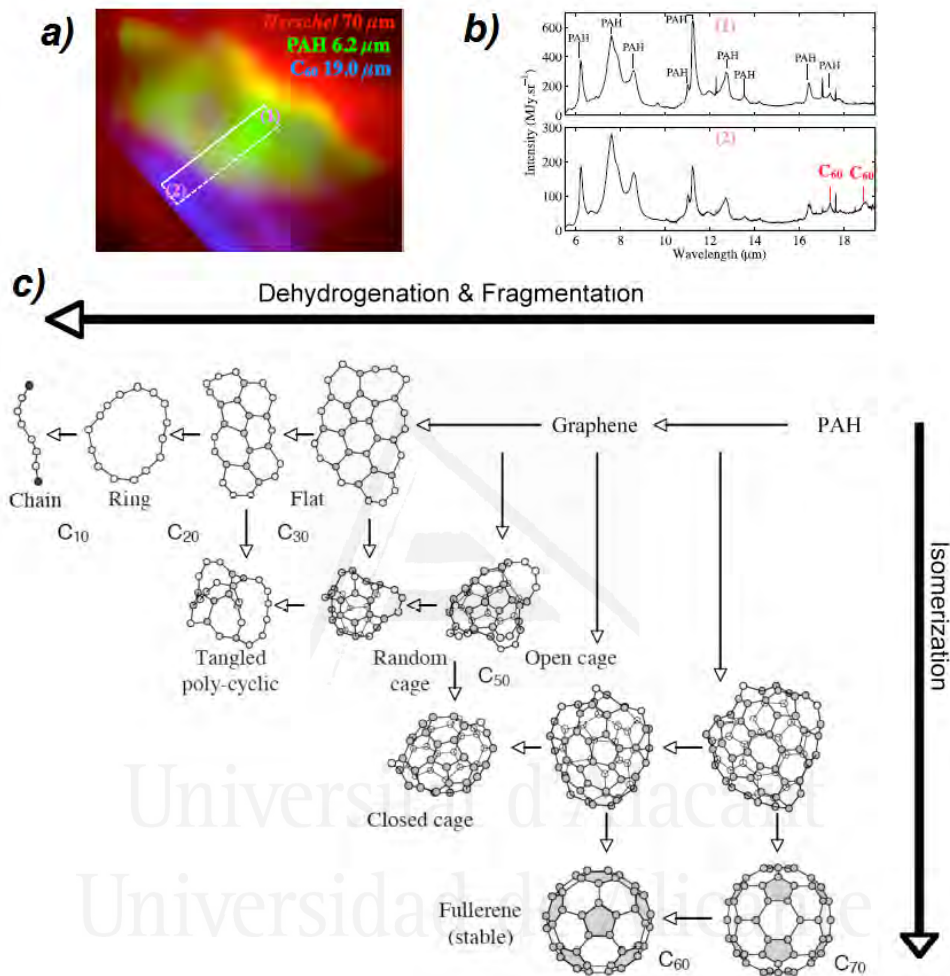


Figura 3.9: a) Imagen de la distribución espacial de los diferentes compuestos de NGC 7023: en rojo se representa la emisión de polvo espacial observado por el espectrómetro Herschel-PACS y en verde y azul las emisiones de la banda C-C de los PAH y de C₆₀ observadas por Spitzer. b) Espectro recogido por Spitzer en dos lugares de la nebulosa con bandas pertenecientes a los PAH y a C₆₀. c) Esquema de la química interestelar del carbono bajo la influencia de fotones UV. La evolución química de los PAHs (inyectados por estrellas al medio interestelar) combina los efectos de fragmentación con aquellos de isomerización. Imágenes extraídas de [98].

Bibliografía

- [1] J. L. Mañes, F. Guinea, M. A. H. Vozmediano, *Existence and topological stability of Fermi points in multilayered graphene*. Phys. Rev. B 75, 155424 (2007).
- [2] [http : //oer.physics.manchester.ac.uk/AQM2/Notes/Figures/graphene2.png](http://oer.physics.manchester.ac.uk/AQM2/Notes/Figures/graphene2.png)
- [3] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nature Materials 6, 183 - 191 (2007).
- [4] Y. Frenkel, *Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern*. Zeitschrift für Physik, 35 (8), 652-669 (1926).
- [5] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. 8th Edition. ISBN : 978-0-471-41526-8 (2004).
- [6] P. Partovi-Azar, A. Namiranian, *The effect of the orientation of the SW defects on the bands structure of CNTs*. J. Phys. Conf. Ser. 248, 012010 (2010).
- [7] J. Ma, D. Alfé, A. Michaelides, E. Wang, *Stone-Wales defects in graphene and other planar sp^2 -bonded materials*. Physical Review B 80, 033407 (2009).
- [8] L. Li, S. Reich, J. Robertson, *Defect energies of graphite: Density Functional Theory calculations*. Phys Rev B, 72, 184109 (2005).
- [9] M. Yoon, S. Han, G. Kim, S. B. Lee, S. Berber, E. Osawa, J. Ihm, M. Terrones, F. Banhart, J-C. Charlier, N. Grobert, H. Terrones, P. M. Ajayan, D. Tománek, *Zipper Mechanism of Nanotube Fusion: Theory and Experiment*. Phys. Rev. Lett., 92, 075504 (2004).

- [10] Y. Miyamoto, A. Rubio, S. Berber, D. Tomanek, *Spectroscopic characterization of Stone-Wales defects in nanotubes*. Phys. Rev. B., 69, 121413 (2004).
- [11] Y.-H. Kim, I.-H. Lee, K. J. Chang, S. Lee, *Dynamics of fullerene coalescence*. Phys. Rev. Lett., 90, 065501 (2002).
- [12] M. T. Lusk, L. D. Carr, *Nanoengineering defect structures on graphene*. Phys. Rev. Lett., 100, 175503 (2008).
- [13] H. Jahn, E. Teller, *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 161 (905), 220-235 (1937).
- [14] S. Choi, B. W. Jeong, S. Kim, G. Kim, *Monovacancy-induced magnetism in graphene bilayers*. J. Phys.: Condens. Matter, 20, 235220 (2008).
- [15] C. D. Latham, M. I. Heggie, M. Alatalo, S. O. Öberg, P. R. Briddon, *The contribution made by lattice vacancies to the Wigner effect in radiation-damaged graphite*. J. Phys.: Condens. Matter, 25, 135403 (2013).
- [16] B. Wang, S. T. Pantelides, *Magnetic moment of a single vacancy in graphene and semiconducting nanoribbons*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 86, 165438 (2012).
- [17] A. W. Robertson, B. Montanari, K. He, C. S. Allen, Y. A. Wu, N. M. Harrison, A. I. Kirkland, J. H. Warner, *Structural Reconstruction of Graphene Monovacancy*. ACS Nano, 7, 4495-4502 (2013).
- [18] M. Saito, K. Yamashita, T. Oda, *Magic Numbers of Graphene Multivacancies*. Jpn. J. Appl. Phys., 46, L1185-1187 (2007).
- [19] P. A. Denis, R. Faccio, F. Iribarne, *How is the stacking interaction of bilayer graphene affected by the presence of defects?*. Comput. Theor. Chem., 995, 1-7 (2012).
- [20] K. Ulman, S. N. Arasimhan, *Point defects in twisted bilayer graphene: A density functional theory study*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 89, 245429 (2014).
- [21] B. Medasani, M. Haranczyk, A. Canning, M. Asta, *Vacancy formation energies in metals: A comparison of MetaGGA with LDA and GGA exchange-correlation functionals*. Computational Materials Science 101, 96-107 (2015).
- [22] J. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, A. Zettl, *Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes*. Nano Lett. 8, 3582-3586 (2008).

- [23] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, J. M. Gómez-Rodríguez, *Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism*. Phys.Rev. Lett 104, 096804 (2010).
- [24] A. A. El-Barbary, R. H. Telling, C. P. Ewels, M. I. Heggie, P. R. Briddon, *Structure and energetics of the vacancy in graphite*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 68, 144107 (2003).
- [25] J. Chen, T. Shi, T. Cai, T. Xu, L. Sun, X. Wu, D. Yu, *Self healing of defected graphene*. Appl. Phys. Lett. 102, 103107 (2013).
- [26] T. Botari, R. Paupitz, P. A. da Silva Autreto, D. S. Galvao, *Graphene healing mechanisms: A theoretical investigation*. Carbon 99, 302-309 (2016).
- [27] F. Banhart, J. X. Li, A. V. Krasheninnikov, *Carbon nanotubes under electron irradiation: Stability of the tubes and their action as pipes for atom transport*. Phys. Rev. B 71, 241408(R) (2005).
- [28] F. Banhart, T. Füller, Ph. Redlich, P. M. Ajayan, *The formation, annealing and self-compression of carbon onions under electron irradiation*. Chemical Physics Letters, 269, 349-355 (1997).
- [29] L. Wang, X. Zhang, H. L. W. Chan, F. Yan, F. Ding, *Formation and Healing of Vacancies in Graphene Chemical Vapor Deposition (CVD) Growth*. J. Am. Chem. Soc., 135 (11), 4476-4482 (2013).
- [30] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Hiebel, P. Mallet, J-Y. Veillen, J. M. Gómez-Rodríguez, F. Ynduráin, *Electronic and structural characterization of divacancies in irradiated graphene*. Phys. Rev. B 85, 121402 (2012).
- [31] S. T. Skowron, I. V. Lebedeva, A. M. Popov, E. Bichoutskaia, *Energetics of atomic scale structure changes in graphene*. Chem.Soc. Rev., 44, 3143 (2015).
- [32] G. D. Lee, C. Z. Wang, E. Yoon, N. M. Hwang, D. Y. Kim, K. M. Ho, *Diffusion, coalescence and reconstruction of vacancy defects in graphene layers*. Phys. Rev. Lett. 95, 205501 (2005).
- [33] Y. Kim, J. Ihm, E. Yoon, G-D. Lee, *Dynamics and stability of divacancy defects in graphene*. Phys. Rev. B 84, 075445 (2011).
- [34] Ö. Girit, J. C. Meyer, R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yang, C-H. Park, M. F. Crommie, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Graphene at the Edge: Stability and Dynamics*, Science 323, 1705-1708 (2009).

- [35] B. W. Jeong, J. Ihm, G-D. Lee, *Stability of dislocation defect with two pentagon-heptagon pairs in graphene*. Physical Review B 78, 165403 (2008).
- [36] O. Cretu, A. V. Krasheninnikov, J. A. Rodríguez-Manzo, L. Sun, R. M. Nieminen, F. Banhart, *Migration and Localization of Metal Atoms on Strained Graphene*. Phys. Rev. Lett. 105, 196102 (2010).
- [37] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, *Structural Defects in Graphene*. ACS Nano, 5, 26-41 (2011).
- [38] L. Wu, T. Hou, Y. Li, K. S. Chan, S.-T. Lee, *First-Principles Study on Migration and Coalescence of Point Defects in Monolayer Graphene*. J. Phys. Chem. C, 117, 17066-17072 (2013).
- [39] J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I. I. Oleynik, M. Batzill, *An extended defect in graphene as a metallic wire*. Nature Nanotechnology 5, 326-329 (2010).
- [40] Y. Xia, Y. Ma, Y. Xing, Y. Mu, C. Tan, L. Mei, *Growth and defect formation of single-wall carbon nanotubes*. Phys. Rev. B 61, 11088 (2000).
- [41] T. Dumitrica, M. Hua, B. I. Yakobson, *Symmetry-, time-, and temperature-dependent strength of carbon nanotubes*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 103 6105 (2006).
- [42] E. Orowan, *Zur Kristallplastizität. III*. Zeitschrift für Physik, 89, 634-659 (1934).
- [43] G. I. Taylor, *The Mechanism of Plastic Deformation of Crystals. Part I. Theoretical*, Proceedings of the Royal Society A, 145, 855 (1934).
- [44] M. Polanyi, *Über eine Art Gitterstörung, die einen Kristall plastisch machen könnte*. Zeitschrift für Physik, 89, 660-664 (1934).
- [45] P. Y. Huang, C. S. Ruiz-Vargas, A. M. van der Zande, W. S. Whitney, M. P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J. S. Alden, C. J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P. L. McEuen, D. A. Muller, *Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts*. Nature 469, 389-392 (2011).
- [46] P. Simonis, C. Goffaux, P. A. Thiry, L. P. Biro, Ph. Lambin, V. Meunier, *STM study of a grain boundary in graphite*. Surf. Sci., 511, 319-322 (2002).
- [47] Y. Ding, Y. Wang, *Structural, Electronic and Magnetic Properties of Adatom Adsorptions on Black and Blue Phosphorene: A First-Principles Study*. J. Phys. Chem. C, 119 (19), pp 10610-10622 (2015).

- [48] U. Bangert, M. H. Gass, A. L. Bleloch, R. R. Nair, J. Eccles, *Nanotopography of graphene*. Phys. Status Solidi A 206, 9, 2115-2119 (2009).
- [49] M. V. Zagarola, A. J. Smits, *Scaling of the Mean Velocity Profile for Turbulent Pipe Flow*. Phys. Rev. Lett. 78, 239 (1997).
- [50] P. O. Lehtinen, A. S. Foster, A. Ayuela, A. Krasheninnikov, K. Nordlund, R. M. Nieminen, *Magnetic Properties and Diffusion of Adatoms on a Graphene Sheet*. Phys. Rev. Lett. 91, 017202 (2003).
- [51] A. W. Robertson, C. S. Allen, Y. A. Wu, K. He, J. Olivier, J. Neethling, A. I. Kirkland, J. H. Warner, *Spatial control of defect creation in graphene at the nanoscale*. Nature Communications 3, 1144 (2012).
- [52] B. Song, G. Schneider, Q. Xu, G. Pandraud, C. Dekker, H. Zandbergen, *Atomic-Scale Electron-Beam Sculpting of Near-Defect-Free Graphene Nanostructures*. Nano Lett., 11 (6), pp 2247-2250 (2011).
- [53] X. Liu, C.-Z. Wang, M. Hupalo, H.-Q. Lin, K.-M. Ho, M. C. Tringides, *Metals on Graphene: Interactions, Growth Morphology and Thermal Stability*. Crystals, 3, 79-111 (2013).
- [54] X. Liu, C. Z. Wang, M. Hupalo, W. C. Lu, M. C. Tringides, Y. X. Yao, K. M. Ho, *Metals on graphene: Correlation between adatom adsorption behavior and growth morphology*. Phys. Chem.Chem. Phys., 14, 9157-9166 (2012).
- [55] S. Kawai, S. Saito, S. Osumi, S. Yamaguchi, A. S. Foster, P. Spijker, E. Meyer, *Atomically controlled substitutional boron-doping of graphene nanoribbons*. Nature Communications 6, 8098 (2015).
- [56] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, *Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization and Its Potential Applications*. ACS Catal., 2, 781-794 (2012).
- [57] <http://www.ewels.info/img/science/graphite/>
- [58] M. Calandra, F. Mauri, G. Profeta, *Phonon-mediated superconductivity in graphene by lithium deposition*. Nature Physics, 8, 131-134 (2012).
- [59] Y. Wang, Y. Huang, Y. Song, X. Zhang, Y. Ma, J. Liang, Y. Chen, *Room-Temperature Ferromagnetism of Graphene*. Nano Lett., 9, 220-224 (2009).
- [60] Y. Ma, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, R. M. Nieminen, *Magnetic properties of vacancies in graphene and single-walled carbon nanotubes*. New Journal of Physics, 6, 68 (2004).

- [61] O. V. Yazyev, S. G. Louie, *Topological Defects in Graphene: Dislocations and Grain Boundaries*. Phys. Rev. B, 81, 195420 (2010).
- [62] A. Lherbier, S. M.-M. Dubois, X. Declerck, S. Roche, Y.-M. Niquet, J.-C. Charlier, *Two-dimensional Graphene with Structural Defects: Elastic Mean Free Path, Minimum Conductivity and Anderson Transition*. Phys. Rev. Lett. 106, 046803 (2011).
- [63] A. Lherbier, S. M.-M. Dubois, X. Declerck, Y.-M. Niquet, S. Roche, J.-C. Charlier, *Transport properties of 2D graphene containing structural defects*. Phys. Rev. B 86, 075402 (2012).
- [64] B. Mortazavi, S. Ahzi, *Thermal conductivity and tensile response of defective graphene: A molecular dynamics study*. Carbon, 63, 460-470 (2013).
- [65] H. Malekpour, P. Ramnani, S. Srinivasan, G. Balasubramanian, D. L. Nikka, A. Mulchandani, R. K. Lake, A. A. Balandin, *Thermal conductivity of graphene with defects induced by electron beam irradiation*. Nanoscale, 8, 14608-14616 (2016).
- [66] W. J. Evans, L. Hu, P. Keblinski, *Thermal conductivity of graphene ribbons from equilibrium molecular dynamics: Effect of ribbon width, edge roughness and hydrogen termination*. Appl. Phys. Lett. 96, 203112 (2010).
- [67] P. A. Denis, F. Iribarne, *Comparative Study of Defect Reactivity in Graphene*. J. Phys. Chem. C, 117, 19048-19055 (2013).
- [68] N. Jing, Q. Xue, C. Ling, M. Shan, T. Zhang, X. Zhou, Z. Jiao, *Effect of defects on Young's modulus of graphene sheets: a molecular dynamics simulation*. RSC Adv., 2, 9124-9129 (2012).
- [69] H. J. Park, J. Meyer, S. Roth, V. Skákalová, *Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition*. Carbon 48, 1088-1094 (2010).
- [70] A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, M. Chhowalla, V. B. Shenoy, *Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide*. Nat. Chem., 2, 581-587 (2010).
- [71] G. Compagnini, F. Giannazzo, S. Sonde, V. Raineri, E. Rimini, *Ion irradiation and defect formation in single layer graphene*. Carbon 47, 3201-3207 (2009).
- [72] B. Khare, M. Meyyappan, M. H. Moore, P. Wilhite, H. Imanaka, B. Chen, *Proton Irradiation of Carbon Nanotubes*, RSC Adv., 5, 31861-31865 (2015).

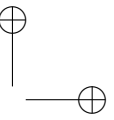
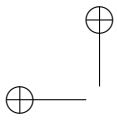
- [73] L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Nemes-Incze, G. Vertesy, Ph. Lambin, L. P. Biró, *Tuning the electronic structure of graphene by ion irradiation*. Phys. Rev. Lett., 78, 233407 (2008).
- [74] E. H. Åhlgren, S. K. Hämäläinen, O. Lehtinen, P. Liljeroth, J. Kotakoski, *Structural manipulation of the graphene/metal interface with Ar⁺ irradiation*. Phys. Rev. B 88, 155419 (2013).
- [75] G. López-Polín, C. Gómez-Navarro, V. Parente, F. Guinea, M. I. Katsnelson, F. Pérez-Murano, J. Gómez-Herrero, *Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation*. Nature Physics 11, 26-31 (2015).
- [76] I. Childres, R. Jalilian, M. Foxe, A. Chernyshov, L. Rohkison, *Effect of Energetic Electron Irradiation on Graphene*. AIP Conference Proceedings 1194, 140 (2009).
- [77] A. Gao, C. J. Lee, F. Bijkerk, *Graphene defect formation by extreme ultraviolet generated photoelectrons*. J. Appl. Phys. 116, 054312 (2014).
- [78] K.-J. Kim, J. Choi, H. Lee, H.-K. Lee, T.-H. Kang, Y.-H. Han, B.-C. Lee, S. Kim, B. Kim, *Effects of 1 MeV Electron Beam Irradiation on Multilayer Graphene Grown on 6H-SiC(0001)*. J. Phys. Chem. C, 117, 10079-10085 (2008).
- [79] J. Kotakoski, J. C. Meyer, S. Kurasch, D. Santos-Cottin, U. Kaiser, A. V. Krasheninnikov, *Stone-Wales-type transformations in carbon nanostructures driven by electron irradiation*. Phys. Rev. B, 83, 245420 (2011).
- [80] M. Yamamoto, Y. Asayama, M. Yasuda, H. Kawata, Y. Hirai, *Defect formation and transformation in graphene under electron irradiation: A molecular dynamics study*. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena 32, 06FK01 (2014).
- [81] W. Li, L. Liang, S. Zhao, S. Zhang, J. Xue, *Fabrication of nanopores in a graphene sheet with heavy ions: a molecular dynamics study*. J. Appl. Phys. 114, 234304 (2013).
- [82] J. Martínez-Asencio, M. J. Caturla, *Molecular dynamics simulations of defect production in graphene by carbon irradiation*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B , 352, 225-228 (2015).
- [83] C. Jin, H. Lan, L. Peng, K. Suenaga, S. Iijima, *Deriving Carbon Atomic Chains from Graphene*. Phys. Rev. Lett. 102, 205501 (2009).
- [84] E. P. Bellido, J. M. Seminario, *Molecular Dynamics Simulations of Ion-Bombarded Graphene*. J. Phys. Chem. C, 116, 4044-4049 (2012).

- [85] X.-M. Qin, T.-H. Gao, W.-J. Yan, X.-T. Guo, Q. Xie, *Molecular dynamics simulations of graphene bombardment with Si ion*. Journal of Molecular Structure, 1061, 19-25 (2014).
- [86] E. M. Bringa, R. E. Johnson, *Coulomb Explosion and Thermal Spikes*. Phys. Rev. Lett. 88, 165501 (2002).
- [87] D. Kanjijal, *Swift heavy ion-induced modification and track formation in materials*. Current Science 80, 1560 (2001).
- [88] A. Meftah, F. Brisard, J. M. Costantini, E. Dooryhee, M. Hage-Ali, M. Hervieu, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, *Track formation in SiO₂ quartz and the thermal-spike mechanism*. Phys. Rev. B 49, 12457 (1994).
- [89] D. Schwen, E.M. Bringa, *Atomistic simulations of swift ion tracks in diamond and graphite*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 256, 187-192 (2007).
- [90] H.M. Urbassek, H. Kafemann, R.E. Johnson, *Atom ejection from a fast-ion track: A molecular-dynamics study*. Phys. Rev. B 49, 786 (1994).
- [91] M. M. Jakas, E. M. Bringa, R. E. Johnson, *Fluid dynamics calculation of sputtering from a cylindrical thermal spike*. Phys. Rev. B 65, 165425 (2002).
- [92] L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, J. R. Barker, *Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands - Auto exhaust along the Milky Way*. Astrophysical Journal, Part 2 - Letters to the Editor (ISSN 0004-637X), vol. 290, L25-L28 (1985).
- [93] A. G. G. M. Tielens, *Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules*. Annu. Rev. Astron. Astrophys. 46, 289-337 (2008).
- [94] E. Peeters, *Astronomical observation of the PAH emission bands*. EAS Publications Series, 46, 13-27 (2011).
- [95] K. Sellgren, *The near-infrared continuum emission of visual reflection nebulae*. Astrophysical Journal Part 1, 277, 623-633 (1984).
- [96] L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, J. R. Barker, *Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons - The infrared emission bands, the excitation/emission mechanism, and the astrophysical implications*. Astrophysical Journal Supplement Series, 71, 733-775 (1989).
- [97] C. Joblin, A. G. G. M. Tielens, (ed) 2011 (Les Ulis: EDP Sciences) 191.
- [98] O. Berne, A. G. G. M. Tielens, *Formation of buckminsterfullerene (C₆₀) in interstellar space*. PNAS, 109, 401-406 (2012).

- [99] G. L. Pilbratt et al., *Herschel Space Observatory. An ESA facility for far-infrared and submillimetre astronomy*. *Astron. Astrophys.* 518 (2010).
- [100] M. W. Werner et al., *The Spitzer Space Telescope Mission*. *Astrophys. J.* 154, 1-9 (2004).
- [101] K. Smolders, B. Acke, T. Verhoelst, J. A. D. L. Blommaert, L. Decin, S. Hony, G. C. Sloan, P. Neyskens, S. Van Eck, A. A. Zijlstra, H. Van Winckel, *When an old star smolders: On the detection of hydrocarbon emission from S-type AGB stars*. *EAS Publications Series*, 46, 13-27 (2011).
- [102] <https://jwst.nasa.gov>



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



4

Propiedades mecánicas del grafeno

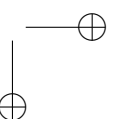
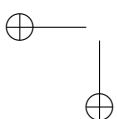
4.1. Introducción

De entre todo el abanico de extraordinarias propiedades que exhibe el grafeno, una de las que más ha acaparado la atención entre los investigadores es precisamente aquella correspondiente a cómo una lámina de grafeno se comporta cuando es sometida a una deformación. Es decir, sus propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas de un material pueden cambiar notablemente cuando se trata de sistemas nanoscópicos debido, por ejemplo, a la relación entre superficie y volumen, como puede ser el caso de nanopartículas de Au, que son capaces de oxidarse mientras que el Au es uno de los materiales más resistentes a la oxidación [1].

En particular, el grafeno posee la peculiaridad de tratarse de un material bidimensional debido a su grosor atómico, por lo que surge la necesidad de dar otro enfoque a la hora de tratar conceptos y efectos como *en volumen* o *en superficie*, que son sustituidos por efectos *en el plano* o *fuera del plano*.

Dicho esto, por un lado, podemos afirmar que el grafeno es uno de los materiales más duros existentes. Experimentalmente, se determinó que una lámina prístina de grafeno suspendida posee un módulo elástico y una tensión de rotura en el plano de 1 TPa y 130 GPa, respectivamente [2], lo cual dota al grafeno de una extraordinaria robustez gracias a los fuertes enlaces covalentes que unen los átomos de Carbono. Pero por otro lado, fuera del plano nos encontramos frente a un material más blando y flexible debido a la corruga-



ción intrínseca que presenta [3][4], que viene acompañada de una baja rigidez flexional (κ), de unos escasos eV [5][6]. Esto último, junto a su escaso grosor, nos permite describir el grafeno con las ecuaciones pertenecientes a teoría de membranas [7].

La manera tradicional de medir ciertas propiedades estructurales de los materiales consiste en realizar un ensayo de tracción aplicando una tensión unidimensional sobre alguna de las direcciones del material. Sin embargo, tanto para el grafeno como para el resto de materiales que consisten en láminas de espesor atómico, surgen una serie de limitaciones y retos a la hora de manipular experimentalmente los bordes de la muestra. Para superar este inconveniente, y sabiendo que el grafeno puede ser descrito como una membrana, se realizan medidas de nanoindentación mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) o con un *cantilever* sobre muestras suspendidas con sus bordes fijados a un sustrato.

Unido al resto de sus interesantes propiedades, la completa caracterización de las propiedades mecánicas del grafeno, incluyendo la dependencia de éstas con la temperatura, las posibles tensiones existentes en la membrana o los efectos producidos por las oscilaciones fuera del plano, permitiría entender completamente el comportamiento mecánico del grafeno y poder así manipularlo de manera selectiva de cara al desarrollo tecnológico y diseño de dispositivos.

4.2. Propiedades mecánicas a partir de ensayos de tracción

Un ensayo de tracción consiste en aplicar dos fuerzas de sentido contrario sobre dos secciones opuestas de un cuerpo, de tal manera que se produzca un estiramiento o una compresión del mismo (figuras 4.1.a y 4.1.b). Experimentalmente y de manera tradicional, para hallar la rigidez de un material tridimensional, se fabrica lo que se llama una probeta o muestra (normalmente cilíndrica) del material cuya dureza queremos testar y se coloca entre las mordazas de una máquina de tracción. Entonces se somete la probeta a un esfuerzo uniaxial de estiramiento (o de compresión) desplazando el cabezal móvil que va unido a las mordazas que sujetan la probeta hasta que se produce la fractura de la misma (Figura 4.1.b). Este ensayo se realiza a unas velocidades muy lentas ($10^{-4} s^{-1}$) para producir un estiramiento cuasiestático del material. Sin embargo, este tipo de dispositivos ingenieriles poseen una serie de limitaciones experimentales que hace muy difícil o imposible extrapolar la aplicabilidad de esta técnica a los nanomateriales, y más concretamente sobre los que exhiben

un carácter bidimensional, ya que es muy complicado anclar una lámina de un átomo de grosor a alguna mordaza y estirar sin que se desprenda al no estar agarrada adecuadamente. Por tanto, los ensayos de tracción sobre grafeno sólo se han podido evaluar mediante simulaciones atomísticas y con cálculos computacionales [8][9][10][11].

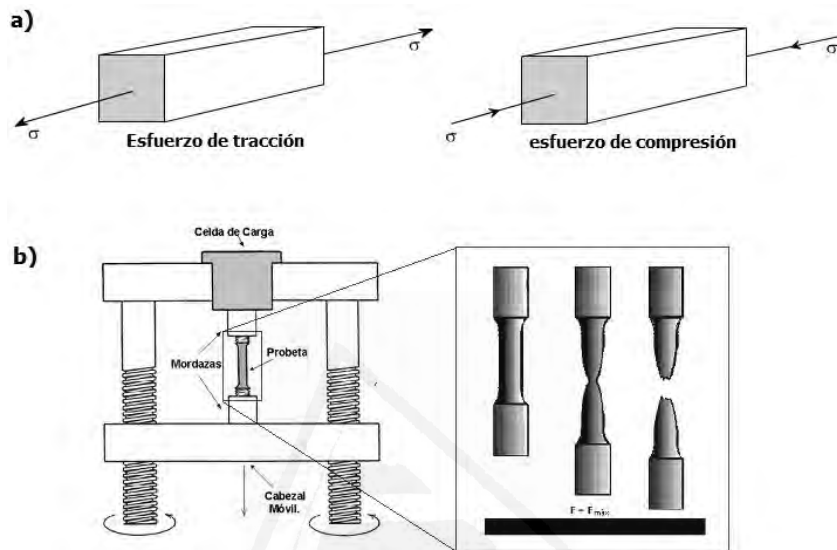


Figura 4.1: a) Representación esquemática de las fuerzas que actúan sobre un objeto durante un ensayo uniaxial de tracción o compresión. b) Esquema del dispositivo experimental que se emplea usualmente para realizar un ensayo de tracción. En el zoom queda representado el proceso de deformación que sufre un cuerpo durante la tracción hasta que éste alcanza su punto de fractura.

Las curvas de tensión-deformación que se obtienen a partir de estos ensayos nos proporcionan información sobre el comportamiento tanto elástico como plástico de un material. A bajas deformaciones la relación entre tensión y deformación es lineal, por tanto será el régimen elástico, en el que el material retorna a su forma original al dejar de aplicar la fuerza. La región de la curva para la cual el material se modifica de forma permanente se conoce como el régimen plástico, y dependiendo de sus características podemos clasificar los materiales como frágiles o dúctiles.

La Figura 4.2.a muestra una curva típica para el caso de un material frágil (curva roja) y de un material dúctil (curva azul). La fragilidad es la falta de capacidad de un material para sufrir deformaciones importantes sin llegar a romper. Algunos ejemplos de materiales frágiles son el hormigón o el vidrio. Por el contrario, la ductilidad es la capacidad de un material para sufrir deformaciones sin romperse. Algunos ejemplos de materiales dúctiles son el acero o el aluminio. En una gráfica de tensión-deformación (Figura 4.2.a), se puede identificar a un material frágil cuando éste rompe a bajas deformaciones, con

una zona plástica muy corta, como se muestra en dicha figura. Por otra parte, un material es dúctil cuando se rompe a altas deformaciones, con una amplia zona plástica, donde la deformación se torna irreversible hasta su punto de fractura. La Figura 4.2.b presenta de manera ilustrativa la vista transversal de un material sometido a una tracción y rompiendo de manera frágil o de manera dúctil.

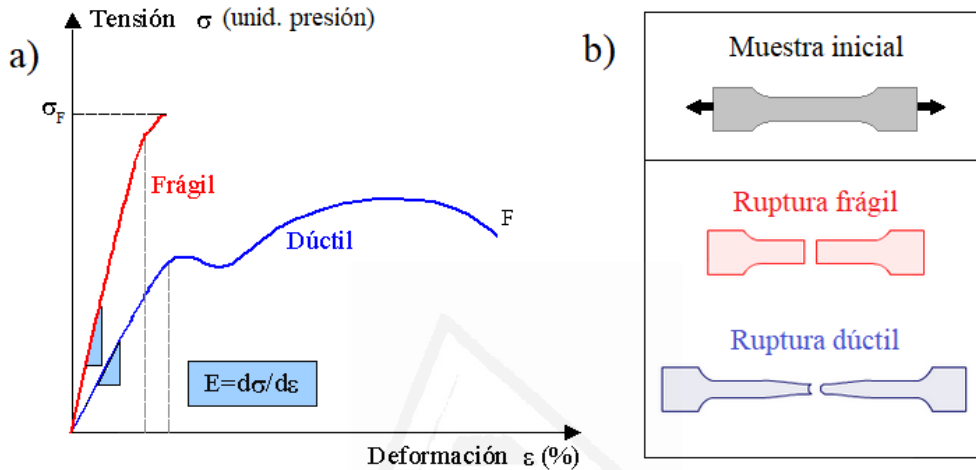


Figura 4.2: a) Curvas de tensión-deformación para un material frágil y un material dúctil. El régimen lineal de ambas curvas, que alcanza hasta las líneas discontinuas verticales, representa el comportamiento elástico y reversible frente a un esfuerzo de tracción uniaxial, y su pendiente es el módulo de Young (E). El régimen no lineal muestra un comportamiento plástico e irreversible. La variable σ_F representa la tensión de rotura. Imagen adaptada de [12]. b) Vista transversal de un material sometido a una tracción y rompiendo de forma frágil o dúctil.

El comportamiento elástico de un material se puede caracterizar por dos constantes, el módulo de Young o módulo elástico (E), correspondiente a la zona lineal de la curva de tensión-deformación y el módulo elástico de tercer orden (D), de forma que la relación entre esfuerzo y deformación en el régimen elástico viene dada por:

$$\sigma = E\varepsilon + D\varepsilon^2 \quad (4.1)$$

El módulo de Young o módulo elástico (E) es una magnitud que da cuenta de la rigidez que presenta un material. Es decir, nos indica la facilidad con la que un material es deformado durante el régimen elástico cuando éste es sometido a una determinada tensión o compresión uniaxial. Por otro lado, **el módulo elástico D** corresponde al comportamiento elástico no lineal, propio de altas deformaciones, y posee un valor típicamente negativo ya que a dichas deformaciones se produce una disminución de la rigidez de un material.

Para el caso del grafeno, al tratarse de una lámina bidimensional, los módulos elásticos son magnitudes referidas al plano (2D), y se miden en N/m. No obstante, para materiales 2D, y con el objetivo de comparar sus propiedades mecánicas con los materiales tridimensionales tradicionales, pueden extrapolarse las susodichas magnitudes a sus correspondientes 3D (medidas en unidades de presión (Pa)) dividiendo por la distancia de separación entre las diferentes capas de su versión tridimensional. La contraparte tridimensional del grafeno es el grafito, que posee una distancia $a = 0,335nm$ entre capas. Por tanto, la relación entre el módulo de Young 2D y el 3D para el grafeno queda

$$E_{3D} = \frac{E_{2D}}{a} \quad (4.2)$$

En la tabla A.5 del apéndice A se han incluido algunos de los resultados obtenidos para el módulo de Young por distintos autores. En términos generales, la mayoría de trabajos coincide en que el valor del módulo de Young se encuentra entre 0.75 y 1.2 TPa [13]. Asimismo, la mayoría de trabajos apuntan a que un aumento de la temperatura da lugar a una reducción en el módulo de Young [14][2].

El coeficiente de Poisson (ν) es otro parámetro que caracteriza las propiedades mecánicas de un material, y específicamente mide la relación entre la deformación en una dirección y la dirección perpendicular, siendo esta última aquella en la que se aplica el esfuerzo (tensión o compresión). Al igual que el módulo de Young, también es una magnitud propia del régimen lineal a bajas deformaciones. Obedece a la ecuación

$$\nu = -\frac{\partial \varepsilon_y}{\partial \varepsilon_x} \quad (4.3)$$

suponiendo que se realiza el estiramiento en el eje x , donde $\varepsilon_y = \frac{(L_y - L_{y0})}{L_{y0}}$ y $\varepsilon_x = \frac{(L_x - L_{x0})}{L_{x0}}$ son las deformaciones producidas en sendas direcciones espaciales.

Dependiendo del tipo de deformación que experimenta un material cuando es estirado, podemos clasificarlos en materiales no-auxéticos y materiales auxéticos, siendo su coeficiente de Poisson positivo o negativo, respectivamente (Figura 4.3).

Cuando son estirados, la mayoría de materiales comunes se estrechan en la dirección transversal a la que se aplica la tracción. En este caso el valor

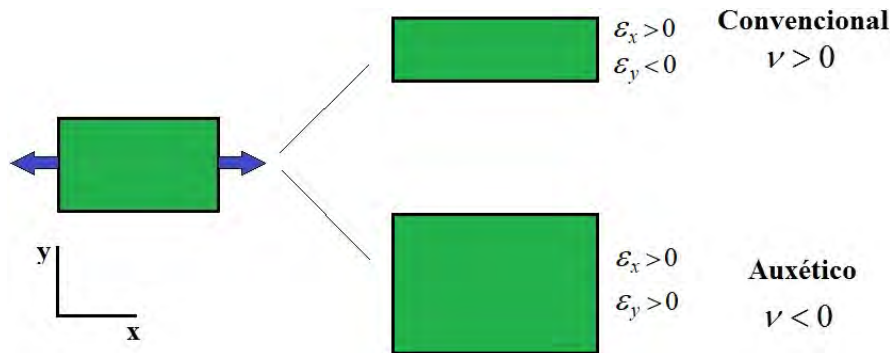


Figura 4.3: Ilustración del comportamiento de un material bidimensional cuando es estirado, que determina su coeficiente de Poisson: positivo para los materiales convencionales, que se estrechan en la dirección transversal al estiramiento, y negativo para los materiales auxéticos, que se ensanchan en la dirección transversal al estiramiento.

de su coeficiente de Poisson es positivo. La razón de esto es que los enlaces interatómicos se realinean con la deformación. Entre ellos se encuentran las espumas de polímeros usuales (corcho, goma), metales, aceros o los sólidos celulares [15]. En cambio, los materiales que se expanden cuando son estirados se denominan materiales auxéticos, y éstos poseen un coeficiente de Poisson negativo, como ciertas espumas y cerámicas [16][17][18]. De hecho, recientemente se han diseñado estructuras que son capaces de ser modificadas selectivamente para cambiar su comportamiento entre auxético y no auxético [19][20].

Tradicionalmente, para el grafeno se considera que su coeficiente de Poisson es similar al del grafito $\nu = 0,165$ [21]. Se han realizado medidas para grafeno depositado sobre un sustrato [22], obteniendo valores de $\sim 0,19$ para grafeno depositado sobre Pt(111), Ru(0001) o Ir(111), entre otros. Por tanto, valores parecidos a los del grafito. Sin embargo no existen datos de este coeficiente medido para una membrana suspendida. Hay que tener en cuenta que el valor del coeficiente de Poisson obtenido del grafeno sobre sustrato puede diferir del valor para el grafeno aislado debido a que, por ejemplo, la muestra puede estar ligada al sustrato mediante fuerzas de van der Waals, modificando así su rugosidad y consecuentemente su comportamiento mecánico.

En la tabla A.6 del Apéndice A se recopilan algunos de estos resultados obtenidos de la literatura. Todos los resultados publicados hasta la fecha (que conocemos) muestran que el grafeno, en condiciones normales de presión y temperatura, exhibe un comportamiento no auxético, con valores del coeficiente de Poisson cercanos al valor del grafito o superior. Estos valores, por tanto, coinciden con los resultados experimentales existentes aunque, como se ha comentado arriba, obtenidos de muestras sobre sustratos. Existe sin embargo un interés en explorar el posible comportamiento auxético ($\nu < 0$) de

este material. A este respecto, estudios teóricos recientes [23][24] apuntan a que el grafeno podría presentar un carácter auxético cuando está sometido a tensiones superiores al 6%, o tras su oxidación [25].

En esta tesis doctoral se intenta explorar cuáles son los parámetros que controlan el comportamiento auxético de un material bidimensional, como se mostrará en el Capítulo 7. Un conocimiento de los mecanismos fundamentales que determinan la deformación a nivel atómico nos permitiría, en principio, pensar en formas de modificar las propiedades del material de manera controlada.

Cabe señalar que el número de estudios computacionales sobre las propiedades elásticas del grafeno, tanto con potenciales empíricos como con cálculos de DFT es muy extenso con decenas de publicaciones, como se puede comprobar con una búsqueda rápida en *Web of Knowledge* y usando las palabras clave *graphene*, *elastic properties* o *simulations*. La gran cantidad de información que existe se debe en parte a la popularidad de este material y a sus peculiares propiedades, junto a la existencia de diversos potenciales empíricos, de programas de cálculo de libre acceso (tanto de dinámica molecular clásica como de DFT) y al hecho de ser bidimensional. Esto último supone una ventaja a la hora de realizar cálculos atómicos ya que es posible hacer estudios con sistemas de pocos átomos en comparación a lo que es necesario en un material tridimensional. Sin embargo, desafortunadamente, existe una gran disparidad de valores del módulo de Young y el coeficiente de Poisson obtenido por distintos autores, incluso en algunos casos, con el mismo potencial empírico.

Para poder entender estas discrepancias, una parte de este trabajo ha consistido en un estudio sistemático del módulo de Young y el coeficiente de Poisson del grafeno considerando distintos potenciales interatómicos, temperaturas, tamaños de la caja de simulación o direcciones en la aplicación de la tensión. Estos resultados se presentan en el Capítulo 7.

La tensión de rotura (σ_F) es la máxima tensión que puede ser soportada por un material antes de romperse. La tensión de rotura, así como el correspondiente estiramiento en el que se produciría el fallo del material, son magnitudes propias de la región no-lineal de una curva de tensión-deformación (Figura 4.2.a). Si consideramos que la relación entre el esfuerzo y la deformación en grafeno está completamente definida por la ecuación 4.1, el valor de la tensión máxima (o tensión de rotura) vendrá dado por el máximo de esta ecuación que puede obtenerse del valor de la deformación para el que la derivada de esta ecuación es cero. Consecuentemente, la tensión máxima se podría determinar a partir de los valores del módulo de Young y del módulo elástico D como

$$\sigma_F = -\frac{E^2}{4D} \quad (4.4)$$

para un valor de la deformación $\varepsilon_F = -E/2D$.

En un material bidimensional como en el grafeno, en el que no es posible realizar un experimento de tracción, la tensión de rotura (σ_F) se determina de forma indirecta midiendo la fuerza necesaria para romper la muestra o fuerza intrínseca. Los valores experimentales determinados por Lee [2] indican que la aproximación anterior se ajusta bastante bien en el caso del grafeno.

En la tabla A.7 del Apéndice A quedan recogidos valores de σ_F para diferentes quiralidades del grafeno (armchair y zigzag).

Resultados computacionales [26][9][27] muestran que el valor de σ_F cuando se realiza una tensión uniaxial en la dirección armchair es sensiblemente menor que si la realizamos en la dirección zigzag. Esto es, una fractura se propagará más fácilmente a lo largo de la dirección zigzag que de la dirección armchair. Para clarificar: cuando se estira en dirección armchair, la fractura se propagará a lo largo de la dirección zigzag (perpendicular a la dirección de estiramiento) y viceversa.

Independientemente de su quiralidad, las simulaciones muestran que la fractura del grafeno se ve seriamente afectada por la temperatura. Las vibraciones térmicas provocan que el material reduzca considerablemente su punto de fractura con el aumento de temperatura [28], hasta un 60% más bajo a 2500 K comparado con el correspondiente a temperatura ambiente. A pesar de ello, el grafeno incluso a altas temperaturas puede considerarse un material resistente y difícil de romper, con una elevada tensión de rotura comparada con otros materiales como $\beta - SiC$ (17-110 N/m^2)[29][30], $\alpha - Si_3N_4$ (17-59 N/m^2)[31], nanohilos de oro (2-8 N/m^2)[32][33], nanohilos de paladio-platino (8-18 N/m^2)[34], nanohilos de sílice (9-26 N/m^2)[35], nanotubos de silicio (7-10 N/m^2)[36], nanotubos de GaN (18-66 N/m^2)[37] e incluso para nanotubos de carbono (11-83 N/m^2)[38][39].

Por último, otra magnitud importante a la hora de caracterizar mecánicamente el grafeno es su **rigidez flexional** (κ). Ésta mide la oposición de una estructura a ser doblada (Figura 4.4). Dado que el grafeno consiste en una lámina bidimensional, esta magnitud se calcula como el par de fuerzas por unidad de longitud que hace falta para doblar la red hexagonal fuera del plano.

Se trata de un parámetro importante a la hora de predecir el rendimiento

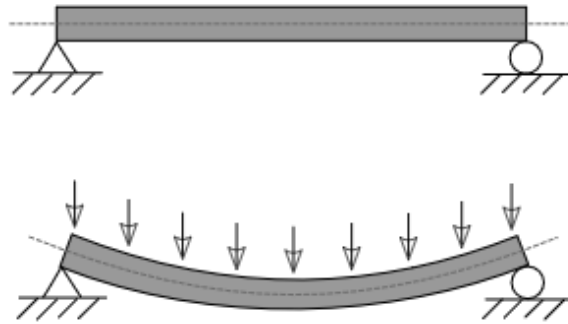


Figura 4.4: Ejemplo de flexión mecánica: arriba, un elemento tal como una barra se encuentra en estado de reposo; en la figura de abajo dicho elemento es sometido a una fuerza. El elemento, en consecuencia, se dobla en el mismo sentido de la fuerza. Imagen extraída de Wikipedia [40].

electromecánico de un nanodispositivo [41], describir mecanismos de dispersión de electrones en un material [42] y, especialmente para nuestra lámina bidimensional de átomos de carbono, es una magnitud que da cuenta de la formación de corrugaciones y del efecto que estas fluctuaciones fuera del plano producen en las propiedades mecánicas. A pesar de ello, todavía no se ha hallado experimentalmente la técnica más adecuada para obtener la rigidez flexional de una sola capa de grafeno. Se ha realizado a temperatura ambiente un experimento [43] utilizando fuerzas electrostáticas para curvar membranas de manera cóncava y convexa con el fin de determinar la rigidez flexional de una bicapa de grafeno. Obtienen un valor de $\kappa = 35,5 \pm 20,0$ eV, y estiman que la de una monocapa debería ser menor. El valor normalmente utilizado para referirse a la rigidez flexional del grafeno monocapa es $\kappa = 1,2$ eV, determinado a partir del espectro de fonones del grafito [44]. Otros estudios teóricos han situado el valor de κ en el orden de los eV, una rigidez flexional muy pequeña si la comparamos con otros materiales. En la tabla A.8 del Apéndice A quedan recogidos algunos valores de la rigidez flexional para varias temperaturas.

4.3. Caracterización mecánica por nanoindentación

Debido a las limitaciones mencionadas a la hora de caracterizar mecánicamente el grafeno mediante ensayos de tracción, se ha desarrollado otra técnica que sí permite su caracterización experimentalmente: la nanoindentación.

La técnica de la nanoindentación [45] se comenzó a desarrollar a mitad de los años 70 [46][47], aunque este concepto ya venía fraguándose desde los estudios de Hertz y Boussinesq sobre sólidos elásticos desde finales del siglo

XIX [48][49]. Consiste en llevar la punta de un indentador, de tamaño micrométrico, a la superficie de una muestra para ejercer una fuerza en dirección perpendicular a su superficie y producir en ella una deflexión (δ) y una deformación en su topografía (Figura 4.5.a), con el objetivo de registrar su respuesta mecánica mediante unas curvas de fuerza-deflexión de la carga y la retirada del indentador (Figura 4.5.b).

A diferencia del ensayo por tracción, esta deflexión supondrá un mayor estiramiento de los enlaces entre átomos del sólido alrededor de la zona de contacto con el indentador que de aquellos que no están en contacto, produciendo un gradiente de tensiones a lo largo de la lámina, ya que se acumulará más tensión en el punto de indentación que en otras partes de la muestra. Existen numerosos tipos de puntas de indentador, clasificadas según su geometría: piramidales [50][51], esféricas[52] o afiladas[53], entre otras (Figura 4.5.d).

Un estudio empleando la técnica de nanoindentación puede clasificarse principalmente en: o bien indentando con un control sobre la fuerza empleada, o bien indentando con un control sobre el desplazamiento que efectúa el indentador sobre el material. En el primer caso, se indentará hasta alcanzar la tensión deseada independientemente de la profundidad a la que haya tenido que llegar el indentador para ello, y en el segundo caso se indentará hasta alcanzar la deflexión deseada, empleando la fuerza necesaria para ello. Las velocidades típicas de nanoindentación suelen ser del orden de 1 m/s.

De una manera muy similar a un proceso de nanoindentación usual, también se puede llevar a cabo la caracterización mecánica de materiales con resolución nanométrica haciendo uso de la microscopía de fuerza atómica (AFM) y de un *cantilever* (Figura 4.5.c), que hará el papel de indentador [54].

La indentación es una técnica adecuada para hallar propiedades mecánicas tanto para muestras macroscópicas como para cualquier tipo de muestras nanoscópicas, a diferencia de la caracterización mecánica por tracción. Por ello, existen numerosos estudios experimentales con materiales bidimensionales (grafeno y similares[60][61]) que se aprovechan de esta ventaja, además de investigaciones teóricas con simulaciones computacionales.

Normalmente, las medidas experimentales de nanoindentación con grafeno se hacen con grafeno suspendido, manteniendo sus bordes fijados a algún sustrato e indentando en el centro de la muestra con la punta de un AFM. Al tratarse el grafeno de un material de escaso espesor y poseer una rigidez flexional muy baja, se puede considerar este tipo de experimentos como nanoindentaciones dentro del marco de teoría de membranas, usualmente con una geometría circular [2][4][62][63]. Se utiliza esta clase de geometría con objeto de tener una acumulación isotropa de tensión en los bordes fijados y consecuentemente

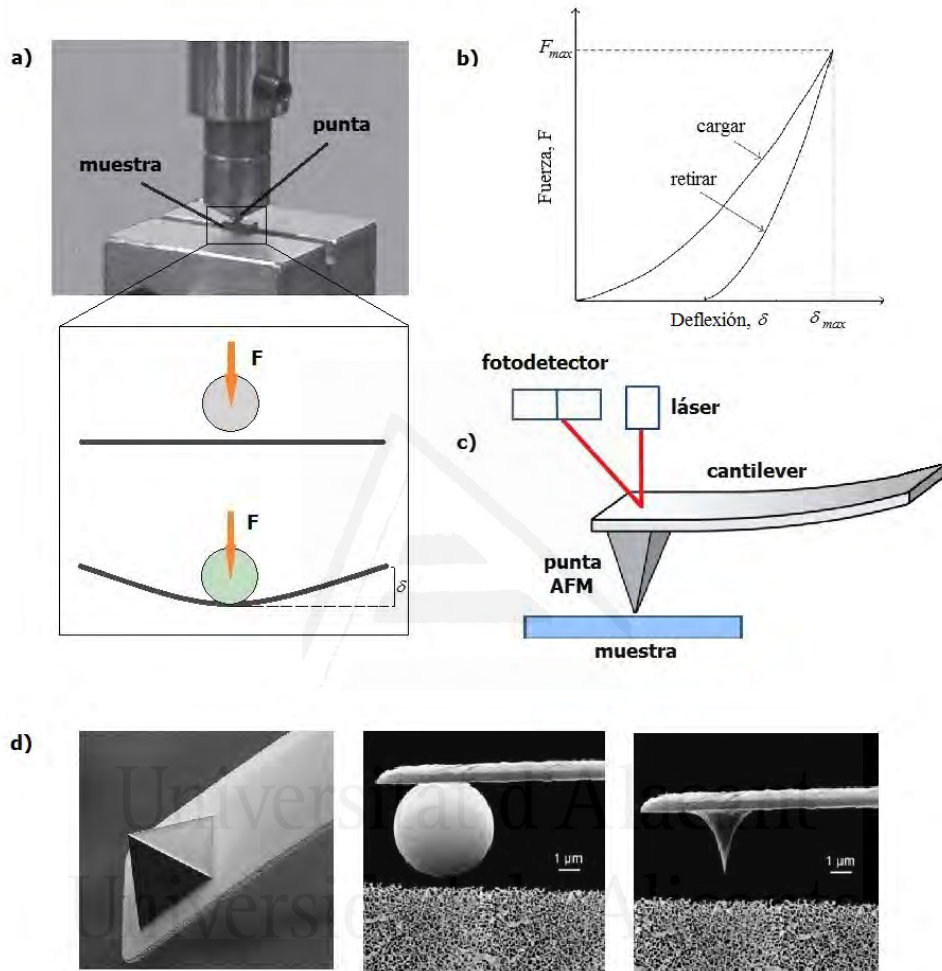


Figura 4.5: a) Dispositivo de indentación típico utilizado para muestras macroscópicas. Consta de un indentador acabado en una punta que presiona una muestra colocada sobre un soporte, produciendo en ella una deflexión δ . b) Representación de una curva fuerza-deflexión típica de un proceso de indentación, tras realizar la carga y retirada del indentador. c) Esquema de un dispositivo que recrea una indentación haciendo uso de un AFM. La punta presiona la muestra y la distancia de penetración queda registrada por un fotodetector al medir gracias a la reflexión de un láser sobre un cantilever la profundidad que éste alcanza. d) Diferentes tipos de punta del AFM. De izquierda a derecha: piramidal (Vickers), esférica y afilada. Imágenes tomadas de [55][56][57][58][59].

evitar la excesiva acumulación de tensión en las esquinas que pudieran tener las muestras de otros tipos de geometrías.

En general, conociendo la posición del indentador relativa a la muestra y la deformación en función de la fuerza aplicada (curvas de fuerza-deflexión), se puede extraer información de sus propiedades mecánicas. No obstante, aunque el grafeno pueda comportarse como una membrana circular, determinar las propiedades mecánicas del material es posible cuando se emplea una adecuada teoría elástica de campo medio, y no todas son válidas ya que dependen del caso que se desee estudiar.

Por un lado, para una membrana circular suspendida e indentada por una punta aproximadamente puntual y a bajas indentaciones, la relación entre la fuerza aplicada en el indentador y la deflexión producida queda [64][65]

$$F(\delta) = \left[\pi \sigma_0^{2D} + \frac{16\pi\kappa}{a^2} \right] \delta \quad (4.5)$$

donde σ_0 es la pre-tensión de la lámina, κ es la rigidez flexional y a es el radio de la muestra. Esta expresión quiere decir que a bajas indentaciones, el sistema se comporta como un sólido elástico simulando la ley de Hooke, donde la fuerza aplicada y la deformación producida obedecen una tendencia lineal. El primer término representaría la constante elástica de la membrana tensionada mientras que el segundo término hace referencia a la constante elástica que posee una placa de cierto espesor y con una rigidez flexional κ . Para el caso del grafeno, se puede obviar el segundo término dado que se trata de una cantidad muy pequeña en comparación con el primer sumando.

Por otro lado, en una situación en la que se esté en el régimen de altas indentaciones puntuales sobre membranas circulares no sujetas a una tensión inicial, la dependencia de la fuerza aplicada con la deflexión posee una tendencia cúbica [63]

$$F(\delta) = \frac{q^3}{a^2} E_{2D} \delta^3 \quad (4.6)$$

donde E_{2D} es el módulo de Young bidimensional y $q = 1/(1,05 - 0,15\nu - 0,16\nu^2)$ es un factor adimensional expresado en términos del coeficiente de Poisson ν del material.

Sin embargo, no existe un modelo que contemple ambas condiciones a la

vez (altas deformaciones y pre-tensión en la muestra) para materiales que posean un coeficiente de Poisson diferente a 0.5[62], entre los que se incluye el grafeno. Para este tipo de casos, se opta por juntar ambas contribuciones aunque no se trate de un modelo totalmente fiable o exacto. De esta manera se tiene la siguiente expresión [2][66].

$$F(\delta) = \pi\sigma_0^{2D}\delta + \frac{q^3}{a^2}E_{2D}\delta^3 \quad (4.7)$$

En esta aproximación, se puede obtener la tensión máxima previa a la rotura que puede acumular una membrana circular fijada por los bordes e indentada por una punta con geometría esférica

$$\sigma_{max}^{2D} = \sqrt{\frac{FE_{2D}}{4\pi R}} \quad (4.8)$$

siendo σ_{max}^{2D} la tensión máxima en el centro de la lámina, F la fuerza máxima empleada en el momento de la rotura y R el radio del indentador esférico. De esta manera se puede ver que la fuerza de rotura varía inversamente con el radio del indentador.

En realidad, existe un factor muy importante a tener en cuenta relacionado con el tamaño de la punta a la hora de modelar una nanoindentación, y es la relación entre el radio de la punta y el radio a de la membrana. Esto es, R/a . A diferencia de los casos experimentales en los que los tamaños de la punta y la muestra a estudiar pueden distar varios órdenes de magnitud (el indentador puede ser tratado como objeto puntual), en simulaciones computacionales en ocasiones para asegurarse un buen contacto con la muestra la punta debe poseer un tamaño que, en comparación con los tamaños usuales de las simulaciones, hace que no sea tan evidente tratar el indentador como puntual y que haya que modificar el modelo empleado. Cuando $R/a < 0,03$ se dice que nos encontramos dentro del rango de validez del *modelo de carga puntual*, y por tanto es válida la ecuación 4.7. En cambio, si $R/a > 0,14$ no es válida esta aproximación y estamos dentro del rango de validez del *modelo de carga esférica* cuya ecuación que describe la curva de fuerza-deflexión viene determinada por

$$F(\delta) = \pi\sigma_0^{2D}\delta + \frac{q^3E_{2D}}{a^2}\left(\frac{R}{a}\right)^{1/4}\delta^3 \quad (4.9)$$

Existe un rango de valores para R/a entre el modelo de carga puntual y el modelo de carga esférica ($0,03 < R/a < 0,14$) que todavía no ha sido ajustado a ningún modelo. Es necesario en un futuro elaborar un modelo que describa correctamente en dicho intervalo las propiedades mecánicas derivadas de indentar una membrana circular fijada por los bordes, y que a su vez este nuevo modelo sirva de transición suave entre los modelos de carga puntual y de carga esférica.

Un estudio mediante simulaciones atomísticas [67], tanto según el modelo de carga puntual como de acuerdo con el modelo de carga esférica, ha recogido el valor del módulo de Young de membranas circulares suspendidas de grafeno de diversos tamaños y sometidas a diferentes pre-tensiones para comprobar la validez y rango de aplicabilidad de cada modelo. Han descubierto que la respuesta del grafeno a la interacción es dependiente de la deflexión, obedeciendo para bajas deflexiones el modelo de carga puntual y para altas deformaciones el de carga esférica. De esta manera tan selectiva, el módulo de Young del grafeno es consistente con los valores experimentales y casi independiente de la tasa R/a o de las tensiones iniciales de la lámina de grafeno.

Experimentalmente, tal y como se ha comentado anteriormente, resulta muy complejo realizar un ensayo de tracción en materiales bidimensionales como el grafeno. Sin embargo, ha sido posible obtener los valores de estas constantes mediante experimentos de nanoindentación [2][68]. El valor experimental reportado por Lee [2] para el módulo de Young es $E_{2D} = 340 \pm 50 \text{ N/m}$. Es importante tener en cuenta que existe una dispersión significativa en los valores medidos experimentalmente con nanoindentación. Por ejemplo, el grupo de la de nanofísica de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) ha medido valores del E_{2D} entre 250 N/m y 360 N/m para muestras de grafeno sin defectos [69].

En el Capítulo 7 de esta tesis doctoral se incluyen los resultados de simulaciones de nanoindentación de membranas circulares suspendidas de grafeno empleando el modelo de carga puntual, descrito por la ecuación 4.7. Mediante un ajuste por mínimos cuadrados de esta expresión se obtendrá el módulo de Young del grafeno.

4.4. Corrugaciones en el grafeno

La naturaleza bidimensional del grafeno entra a priori en conflicto con el teorema de Mermin-Wagner[70]. De acuerdo con este teorema, a una temperatura finita diferente al cero absoluto, una red de grafeno (incluyendo los

cristales 2D perfectos, en general) no debería permanecer como estructura estable [71][72] dada su baja dimensionalidad. Sin embargo, se sabe por múltiples experimentos que podemos aislar exitosamente de manera estable una monocapa de grafeno.

La solución a esta paradoja se encuentra en la manera que tiene el grafeno suspendido de presentar corrugaciones sobre su superficie, lo que le hace dejar de ser un material estrictamente bidimensional (Figura 4.6.a). Por tanto, estas desviaciones fuera del plano en forma de pequeñas arrugas poseen un carácter intrínseco [73]. El origen de dichas arrugas puede ser de diverso tipo: por efectos térmicos, inestabilidades en los bordes, formación de imperfecciones en el sólido, pre-tensión de muestras, la manera que tenga el grafeno de crecer sobre un sustrato, por la actuación de disolventes o incluso por la irradiación con un láser [74][75]. Estas ondulaciones del grafeno pueden poseer distinta naturaleza y características, así como diferente amplitud o distribución espacial [75].

las corrugaciones creadas por estas fluctuaciones térmicas intrínsecas se tratan de corrugaciones dinámicas, cuya amplitud oscila a lo largo del tiempo (Figura 4.6.a). Además de originarse por fluctuaciones térmicas, también se forman en los bordes libres de una membrana de grafeno. El efecto dinámico de estas ondulaciones ha sido observado en membranas de grafeno suspendidas utilizando microscopía de efecto túnel (STM) [76]. También se han podido observar experimentalmente en imágenes de microscopía de transmisión electrónica (TEM) de grafeno suspendido [77] y sobre un sustrato de óxido de silicio [78], pudiendo medirse la altura de estas ondulaciones, siendo del orden de 0.5 nm. De acuerdo con la teoría elástica, la formación espontánea de las susodichas ondulaciones viene acompañada de una energía de deformación. Ésta es inducida por las fuerzas de recuperación que afectan a los átomos de la red de grafeno y por el acortamiento-ensanchamiento de sus enlaces, que provoca un desplazamiento fuera del plano.

Otro tipo de corrugaciones que puede exhibir una lámina de grafeno son las corrugaciones estáticas, análogas al tipo de ondulaciones que se podrían encontrar en una cortina (Figura 4.6.b). El grafeno tiene la peculiaridad de poseer un coeficiente de expansión térmico negativo [79], por lo que estas arrugas serán propias de experimentos en los que se deposite el grafeno sobre un sustrato de coeficiente de expansión térmico positivo y varíe la temperatura. Pueden ser producidas también por deformación uniaxial en la que la muestra de grafeno posea dos bordes fijos.

La existencia de corrugaciones en el grafeno puede llegar a modificar sus propiedades, a pesar de que no existan desperfectos en la red del sólido, sino únicamente por tratarse de una deformación fuera del plano [3][4]. La posibilidad de manipular las propiedades del grafeno mediante la modificación o

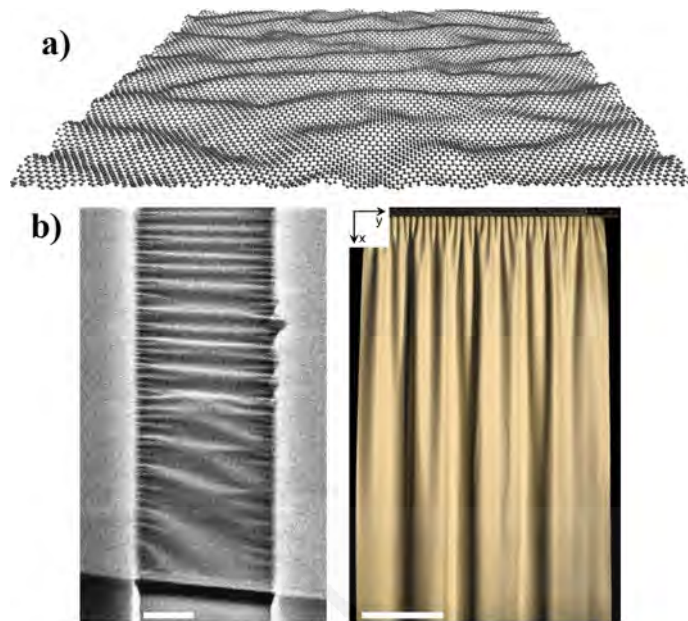


Figura 4.6: a) Corrugaciones dinámicas del grafeno o corrugaciones intrínsecas. b) a la izquierda, corrugaciones estáticas generadas en una lámina de grafeno por confinamiento de sus bordes y a la derecha una analogía macroscópica de estas corrugaciones presentes en una cortina. Imágenes de [80]

generación de estas corrugaciones hace que su estudio sea un tema de actualidad. El origen de la formación de arrugas en grafeno en el que se centrará esta tesis doctoral es el más conocido de la lista de arriba, esto es, el originado por las vibraciones térmicas de los átomos de la red [73][81]. Además, también se estudiará el efecto de una deformación de la muestra (compresión o tensión), que dará lugar a cambios en las fluctuaciones fuera del plano, aumentando o disminuyendo su amplitud, como se verá en el Capítulo 7.

Bibliografía

- [1] B. Bhushan, *Mechanical properties of nanostructures*, Nanotribology and nanomechanics: an introduction. Berlin, Springer (2005).
- [2] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*, Science 321, 38-388 (2008).
- [3] S. Lee, *Effect of intrinsic ripples on elasticity of the graphene monolayer*, Nanoscale Res. Lett., 10, 422 (2015).
- [4] C. S. Ruiz-Vargas, H. L. Zhuang, P. Y. Huang, A. M. van der Zande, S. Garg, P. L. McEuen, D. A. Muller, R. G. Hennig, J. Park, *Softened Elastic Response and Unzipping in Chemical Vapor Deposition Graphene Membranes*, Nano Lett., 11 (6), 2259-2263 (2011).
- [5] Q. Lu, M. Arroyo, R. Huang, *Elastic bending modulus of monolayer graphene*, J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 102002 (2009).
- [6] Y. Wei, B. Wang, J. Wu, R. Yang, M. L. Dunn, *Bending Rigidity and Gaussian Bending Stiffness of Single-Layered Graphene*, Nano Lett., 13, pp 26-30 (2013).
- [7] A. Libai, J. G. Simmonds, *The non-linear theory of elastic shells*, Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition (1998).
- [8] W. Jiang, J. S. Wang, B. Li, *Young's modulus of graphene: a molecular dynamics study*, Phys. Rev. B Condens. Matter 80, 113405 (2009).

- [9] S. P. Kiselev, E. V. Zhurov, *Molecular dynamics simulation of deformation and fracture of graphene under uniaxial tension*, Phys. Mesomech 16, 1-8 (2013)..
- [10] M. A. N. Dewapriya, R. K. N. D. Rajapakse, P. A. Srikantha, *Molecular Dynamics Simulation of Fracture of Graphene*, 13th International Conference on Fracture. June 16-21, (2013).
- [11] T. Rakib, S. Mojumder, S. Das, S. Saha, M. Motalab, *Graphene and its elemental analogue: A molecular dynamics view of fracture phenomenon*, Physica B: Condensed Matter, 515, 67-74 (2017).
- [12] [http : //www.mecapedia.uji.es/ensayo_de_traccion.htm](http://www.mecapedia.uji.es/ensayo_de_traccion.htm)
- [13] G. Cao, *Atomistic studies of mechanical properties of graphene*, Polymers, 6, 2404-2432 (2014).
- [14] L. Shen, H. S. Shen, C. L. Zang, *Temperature-dependent elastic properties of single layer graphene sheets*. Mater. Des. 31, 4445-4449 (2010).
- [15] H. Mitschke, F. Schury, K. Mecke, F. Wein, M. Stingl, G. E. Schröder-Turk, *Geometry: The leading parameter for the Poisson's ratio of bending-dominated cellular solids*, International Journal of Solids and Structures Volumes 100-101, 1-10 (2016).
- [16] R. Lakes, *Foam structures with a negative Poisson's ratio*, Science, 235 1038-1040 (1987).
- [17] D. Prall, R. Lakes, *Properties of a chiral honeycomb with a Poisson's ratio -1*, Int. J. of Mechanical Sciences, 39, 305-314, (1997).
- [18] L. Dong, D. S. Stone, R. S. Lakes, *Anelastic anomalies and negative Poisson's ratio in tetragonal BaTiO₃ ceramics*, Applied Phys. Lett. 96, 141904 (2010).
- [19] D. Li, L. Dong, R. S. Lakes, *A unit cell structure with tunable Poisson's ratio from positive to negative*, Materials Letters, 164, 456-459 (2016).
- [20] D. Li, J. Ma, L. Dong, R. S. Lakes, *A bi material structure with Poisson's ratio tunable from positive to negative via temperature control*, Materials Letters, 181, 285-288(2016).
- [21] O. L. Blakslee, D. G. Proctor, E. J. Seldin, G. B. Spence, T. Weng, *Elastic Constants of Compression-Annealed Pyrolytic Graphite*, Journal of Applied Physics 41, 3373 (1970).
- [22] A. Politano, G. Chiarello, *Probing the Young's modulus and Poisson's ratio in graphene/metal interfaces and graphite: a comparative study*, Nano Research, 8, 1847-1856 (2015).

- [23] J.-W. Jiang, T. Chang, X. Guo, H. S. Park, *Intrinsic negative Poisson's ratio for Single-Layer graphene*, Nano Lett., 16, 5286-5290 (2016).
- [24] J.-W. Jiang, H. S. Park, *Negative Poisson's ratio in Single-Layer Graphene Ribbons*, Nano Lett., 16, 2657-2662 (2016).
- [25] J. Wan, J.-W. Jiang, H. S. Park, *Negative Poisson's ratio in graphene oxide*, Nanoscale, 9, 4007-4012 (2017).
- [26] H. Zhao, K. Min, N. R. Aluru, *Size and chirality dependent elastic properties of graphene nanoribbons under uniaxial tension*. Nano Lett. 9, 3012-3015 (2009).
- [27] Q. Lu, W. Gao, R. Huang, *Atomistic simulation and continuum modeling of graphene nanoribbons under uniaxial tension*, Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 19, 054006-1-054006-16 (2011).
- [28] H. Zhao, N. R. Aluru. *Temperature and strain-rate dependent fracture strength of graphene*, Journal of Applied Physics 108, 064321 (2010).
- [29] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes*, Science 277, 1971 (1997).
- [30] Z. G. Wang, X. T. Zu, F. Gao, W. J. Weber, *Atomistic simulations of the mechanical properties of silicon carbide nanowires*, Phys Rev B. 77, 224113 (2008).
- [31] H. Iwanaga, C. Kawai, *Tensile Strength of Silicon Nitride Whiskers Synthesized by Reacting Amorphous Silicon Nitride and Titanium Dioxide*. J. Am. Ceram. Soc. 81 773-776 (1998).
- [32] B. Wu, A. Heidelberg, J. J. Boland, *Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires*, Nature Mater 4, 525-529 (2005).
- [33] H. S. Park, J. A. Zimmerman, *Modeling inelasticity and failure in gold nanowires*, Phys. Rev. B 72, 054106 (2005).
- [34] S. K. R. S. Sankaranarayanan, V. R. Bhethanabotla, B. Joseph, *Molecular dynamics simulation of temperature and strain rate effects on the elastic properties of bimetallic Pd-Pt nanowires*, Phys. Rev. B 76, 134117 (2007).
- [35] G. Brambilla, D. N. Payne, *The Ultimate Strength of Glass Silica Nanowires*, Nano Lett. 9, 831-835 (2009).
- [36] Y. R. Jeng, P. C. Tsai, T. H. Fang, *Effects of temperature, strain rate, and vacancies on tensile and fatigue behaviors of silicon-based nanotubes*, Phys. Rev. B 71, 085411 (2005).

- [37] Z. G. Wang, X. T. Zu, F. Gao, W. J. Weber, *Atomistic level studies on the tensile behavior of GaN nanotubes under uniaxial tension*, Eur. Phys. J. B 61, 413-418 (2008).
- [38] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R. S. Ruoff, *Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load*, Science 287, 637-640 (2000).
- [39] G. Dereli, B. Sungu, *Temperature dependence of the tensile properties of single-walled carbon nanotubes: $O(N)$ tight-binding molecular-dynamics*, Phys. Rev. B 75, 184104 (2007).
- [40] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c9/Bending.svg>
- [41] J. Atalaya, A. Isacson, J. M. Kinaret, *Continuum elastic Modelling of Graphene Resonators*, Nano Lett. 8, 5 (2008).
- [42] E. V. Castro, H. Ochoa, M. I. Katsnelson, R. V. Gorbachev, D. C. Elias, K. S. Novoselov, A. K. Geim, F. Guinea, *Limits on Charge Carrier Mobility in Suspended Graphene due to Flexural Phonons*, Phys. Rev. Lett. 105, 266601 (2010).
- [43] N. Lindahl, D. Midtvedt, J. Svensson, O. A. Nerushev, N. Lindvall, A. Isacson, E. E. B. Campbell, *Determination of the bending rigidity of graphene via electrostatic actuation of buckled membranes*, Nano Lett. 12, 3526-3531 (2012).
- [44] R. Nicklow, N. Wakabayashi, H. G. Smith, *Lattice Dynamics of Pyrolytic Graphite*, Phys. Rev. B 5, 4951.
- [45] A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Springer, Berlin (2004).
- [46] A.P. Ternovskii, V.P. Alekhin, M.K. Shorshorov, M.M. Khrushchov, V.N. Skvortsov, *Micromechanical testing of materials by depression*, Zavodskaya Laboratoriya, 39, 1242-1247 (1974).
- [47] S.I. Bulychev, V.P. Alekhin, M.K. Shorshorov, A.P. Ternovskii, G.D. Shnyrev, *Determining Young's modulus from the indenter penetration diagram*, Zavodskaya Laboratoriya, 41, 1137-1140 (1975).
- [48] H. Hertz, *Über Die Berührung Fester Elastischer Körper (on the contact of elastic solids)*, J. Reine Angew. Math., 156-171 (1881).
- [49] J. Boussinesq, *Applications des Potentials a l'Etude de l'Equilibre et du Mouvement des Solides Elastiques*, Gauthier-Villars (1885).
- [50] A.E. Giannakopoulos, P.L. Larsson, R. Vestergaard, *Analysis of Vickers indentation*, Int. J. Solids Struct., 31,2679-2708 (1994).

- [51] P.L. Larsson, A.E. Giannakopoulos, *Analysis of Berkovich indentation*, Int. J. Solids Struct., 33, 221-248 (1996).
- [52] E.R. Kral, K. Komvopoulos, D.B. Bogy, *Elastic-plastic finite element analysis of repeated indentation of a half-space by a rigid sphere*, J. Appl. Mech., 75, 829-841 (1993).
- [53] M. Dao, N. Chollacoop, K.J.V. Vliet, T.A. Venkatesh, S. Suresh, *Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation*, Acta Mater., 49, 3899-3918 (2001).
- [54] B. Bhushan, V.N. Koinkar, *Nanoindentation hardness measurements using atomic force microscopy*, Appl. Phys. Lett., 64, 1653-1655 (1994).
- [55] J. José et al, *Fatigue behaviour of a glass coating on Ti₆Al₄V for biomedical applications*, Rev.fac.ing.univ. Antioquia [online], 37, 115-128 (2006).
- [56] R. Machaka, E. Manikandan, B. W. Mwakikunga, M. Herrmann, *Mechanical and structural properties of fluorine-ion-implanted boron suboxide*, Advances in Materials Science and Engineering, 11, 792973 (2012).
- [57] J. Chen, *Nanobiomechanics of living cells: a review*, Interface Focus, 4, 20130055 (2014).
- [58] [http : //www.thindiamond.com/](http://www.thindiamond.com/)
- [59] [http : //cpmct.ulb.ac.be/pic/img1abo/AFM002.jpg](http://cpmct.ulb.ac.be/pic/img1abo/AFM002.jpg)
- [60] J. W. Suk, R. D. Piner, J. An, R. S. Ruoff, *Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide*, ACS Nano, 4, 6557-6564 (2010).
- [61] S. Bertolazzi, J. Brivio, A. Kis, *Stretching and Breaking of Ultrathin MoS₂*, ACS Nano, 5, 9703-9709 (2011).
- [62] M. R. Begley, T. J. Mackin, *Spherical indentation of freestanding circular thin films in the membrane regime*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 52, 2005-2023 (2004).
- [63] U. Komaragiri, M. R. Begley, *The mechanical response of free-standing circular elastic films under point and pressure loads*, Journal of Applied Mechanics-Transactions of the Asme, 72, 203-212 (2005).
- [64] A. Castellanos-Gomez, M. Poot, A. Amor-Amorós, G. A. Steele, H. S.J. van der Zant, N. Agraït, G. Rubio-Bollinger, *Mechanical properties of freely suspended atomically thin dielectric layers of mica*, Nano Research, 8, 550-557 (2012).
- [65] K. T. Wan, S. Guo, D. A. Dillard, *A theoretical and numerical study of a thin clamped circular film under an external load in the presence of a tensile residual stress*, Thin Solid Films, 425, 150-162 (2003).

- [66] E. Schwerin, *Über spannungen und form andernungen kreisringf ormiger membranen*, Zeit. Angew. Math. Mech., 9, 482-483 (1929).
- [67] X. Tan, J. Wu, K. Zhang, X. Peng, L. Sun, J. Zhong, *Nanoindentation models and Young's modulus of monolayer graphene: A molecular dynamics study*, Appl. Phys. Lett., 102, 071908 (2013).
- [68] G. López-Polín, C. Gómez-Navarro, V. Parente, F. Guinea, M. I. Katsnelson, F. Pérez-Murano, J. Gómez-Herrero, *Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation*, Nature Physics 11, 26-31 (2015).
- [69] G. López-Polín, M. Jaafar, F. Guinea, R. Roldán, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, *The influence of strain on the elastic constants of graphene*, Carbon 124, 42-48 (2017).
- [70] N. D. Mermin, *Crystalline Order in Two Dimensions*, Physical Review, 176, 250 (1968).
- [71] R. E. Peierls, *Bemerkungen über Umwandlungstemperaturen*, Helv. Phys. Acta 7, 81-83 (1934).
- [72] L. D. Landau, *Theorie der Phasenumwandlungen II*, Phys. Z. Sowjetunion 11, 26-35 (1937).
- [73] A. Fasolino, J. H. Los, M. I. Katsnelson, *Intrinsic ripples in graphene*, Nature Materials 6, 858-861 (2007).
- [74] J. Hu, G. M. Vanacore, A. Cepellotti, N. Marzari, A. H. Zewail, *Rippling ultrafast dynamics of suspended 2D monolayer graphene*, Proc Natl Acad Sci, 113 (2016).
- [75] S. Deng, V. Berry, *Wrinkled, rippled and crumpled graphene: an overview of formation mechanism, electronic properties and applications*, Materials Today, 19, 4, 197-212 (2016).
- [76] X. Xu, L. F. C. Pereira, Y. Wang, J. Wu, K. Zhang, X. Zhao, S. Bae, C. Bui, R. Xie, J. T. L. Thong, B. Hong, K. Loh, D. Donadio, B. Li, B. Özyilmaz, *Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene*, Nature Communications, 5 (2014).
- [77] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, *The structure of suspended graphene sheets*, Nature, 446, 60 (2007).
- [78] M. Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, *Atomic Structure of Graphene on SiO₂*, Nano Lett., 7, 1643-1648 (2007).

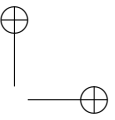
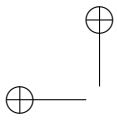
- [79] D. Yoon, Y. W. Son, H. Cheong, *Negative Thermal Expansion Coefficient of Graphene Measured by Raman Spectroscopy*, Nano Letters, 11, 3227-3231 (2011).
- [80] H. Vandeparre, M. Pineirua, F. Brau, B. Roman, J. Bico, C. Gay, W. Bao, C. N. Lau, P. M. Reis, P. Damman, *Wrinkling Hierarchy in Constrained Thin Sheets from Suspended Graphene to Curtains*, Phys. Rev. Lett. 106, 224301 (2011).
- [81] D. R. Nelson, L. Peliti, *Fluctuations in membranes with crystalline and hexatic order*, J. Phys. France 48, 1085-1092 (1987).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

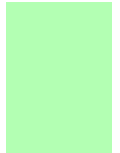


Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



5

Resultados: Electroexfoliación de grafito mediante una punta de STM

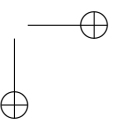
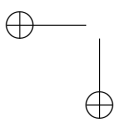


5.1. Introducción

Como se ha descrito en el primer capítulo de esta tesis doctoral, existen numerosos métodos de síntesis de láminas de grafeno. En el laboratorio LT-Nanolab de la Universidad de Alicante, dirigido por el profesor Carlos Untiedt, han desarrollado un método para la exfoliación de grafeno a partir de grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG por sus siglas en inglés) mediante la punta de un microscopio de efecto túnel (STM por sus siglas en inglés).

La modificación de una superficie de grafito mediante un STM ya había sido mostrada anteriormente por numerosos autores [1][2][3]. En algunos casos, como en el trabajo de Albrecht et al [1] se demostró la posibilidad de crear agujeros en una superficie mediante la aplicación de un voltaje con la punta del STM, mientras que Kondo et al [2] mostraron que dependiendo del signo del voltaje aplicado era posible generar sedimentos metálicos o extraer átomos de la superficie. En todos estos casos, el procedimiento por el cual la superficie de grafito queda modificada involucra o bien la interacción mecánica del STM con la superficie, o bien una sublimación térmica o una modificación de la superficie inducida por una reacción química.

Pero la interacción electrostática entre punta y superficie también puede ser utilizada para atraer y desplazar átomos, como demostró el trabajo pionero de D. Eigler et al [4] a finales de los años 80, creando la bien conocida imagen de las siglas IBM con un STM. Este efecto también se ha utilizado para desplazar objetos de mayor tamaño [5], incluyendo fragmentos de grafito [6] y sustratos



macroscópicos de HOPG donde se utilizan elevadas diferencias de voltaje entre dos electrodos con el fin de exfoliar unas pocas capas de grafito [7][8][9]. La exfoliación y manipulación de una única capa de grafito ya fue realizada por Roy et al [10] obteniendo fragmentos triangulares doblados de grafeno, de una manera muy similar a la utilizada en el LT-NanoLab de la Universidad de Alicante [11]. Sin embargo, los mecanismos que intervienen en este proceso así como el análisis sistemático de las estructuras generadas, no había sido realizado hasta este trabajo. Las simulaciones llevadas a cabo como parte de esta tesis doctoral han ayudado de forma significativa a entender estos procesos.

Los experimentos de Rubio et al muestran cómo para obtener estructuras triangulares de grafeno hay que realizar al menos dos pasos: primero es necesario aplicar una rampa de voltaje con el STM sobre una terraza. El posterior escaneo de la superficie con la punta para obtener una imagen muestra la presencia de estas estructuras triangulares. Además, estos experimentos revelan que la lámina de grafeno se dobla y se rasga por una dirección preferencial: la dirección zigzag. Una de las ventajas de utilizar HOPG es la posibilidad de obtener resolución atómica en medidas de STM incluso a temperatura ambiente [12][13], por lo que el grupo experimental ha podido realizar un estudio detallado de las distintas orientaciones. La utilización de simulaciones de DFT y CMD nos ha permitido entender con más detalle los procesos físicos involucrados durante la interacción electrostática entre punta y superficie.

El primer paso en este proceso produce el desacople de la lámina superior de grafito ya que el voltaje aplicado entre la punta del STM y la superficie induce cargas sobre ella dando lugar a una atracción electrostática. Los cálculos realizados por M. Moaied y J. J. Palacios [11] mediante cálculos con DFT [14][15] utilizando el código SIESTA [16] e incluyendo interacciones de van der Waals, muestran la existencia de esta atracción entre punta y muestra. En dichos cálculos con DFT se incluye el efecto de la punta del STM utilizando un modelo de placas metálicas planas. Como resultado del voltaje de polarización aplicado, aparece una fuerza atractiva entre punta y muestra (Figura 5.1.a). El voltaje crítico a partir del cual la fuerza es siempre positiva (y por tanto la capa superficial necesariamente se desliga del resto de capas) es de unos 6-7 V, que se encuentra dentro del rango de valores experimental (Figura 5.1.b y c). En la Figura 5.1.c se muestra el desplazamiento de la punta en función del voltaje aplicado para uno de los casos estudiados. La curva verde muestra los valores al aumentar el voltaje. En este caso la capa de grafeno se despega del grafito cuando el voltaje aplicado es de ~ 6 V.

Estas simulaciones mediante DFT claramente muestran que la inducción de carga entre punta y muestra debido a la rampa de voltaje aplicada es responsable del proceso de exfoliación del grafeno. Sin embargo, este tipo de

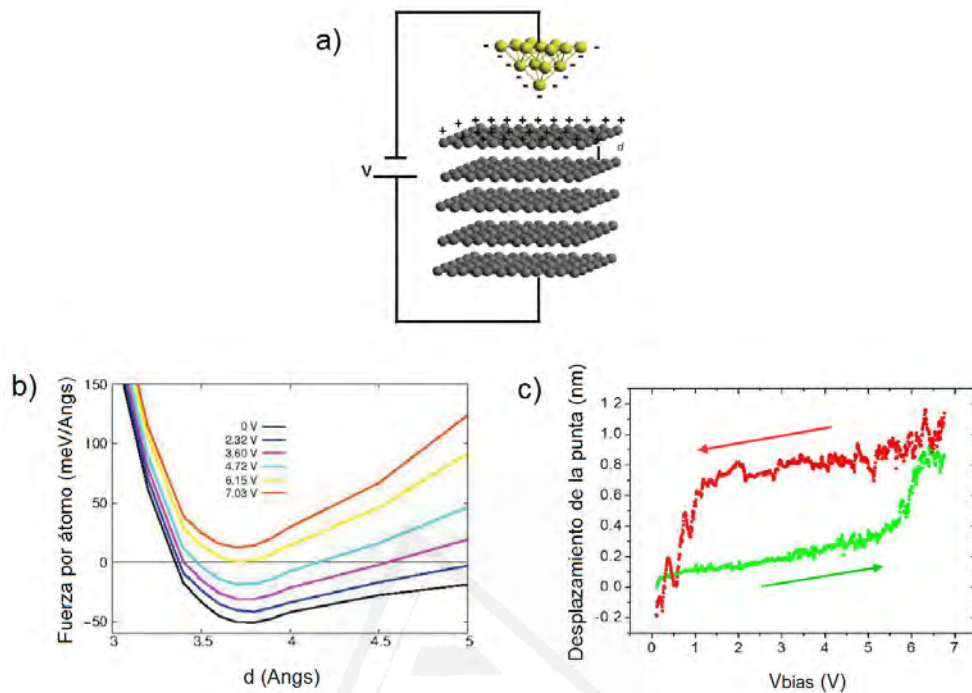


Figura 5.1: a) Figura esquemática de una punta de STM sobre una superficie de grafito en la que se ha aplicado un voltaje de polarización induciendo así cargas sobre la superficie. b) Fuerza por átomo en función del voltaje de polarización aplicado entre el sistema multicapa y una punta metálica plana. Entre las curvas amarilla y roja se encuentra el voltaje crítico necesario para desligar la capa más superficial del resto de capas (6-7 V). Se corresponde con valores dentro del rango experimental en el que se produce la retracción de la punta del STM al levantar la capa de grafeno (curva verde), como se ve en c).

simulaciones no permiten el estudio de la ruptura y formación de estructuras debido al alto coste computacional, que limita el tamaño del sistema, además de tratarse de cálculos estáticos. En esta tesis doctoral se han realizado cálculos de dinámica molecular con potenciales empíricos, para tratar de entender, además de la exfoliación, los procesos de ruptura y plegamiento de las láminas de grafeno exfoliadas. Además, comparando el tipo de estructuras obtenidas de las simulaciones con las medidas experimentalmente se puede validar el resultado de los cálculos.

5.2. Metodología

Se han realizado simulaciones de dinámica molecular del alzado y posterior rasgado de la última capa de una estructura de grafito. Para ello se ha usado el potencial interatómico AIREBO [17]. El *cutoff* utilizado para este potencial fueron 1.2 nm, y por tanto superior a la distancia de equilibrio entre las diferentes láminas de grafito. Recordemos que en una estructura de grafito tipo Bernal (ABA) la distancia entre dos capas consecutivas AB del grafito es 0.335 nm, siendo el doble entre dos capas idénticas tipo A o B.

La simulación consiste en ocho láminas de grafeno de 10 nm x 10 nm de superficie, apiladas formando una estructura de grafito de 2.3 nm de espesor. A la capa superior se le ha eliminado una sección de átomos de tal manera que se emule una estructura de grafito con un peldaño en esta capa superior, simulando así las condiciones experimentales de [11] en las que se poseía una estructura de grafito con una terraza en su capa más superficial (Figura 5.2.a). Esta nueva estructura está conformada por un total de 28800 átomos, y se han considerado condiciones de contorno periódicas en las direcciones x e y de la caja simulación y superficies libres en la dirección z . Además, también se han considerado dos tipos diferentes de escalón: uno con terminación en configuración zigzag y otro con el borde acabando en configuración armchair (Figura 5.2.b). A esta estructura se le aplica una fuerza justo en el borde del escalón y en el centro de la celda de simulación, cuyo rango de acción comprende los átomos contenidos dentro de un semicírculo de 0.5 nm de radio. Esta fuerza trata de emular la fuerza aplicada por la punta del STM. En las simulaciones se han usado valores de la fuerza entre 1 nN por átomo y 6 nN por átomo. Para evitar separar completamente la monocapa superior, se ha fijado una franja de átomos a cada lado del borde (Figura 5.2.c).

Se han llevado a cabo dos tipos diferentes de simulación. En primer lugar, se aplica una fuerza hacia arriba (perpendicular a la superficie, a lo largo de la dirección z) durante 1000 pasos, reduciéndola a continuación a 0.6-0.8 nN por átomo durante otros 500 pasos y finalmente dejando al sistema relajarse durante 2000 pasos más. Cada paso de simulación equivale a 1 femtosegundo. El proceso detallado aquí arriba simula la fuerza inducida por la rampa de voltaje aplicada con el STM sobre la muestra de grafito (primer paso del procedimiento experimental). En el segundo set de simulaciones, la fuerza es aplicada en dirección perpendicular al peldaño y paralela a la superficie. La fuerza es aplicada hasta que al estirar la lámina alcanzamos el límite de la celda de simulación. Este proceso, tras la rampa de voltaje, emula las condiciones de rasgado y exfoliación de la capa de grafeno durante el escaneo del STM sobre la superficie y su posterior relajación para formar las dobleces triangulares (segundo paso del procedimiento experimental) (Figura 5.3). Estas simulacio-

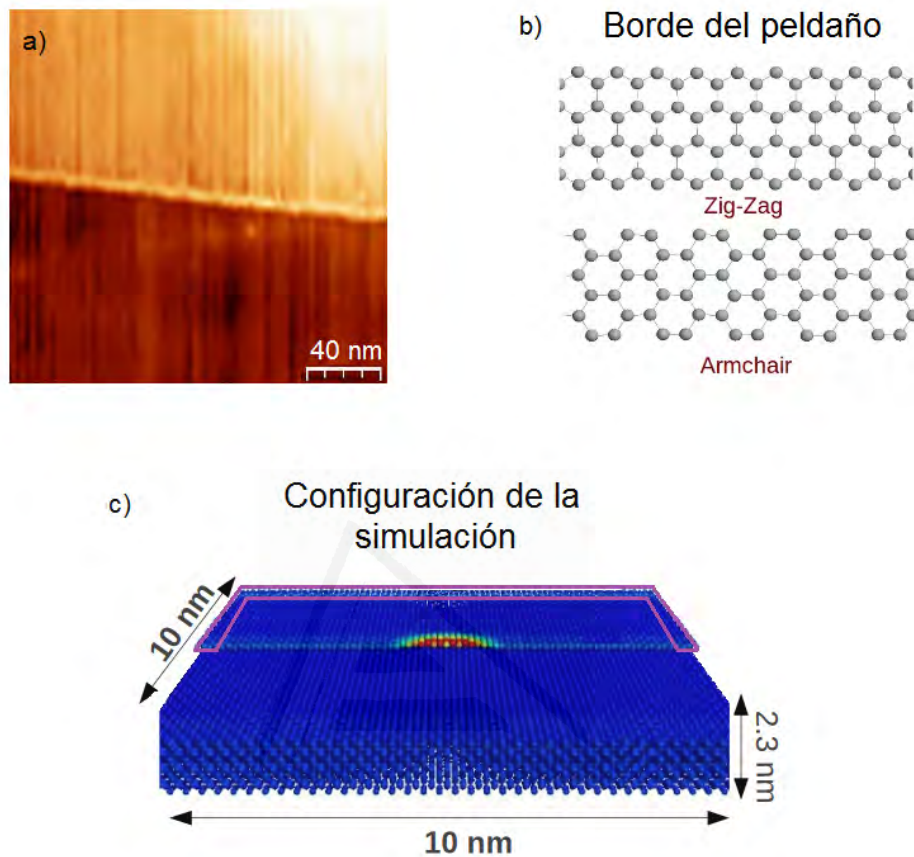


Figura 5.2: a) Ejemplo de imagen experimental tomada con un STM de una muestra de grafito en el LT-Nanolab en cuya superficie inicial se puede apreciar la existencia de una terraza o peldaño. b) Tipos de borde considerados en las simulaciones atomísticas a la hora de definir el peldaño. c) Ejemplo de muestra utilizada en las simulaciones de CMD para modelizar las condiciones experimentales. Se puede apreciar la región central sobre la que se aplicará la fuerza así como la zona de átomos fijos de la lámina superior (dentro de las líneas moradas).

nes se han hecho utilizando el conjunto microcanónico (NVE) y relajando la muestra a una temperatura de 300K.

5.3. Resultados

En el proceso de alzado y ruptura de la lámina superior de la estructura de grafito simulada, se ha observado que si la fuerza es lo suficientemente grande, la lámina se rompe por un punto muy próximo al lugar en el que se aplica

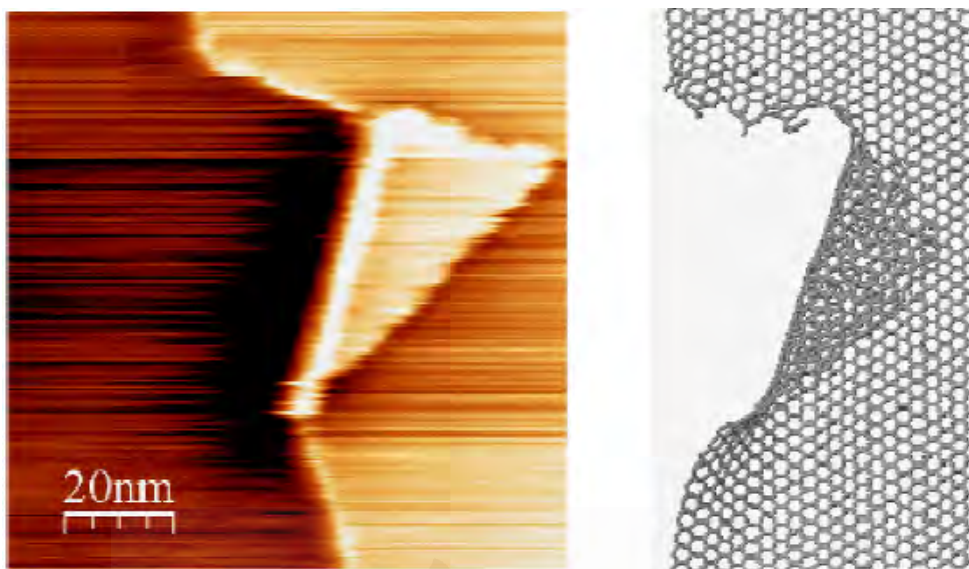


Figura 5.3: Ambos paneles muestran un ejemplo de lámina de grafito rasgada y doblada sobre sí misma en una forma triangular, tras haber sido escaneada su superficie mediante un STM. A la izquierda, una imagen extraída de los resultados experimentales de electroexfoliación de grafito. A la derecha, una imagen obtenida de una simulación con CMD. Bordes acabados en terminación zigzag.

la fuerza, y finalmente se dobla sobre sí misma. En la mayoría de los casos estudiados, el rasgado no sólo ocurre cerca de donde se aplica la fuerza, sino también sucede en los bordes de la caja de simulación donde se habían fijado los átomos (~ 6 nN por átomo). Si la fuerza es ligeramente inferior, el rasgado ocurre únicamente en dichos bordes, de forma similar a las simulaciones de Sen et al [18]. Si se disminuye la fuerza todavía más (~ 1 nN por átomo), la capa se levanta ligeramente, sin llegar a romper por ningún lugar. Un ejemplo de estas simulaciones en las que se produce un rasgado de la lámina superior de grafito queda ilustrado en la Figura 5.4.a-f y en el vídeo QR1 del Apéndice B. Éstas revelan que es posible romper y formar fragmentos triangulares únicamente levantando la lámina de grafito verticalmente.

En este caso, la lámina es levantada aproximadamente 4 nm. En la mayoría de los experimentos, la punta del STM sólo se retrae del orden de 1 nm durante la rampa de voltaje, aunque se ha observado al menos un caso en el que la punta es retraída también del orden de 4 nm (Figura 5.5.c). La simulación que se presenta en la Figura 5.4, aunque a menor escala, muestra el proceso de formación de estructuras triangulares similares a las observadas experimentalmente cuando la fuerza en dirección z levanta lo suficiente la lámina superior de grafito como para que al caer se doble sobre sí misma.

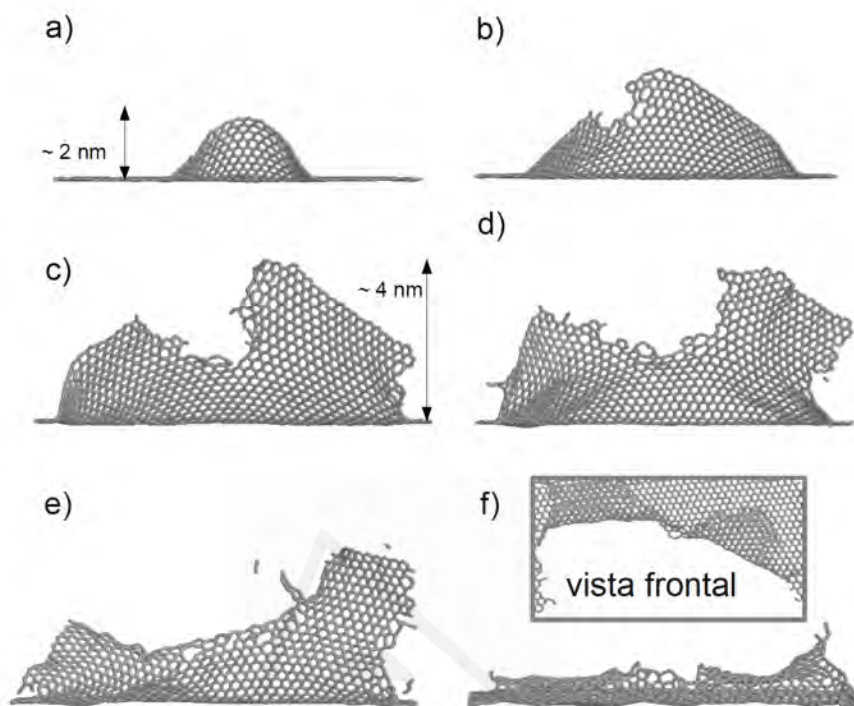


Figura 5.4: Formación de estructuras triangulares de grafeno cuando en la simulación el borde de la terraza se encuentra en configuración zigzag. Se ha aplicado una fuerza constante hacia arriba de 2.2 nN por átomo a los átomos de dentro de una región semicircular de 0.5 nm de radio localizada en el centro del peldaño. En primer lugar, la lámina se levanta sin romper (a), más tarde aparecen defectos en el borde cerca del lugar donde se ha aplicado la fuerza (b), y la lámina comienza a romperse (c). Incluso cuando se ha eliminado la fuerza, la lámina de grafeno sigue rompiéndose (d), hasta que la estructura se relaja (e) y se dobla sobre sí misma (f), dejando la formación de una estructura triangular (vista frontal de f)). Nótese que la lámina es levantada hasta 4 nm antes de que caiga y se doble sobre sí misma formando las dobleces triangulares. Se puede apreciar también en f) que el rasgado de la lámina tras ser levantada también ha dependido del tamaño de la misma, al romper por la zona de bordes fijos. Imágenes obtenidas con RasMol [19].

Si en las simulaciones se permite que la lámina de grafeno se relaje tras haber sido levantada alrededor de 1 nm, se puede apreciar la formación de pequeños defectos en el borde de la terraza, aunque no se observan las estructuras triangulares de grafeno doblado. Este hecho es consistente con el proceso a dos pasos descrito arriba, ya que para retracciones de la punta de aproximadamente 1 nm, se necesitaría otro set de simulaciones aplicando una fuerza paralela a la superficie para observar la formación de estos triángulos de grafeno.

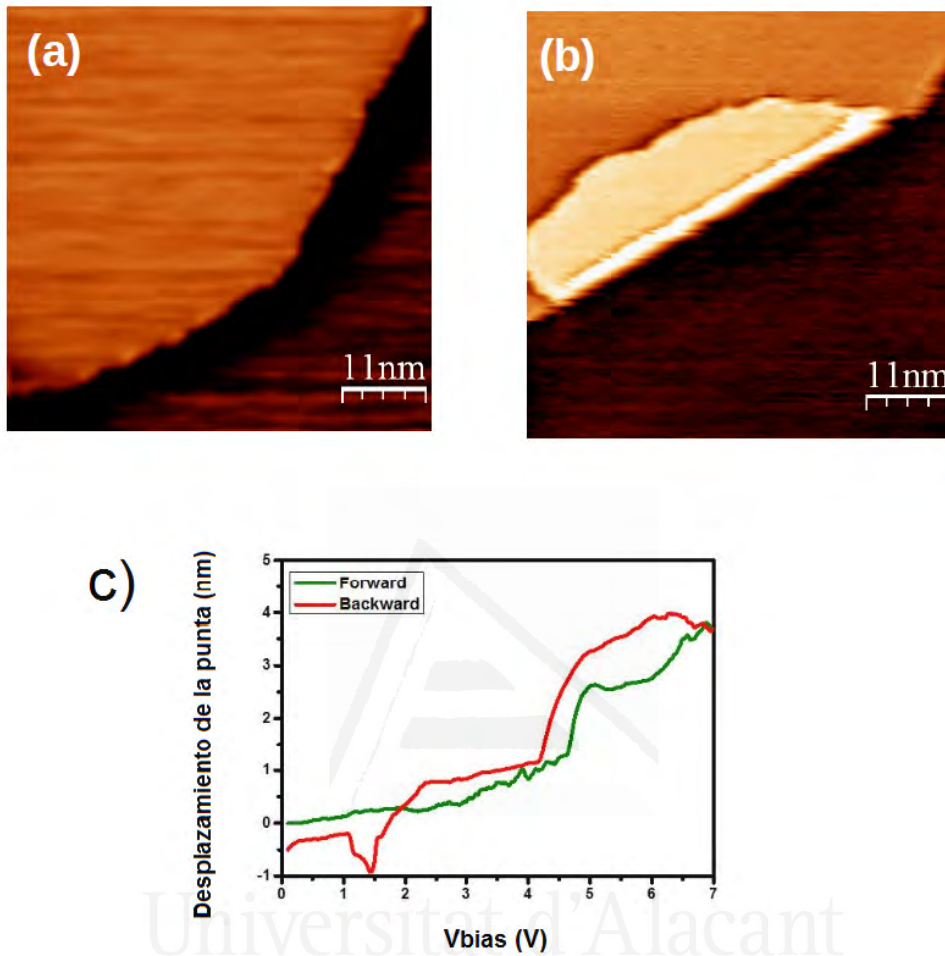


Figura 5.5: Los dos primeros paneles muestran una imagen experimental tomada con un STM de una terraza de grafito a) antes y b) después de ser doblada. La evolución de la altura a la que se retrae la punta del STM a medida que se aumenta el voltaje es mostrado en el panel c). La rampa de voltaje desliga la lámina de grafeno y la punta se retrae 1 nm (voltajes entre 3-5 V), y a continuación la punta se retrae muy abruptamente hasta los 4 nm cuando el voltaje aplicado es alrededor de 5 V. El fragmento de grafeno obtenido mide 11 nm de ancho y, aunque a diferente escala, el aspecto y el comportamiento observado es parecido al de la Figura 5.4.f, obtenido con simulaciones.

Este segundo set de simulaciones estudia el efecto del escaneo de la punta del STM en la superficie de grafeno cuando se aplica una fuerza perpendicular al borde de la terraza. Para ello se ha utilizado la misma configuración que anteriormente, pero aplicando una fuerza constante en dirección y (en el plano) en lugar de en dirección z , y se ha llevado a cabo tanto para un peldaño con borde en configuración zigzag como para uno con borde armchair. Además, se

ha introducido un pequeño defecto en el borde consistente en 10 vacantes en forma de fisura, defecto que se esperaría como consecuencia del levantamiento de la lámina debido a la rampa de voltaje, la cual produce una pequeña rotura en el grafeno. Este hecho ha sido observado tanto experimentalmente como en las simulaciones en las que se aplica una fuerza perpendicular a la terraza, como se ha explicado más arriba.

La Figura 5.6 muestra el resultado de aplicar una fuerza de 1.9 nN por átomo sobre una región de 0.5 nm de radio en un escalón con borde armchair y junto a un defecto colocado en dicho borde. En este caso, el tamaño de la caja de simulación es de 20 nm x 20 nm. Se ha agrandado su tamaño con respecto a la simulación anterior para evitar la influencia de los bordes en la deformación de la lámina. Esta simulación se puede ver en el vídeo QR2 del Apéndice B. Primero, se tira de la lámina hacia un lado sin llegar a romperla (Figura 5.6.a), y entonces ésta comienza a rasgarse por donde se generó el defecto, formando una estructura triangular (Figura 5.6.b), llegando a romperse posteriormente en dos estructuras triangulares diferenciadas (Figura 5.6.c). Una de ellas (lado izquierdo de la imagen) empieza a romperse de los lados con átomos fijos, consecuencia del tamaño de la simulación, mientras que la otra permanece como un triángulo (lado derecho de la imagen). La simulación se detiene cuando la lámina estirada llega al límite de la caja de simulación. En las Figura 5.6.d-f se muestra una vista lateral de la caja de simulación, correspondiente a las Figuras 5.6.a-c. Se observa también que para este caso la altura de la lámina es del orden de 1 o 2 nm.

Las simulaciones también muestran, consistentemente, que se necesita aplicar mayor fuerza para romper un escalón acabado en la configuración armchair que uno acabado en la zigzag. Por ejemplo, para una fuerza aplicada en la dirección z de 2.2 nN por átomo, una lámina con borde zigzag acaba rompiendo, mientras que se necesita una fuerza de 2.7 nN por átomo para romper una lámina acabada en armchair. Cabe mencionar que los valores obtenidos de la fuerza requerida para romper la lámina varían de simulación a simulación, donde la única diferencia radica en la distribución inicial de velocidades. No obstante, este rango de valores siempre es más bajo para el caso zigzag que para el armchair.

En los experimentos además se ha observado otro aspecto interesante, y es la geometría triangular que forman los fragmentos de grafeno al doblarse y la dirección preferencial de rasgado de la lámina durante el proceso. Con el fin de caracterizar y entender el origen de dicha geometría, el grupo experimental obtuvo imágenes de la superficie con resolución atómica antes del proceso de doblado de la lámina (Figura 5.7.a), para así hallar la orientación de la red de grafeno. Una vez sabida, la extrapolaron a la lámina de grafeno completa (Figura 5.7.b). Esto permitió identificar el tipo de orientación en los bordes

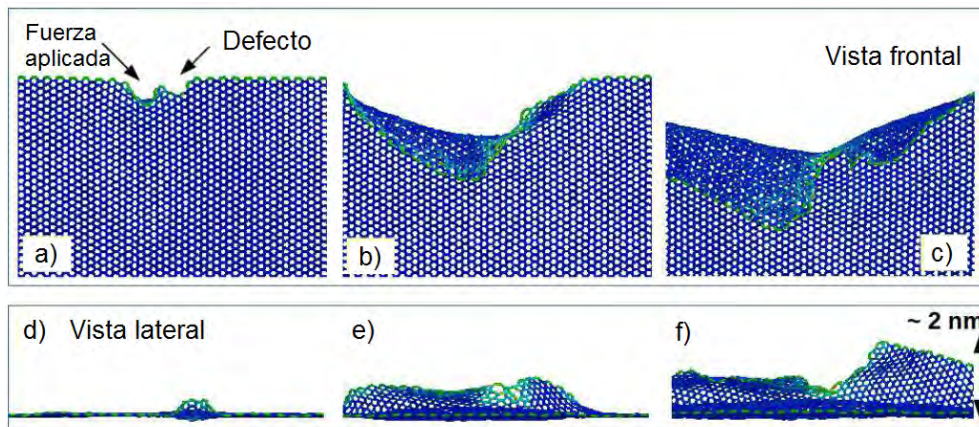


Figura 5.6: Formación de estructuras triangulares de grafito en una muestra con un peldaño en configuración armchair y una fuerza de 1.9 nN por átomo aplicada perpendicularmente al borde. Se ha generado un defecto compuesto por 10 vacantes junto a la región de aplicación de la fuerza. a) La lámina es estirada en dirección perpendicular al borde sin llegar a romperse, b) comienza a romperse por el lugar donde se ha creado el defecto, c) se forman dos fragmentos mientras se continúa doblando la lámina. d)-f) muestran la vista lateral de cada uno de estos procesos. La lámina se levanta un máximo de 2 nm. Los colores representan la energía potencial por átomo. Imágenes obtenidas con RasMol [19].

de la terraza, así como en los bordes de las estructuras dobladas de grafito. De este análisis se obtuvo que todas las terrazas acababan o bien en armchair o bien en zigzag, aunque independientemente de ello, observaron que tanto el proceso de rasgado como el de doblado ocurría preferentemente a lo largo de la dirección zigzag (Figura 5.7.c). También observaron la formación de triángulos equiláteros cuando el borde era zigzag y de triángulos rectángulos cuando el borde era armchair. Esto es consistente con las simulaciones (véanse las Figuras 5.3 y 5.6).

Otros grupos han observado estructuras triangulares similares en grafito obtenido a partir de láminas de grafito macroscópicas [18], o mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) [20]. La formación de estos triángulos se explica mediante el equilibrio de tres procesos energéticos: energía elástica, energía de adhesión y energía de fractura [18]. Kim et al [21] estudiaron tanto teórica como experimentalmente estas estructuras en grafito suspendido. Dichos resultados difieren con los experimentales de Rubio et al [11] mostrados en este capítulo, los cuales afirman gracias a imágenes de resolución atómica que la lámina preferentemente dobla y rompe a lo largo de la dirección zigzag.

Mirando en detalle las estructuras triangulares formadas durante las simulaciones, se aprecia que la ruptura ocurre a lo largo de la dirección zigzag

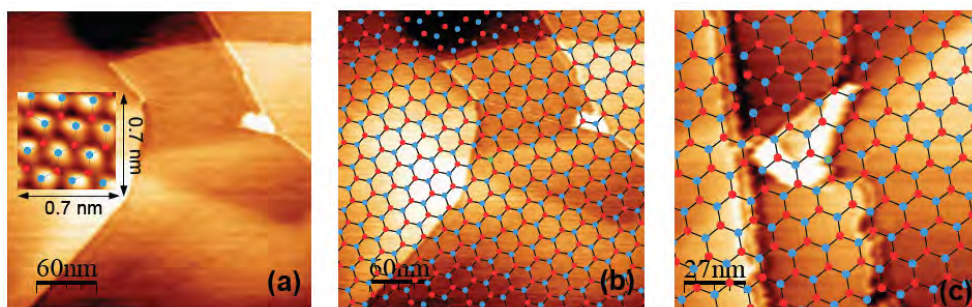


Figura 5.7: De la imagen con resolución atómica en a) se puede caracterizar la estructura del borde de las terrazas del grafito y extrapolar a toda la lámina de grafeno, como se ve en b). De esta manera se puede caracterizar la estructura de un borde de terraza o de una estructura doblada de grafeno, igual que en c). Las redes hexagonales superpuestas en b) y c) sólo facilitan la determinación de la dirección de la red, no implican distancias atómicas reales.

independientemente de que el borde acabe en una configuración zigzag o armchair (Figura 5.8.a). La manera que tiene de doblarse la lámina de grafeno resultante también parece indicar que la dirección preferencial es la zigzag para el caso en que se aplica una fuerza paralela a la superficie (Figura 5.8.a y b), aunque para el caso en que se aplica una fuerza hacia arriba (en dirección z) hay veces que el grafeno dobla en dirección armchair (Figura 5.8.c).

Estos cálculos respaldan las explicaciones obtenidas del análisis experimental anteriormente descritas acerca de la formación de estas estructuras triangulares utilizando un STM.

5.4. Resumen y conclusiones

Los experimentos realizados en el LT-Nanolab de la UA muestran que utilizando una punta de STM es posible crear fragmentos triangulares de grafeno a partir de la adecuada manipulación de la última capa de una estructura de grafito. La novedad de esta técnica reside en que la interacción entre punta y muestra es una interacción electrostática y no a través de un contacto mecánico con el sustrato. Aunque este fenómeno ya había sido observado anteriormente por otros autores, en este trabajo se describe un método sistemático para la formación de estas estructuras y se formula un modelo sobre los procesos físicos responsables de este comportamiento. Los resultados de dinámica molecular realizados en esta tesis doctoral han ayudado a la comprensión de estos fenómenos. Por un lado, estos cálculos reproducen la formación de las estructuras triangulares observadas experimentalmente cuando se aplica una

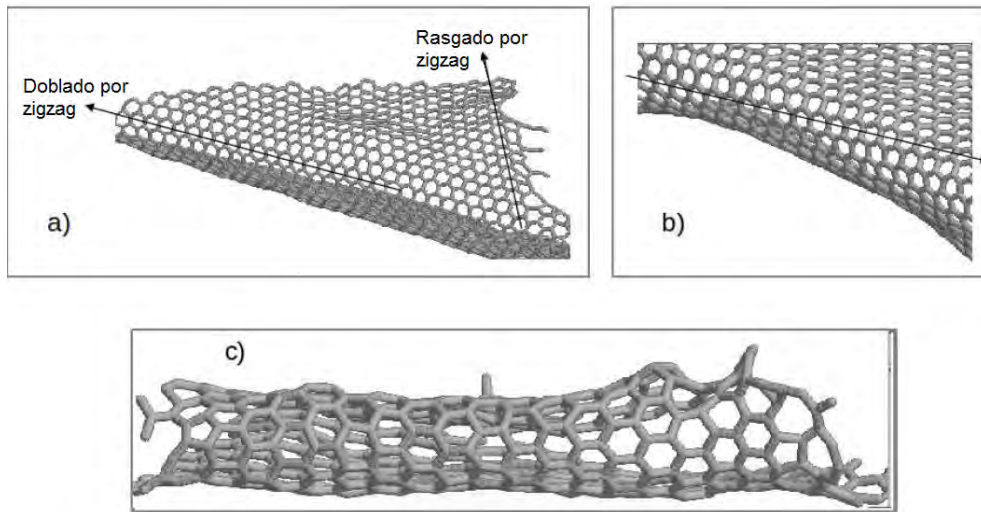


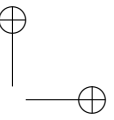
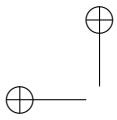
Figura 5.8: Ejemplos de láminas dobladas de grafeno: a) borde acabado en armchair al que se le ha aplicado una fuerza perpendicular al mismo (paralela a la superficie) de 1.9 nN por átomo. b) Borde acabado en zigzag al que se le ha aplicado una fuerza paralela a la superficie de 1.6 nN por átomo. c) Borde acabado en zigzag al que se le ha aplicado una fuerza en dirección z de 2.2 nN por átomo. Los casos a) y b) muestran la lámina de grafeno tanto doblándose como rasgándose a lo largo de la dirección zigzag. El caso c) muestra un ejemplo donde la lámina se dobla en dirección armchair, observado en el caso en el que se aplica una fuerza hacia arriba. Imágenes obtenidas con RasMol [19].

fuerza local sobre la terraza. Por otro lado, proporcionan una explicación a la observación experimental de que la formación de estas estructuras triangulares casi siempre involucra un proceso de dos pasos: en el primero se debe aplicar una rampa de voltaje en el borde de la terraza y, en segundo lugar, la punta debe escanear la muestra perpendicularmente al borde de la terraza. La fuerza electrostática producida por el voltaje aplicado es capaz de levantar y romper la primera lámina de grafito. Esta lámina puede ser levantada y desplazada fácilmente durante el escaneo, produciendo finalmente estas estructuras triangulares características. El correcto entendimiento de este fenómeno permitiría el control y la manipulación selectiva del grafito para obtener grafeno mediante modificación electrostática de su lámina superior. Además, estos resultados proporcionan una nueva perspectiva a la hora de realizar futuras investigaciones en Ciencia de Materiales en el área de modificación de superficies, por lo que este estudio podría ser extendido a otros materiales laminados utilizando para ello los mismos principios físicos.

Bibliografía

- [1] T. R. Albrecht, M. M. Dovek, M. D. Kirk, C. A. Lang, C. F. Quate, *Nanometer scale hole formation on graphite using a scanning tunneling microscope*. Appl. Phys. Lett., 55, 1727 (1989).
- [2] S. Kondo, M. Lutwyche, Y. Wada, *Nanofabrication of layered materials with the scanning tunneling microscope*. Appl. Surf. Sci., 75, 39-44 (1994).
- [3] H. Hiura, *Tailoring graphite layers by scanning tunneling microscopy*. Appl. Surf. Sci., 75, 39-44 (1994).
- [4] D. M. Eigler, C. P. Lutz, W. E. Rudge, *An atomic switch realized with the scanning tunneling microscope*. Nature, 352, 600 (1991).
- [5] G. Meyer, S. Zöphel, K.-H. Rieder, *Manipulation of atoms and molecules with a low temperature scanning tunneling microscope*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 63, 557 (1996).
- [6] P. Xu, Y. Yang, D. Qi, S. D. Barber, J. K. Schoelz, M. L. Ackerman, L. Bellaiche, P. M. Thibado, *Electronic transition from graphite to graphene via controlled movement of the top layer with scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 86, 085428 (2012).
- [7] A. N. Sidorov, M. M. Yazdanpanah, R. Jalilian, P. J. Ouseph, R. W. Cohn, G. U. Sumanasekera, *Electrostatic deposition of graphene*. Nanotechnology, 18, 135301 (2007).
- [8] X. Liang, A. S. P. Chang, Y. Zhang, B. D. Harteneck, H. Choo, D. L. Olynick, S. Cabrini, *Electrostatic force assisted exfoliation of prepatterned few-layer graphenes into device sites*. Nano Lett., 9, 467 (2009).

- [9] L. B. Biedermann, T. E. Beechem, A. J. Ross, T. Ohta, S. W. Howell, *Electrostatic transfer of patterned epitaxial graphene from SiC(0001) to glass*. New J. Phys., 12, 125016 (2010).
- [10] H.-V. Roy, C. Kallinger, B. Marsen, K. Sattler, *Manipulation of graphitic sheets using a tunneling microscope*. Journal of Applied Physics 83, 4695 (1998).
- [11] C. Rubio-Verdú, G. Sáenz-Arce, J. Martínez-Asencio, D. C. Milan, M. Moaied, J. J. Palacios, M. J. Caturla, C. Untiedt, *Graphene flakes obtained by local electro-exfoliation of graphite with a STM tip*. Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 8061 (2017).
- [12] G. Binnig, H. Fuchs, Ch. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll, E. Tosatti, *Energy-dependent state-density corrugation of a graphite surface as seen by scanning tunneling microscopy*. Europhys. Lett, 1, 31-36 (1986).
- [13] S. Park, C. F. Quate, *Tunneling microscopy of graphite in air*. Appl. Phys. Lett., 48, 112 (1986).
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev., 136, B864-B871 (1964).
- [15] W. Kohn, L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140, A1133-A1138 (1965).
- [16] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. J. Phys.: Condens. Matter, 14, 2745 (2002).
- [17] S. J. Stuart, A. B. Tutein, J. A. Harrison, *A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions*. J. Chem. Phys., 112, 6472-6486 (2000).
- [18] D. Sen, K. Novoselov, P. M. Reis, M. J. Buehler, *Tearing of graphene sheets from adhesive substrates produces tapered nanoribbons*. Small, 6, 1108 (2010).
- [19] R. Sayle, E. J. Milner-White, *RasMol: Biomolecular graphics for all*. Trends in Biochemical Sciences (TIBS), Vol 20, No. 9, 374 (1995).
- [20] L. X. Li, R. P. Liu, Z. W. Chen, Q. Wang, M. Z. Ma, Q. Jing, G. Li, Y. Tian, *Tearing, folding and deformation of a carbon-carbon sp^2 -bonded network*. Carbon, 44, 1544-1547 (2006).
- [21] K. Kim, V. I. Artyukhov, W. Regan, Y. Liu, M. F. Crommie, B. I. Yakobson, A. Zettl, *Ripping graphene: preferred directions*. Nano Lett., 12, 293 (2012).



6

Resultados: Daño por radiación en grafeno

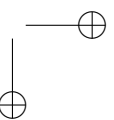
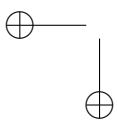
Partiendo de una lámina de grafeno, es posible introducir defectos de forma controlada mediante irradiación, como se ha explicado en el capítulo 3. Se describen aquí los resultados obtenidos en las simulaciones de este fenómeno.

6.1. Irradiación a baja energía ($\sim eV - keV$)

En esta sección se muestran los resultados del efecto de las colisiones mediante átomos de carbono y de argón de baja energía sobre láminas cuadradas y membranas circulares de grafeno de diferentes tamaños y a diversas dosis y flujos de la irradiación.

6.1.1. Metodología

Se han realizado simulaciones de irradiación de grafeno bien con iones de carbono o bien con iones de argón utilizando LAMMPS [1] y el potencial híbrido Tersoff/ZBL para simular las interacciones entre las diferentes especies atómicas, según el caso. Este potencial híbrido tiene en cuenta interacciones entre 3 cuerpos, para lo que utiliza la parte del potencial de Tersoff [2], y a la misma vez también imita un potencial repulsivo tipo Culombiano utilizando una función de apantallamiento descrita por el potencial Ziegler-Biersack-Littmarck (ZBL) [3]. El potencial ZBL fue usado para modelizar las interacciones Ar-C y Ar-Ar de las irradiaciones con iones de argón. Este potencial ZBL es útil para describir las interacciones de corto alcance que tienen



lugar cuando el ion lanzado se encuentra muy próximo a la muestra sobre la que va a impactar, propio de escenarios de irradiación. Cabe decir que el potencial de Tersoff ha sido utilizado por otros autores con el fin de examinar el daño producido sobre grafeno [4][5][6][7]. Para este estudio se han empleado los mismos parámetros para definir el potencial Tersoff/ZBL que los que utilizaron Bellido y Seminario en sus simulaciones de bombardeo iónico de grafeno con átomos de carbono. Los parámetros del potencial se incluyen en el ANEXO NOSECUAL.

La precisión del potencial ZBL está bien estudiada por comparación de los valores de la función de apantallamiento del ZBL con aquellos obtenidos mediante técnicas ab-initio, como por ejemplo DFT. En concreto, se ha podido observar que existe una discrepancia entre estos valores inferior al 0.7 % para diversas parejas de átomos, entre las que se incluye la interacción C-C [8].

Se han utilizado dos configuraciones distintas para la lámina de grafeno. Por un lado, se han considerado láminas cuadradas, con bordes fijos en una dirección mientras que en las otras dos direcciones perpendiculares definimos bordes libres. El tamaño de estas láminas de grafeno será o bien de 5nm x 5nm o bien de 17 nm x 17 nm. La Figura 6.20 muestra un ejemplo de las condiciones iniciales para la simulación de una lámina de grafeno de 5 nm x 5nm, indicando los bordes del sistema cuyas direcciones espaciales hemos definido como estáticas o como libres.

Anterior al proceso de irradiación, el sistema es relajado a 300K durante varios picosegundos. A continuación, según el caso, la lámina de grafeno es bombardeada con átomos de carbono o de argón de 200 eV. Los iones son lanzados perpendicularmente al plano de grafeno y aleatoriamente dentro de una sección cuadrada localizada en el centro de la monocapa.

Por otro lado, se han realizado cálculos utilizando membranas circulares, con todo su borde exterior compuesto por átomos fijos, de manera que se simule así un proceso de irradiación sobre una lámina tipo membrana. El objetivo es observar las posibles diferencias que puedan surgir a la hora de formar defectos, así como de la manera que tiene la muestra de deformarse durante la irradiación, por el simple hecho de modificar la geometría y las condiciones de contorno del sistema a irradiar.

En este caso, se han impuesto condiciones no periódicas en las tres direcciones espaciales. Las regiones en las que queda dividida la muestra durante la simulación son las siguientes: un anillo de átomos fijos localizado en la parte más exterior de la membrana, otro anillo adyacente con un baño térmico de Langevin a 300K y una región dinámica para el resto de la membrana (Figura 6.2). El parámetro utilizado correspondiente a la constante de amorti-

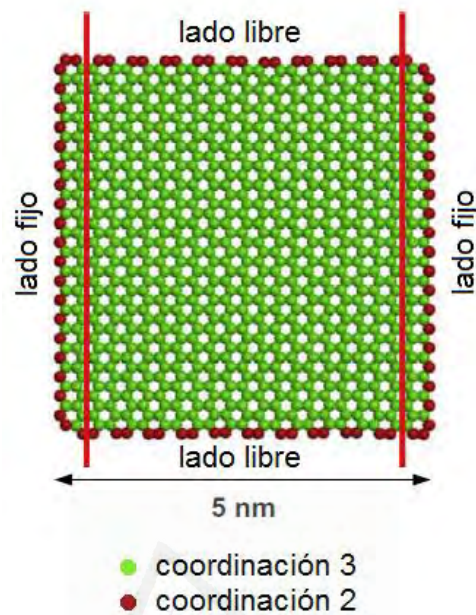


Figura 6.1: Celda de simulación de una lámina de grafeno de superficie 5 nm x 5 nm. Los bordes a lo largo de una de las direcciones espaciales están fijados y a lo largo de su dirección perpendicular están libres. Las líneas rojas verticales separan las regiones de átomos fijos con la de átomos móviles. Están coloreados los índices de coordinación de los átomos de la red: en verde coordinación 3 y en rojo, en los bordes, coordinación 2.

guamiento del termostato de Langevin es de 0.25 picosegundos. Esta región de Langevin permite simular la disipación de la energía que depositan los iones.

Para la irradiación con iones de carbono se ha utilizado una muestra de 25 nm de radio compuesta por 69270 átomos y en la que la región exterior fija es de 1 nm de espesor al igual que la región de Langevin. Por otro lado, para la irradiación con átomos de argón se ha utilizado una muestra de 75 nm de radio y conformada por 674644 átomos de carbono. En este caso el anillo externo es también de 1 nm de espesor mientras que la zona del baño térmico es de 2 nm.

El sistema se relaja inicialmente durante 2 ps para eliminar cualquier tensión existente previa al proceso de irradiación. A continuación, se lanzan un total de 1000 iones de carbono de 200 eV, perpendicularmente a la muestra, a un ritmo de 50 fs entre dos iones consecutivos y de manera aleatoria dentro de una región circular de 15 nm de radio desde el centro de la membrana. Este ritmo de irradiación, como se verá en la siguiente sección, es suficiente como para que la muestra tenga el tiempo necesario para relajarse. Tras la irra-

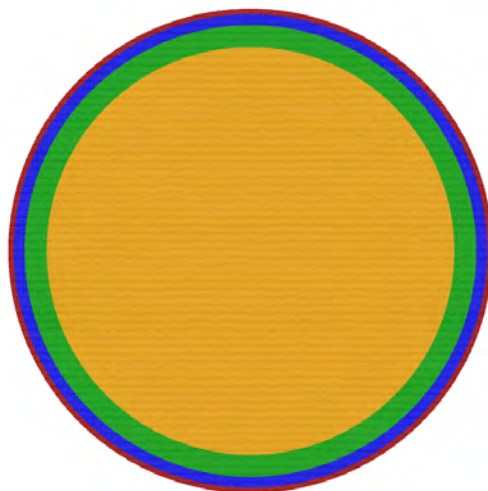


Figura 6.2: Figura que representa las diferentes regiones en las que se encuentra dividida la muestra circular de grafeno. La franja roja corresponde a la región de átomos inmóviles. El anillo azul corresponde al termostato de Langevin. Tanto la región amarilla como la verde definen la región dinámica del sistema. La amarilla corresponde a la zona sobre la que se va a producir el bombardeo iónico.

diación, se relaja el sistema durante unos cuantos picosegundos, con un paso de tiempo de 1 fs. Cabe decir que se ha empleado el conjunto microcanónico (NVE) en la zona dinámica de la membrana tanto durante la irradiación como durante el proceso de relajación del sistema.

Las simulaciones con argón se han realizado además variando las tensiones iniciales a las que se encuentra sometida la membrana, con valores entre -0.25 % y 0.25 %, correspondientes a configuraciones de compresión y de tracción, respectivamente. Estas deformaciones se producen cambiando el tamaño de la caja de simulación y reajustando las posiciones atómicas a la nueva caja. En primer lugar, se relaja el volumen de la caja de simulación utilizando el algoritmo de Polak-Ribière del gradiente conjugado [9] con el fin de eliminar cualquier tensión residual. A continuación, se relaja el sistema durante 3 ps usando la colectividad NPH a presión nula en los ejes x e y y a una temperatura de 300K reescalando las velocidades de los átomos en cada paso de integración. El paso de tiempo utilizado durante esta relajación es de 1 fs.

Una vez relajado el sistema se seleccionan las condiciones iniciales de tracción o compresión a las que se va a someter la muestra, y entonces se procede a irradiarla. La membrana de grafeno es irradiada por un ion de argón de baja energía (140 eV) cada 5000 pasos de simulación, hasta que la muestra sea bombardeada por un total de 1000 iones. La elección de esta energía para la irradiación se debe a la existencia de resultados experimentales realizados por

el grupo de la UAM en estas condiciones [10]. Durante este proceso se empleó para la simulación un paso de tiempo variable para garantizar que el paso de integración es el adecuado cuando el ion energético se encuentra muy próximo al punto de impacto. La muestra es irradiada perpendicularmente y estos puntos de impacto son elegidos aleatoriamente dentro de una región circular de radio 65 nm desde el centro de la membrana de grafeno (región amarilla en Figura 6.2). Tras el impacto del último ion, el sistema se relaja durante 35 ps.

En estos cálculos la pérdida de energía electrónica no es tenida en cuenta, dado que a estas bajas energías esta contribución es despreciable.

Es necesario resaltar que cualquiera de los flujos de implantación de iones utilizados para estas simulaciones son órdenes de magnitud mayores que los esperados para un experimento real de bombardeo con iones. Una simulación que reprodujera las condiciones experimentales exactas requeriría tiempos entre iones de milisegundos, lo cual no es factible para simulaciones de dinámica molecular, que requieren pasos de integración del femtosegundo. Para una comparación más directa, se necesitaría una combinación de dinámica molecular y Monte Carlo Cinético. Sin embargo, a partir de los resultados obtenidos en este trabajo podemos evaluar el efecto del flujo en las simulaciones y en qué condiciones este no influye.

6.1.2. Caracterización de defectos producidos por la irradiación

Como consecuencia de la implantación de iones, se puede observar la producción de defectos en la membrana de diferente naturaleza. La detección y caracterización de estos defectos ha sido llevada a cabo utilizando la herramienta de visualización atómica OVITO [11]. La distancia media entre átomos de carbono adyacentes (primeros vecinos) de la red hexagonal perfecta de grafeno plano es de 1.42 Å, y 2.54 Å para segundos vecinos (Figura 6.3).

Consiguientemente, se ha considerado para la caracterización de defectos un análisis a primeros vecinos con un *cutoff* de 1.7 Å. El motivo de esta elección es simple: se estableció este valor intermedio debido a principalmente a dos motivos, ambos relacionados con la existencia de pliegues en nuestra membrana. El primero es que estas corrugaciones podrían estirar los enlaces C-C, proporcionando un valor ligeramente más alto para la distancia entre primeros vecinos. El segundo es que el valor no sea demasiado alto como para que dos vacantes de pliegues contiguos y muy próximos entre ellos sean consideradas durante el análisis como vacantes pertenecientes al mismo defecto, cuando en realidad no lo sean. Utilizar un valor del *cutoff* inferior a la distancia entre se-

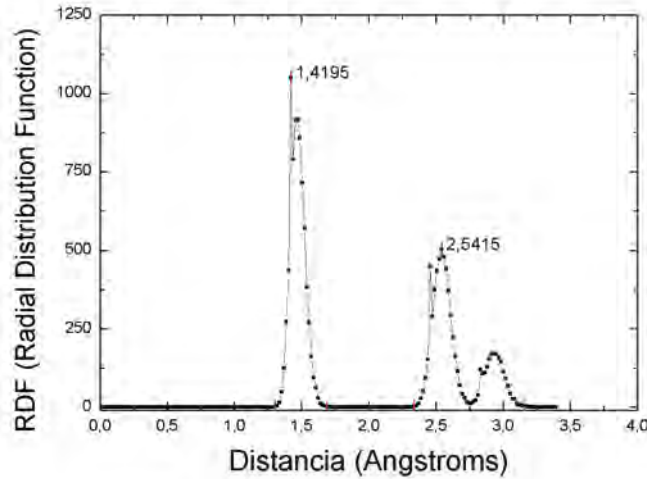


Figura 6.3: Función de distribución radial (RDF por sus siglas en inglés) en función de la distancia entre átomos de carbono de las membranas de grafeno utilizadas. Los picos observados corresponden a la distancia entre primeros, segundos y terceros vecinos.

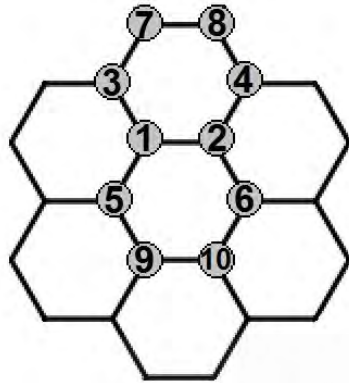
gundos vecinos era en este caso condición suficiente para evitar esta situación.

Con este método podemos obtener el índice de coordinación de cada átomo. Para visualizar los defectos, los átomos con coordinación 3 (máxima en el caso de la red cristalina de grafeno) son eliminados y sólo permitimos la visualización de átomos que tienen defectos adyacentes. Estos átomos son reagrupados en cúmulos de defectos. Los defectos producidos por la irradiación son entonces identificados utilizando OVITO y posteriormente clasificados como monovacantes (mayoritariamente aisladas), divacantes y cúmulos de vacantes de mayor orden (donde se incluye a las trivacantes), éstos últimos en mucha menor concentración que el resto.

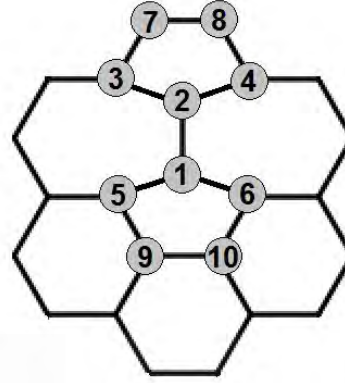
Por el método de identificación de defectos con OVITO que se ha explicado más arriba no sería posible identificar los defectos de tipo Stone-Wales, dado que se forman por una rotación de 90° de un enlace entre dos átomos de carbono adyacentes, y esto no supondría la ausencia de ningún átomo en la red. Es decir, el índice de coordinación de cada átomo seguiría siendo 3, a pesar de que exista un defecto en la red, y por tanto este tipo de defectos pasaría desapercibido utilizando el criterio utilizado hasta ahora para identificar las imperfecciones de la red.

Para solventar este problema, se ha desarrollado un método para buscar los defectos de Stone-Wales basado en teoría de grafos y matrices de adyacencia.

Grafo inicial



Grafo final



$$A_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & \dots \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad A_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & \dots \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Figura 6.4: Ejemplos de representaciones matriciales de los grafos correspondientes a una red prístina de grafeno (izquierda) y a una red de grafeno con un defecto de Stone-Wales (derecha). El defecto se ha formado por la rotación de 90° del enlace que unía el átomo 1 con el 2. Se puede observar la simetría de las matrices de adyacencia.

Es trivial deducir que las filas y columnas de ceros corresponden a átomos cuyas posiciones han permanecido inalteradas entre sus estados final e inicial. Sin embargo, se puede observar que hay elementos a_{ij} de la matriz resta que son no nulos. Estos átomos con etiquetas i y j son los átomos implicados en el defecto Stone-Wales y sus nuevas conexiones. Estos elementos no nulos pueden ser interpretados de la siguiente manera: leyendo por filas (o por columnas, dado que es indistinguible al ser simétrica) decimos que una pareja de átomos i y j han perdido conexión entre los estados inicial y final cuando $a_{ij} = +1$ y decimos que esa conexión ha sido sustituida para la pareja de átomos i y k cuando $a_{ik} = -1$ ($\forall k \neq j \wedge \{i, j, k\} \in \mathbb{N}^*$). En el ejemplo anterior podemos

ver de la matriz diferencia que, por un lado, la conexión inicial que tenía el átomo 1 con el 3 ($a_{13} = +1$) se ha sustituido finalmente por una conexión del átomo 1 con el 6 ($a_{16} = -1$), y por otro lado, que la conexión inicial que tenía el átomo 2 con el 6 ($a_{26} = +1$) se ha sustituido en la red final por la unión del 2 con el 3 ($a_{23} = -1$).

Se ha utilizado este análisis para la búsqueda de defectos tipo Stone-Wales en las muestras circulares irradiadas y no se ha observado la formación de los mismos. Es interesante tener en cuenta que la energía de formación para generar un defecto de Stone-Wales es la más baja (4.5 eV) [12] de entre todos los tipos de defectos que podemos encontrar en grafeno, por tanto se esperaría que fuera el más favorable desde el punto de vista termodinámico. Sin embargo, si la energía de los iones es superior a la energía umbral de formación de una vacante, como en los casos aquí estudiados, no se observa la formación de Stone-Wales. Es posible que para energías más bajas, inferiores a esta energía umbral se formen estos defectos bajo irradiación, como han observado otros autores [13].

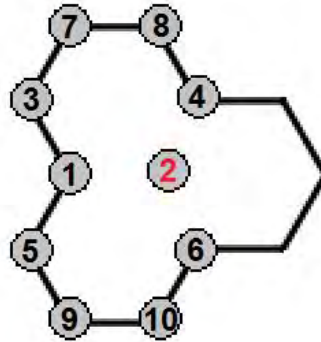
Es interesante comentar que este análisis de las imperfecciones del sistema mediante teoría de grafos no es únicamente compatible con la detección de defectos de Stone-Wales, sino también con la detección de monovacantes, entre otras. En la Figura 6.5 se muestra un ejemplo de grafo y matriz de adyacencia para una monovacante en una red de grafeno.

Una matriz de adyacencia de un grafo que en su estado final posea una fila o columna i llena de ceros implica que si se busca la posición del átomo i se encontrará en ese lugar una vacante. Una condición necesaria pero no suficiente de la existencia de un defecto es que $\det(A) = 0$. Por otro lado, se puede definir el grado, ν , del vértice i de un grafo mediante la siguiente expresión

$$\nu(i) = \sum_j a_{ij} \quad \forall i \in \mathbb{N}^* \quad (6.3)$$

siendo el sumatorio de todos los elementos de matriz de una misma fila o columna. En esencia, se trata del recuento de los vecinos que tiene el átomo i de la red dentro del cutoff impuesto para realizar la matriz de adyacencia. Esto es, el índice de coordinación de cada átomo. Para el caso del grafeno, si el grado de un vértice es 3, quiere decir que está completamente coordinado, aunque no por ello quiere decir que sea una lámina prístina (podría pertenecer a un defecto de Stone-Wales). Si es 2, significa que el átomo pertenece a una cadena atómica, a los primeros vecinos de un defecto o a átomos del borde de la muestra. Si es 1 implica que se ha encontrado un adátomo o el final de una

Grafo final



$$A_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Figura 6.5: Grafo del sistema final perteneciente a un fragmento de la red hexagonal de grafeno a la que le falta un átomo (monovacante). Cabe resaltar que la matriz de adyacencia de un sistema con un átomo i ausente, poseerá toda la fila i (o columna, al ser simétrica) llena de ceros. En la imagen queda remarcado en rojo.

cadena atómica, y si es 0 corresponde a una vacante. Mediante este método matricial se pueden saber qué átomos están ausentes, además de saber a qué otros átomos estaban enlazados anteriormente. Para ello, de nuevo se haría una superposición de grafos y se obtendría la matriz resta entre sistema inicial prístino y sistema final defectuoso (Figura 6.6).

En rojo queda remarcado el efecto de la superposición de grafos. Al igual que en el caso de la identificación de defectos de Stone-Wales, un +1 en el elemento ij quiere decir que se ha perdido la conexión entre el átomo i y el

$$A_1 - A_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Figura 6.6: Matriz superposición de grafos de un sistema inicial prístino y un sistema final con una monovacante.

j. De esta manera y para este ejemplo, se puede saber que en la posición que ocupaba el átomo 2 ahora hay una vacante (fila o columna de ceros en A_3) y que se encontraba ligado a los átomos 1, 4 y 6 (ver matriz resta en la Figura 6.6), los cuales ahora están infracoordinados. Por simplicidad, se utilizará el método de recuento a primeros vecinos proporcionado por OVITO que he descrito más arriba para identificar vacantes, aunque el análisis mediante teoría de grafos sería también válido.

La energética de los principales defectos identificados en las simulaciones de irradiación ha sido analizada mediante minimización de estas estructuras, para obtener sus energías de formación. Para ello, se ha realizado una simulación de minimización de energía tanto de una pequeña muestra de grafeno prístino de 2.7 nm x 2.5 nm formada por 264 átomos de carbono como de muestras de grafeno del mismo tamaño pero con alguno de los defectos identificados en los cálculos de irradiación y que se muestran en la Figura 6.7.

Los defectos más frecuentes que se han identificado en la simulación de irradiación a bajas dosis son monovacantes (Figura 6.7.a), divacantes con dos configuraciones distintas (Figura 6.7.b y 6.7.c) y trivacantes (Figura 6.7.d). En el caso de las divacantes la irradiación da lugar a dos configuraciones distintas, la configuración que denominamos tipo *square* y que se presenta en la Figura 6.7.b y una nueva configuración, de la que existe poca información en la literatura, que se muestra en la Figura 6.7.c, y que llamamos de tipo

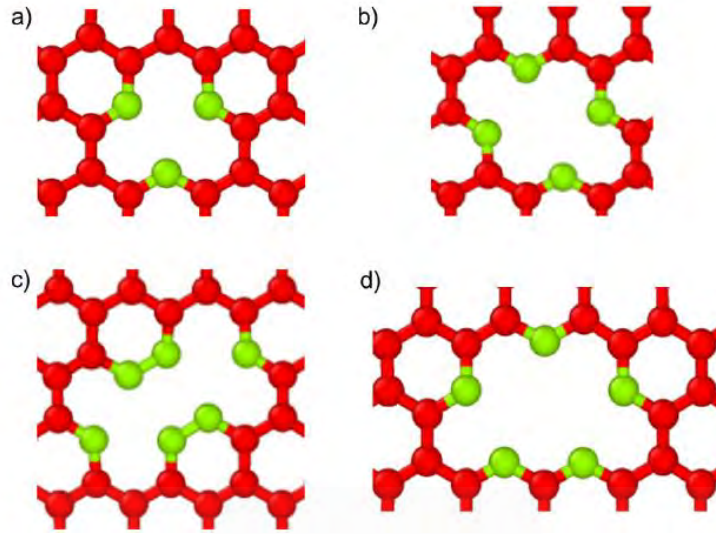


Figura 6.7: Tipos de defectos observados durante la irradiación de la membrana de grafeno con iones de carbono de 200 eV y de iones de argón de 140 eV. a) Monovacante, b) Divacante *square* a primeros vecinos, c) divacante *bone* a terceros vecinos, d) trivacante. En verde, los átomos con coordinación 2 y en rojo los átomos con coordinación 3.

bone por su forma. Esta configuración consiste en dos vacantes localizadas a una distancia entre ellas de terceros vecinos.

Para calcular las energías de formación de estas estructuras se ha utilizado la siguiente expresión

$$E_f = E_d - \frac{N - n}{N} E_{perf} \quad (6.4)$$

donde E_f es la energía de formación del defecto, E_d es la energía potencial del sistema defectuoso, E_{perf} es la energía potencial de la lámina prístina de grafeno, N es el número total de átomos de la muestra y n es el número de vacantes existentes.

Para el caso de la monovacante se ha obtenido una energía de formación de 6.88 eV, que es un valor compatible con simulaciones que han realizado otros autores para este mismo potencial [2]. Además se encuentra cerca de los valores obtenidos experimentalmente [14], así como del valor más bajo hallado mediante DFT (6.8-8.0 eV) [15][16][17]. Para la divacante, la energía de formación del defecto en la configuración *square* es 9.18 eV, valor que sobrepasa los obtenidos mediante DFT (8.08 eV) [18][16]. Para el caso de la divacan-

te en la configuración *bone* se obtiene una energía de formación mucho más alta, de 13.93 eV. Esta estructura es, por tanto, mucho menos favorable termodinámicamente que la divacante a primeros vecinos. Sin embargo, podría formarse dinámicamente durante la irradiación, aunque con mucha menor probabilidad. La formación y tipo de divacantes producidos se explicará con más detalle cuando se describa la producción de los diferentes defectos ocasionados por el proceso de irradiación y de cómo afectan a ellos las pre-tensiones a las que se ha sometido una membrana de grafeno. Cabe mencionar que aunque se haya realizado un calentamiento a 500 K durante 0.2 ns de una estructura tipo *bone*, no se ha observado en esta escala de tiempos ninguna modificación en su configuración ni transición al otro tipo de divacante observado (*square*). Finalmente, para el caso de una trivacante, se ha obtenido una energía de formación de 11.5 eV, la cual es algo superior a la obtenida mediante DFT (10.63 eV) [19].

6.1.3. Irradiación con iones de carbono

En esta subsección se van a estudiar dos escenarios diferentes para ver el comportamiento de una lámina de grafeno cuando es sometida a un bombardeo de iones de carbono de baja energía. Concretamente, se estudiará cómo afecta el tamaño de la lámina a esta implantación de iones, para lo que se proponen dos escenarios: una lámina pequeña de 5 nm de lado y otra mayor, de 17 nm de lado. Además, otro de los objetivos de esta subsección consiste en ver cómo afecta la dosis (o fluencia) y el flujo de irradiación a la hora de formar diferentes tipos de defectos y estructuras. Esto último se llevará a cabo para la lámina de 17 nm de lado.

La Figura 6.8 muestra los resultados obtenidos para láminas de grafeno de 5 nm x 5 nm de tamaño irradiadas con átomos de carbono de 200 eV de energía. Los iones son enviados perpendicularmente a la superficie desde varios puntos elegidos aleatoriamente, dentro de una superficie de 4.5 nm x 4.5 nm. Esto es, la dosis por ion alcanzada es del orden de 4×10^{12} iones/cm², tras un bombardeo con 80 iones, lanzados uno a uno separados entre ellos un tiempo de 1 picosegundo. Es decir, la dosis máxima alcanzada en estas simulaciones es de 4×10^{14} iones/cm² y la mínima 5×10^{12} iones/cm², con un flujo de 5×10^{25} iones/cm²/s. Cuatro imágenes del proceso de bombardeo iónico componen la Figura 6.8, tras el impacto de 10, 20, 30 y 40 iones. Se ha coloreado cada átomo según su índice de coordinación, de manera que sea más fácil identificar grupos de vacantes. En la Figura 6.8.a se puede ver la formación de una cadena diatómica tras el impacto de 10 iones. Destaca la estabilidad que tiene este tipo de cadenas, ya que tras 40 iones dicha estructura está todavía presente, incluso cuando se han producido colisiones en lugares muy cercanos a esta cadena.

De hecho, otros defectos se han formado alrededor de ella y este cúmulo de vacantes ha ido creciendo a lo largo del tiempo sin llegar a romper la cadena. Estas cadenas han sido observadas experimentalmente tras irradiación con electrones [20].

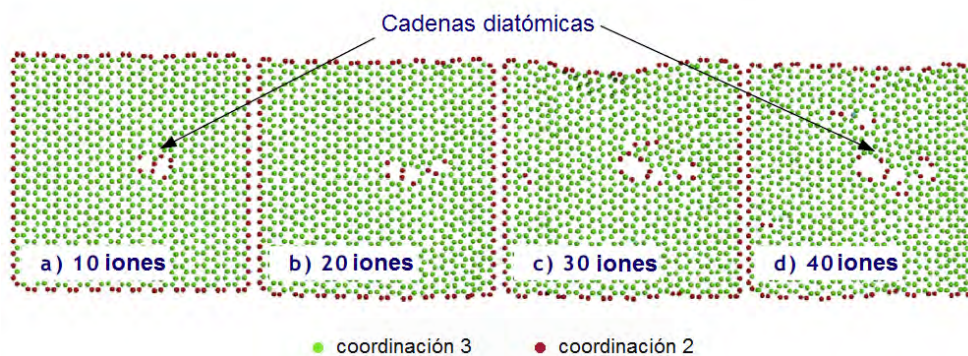


Figura 6.8: Defectos producidos en la lámina de grafeno para dosis de 10, 20, 30 y 40 iones de carbono de 200 eV. Nótese la formación de una cadena diatómica muy estable. El color de los átomos representa su coordinación.

Dosis más altas a las arriba presentes muestran la formación de otras estructuras más complejas, como la formación de largas cadenas atómicas paralelas, localizadas junto a un gran grupo de vacantes (Figura 6.9.a). Dichas estructuras también han sido observadas experimentalmente en el estudio de Jin et al. de irradiación con electrones [20] (Figura 6.9.b).

La formación de estos nanoporos (o grandes cúmulos de vacantes) en grafeno suspendido ha sido estudiada utilizando CMD por Li et al. [4]. En esas simulaciones la irradiación era confinada en una región más pequeña (de unos 1.5 nm de radio) y se utilizaron energías más altas para generar el nanoporo (de 500 eV a 100 keV). Sin embargo, en nuestras simulaciones muestran que los nanoporos pueden ser creados incluso a energías de colisión más bajas. Al igual que en la referencia [4], estos nanoporos producidos por iones de carbono no tienen bordes suavizados y bien definidos, y la formación de cadenas de átomos de carbono es bastante frecuente.

Es importante mencionar que para este sistema, la implantación de átomos de carbono produce un pandeo en la lámina de grafeno, como se puede observar en la Figura 6.10. En esta figura se muestra una vista transversal de la lámina de grafeno tras el impacto de 10, 20, 30 y 40 iones de carbono a 200 eV, correspondiéndose a las mismas condiciones de irradiación que las de la Figura 6.9. El pandeo de la membrana de grafeno empieza a ser notorio tras 20 iones, y es evidente ya tras 40 iones. De hecho, la deflexión de una lámina de grafeno por la implantación con iones también ha sido estudiada anteriormente por Terdalkal et al. [21] utilizando CMD. Sin embargo, en este caso el

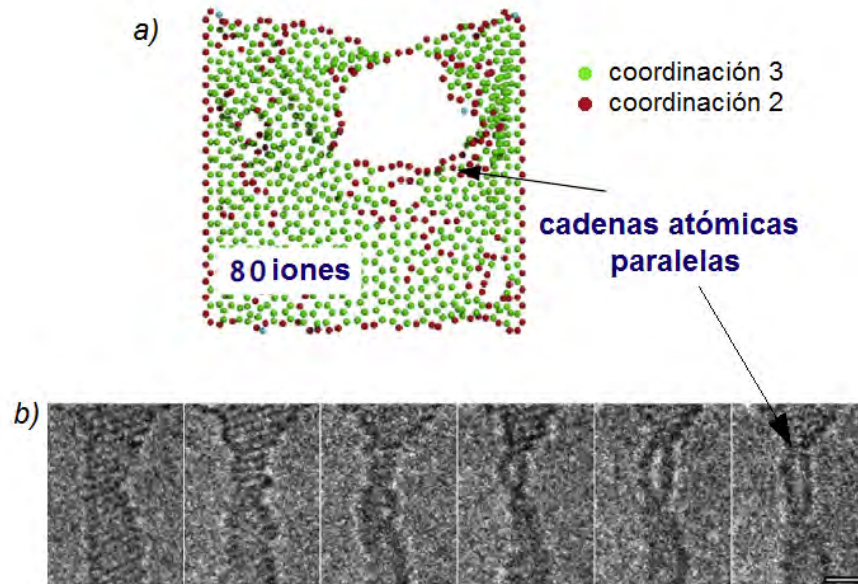


Figura 6.9: a) Formación de cadenas atómicas paralelas durante la simulación de un proceso de irradiación con carbono a altas dosis (80 iones). b) Imágenes de HR-TEM donde se observa una doble cadena paralela tras ser bombardeada una lámina de grafeno por un haz de electrones. Barra de escala 1 nm. Imagen extraída de [20].

abombamiento de la lámina de grafeno parece ser potenciado por el escaso tamaño de la caja de simulación y el alto número de defectos producidos a estas altas tasas de irradiación.

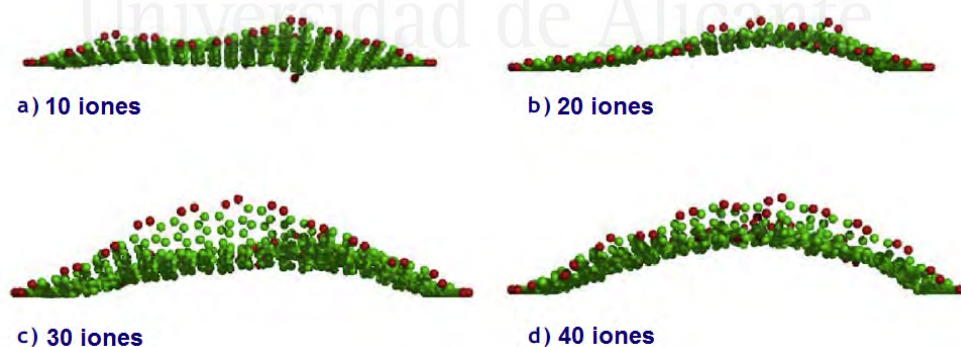


Figura 6.10: Pandeo de la lámina de grafeno debido a la implantación de iones de carbono a 200 eV a diferentes dosis (desde 5×10^{13} iones/ cm^2 hasta 2×10^{14} iones/ cm^2).

Para evaluar el efecto del tamaño de la caja de simulación en los resultados obtenidos, se han realizado simulaciones de irradiación mediante iones de

carbono de 200 eV en láminas de 17 nm x 17 nm. En este caso, el proceso también se ha llevado a cabo mediante un bombardeo perpendicular a la lámina de grafeno con 80 iones de carbono de baja energía desde puntos elegidos aleatoriamente, variando el área sobre la que se realiza la implantación de iones (de 3.5 nm^2 a 54 nm^2) así como el tiempo de lanzamiento entre dos iones consecutivos (de 1fs a 500 fs). Los casos más relevantes quedan expuestos en la Figura 6.11.

Los resultados muestran dos escenarios bien diferenciados: aquellos en los que se forma un cúmulo de defectos generando un nanoporo y aquellos en los que se forman defectos estables aislados. Las características de la topografía resultante vienen determinadas principalmente por la dosis y por el flujo de implantación de iones que sufre la lámina de grafeno.

En la figura 6.11 se observa cómo ajustando la dosis (iones/área) y el flujo de implantación de proyectiles para el caso de un bombardeo con carbono de baja energía podemos obtener selectivamente en la muestra estos dos tipos diferentes de estructuras. Por un lado, se observa que para una irradiación con 80 iones, si se bombardea sobre un área cuadrada mayor a 29 nm^2 o a un tiempo aproximado de 500 fs entre dos iones consecutivos, obtenemos el mismo patrón de defectos dispersos con ausencia del nanoporo. Por otro lado, cuanto más rápido se irradie y más pequeña es el área afectada, mayor será la probabilidad de que tras el bombardeo el resultado final consista en una estructura tipo nanoporo. No obstante, como se ha mencionado anteriormente, aumentar el tiempo entre iones consecutivos en la simulación con el fin de alcanzar los valores esperados experimentalmente no es viable mediante CMD por el tiempo requerido para completarse el cálculo computacional correspondiente. Sin embargo, se puede observar en esta Figura 6.11 que cuando la superficie es muy grande, equivalente a dosis bajas, la velocidad de implantación de iones ya apenas influye, por lo que aumentar el tiempo entre iones para alcanzar los ritmos experimentales típicos de irradiación sería, computacionalmente hablando, innecesario e improductivo para estas simulaciones de CMD ya que los fenómenos físicos observados serían indistinguibles. En la Figura m las dosis varían entre $1,4 \times 10^{14}$ iones/ cm^2 y 3×10^{15} iones/ cm^2 y los flujos entre 4×10^{24} iones/ cm^2/s y 3×10^{28} iones/ cm^2/s . Comparando con el caso para una muestra más pequeña de la Figura 6.8, la dosis más alta en esta figura (40 iones) corresponde a una dosis de $\sim 2 \times 10^{14}$ iones/ cm^2 para un flujo de 5×10^{25} iones/ cm^2/s . En ese caso se observan defectos aislados. Esta situación se corresponde con el caso de la muestra de la Figura 6.11 para un área de 34 nm^2 y tiempo entre iones de 50 fs, donde también se observan defectos aislados. La dosis más alta para la muestra pequeña corresponde a $\sim 4 \times 10^{14}$ iones/ cm^2 equivalente al caso de 19 nm^2 para la muestra mayor. De nuevo, en ambos casos se muestra la formación de un nanoporo. Por tanto el tamaño de la muestra no parece afectar de forma cualitativa al tipo de estructuras

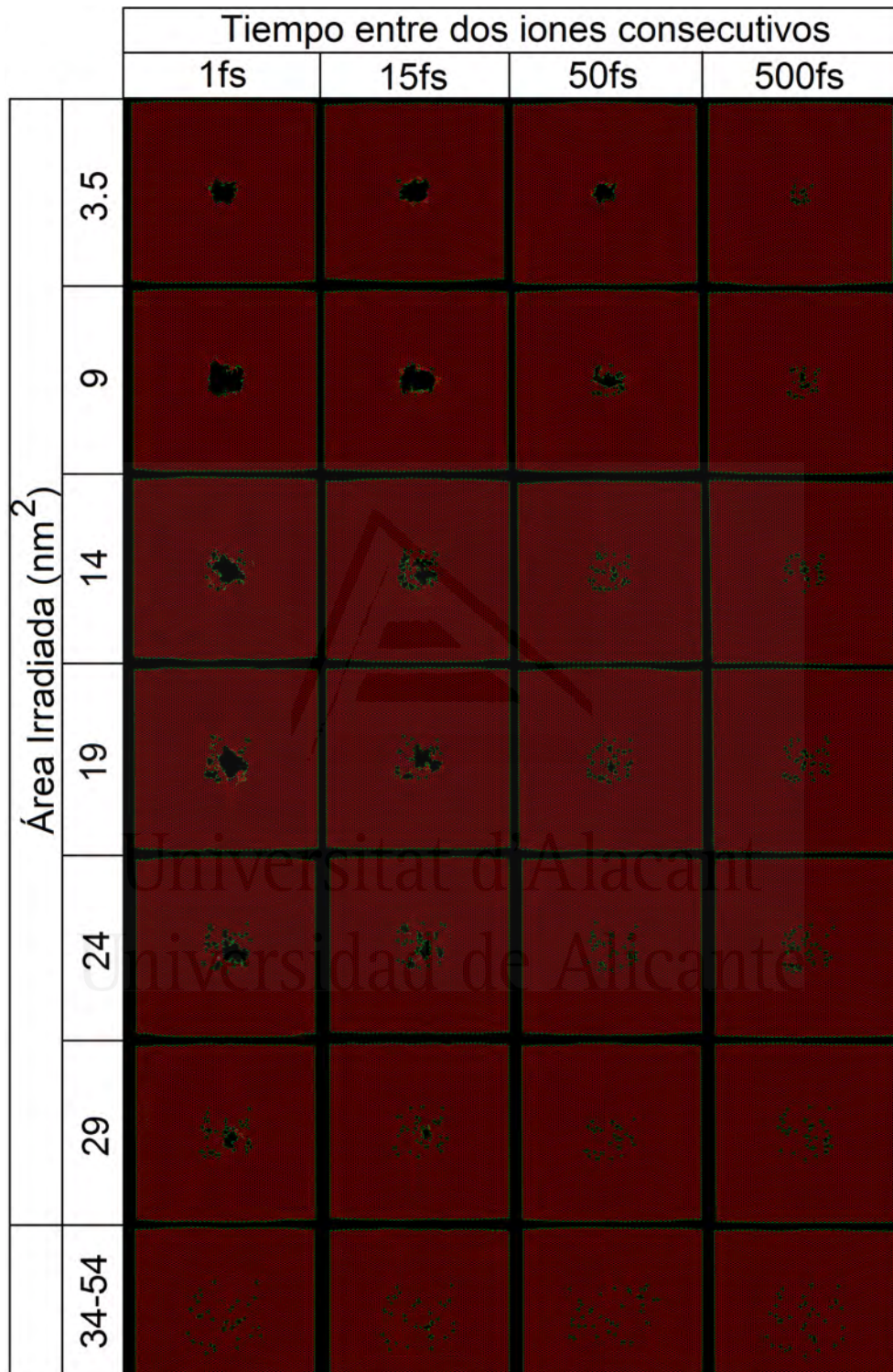


Figura 6.11: Formación de diferentes estructuras de defectos tras el impacto de 80 iones de carbono de 200 eV sobre una superficie de grafeno. Se puede observar cómo el tipo de daño producido es muy susceptible a la dosis por ion y al flujo de irradiación. No se han incluido en la figura los resultados pertenecientes a las muestras con tamaños entre $29 nm^2$ y $54 nm^2$ debido a que el daño producido sobre la muestra era muy parecido al del caso de $54 nm^2$.

que se forman. Sin embargo, se mostrará más adelante que sí que afecta a las deformaciones fuera del plano.

A continuación, se describen con más detalle las dos clases de estructuras observadas fruto del efecto de la variación de parámetros como la dosis o el flujo de irradiación, las cuales podrían ser exploradas también experimentalmente a otras escalas de tiempo.

La primera de estas estructuras es la correspondiente a la formación de un nanoporo. Como ejemplo, elegimos un nanoporo formado tras el impacto de 80 iones sobre una pequeña región cuadrada de 3.5 nm^2 y a un ritmo de 15 fs entre iones consecutivos (Figura 6.12.a), lo cual supone un flujo de irradiación de iones muy alto ($\sim 2 \times 10^{27}$ iones/ cm^2/s) y una dosis total de $\sim 2 \times 10^{15}$ iones/ cm^2 . El nanoporo formado es muy similar a las estructuras observadas en las simulaciones de Li et al. [4]. Es interesante comparar resultados: en [4] las energías de los iones de carbono se encuentran en el rango de 500 eV a 100 keV y el tiempo entre iones es de 1 picosegundo con una dosis por ion de 18×10^{12} iones/ cm^2 , aunque los resultados obtenidos en términos de estructuras formadas son similares a nuestras simulaciones a energías más bajas y con un bombardeo más rápido.

Conviene resaltar el hecho de que incluso cuando los iones son generados dentro de una región cuadrada sobre la superficie de grafeno, los nanoporos resultantes poseen una geometría circular con un borde perfectamente redondeado por algunas zonas y con imperfecciones por otras, tal y como sucede en [4] (Figura 6.12.b).

Como se ha dicho antes, los efectos de la dosis pueden ser explorados modificando la región donde el daño es acumulado. De esta manera, manteniendo el número de iones lanzados (80 iones) y aumentando la superficie de impacto y/o el tiempo transcurrido entre el lanzamiento de dos iones consecutivos, podemos alcanzar dosis y flujos más bajos. De este modo los defectos se han creado más lejos unos de otros, disminuyendo así la probabilidad de interacción y, permitiendo la relajación del sistema antes de la llegada del siguiente ion (ya sea por un menor flujo de implantación o un mayor distanciamiento entre iones). En relación a ello, se presenta a continuación la segunda de estas estructuras que se han observado en las simulaciones de irradiación: la formación de defectos dispersos y estables.

Como ejemplo, seleccionaremos el caso en el que los iones han sido implantados sobre un área de 54 nm^2 y a un ritmo de 1 ion cada 15 fs hasta lanzar los 80 proyectiles. Cabe decir que a estas dosis, el tipo de estructuras formadas tras el bombardeo es el mismo tanto a 15 fs como lo sería si el ritmo de implantación fuera de 1 ps entre iones consecutivos. Por tanto, se trata de

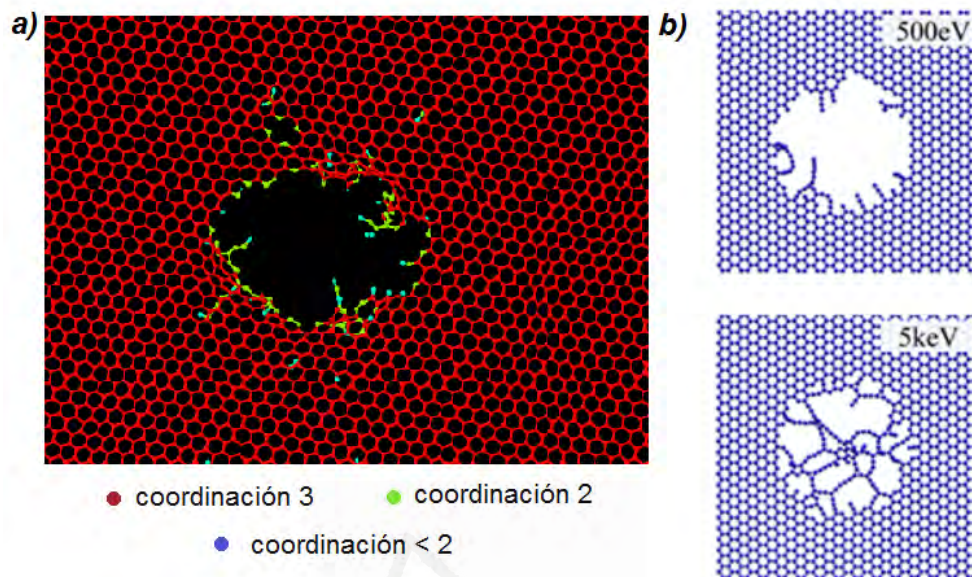


Figura 6.12: a) Simulación en la que vemos la formación de un nanoporo debido a la irradiación con iones de carbono (200 eV) a altas dosis por ion y a un ritmo de bombardeo elevado (15 fs entre dos iones consecutivos). Un vídeo de esta simulación puede verse escaneando el código QR3 del Apéndice B. b) Imágenes extraídas de [4] en las que se observa la formación de un nanoporo por bombardeo de una lámina de grafeno tras el impacto de 300 iones de carbono a 500 eV y 5 keV. Se puede apreciar también la formación de estas cadenas atómicas que se comentaban en la Figura 6.9.

Universitat d'Alacant

una irradiación con la misma energía por ion y con el mismo tipo de daño producido que para el caso de la muestra más pequeña de 5 nm x 5 nm, donde el ritmo de irradiación es de 1 ps entre iones. Además, la dosis por ion en este caso es de aproximadamente $1,5 \times 10^{12}$ iones/ cm^2 , casi la mitad que la del caso más pequeño (4×10^{12} iones/ cm^2) y 15 veces menor que la dosis empleada para formar el nanoporo del ejemplo anterior (23×10^{12} iones/ cm^2).

La Figura 6.13.a muestra los resultados del daño producido en la lámina de grafeno tras el impacto de 80 iones de carbono a estas dosis. El resultado es claramente distinto de aquel presentado en las Figuras 6.9 y 6.12. En este caso, únicamente se forman monovacantes, divacantes (de los dos tipos de estructuras descritos anteriormente, *square* y *bone*), pequeños cúmulos de vacantes y excepcionalmente un defecto 5-8-5. También se forman adátomos durante el proceso de irradiación por absorción e incorporación a la red de iones o por migración y recolocación de algún átomo de carbono. Algunos de estos tipos de defectos son los observados por Bellido y Seminario en su estudio de irradiación de grafeno con iones de Carbono [5].

En las Figuras 6.13.b y 6.13.c se puede ver una vista transversal de la muestra tras su relajación inicial a 300K (previa a la irradiación) y tras un bombardeo con 80 iones, respectivamente. Esta vista transversal de la lámina tras la implantación de los iones indica que no se produce ningún pandeo significativo que curve toda la muestra, a diferencia de lo que sucede en la Figura 6.10. Este hecho es consecuencia de tener un sistema de mayor tamaño y de haber generado defectos más pequeños, los cuales no llevan a la formación de grandes cúmulos de vacantes o de nanoporos. Es interesante mencionar que ni siquiera en el caso en el que formamos un nanoporo conseguimos pandear la muestra. Por consiguiente, ese pandeo observado en las muestras de 5 nm x 5 nm debe ser por el pequeño tamaño de la lámina expuesta a esas condiciones de irradiación, aunque el tipo de defectos que se genera es similar al de las muestras de mayor tamaño.

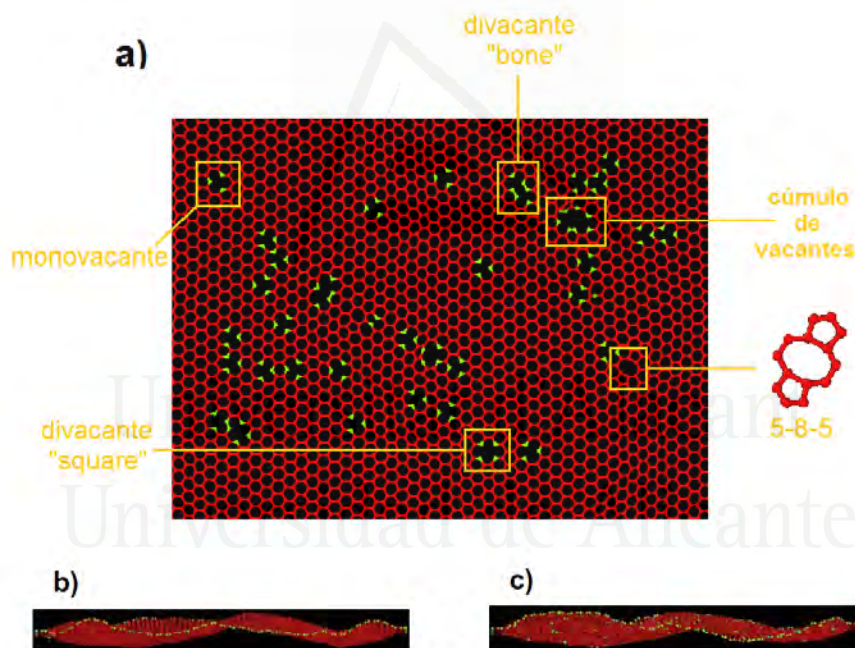


Figura 6.13: a) Vista frontal de una lámina de grafeno de 17 nm x 17 nm tras ser irradiada por 80 iones de carbono de 200 eV con un flujo de un ion cada 15 fs (dosis $1,5 \times 10^{14}$ iones/cm² y flujo $1,2 \times 10^{26}$ iones/cm²/s. La irradiación se produce dentro de un área de 54 nm². En ella se puede ver la formación de varios tipos de defectos. Algunos ejemplos son identificados en la imagen. Un vídeo con esta simulación puede ser visionado escaneando el código QR4 del Apéndice B. b) Vista lateral posterior a la relajación inicial y antes de la implantación de iones. c) Vista lateral tras la implantación de 80 iones.

Del análisis del tipo de estructuras que pueden llegar a formarse por la irradiación, junto a la tendencia mostrada en el collage que compone la Figura

6.11, se deduce de estas simulaciones que la dosis por ion, así como el ritmo de implantación de iones, poseen un impacto significativo en el tipo de estructuras formadas. Resulta interesante investigar la eficiencia de cada uno de estos procesos de irradiación con el fin de tener la posibilidad de modificar una lámina cuadrada de grafeno de manera controlada, convirtiéndose este estudio en una útil herramienta a la hora de diseñar muestras y manipular superficies que cumplan ciertos requisitos o características. Definimos la eficiencia de estos procesos de irradiación como la cantidad de vacantes por ion que es capaz de generar de media el proceso de bombardeo atómico, esto es

$$Eff = \frac{N_v}{N_i} \quad (6.5)$$

donde N_v es el número de vacantes resultantes al final del proceso de irradiación, obtenido como la diferencia entre el número de átomos del estado inicial y el número de átomos del estado final, y N_i es el número de iones lanzados al final de la irradiación (en nuestro caso 80). Las diferentes eficiencias a la hora de dañar la muestra mediante iones de carbono de baja energía para cada una de las dosis y de los flujos de irradiación estudiados quedan recogidas en la Figura 6.14.

Se puede observar de estas figuras que la eficiencia converge a un mismo valor a dosis bajas y prácticamente independiente del flujo de irradiación. La eficiencia en este caso es del 50 %.

Por otro lado, tenemos el escenario en el que la irradiación se produce contra una membrana de grafeno suspendido de geometría circular. La irradiación de la membrana circular con iones de carbono da lugar a una eficiencia en la producción de vacantes de aproximadamente el 50 % (Figura 6.15). Tras la implantación de los 1000 iones de carbono, se ha alcanzado una dosis de $1,4 \times 10^{14}$ iones/ cm^2 . Esta eficiencia a la hora de dañar la muestra coincide con el caso anterior, en el que se bombardeaba una lámina cuadrada con superficies libres en dos direcciones, correspondiéndose al escenario en el que se creaban defectos dispersos, especialmente a bajos ritmos de irradiación o bajas dosis. Todo esto permite que tras la irradiación se haya podido alcanzar un 0,72 % de vacantes en nuestra muestra de 69270 átomos.

En cuanto al análisis de la producción de los diferentes defectos, la Figura 6.16 representa el número de vacantes que se han formado en función de la dosis para los diferentes tipos de defectos: monovacantes, divacantes y grupos que contienen más de 2 vacantes (trivacantes en adelante). Se aprecia fácilmente que el número de defectos crece linealmente con la dosis, lo cual indica que efectivamente no se está produciendo ningún daño por superposición (*overlap*),

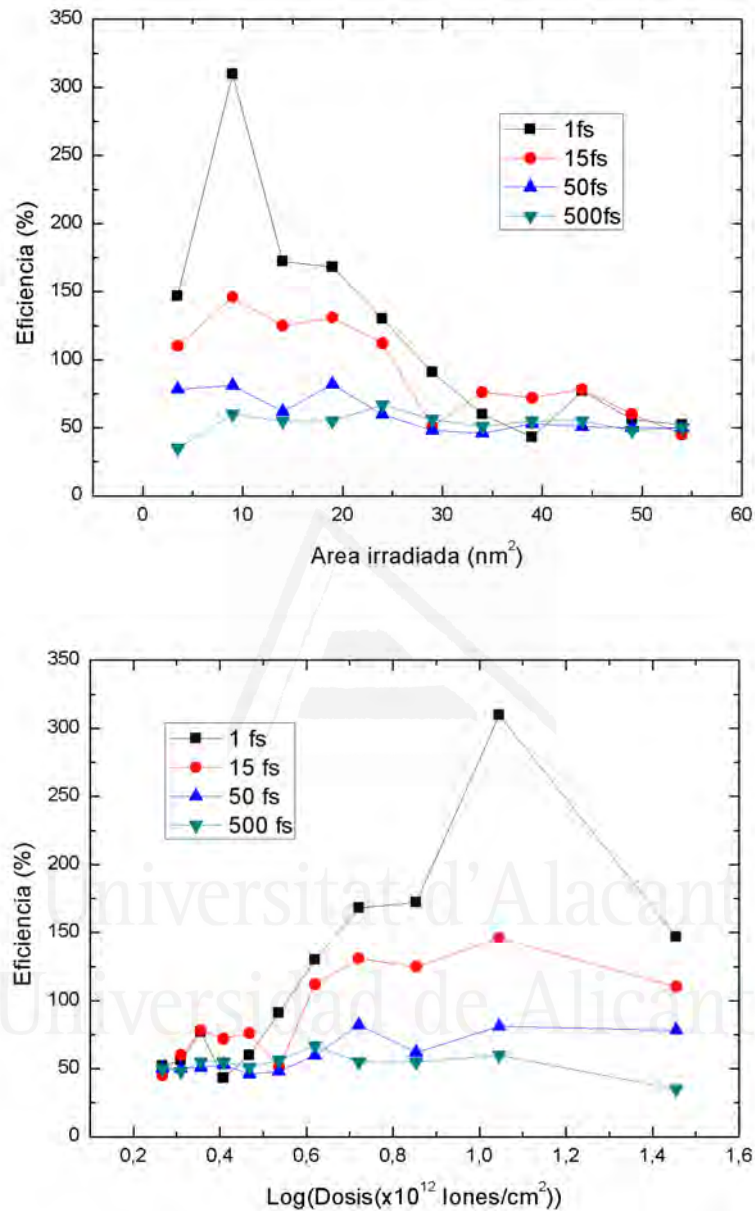


Figura 6.14: Eficiencia en la producción de vacantes mediante iones de carbono de 200 eV.

el cual recordemos que propiciaría la formación de un nanoporo.

Cabe resaltar que los valores de la curva de la Figura 6.16 se refieren al total de vacantes pertenecientes a una clase de defecto determinada. Por ejemplo, el número total de vacantes pertenecientes a las monovacantes (0,4 %

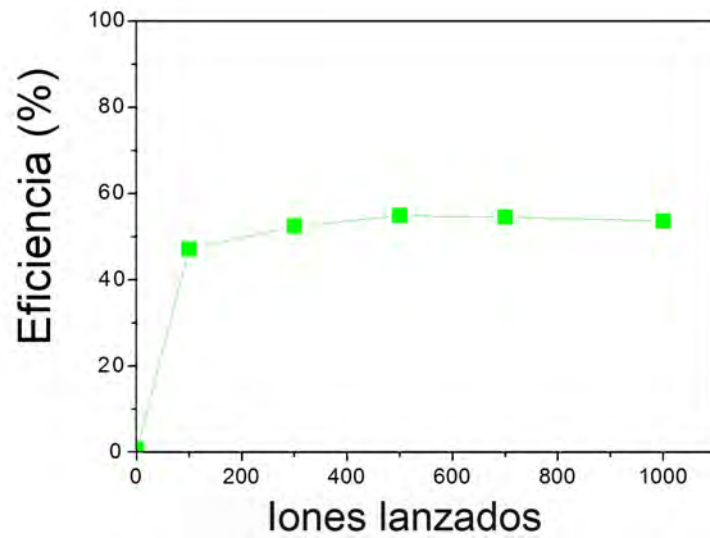


Figura 6.15: Eficiencia a la hora de formar vacantes que tiene una irradiación con iones de carbono de 200 eV sobre una membrana circular de grafeno suspendido.

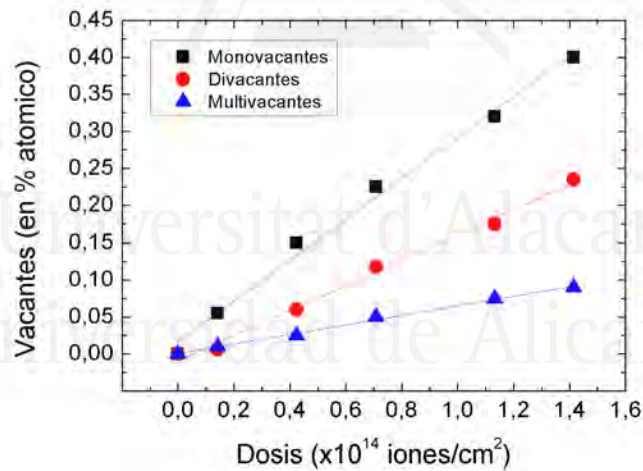


Figura 6.16: Número de vacantes producidas (en% atómico) por el bombardeo de 1000 iones de carbono de 200 eV sobre una lámina de grafeno.

en porcentaje atómico) será el mismo que el número de monovacantes por su propia definición. Sin embargo, el número total de vacantes pertenecientes a las divacantes ($\sim 0,22\%$ en porcentaje atómico) será el doble que el número de divacantes ($\sim 0,11\%$), ya que hay 2 vacantes por cada defecto tipo divacante. Dentro de esta clasificación encontramos tanto las divacantes *square* como las divacantes *bone* (Figura 6.7.b y 6.7.c), aunque no es posible distinguir entre sendas contribuciones de acuerdo con ese gráfico, sino tan sólo el porcentaje

atómico de la suma de ambas clases de divacantes. El número de defectos trivacantes se hallarían dividiendo la cantidad de vacantes pertenecientes a las trivacantes entre 3. El número de vacantes pertenecientes a agrupaciones de más de 3 vacantes es deducido restando al número total de vacantes las pertenecientes a las monovacantes, a las divacantes y a las trivacantes.

La dosis de este proceso de irradiación resulta ser del orden de 100 veces mayor que la dosis alcanzada en las simulaciones con láminas cuadradas en las que observábamos defectos dispersos. Esto provoca que por probabilidad puedan llegar a formarse un número considerable de multivacantes a lo largo de esta irradiación, mayor que el número de multivacantes que se podrían encontrar en las anteriores simulaciones con láminas cuadradas. Aunque en aquellas simulaciones no se hayan calculado explícitamente las poblaciones de los diferentes tipos de defectos dispersos (el objetivo era describir cualitativamente los diversos tipos de estructuras observados durante diferentes condiciones de irradiación), de las Figura 6.13.a y 6.19.b se puede inferir que la gran mayoría de imperfecciones encontradas en la red son monovacantes y divacantes.

En la Figura 6.17 se observa cómo ha afectado a la topografía y a las fluctuaciones fuera del plano de la muestra este proceso de implantación de iones.

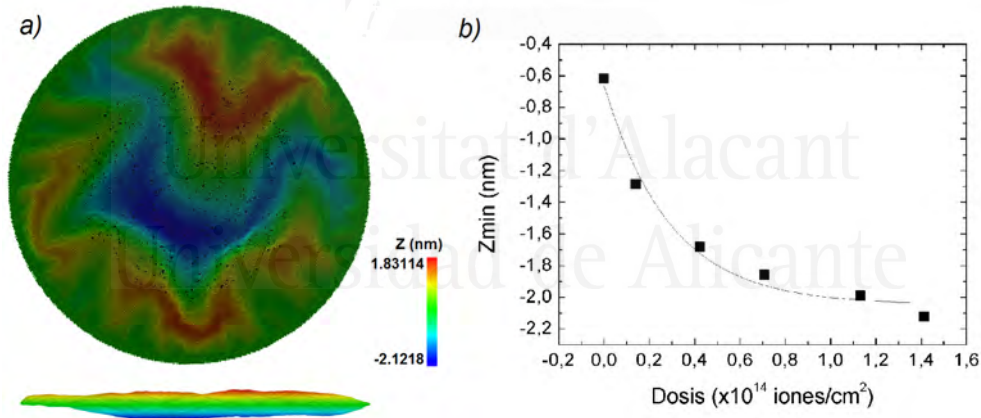


Figura 6.17: a) Arriba, vista frontal de una membrana circular ($R = 25\text{nm}$) de grafeno tras ser irradiada por 1000 iones de carbono. Abajo, vista lateral de la membrana tras el proceso de bombardeo. b) Valor de la profundidad que ha ido alcanzado a medida que la membrana iba siendo irradiada.

A medida que aumentaba la dosis durante la irradiación, la membrana iba sufriendo un pandeo e iba curvándose formando un profundo valle en su zona central (Figura 6.17.a). Este hecho queda reflejado en la Figura 6.17.b, donde se ha representado el valor mínimo en el eje fuera del plano de la membrana durante todo el proceso de irradiación.

Del análisis de la topografía resultante podemos decir que, aunque el número de multivacantes difiera ligeramente, no existe gran variación a la hora de comparar las diferentes poblaciones de defectos entre las simulaciones con la lámina cuadrada y las simulaciones con la membrana circular. Sin embargo, el comportamiento de la muestra fuera del plano sí es notablemente distinto: mientras que en las irradiaciones con carbono sobre láminas cuadradas fijadas en dos de sus bordes se observa un comportamiento oscilatorio, en las membranas circulares se observa un pandeo con la consiguiente formación de un profundo valle. En el caso de la irradiación sobre láminas cuadradas pequeñas se observaba también un pandeo (Figura 6.10), pero aquello era consecuencia del tamaño de la lámina, y esto consecuencia del continuo impacto y transferencia de momento de los iones que sufre la membrana de grafeno al encontrarse totalmente fijada por todo su borde exterior.

6.1.4. Irradiación con iones de argón

En esta subsección se llevará a cabo un estudio totalmente análogo al realizado en el anterior subapartado pero sustituyendo los proyectiles de carbono por unos más masivos (argón) con objeto de averiguar de esta manera y, utilizando los mismos parámetros de energía, dosis y flujos de implantación de iones, qué clase de estructuras se forman y bajo qué condiciones, así como comparar en qué se diferencian estas simulaciones en términos de tipos de defectos y eficiencia a aquellas que han sufrido año por el impacto de iones de carbono. Los resultados de las topografías de las muestras y de las diferentes estructuras formadas tras la irradiación quedan expuestos en la Figura 6.18.

Al igual que sucedía con las simulaciones de irradiación con iones de carbono, el bombardeo con iones de argón produce principalmente dos tipos de estructuras: o bien nanoporos o bien defectos aislados, y su formación depende tanto de la dosis como del flujo de irradiación, tal y como se observó con la implantación de iones de carbono. A altas dosis y flujo de irradiación, se aprecia la formación de un nanoporo. Para una dosis mayor que $2,8 \times 10^{12}$ iones/cm² (correspondiente a 80 iones lanzados sobre un área de 29 nm^2) se observa la presencia de defectos aislados, independientemente del flujo de irradiación. Esto mismo que se acaba de mencionar se puede observar en la Figura 6.11 para las simulaciones de irradiación con carbono. Sin embargo, mientras que a un tiempo de irradiación de 500 fs no se observaba la formación de nanoporos para las simulaciones con iones de carbono, seguimos observando la formación de un pequeño nanoporo o cúmulo de vacantes para el caso con iones de argón. Se ha realizado otra simulación con bombardeo de iones de argón dentro de una región de $3,5 \text{ nm}^2$ pero a un ritmo de 1 ion a cada ps con el fin de determinar si para esta clase de proyectiles se necesitaría un tiempo mayor

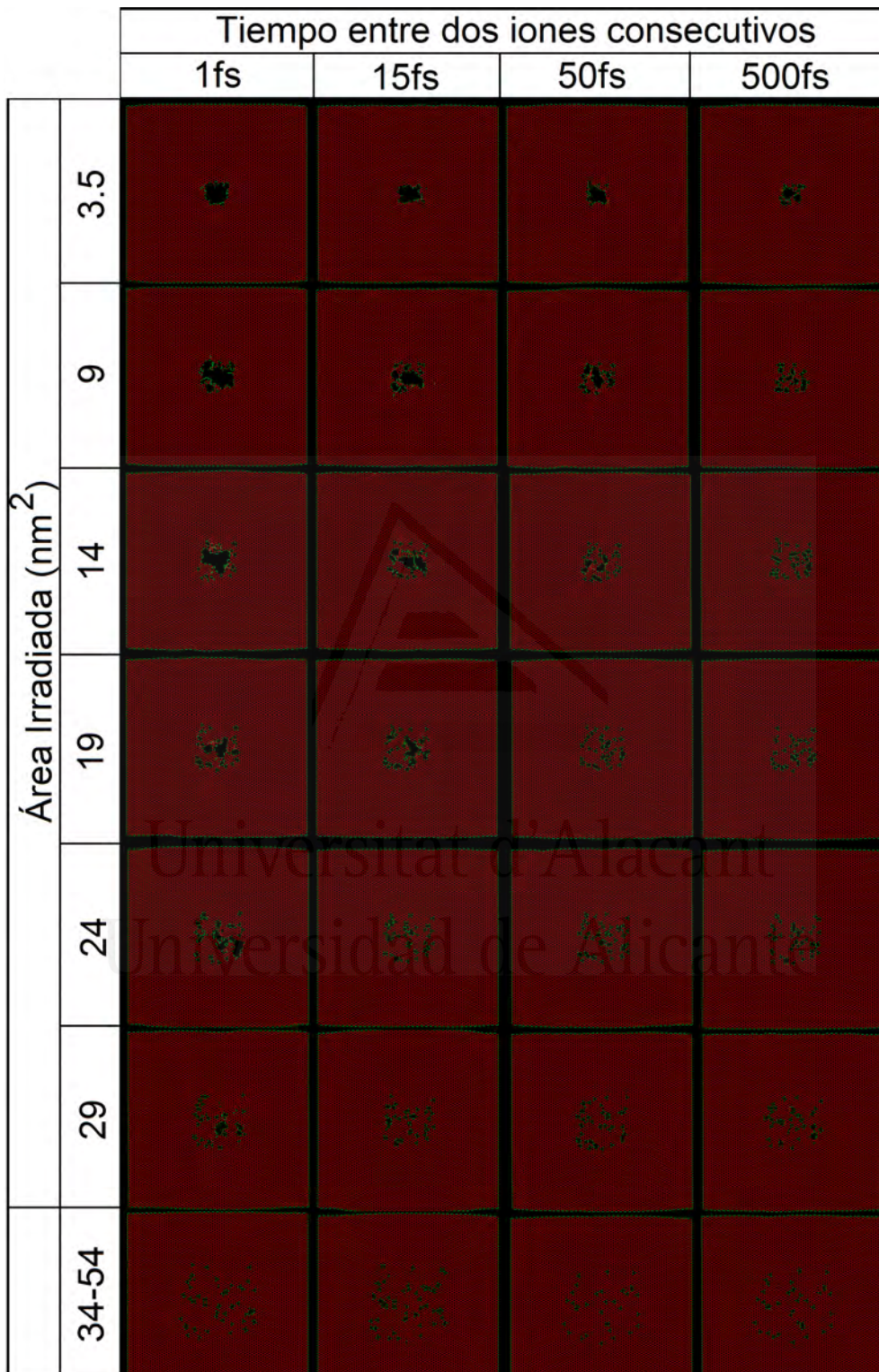


Figura 6.18: Formación de diferentes estructuras de defectos tras el impacto de 80 iones de argón de 200 eV sobre una superficie de grafeno de $17 \text{ nm} \times 17 \text{ nm}$. No se han incluido en la figura los resultados pertenecientes a las muestras con tamaños del área irradiada entre 29 nm^2 y 54 nm^2 debido a que el daño producido sobre la muestra era muy parecido al del caso de 54 nm^2 .

entre iones consecutivos para permitir que se relaje la muestra y observar la formación de defectos aislados en lugar del nanoporo. El resultado de esta simulación es que sigue observándose la formación de un pequeño nanoporo igual que el de 500 fs. Esto significa que para estas altas dosis en las que la región de irradiación es pequeña, siempre conseguirá formarse un nanoporo.

Como se verá un poco más adelante, la formación de este nanoporo es consecuencia de la alta eficiencia de formación de vacantes (80 %) que posee un proceso de irradiación con iones de argón. Debido a la transmisión de momento de este ion más masivo sobre los átomos de la red, se arranca mayor número de átomos sin permitir que puedan quedar débilmente ligados a la red y que ésta se recomponga en una posterior relajación, tal y como sucedía en el caso de la irradiación con los iones de carbono, menos masivos. Consecuentemente, se puede deducir que a pesar de que 1 ps (o incluso 500 fs) es suficiente ritmo como para permitir la relajación de los defectos para prácticamente todas las dosis, una alta eficiencia a la hora de arrancar átomos de la red, unida a la reducida área de irradiación, son la causa de que sigan formándose pequeños cúmulos de vacantes o nanoporos.

En la Figura 6.19 quedan recogidos estos dos tipos de estructuras (nanoporos y defectos dispersos) observados en las simulaciones de irradiación con argón.

Por un lado, en cuanto a la formación del nanoporo (Figura 6.19.a), no hay apenas diferencia con respecto a los formados por la irradiación con carbono: siguen manteniendo la forma circular, en cuyos bordes podemos apreciar la formación de algunas pequeñas cadenas atómicas. Por otro lado, en la distribución de defectos de la Figura 6.19.b se puede distinguir la formación de defectos tipo trivacante, los cuales se encontraban ausentes en cualquiera de las simulaciones de irradiación con carbono en las que hubiera formación de defectos dispersos, siendo de nuevo las monovacantes el tipo de defecto predominante. De la vista lateral en la Figura 6.19.c se ve que esta lámina de 17 nm x 17 nm sufre un comportamiento ondulatorio muy similar al ocasionado por el bombardeo con carbono sobre una lámina del mismo tamaño, y consecuentemente dista del pando observado por la lámina pequeña de 5 nm x 5 nm. Esto refuerza la hipótesis de que el comportamiento de la lámina por la pérdida de átomos durante un bombardeo de iones dependa del tamaño de la misma y de la capacidad o limitaciones que tenga para poder formar corrugaciones con la energía transmitida por los proyectiles.

Por último, en la Figura 6.20. se muestra la eficiencia a la hora de producir defectos en una lámina de grafeno por bombardeo con átomos de argón de baja energía.

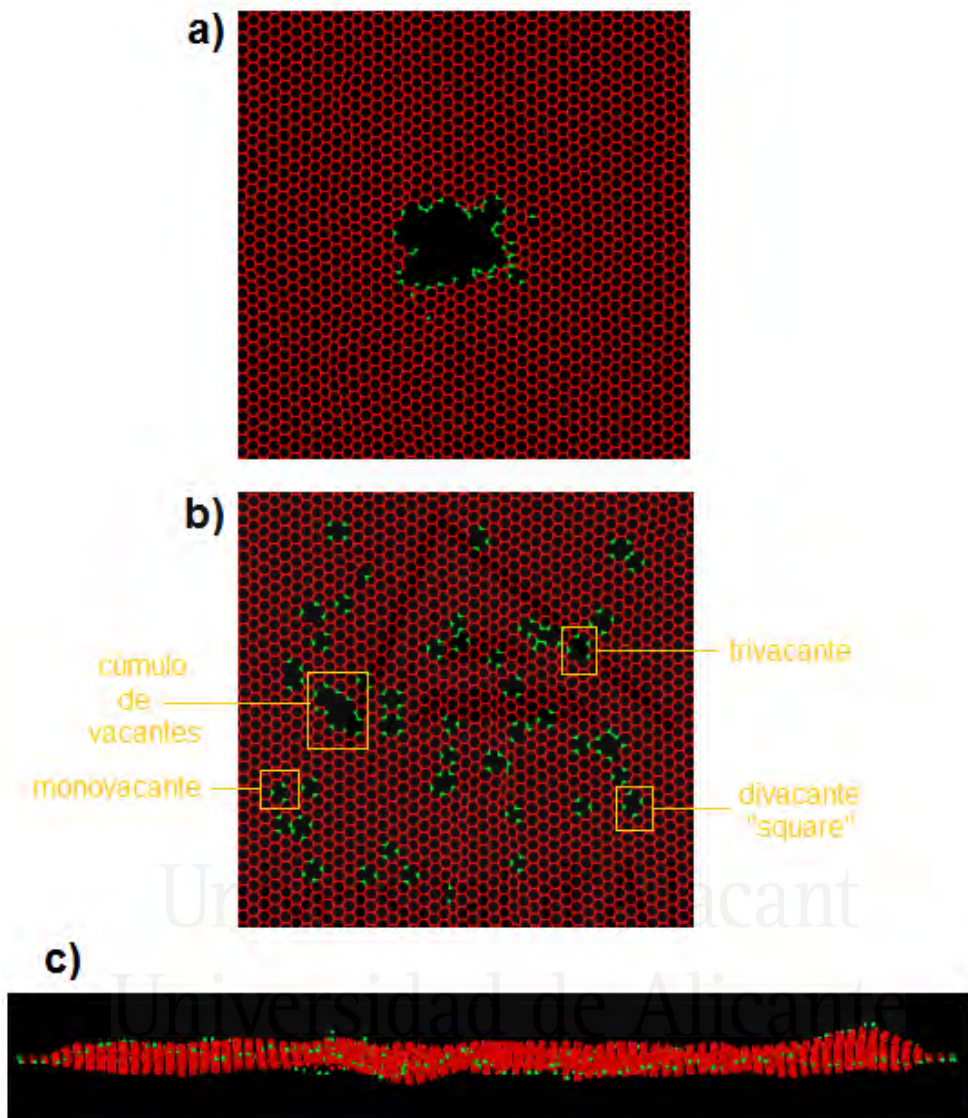


Figura 6.19: a) Vista frontal de un nanoporo formado en una lámina de grafeno tras lanzar 80 iones de argón de 200 eV sobre una región de $3,5\text{nm}^2$ a un ritmo de un ion cada 15 fs. b) Vista frontal de una región de 54nm^2 en la que se observa la formación de defectos dispersos, irradiando a un ritmo de 15 fs entre iones consecutivos. c) Vista lateral de la lámina de grafeno tras la implantación de 80 iones de argón.

La tendencia que siguen las susodichas figuras de la eficiencia del proceso de irradiación con iones de argón es totalmente análoga a la que seguían las de las simulaciones de irradiación con carbono (Figura 6.14). Es decir, se observa una eficiencia superior al 100% a altas dosis y a altos ritmos de irradiación,

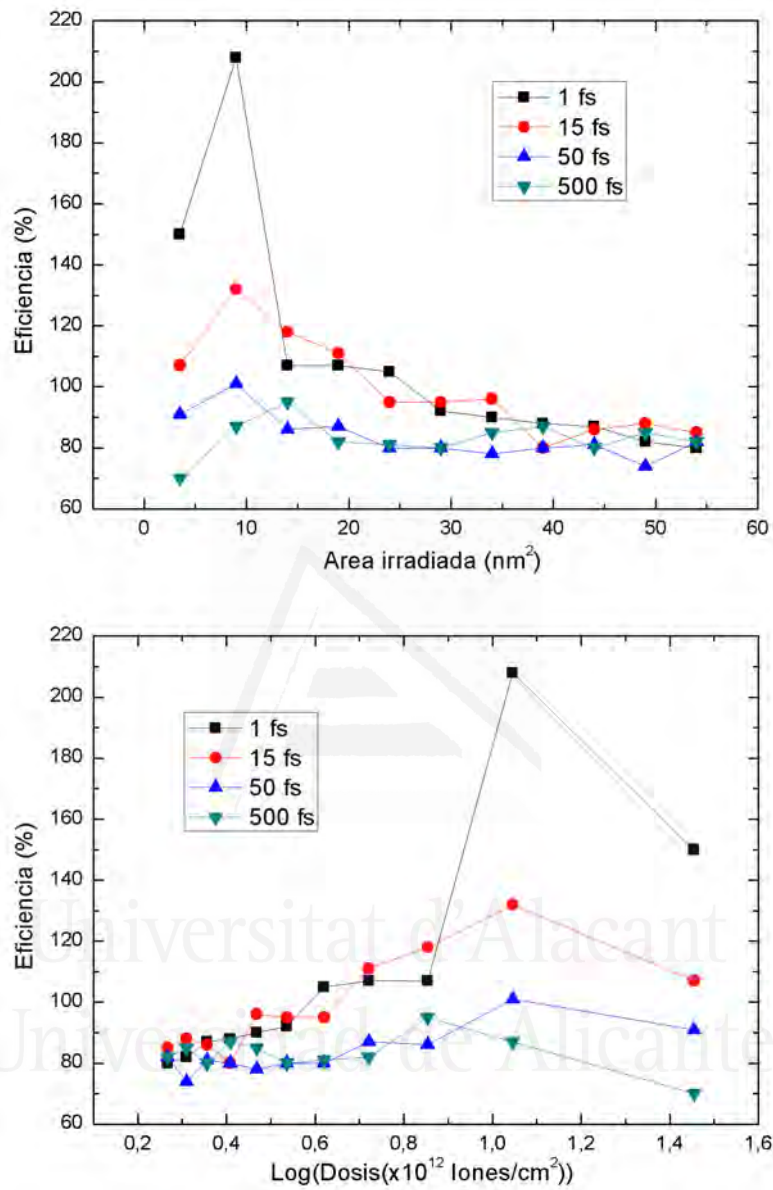


Figura 6.20: Eficiencia en la producción de vacantes mediante iones de argón de 200 eV.

correspondiéndose con los casos en los que se ha formado claramente un nanoporo. Y además, también se puede ver cómo la eficiencia converge a un 80% a bajas dosis, independientemente del ritmo de irradiación. A bajos ritmos de irradiación (superiores a 50 fs entre iones) se aprecia cómo la eficiencia se encuentra cerca del 80% para cualquier dosis, que significa que son los ritmos adecuados para permitir la relajación del sistema y que no se observe la

estructura de nanoporo (a excepción del caso en el que se irradia dentro de una región muy pequeña), sino la formación de defectos dispersos. Como se ha mencionado más arriba, este proceso de irradiación de mayor eficiencia es debido principalmente a la cantidad de momento transmitido por las partículas de argón a los átomos de carbono que conforman la red de grafeno sobre la que son lanzados. El cociente entre las eficiencias de un proceso de irradiación de grafeno con iones de argón o de carbono es muy próximo al cociente entre los momentos lineales de sendos tipos de proyectiles

$$\frac{Eff_{Ar}}{Eff_C} = \frac{0,8}{0,5} = 1,6 \quad (6.6)$$

$$\frac{p_{Ar}}{p_C} = \sqrt{\frac{2m_{Ar}E_{Ar}}{2m_C E_C}} \simeq 1,8 \quad (6.7)$$

donde se ha utilizado que $E_{Ar} = E_C = 200$ eV, $m_{Ar} = 39,95$ g/mol y $m_C = 12,01$ g/mol.

Esto es, la diferencia entre las masas de las especies atómicas que intervienen en estos procesos de irradiación hace que sea más probable arrancar limpiamente un átomo de carbono de la red de grafeno si se choca contra él un ion más masivo (argón) que si lo hiciera otro proyectil de la misma masa (carbono) que, en ese caso, y como se ha visto en la subsección anterior y como se puede apreciar en el QR4 (Apéndice B), existiría la posibilidad de que no terminara de arrancarse y fuera posteriormente reincorporado a la red durante la relajación del sistema, reparándola y consecuentemente obteniendo una menor eficiencia de formación de vacantes.

Para el caso de membranas irradiadas con Ar de 140eV, se observa que la eficiencia es también similar a la obtenida en el caso de láminas cuadradas aproximadamente el 75-80% (Figura 6.21). La dosis más alta alcanzada tras el bombardeo con 1000 iones de 140 eV de Argón ha sido de $0,075 \times 10^{14}$ iones/cm². Es importante resaltar que esta eficiencia es igual a la obtenida por Ahlgren et al. [22] en un estudio tanto experimental como computacional sobre irradiación de grafeno suspendido y de grafeno/Ir(111) mediante iones de argón de varias energías, así como la obtenida experimentalmente por López-Polin et al [10] con irradiación a esta misma energía de 140 eV. Esta eficiencia que hemos obtenido implicaría que tras la irradiación se haya conseguido aproximadamente un 0.125% de vacantes en nuestra muestra de 674644 átomos.

En cuanto al análisis de la formación de los diferentes defectos, podemos ob-

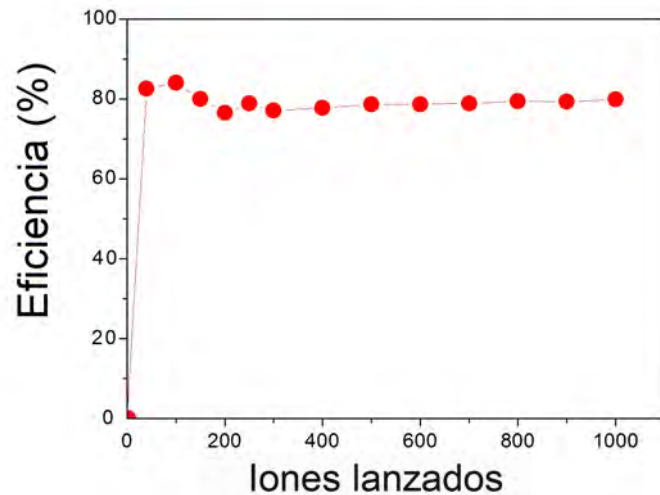


Figura 6.21: Eficiencia a la hora de formar vacantes que tiene una irradiación con iones de argón de 140 eV sobre una membrana circular de grafeno suspendido.

servar en la Figura 6.22 la producción de defectos bajo diferentes pre-tensiones aplicadas a la membrana de grafeno. La Figura 6.22.a muestra el número total de vacantes producidas en función de la dosis para diferentes deformaciones aplicadas. En todos los casos el número de defectos crece linealmente con la dosis y el número total de defectos es prácticamente el mismo para cualquier pre-tensión. En la Figura 6.22.b el número de vacantes con la dosis se representa para los diferentes tipos de defectos: monovacantes, divacantes y grupos que contienen más de 2 vacantes (trivacantes en adelante), y para dos pre-tensiones diferentes (una compresión de la membrana del -0.15% y un estiramiento del 0.15%). En este caso en el que en el gráfico quedan desglosados los tipos de daño por irradiación, se puede apreciar una diferencia en el número de divacantes, habiendo una mayor producción de este tipo de defectos para el caso de una deformación por compresión.

De nuevo, resaltamos que los valores de la curva de la Figura 6.22.b se refieren al total de vacantes pertenecientes a una clase de defecto determinada, de la misma manera que sucedía en la Figura 6.16 para el caso de la irradiación con carbono. Dada su baja concentración, los defectos clasificados como trivacantes y otros cúmulos de n -vacantes de mayor orden (multivacantes) son agrupados dentro de una misma curva. Estas cifras, para todas las pre-tensiones, quedan recogidas en las Tablas A.5 del Apéndice A. Para las energías aquí empleadas (140 eV), una significativa proporción de defectos son monovacantes, junto a una menor probabilidad de formación de divacantes (aproximadamente la mitad). Estos resultados son compatibles con los obte-

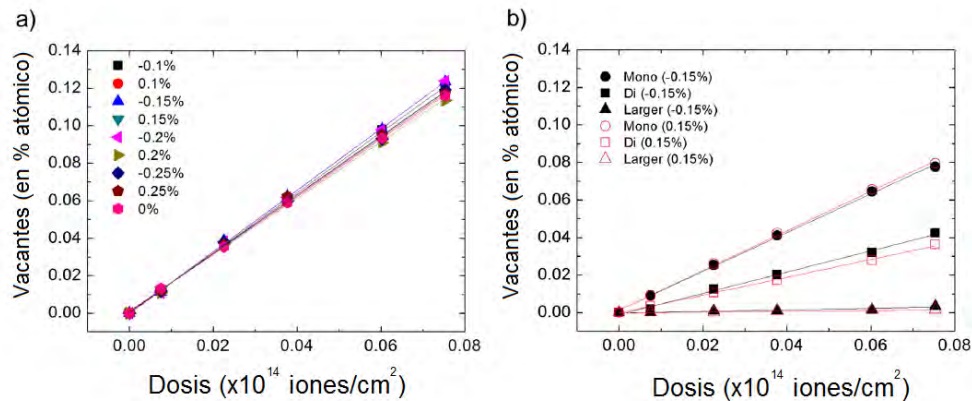


Figura 6.22: Defectos producidos en una lámina de grafeno en función de la dosis. a) Número total de vacantes (en % atómico) para diferentes pre-tensiones. b) Vacantes (en % atómico) pertenecientes a diferentes tipos de defectos puntuales para dos pre-tensiones aplicadas a la muestra: -0.15 % (compresión) y 0.15 % (tracción). Esta tendencia es similar para cualquier otra pareja de pre-tensiones.

nidos por Ahlgren et al. [22].

Las diferencias en el número de defectos producidos entre los casos de esfuerzos por compresión y por tracción para las divacantes se ven más claramente en la Figura 6.23. La Figura 6.23.a muestra la diferencia en el número total de vacantes producidas en un esfuerzo por compresión del -0.15 % y de uno por tracción del 0.15 % en función de la dosis. Esta diferencia se incrementa con la dosis, con mayor producción de defectos en el caso compresivo. En la misma figura, también se representa la diferencia en el número de monovacantes y divacantes en función de la dosis. Es interesante observar cómo las diferencias para las divacantes aumentan a medida que la dosis aumenta, teniendo finalmente más divacantes para una muestra comprimida que para una estirada. En cambio, para las monovacantes ocurre lo contrario. Esta tendencia se ha observado para todos los casos aquí estudiados excepto para aquellos a los que se les ha aplicado las pre-tensiones más altas.

La creciente formación de divacantes en las muestras comprimidas puede ser atribuida a cambios en los desplazamientos fuera del plano inducidos por la irradiación en este tipo de muestras, en comparación con los cambios fuera del plano que tienen lugar en las muestras estiradas. La Figura 6.23.b muestra el valor mínimo de la coordenada Z de la membrana como función de la dosis para el caso de -0.15 % (cuadrados) y 0.15 % (círculos). Las diferencias son destacables ya que mientras que no se aprecian cambios en la muestra estirada, se forma un profundo valle en la comprimida para las dosis más altas estudiadas. En la Figura 6.23.c se pueden distinguir las diferencias entre la

distribución y la amplitud de la longitud de onda de las corrugaciones creadas en la estructura inicial tensionada y el valle formado en la muestra debido a los efectos de la irradiación. Este valle es similar al obtenido para la irradiación de una membrana circular con iones de carbono del subapartado anterior.

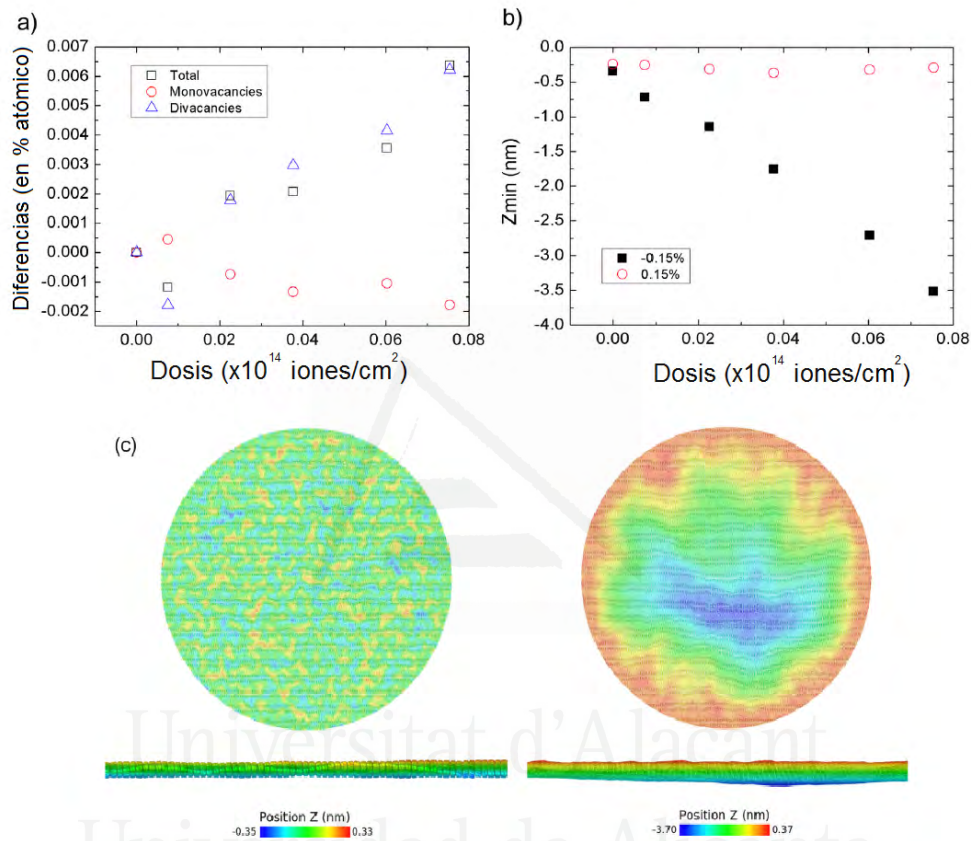


Figura 6.23: a) Diferencia entre el número de defectos producidos en función de la dosis entre una pre-tensión de -0.15% y una de 0.15% . b) Valor mínimo de la coordenada Z de los átomos de la membrana en función de la dosis para deformaciones iniciales de la membrana de -0.15% y de 0.15% . c) A la izquierda, vista frontal y lateral de la topografía de la membrana antes de la irradiación. A la derecha, vista frontal y lateral tras la irradiación para una dosis de $0,075 \times 10^{14}$ iones/cm².

Como se ha mencionado anteriormente y como quedaban representadas en las Figuras 6.7.b y 6.7.c, se observan dos tipos diferentes de divacantes. Y de acuerdo con su energía de formación más elevada, la divacante tipo *bone* es más improbable de encontrar que la de tipo *square*, al ser termodinámicamente menos favorable de producirse. La Figura 6.24.a presenta las concentraciones de estos dos tipos de divacantes para todas las pre-tensiones estudiadas y para la dosis más alta simulada ($0,075 \times 10^{14}$ iones/cm²). La mayoría de las divacantes formadas son las correspondientes a aquellas separadas una distancia

a primeros vecinos (*square*) y tan sólo unas pocas son de tipo *bone*, lo cual justifica la mayor estabilidad de las primeras. Al contrario que las de tipo *bone*, cuyo número de defectos parece independiente de la pre-tensión dada su escasa producción, para el caso de las divacantes tipo *square* podemos distinguir un mayor número de éstas para membranas comprimidas que para membranas estiradas. Este comportamiento lo atribuimos a las distorsiones de la membrana fuera del plano debido al efecto de la irradiación. La alta deformación de la membrana de grafeno cuando se encuentra sujeta a compresión podría favorecer la producción de defectos cercanos. La Figura 6.24.b muestra el valor mínimo de la componente Z de la membrana tras la irradiación a la dosis más alta aquí estudiada y para las diferentes pre-tensiones aplicadas. Cuando la membrana se encuentra bajo tensión, no se observan cambios significativos en los desplazamientos fuera del plano, por lo que ésta permanece prácticamente en el plano y sin corrugaciones. Sin embargo, cuando la membrana está sometida a una compresión, se pueden observar diferencias importantes en los desplazamientos fuera del plano, formándose un valle como el de la Figura 6.23.c. Esta topografía para muestras comprimidas podría ser la responsable del exceso de divacantes con respecto a las muestras estiradas.

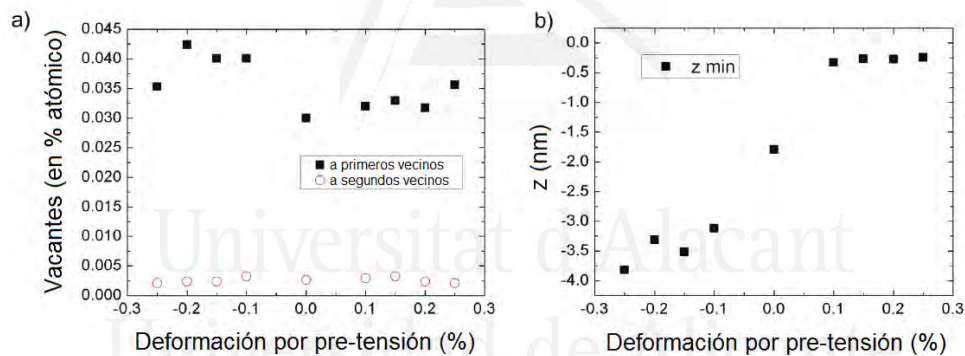


Figura 6.24: a) Número de divacantes en función de la deformación aplicada para una dosis de $0,075 \times 10^{14}$ iones/cm². Los cuadrados representan divacantes separadas entre ellas una distancia de primeros vecinos (*square*) y los círculos divacantes separadas una distancia igual a terceros vecinos (*bone*). b) Valor mínimo de la componente Z de la membrana tras la irradiación (misma dosis que en a)) para diferentes pre-tensiones aplicadas.

6.2. Irradiación de alta energía (\sim MeV)

En esta otra sección se va a dar un enfoque diferente a las simulaciones que representan procesos de irradiación. Para este caso, en lugar de simular la irradiación mediante el impacto de proyectiles sobre un blanco, se va a

emplear un modelo de espiga térmica para darle una rampa de energía a los átomos contenidos dentro de una región cilíndrica pertenecientes a la muestra y emular el efecto de transmisión de energía por frenado electrónico que experimentaría un sistema que ha sido atravesado por un haz de iones de muy alta energía. Además, este sistema se simulará bajo condiciones propias del medio interestelar.

6.2.1. Metodología

Se han realizado simulaciones de CMD utilizando de nuevo el código LAMMPS. Dentro de una celda de simulación cúbica de 5 nm de lado se han introducido una serie de láminas de grafeno de diversas formas y tamaños (ver Apéndice D), siendo éstas colocadas cuidadosamente con el fin de que no exista solapamiento entre las diferentes láminas y hasta llenar el máximo volumen posible de la caja de simulación. En total, se ha formado una estructura de láminas de grafeno conformada por 6875 átomos de carbono. No se han empleado condiciones periódicas en la simulación en ninguna de las tres direcciones espaciales. Para simular las interacciones entre los diferentes fragmentos que componen dicha estructura, se ha usado el potencial interatómico AIREBO [23] en el que se ha establecido un *cutoff* de 1.2 nm como límite para la componente del potencial que describe las interacciones entre átomos por fuerzas de Van der Waals. A pesar de que la distancia interatómica entre dos capas de grafito es de 0.335 nm, y en detrimento de la velocidad computacional de la simulación, se ha decidido utilizar este *cutoff* de 1.2 nm porque las láminas de grafeno que forman la estructura están colocadas formando diversos ángulos entre ellas, encontrándose normalmente grupos de átomos pertenecientes a fragmentos contiguos lo suficientemente alejados como para necesitar ser descritos con un *cutoff* mayor al correspondiente a la distancia usual entre capas paralelas de grafito.

En primer lugar, se ha llevado a cabo una relajación de la caja de simulación junto a una minimización del sistema empleando el algoritmo del gradiente conjugado, para así eliminar presiones residuales y adaptar el volumen de la simulación a la estructura final. A continuación, se realiza gradualmente un calentamiento inicial sobre todas las partículas de la muestra hasta los 2000 K durante 1 ps, para entonces mantener dicha temperatura durante 20 ps y finalmente bajarla a 2.73 K, temperatura que corresponde a la radiación de fondo cósmico de microondas [24]. De esta manera, con el calentamiento inicial, se alcanza un estado en el que el conglomerado de fragmentos de grafeno se encuentra en una configuración estable (Figura 6.25), tras haber liberado algunos productos de eyección debido a la agitación térmica producida sobre el sistema. Las simulaciones se han hecho utilizando NVE.

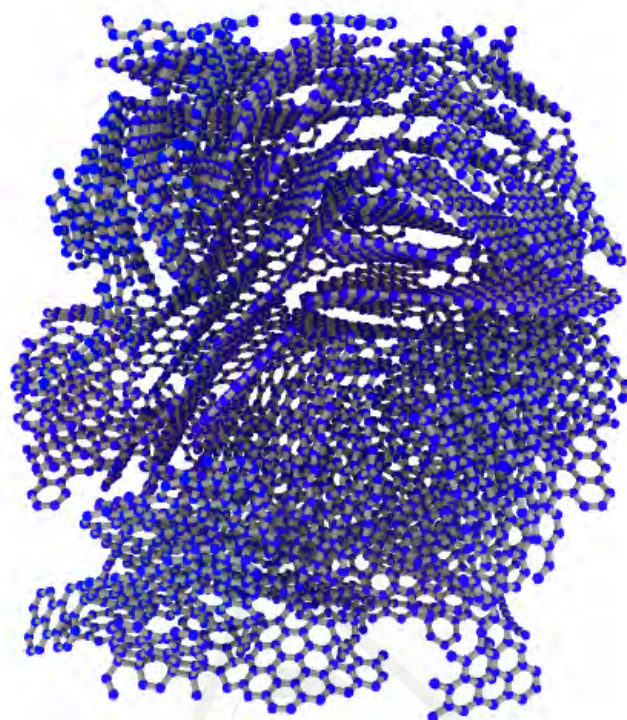


Figura 6.25: Estructura final estable dentro de un cubo de 50 Å de lado compuesta por diversas láminas de grafeno

Una vez se tiene la estructura estabilizada, se procede a simular el proceso de irradiación de la misma mediante iones de muy alta energía. Para ello, se emplea el método conocido en el campo del daño por radiación como modelo de espiga térmica [25], donde se aumenta repentinamente la temperatura de una región cilíndrica dentro de la caja de simulación para representar el paso de este haz energético. Para simular la espiga térmica, hemos definido una región cilíndrica a lo largo del eje Z que atraviesa la caja de simulación por su centro, sobre la que se aplicará una rampa de temperatura durante solo 0.2 ps. Se han realizado simulaciones para diferentes radios del haz de iones pesados que atraviesa la muestra (5, 10 y 20 Angstroms) así como para diferentes temperaturas del haz (15000, 20000, 30000 y 40000 K). En la Figura 6.26 se puede apreciar la influencia del haz y la disipación de la energía hacia el exterior en comparación con el tamaño de la muestra.

Una vez que el conglomerado de láminas de grafeno es atravesado por el haz energético, se deja relajar el sistema durante 20 ps, con un paso de tiempo de 0.5 fs, con el objetivo de observar para cada configuración simulada, cómo evoluciona el daño por irradiación y qué clases de partículas eyectadas produce este evento energético en una estructura formada por carbono bajo condicio-

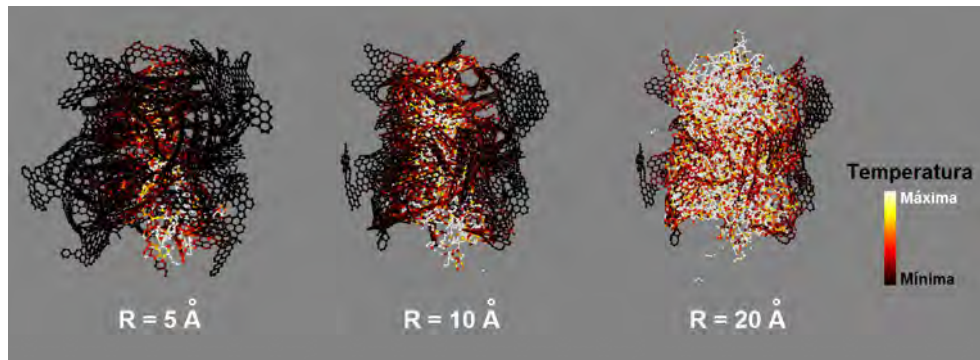


Figura 6.26: Ilustración de nuestra estructura de Carbono siendo atravesada por un haz energético para diferentes tamaños de la espiga térmica.

nes espaciales de presión y temperatura. Estos productos de irradiación son identificados mediante un análisis con OVITO.

6.2.2. Resultados

Como se ha comentado anteriormente, al realizar el calentamiento inicial de la muestra para conseguir una estructura compacta y estable sobre la que aplicar posteriormente la espiga térmica, se ha podido observar la existencia de productos de eyección de diversa naturaleza. Lo más representativos quedan recogidos en la Figura 6.27.

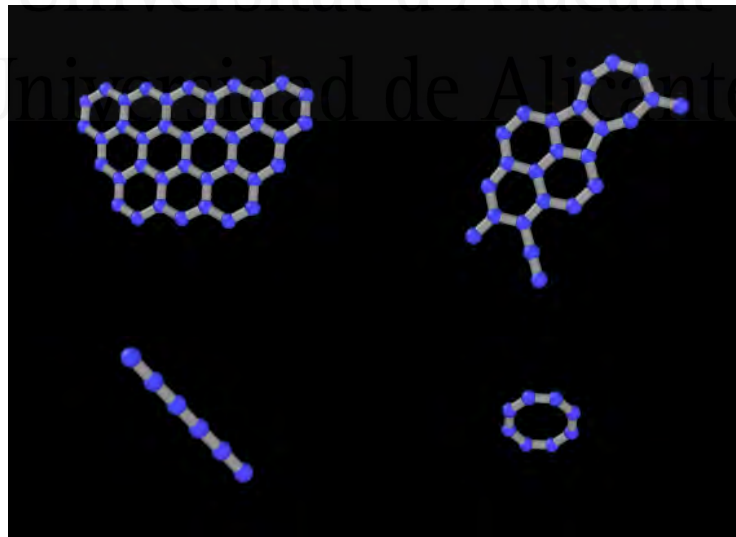


Figura 6.27: Algunos de los productos de eyección observados tras el calentamiento inicial de la muestra.

Pueden encontrarse estructuras con carácter sp^2 como pequeños fragmentos pertenecientes a una red de grafeno hexagonal prístina o con defectos, así como diversas estructuras con carácter sp como cadenas o anillos de átomos de carbono. Este proceso de calentamiento de la estructura de carbono, así como los diferentes productos de eyección resultantes, pueden verse en el vídeo del código QR5 Del Apéndice B. En este vídeo se puede observar además cómo algún fragmento expulsado de carácter sp^2 es transformado en cadenas de carbono y cómo alguna de estas cadenas dispersadas sufre una fragmentación durante su recorrido, alejándose de la muestra.

Una vez se ha conseguido obtener una estructura compacta y estable de átomos de carbono se procede a irradiarla con el método de la espiga térmica a diferentes tamaños y temperaturas del haz. En la Figura 6.28 se han recopilado imágenes para cada una de las configuraciones del haz y para varios momentos de la simulación de irradiación, con el fin de visualizar cualitativamente cómo los diferentes parámetros de tamaño y temperatura del haz afectarían a nuestra estructura, qué tipo de daño presentaría y cómo evolucionaría un sistema de este tipo. Cabe decir que cada uno de los colores que se observan en el conglomerado estaría asociado aproximadamente a cada uno de los diferentes fragmentos de grafeno iniciales utilizados para dar forma a la estructura final, los cuales pueden encontrarse en el Apéndice D.

De acuerdo con la Figura 6.28, surgen principalmente dos tipos de escenarios bien diferenciados: aquellos en los que a lo largo de la simulación la estructura principal permanece prácticamente inalterada y compacta, sin perder su estabilidad o su forma, y aquellos otros en los que el sistema sufre una gran dispersión de sus fragmentos y pierde toda su compactación, pudiéndose encontrar numerosos cúmulos de piezas de la estructura principal que son dispersados en todas direcciones, prácticamente destruyendo la muestra y convirtiéndola en producto de una potencial nube de polvo interestelar.

Por un lado, independientemente de la temperatura escogida, a bajos grosores del haz (5 Angstroms de radio) se puede observar rápidamente que el conglomerado apenas es modificado por la espiga térmica y, consecuentemente, apenas se han expulsado átomos durante el proceso de irradiación. Lo que aquí está sucediendo es que los átomos que experimentan la rampa de temperatura en el centro de la muestra adquieren mayor energía, pudiendo incluso escapar de los fragmentos de grafeno a los que pertenecen. Sin embargo, existe un gran número de átomos que se encuentran a muy baja temperatura (2.73 K) y que rodean a los átomos calientes. Estos átomos fríos y prácticamente inmóviles absorberían por sucesivas colisiones la energía de este pequeño grupo de átomos calientes, provocando la posterior reincorporación de los átomos calientes a algún lugar de la red y justificando así la compactación y estabilidad de la muestra a lo largo de la simulación. En todo caso, para conseguir desme-

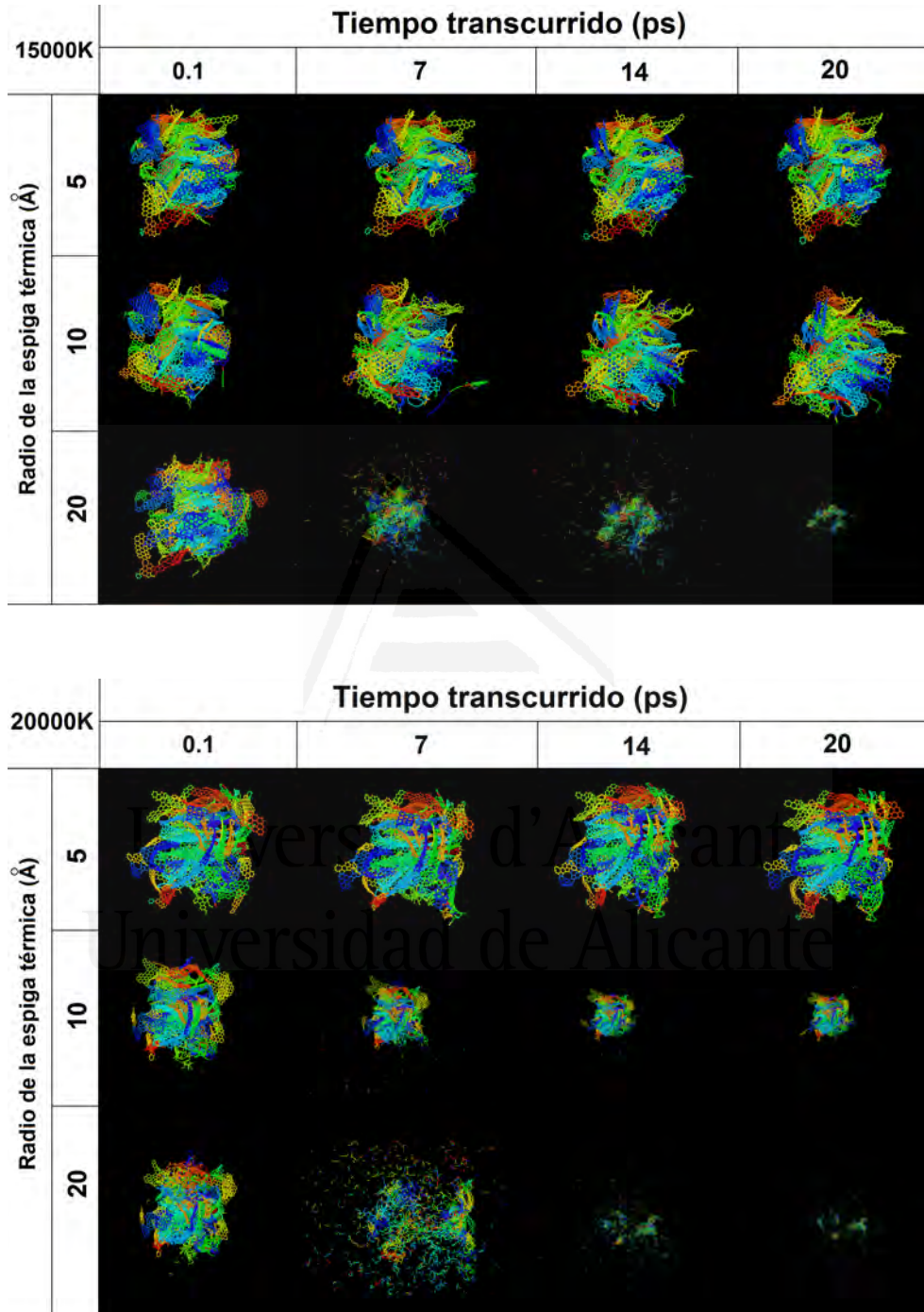


Figura 6.28: Evolución del sistema en función de la temperatura y del radio que establezcamos para la espiga térmica.

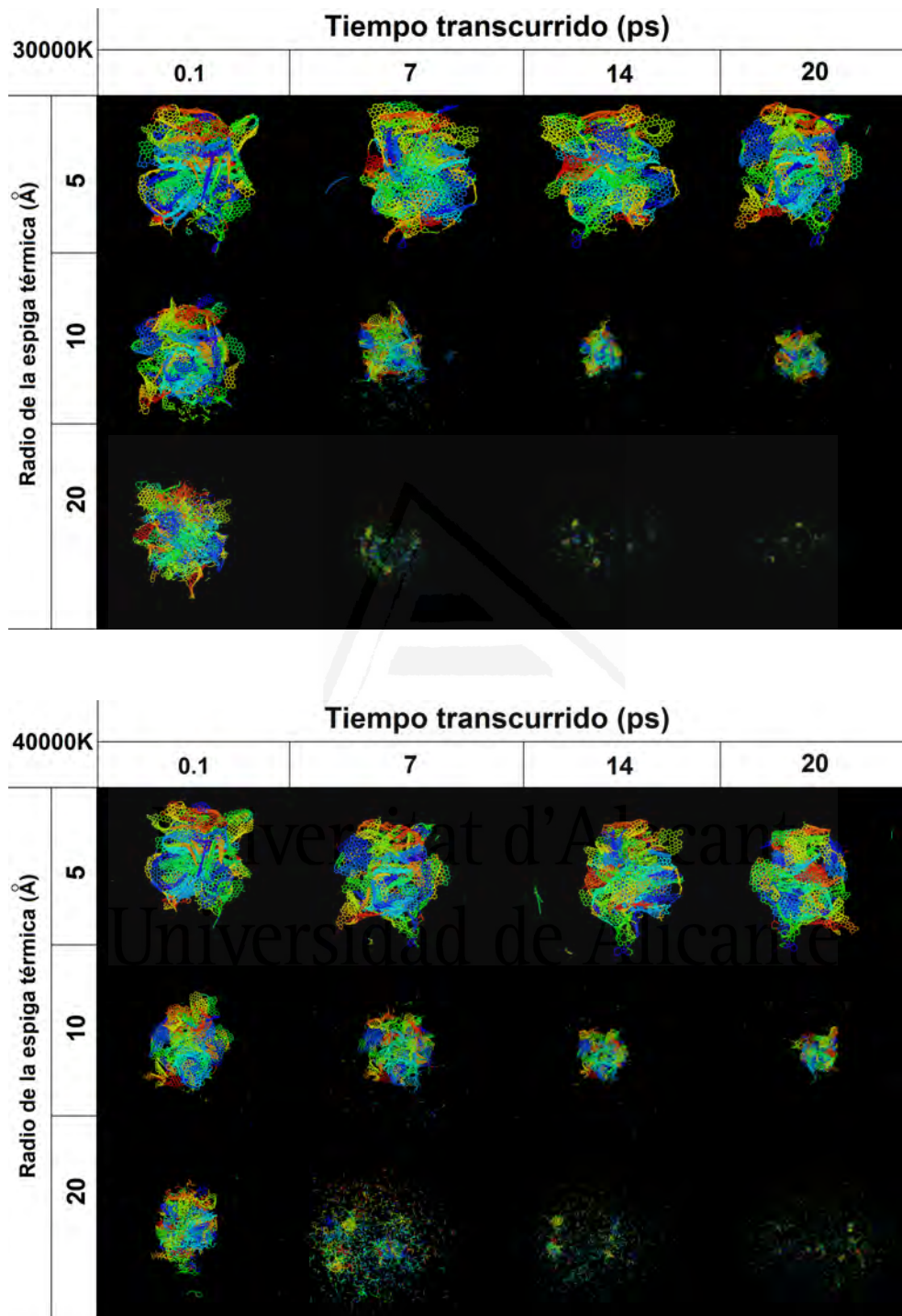


Figura 6.28: (Continuación) Evolución del sistema en función de la temperatura y del radio que establezcamos para la espiga térmica.

nuzar la estructura para este tamaño del haz serían necesarias temperaturas muchísimo más altas, de modo que la poca densidad de átomos irradiados puedan disipar la suficiente energía al resto de átomos inmóviles y que en conjunto puedan romper la estructura.

Por otro lado, para todo el rango de temperaturas estudiado, a altos grosores del haz (20 Angstroms de radio, equiparable a los 50 Angstroms de lado que posee la muestra) se puede comprobar que la estructura de grafeno acaba totalmente destruida al final de la simulación pertinente. Ya a los pocos picosegundos se observa que el proceso resultante de irradiar con esta espiga térmica es comparable a lo que en presencia de una estructura electrónica sería una explosión de Coulomb [25], pues en este caso la mayoría de átomos pertenecientes a la muestra han experimentado un aumento de energía cinética y poseen la suficiente como para escapar de los choques entre átomos y desgarrar la estructura. Consiguientemente, lo que en un inicio era una estructura estable y compacta finaliza siendo un conjunto de pequeños cúmulos dispersos y fragmentados del ensamblaje original. Se puede apreciar también de la Figura 6.28 que si ya bien es suficiente con un haz de 20 Angstroms de radio para destruir la estructura, existe un mayor desmenuzamiento de la misma a medida que se aumenta la temperatura del haz que atraviesa el sistema.

Cabe decir que existe una situación intermedia entre estos dos escenarios que es la que correspondería a obtener una estructura parcialmente desgarrada y parcialmente compacta. Para los parámetros de temperatura y tamaño de la espiga térmica seleccionados en nuestras simulaciones, no se ha conseguido observar esta situación más allá que en los casos de $R = 10$ Angstroms y para 20000 K, 30000 K y 40000 K, donde apenas el 5-10 % de los átomos son eyectados fuera de la estructura por el aumento de energía térmica del sistema, al mismo tiempo que se mantiene compacta la muestra. En cambio, para 15000 K la muestra permanece inalterada igual que sucedía en el primero de los escenarios que se han descrito arriba, ya que, aunque haya aumentado el número de átomos que adquieren un aumento de energía, seguiría sin ser la suficiente energía como para ser transferida al resto de átomos mediante colisiones y que éstos provoquen el desgarro del bloque hecho de fragmentos de grafeno. Para conseguir una simulación en cuyo estado final la expulsión de átomos de la muestra sea alrededor del 50 %, habría que jugar con los parámetros del haz, pero estará contenido dentro de los intervalos [30000, 40000] K y [10, 20] Angstroms.

En relación a lo aquí expuesto sobre los diferentes escenarios que puede conllevar la irradiación de nuestro sistema por un haz, se he realizado para estos dos casos más representativos un estudio cuantitativo de la evolución de los diferentes tipos de poblaciones que encontramos en nuestra muestra. A saber, distinguimos entre los cúmulos o poblaciones cuya principal hibridación

es de tipo sp^2 (cintas y fragmentos de grafeno) y aquellos otros grupos con hibridación de tipo sp (cadenas y anillos de carbono). Para distinguir entre los diferentes tipos de cúmulos se ha realizado un análisis mediante OVITO. En las Figura 6.29 y 6.30 se muestran los resultados obtenidos acerca de la evolución del porcentaje de átomos del sistema pertenecientes o bien a estructuras tipo sp o bien a tipo sp^2 . Quedan representados los dos casos más extremos: para un caso que representa el escenario donde la muestra permanece prácticamente inalterada ($R = 5$ Angstroms y $T = 15000$ K) y para un caso donde la muestra queda muy dañada ($R = 20$ Angstroms y $T = 40000$ K).

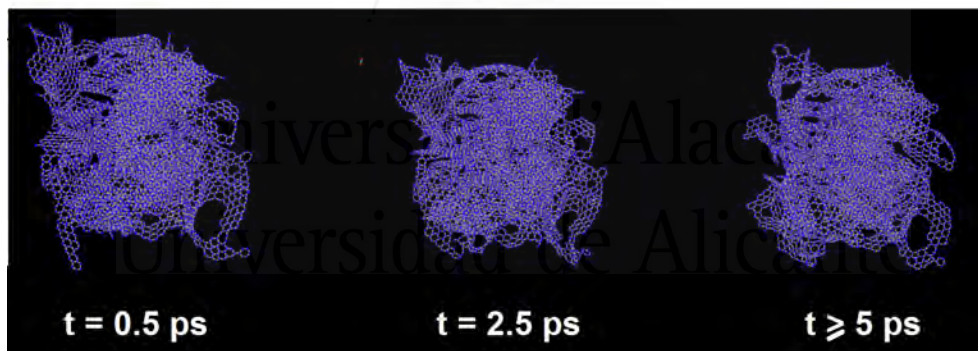
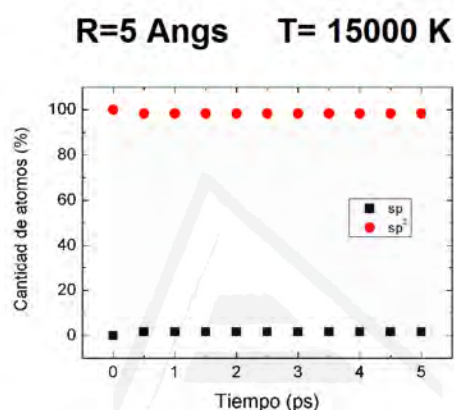


Figura 6.29: Arriba, evolución a lo largo del tiempo de las poblaciones sp (cuadrado negro) y sp^2 (círculo rojo) correspondientes a una simulación en la que un haz energético de 5 Angstroms de radio y a 15000 K atraviesa nuestra muestra compacta de láminas de grafeno de 50 Angstroms de lado. Abajo queda representada la estructura irradiada en varios estadios de la simulación. Los átomos pertenecientes a cúmulos tipo sp^2 quedan coloreados en azul y los pertenecientes a agrupaciones tipo sp quedan coloreados en rojo.

Es inmediato concluir que para esta configuración de la irradiación apenas va a notarse el efecto del haz energético y la muestra no va a resultar visiblemente dañada, por lo que las poblaciones sp y sp^2 van a permanecer prácticamente constantes durante toda la simulación. La diferencia en el número

de átomos pertenecientes a poblaciones tipo sp^2 entre el estado inicial y el final del sistema es inferior al 1%, lo que supone una pérdida de menos de 69 átomos durante todo el proceso. Se puede observar en la figura anterior cómo a los 2.5 ps se ha desprendido una pequeña cadena de carbono de la estructura principal.

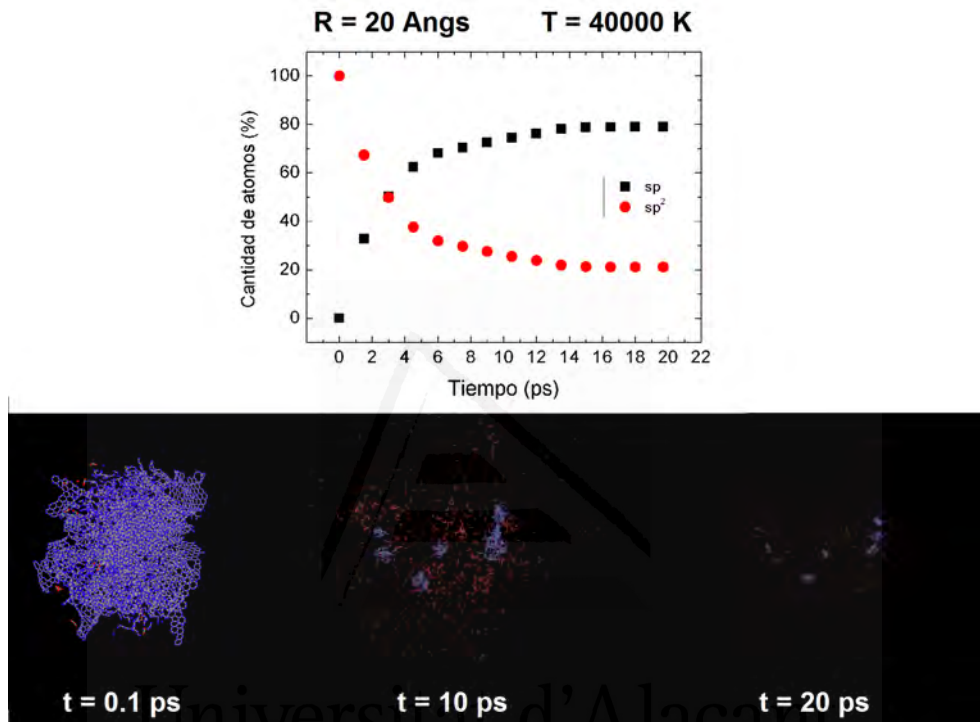


Figura 6.30: Arriba, evolución a lo largo del tiempo de las poblaciones sp (cuadrado negro) y sp^2 (círculo rojo) correspondientes a una simulación en la que un haz energético de 20 Angstroms de radio y a 40000 K atraviesa nuestra muestra compacta de láminas de grafeno de 50 Angstroms de lado. Abajo queda representada la estructura irradiada en varios estadios de la simulación. Los átomos pertenecientes a cúmulos tipo sp^2 quedan coloreados en azul y los pertenecientes a agrupaciones tipo sp quedan coloreados en rojo.

Contrariamente al caso anterior, la muestra se aprecia severamente dañada a causa del grueso haz energético que ha atravesado esta estructura de carbono, el cual afectaría aproximadamente al 80% de su volumen. Curiosamente, llegado a un punto en la simulación (alrededor de los 3 ps), se produce una inversión de la población predominando finalmente las estructuras con hibridación sp frente a aquellas más complejas con hibridación tipo sp^2 . Esto significa que durante el proceso de dispersión de átomos se ha producido además de un desgarrado de la estructura principal, una fragmentación de los productos eyectados, pasando inicialmente de ser una estructura de cintas de grafeno tipo sp^2 a ser un sistema formado por un 80% de cadenas y anillos de Carbono y

tan sólo por un 20 % de estructuras tipo grafeno. Además, se puede apreciar que para tiempos tardíos en la simulación las poblaciones del sistema ya se han estabilizado a los susodichos porcentajes, por lo que es de esperar que en el espacio se logren encontrar este tipo de estructuras estables. Todo ello se puede observar con más detalle en el vídeo QR6 del Apéndice B.

En la Figura 6.31 se muestran los diferentes tipos de abundancias estables que se han podido encontrar al analizar los productos de eyección resultantes de este último tipo de escenarios producidos por la irradiación de muy alta energía.

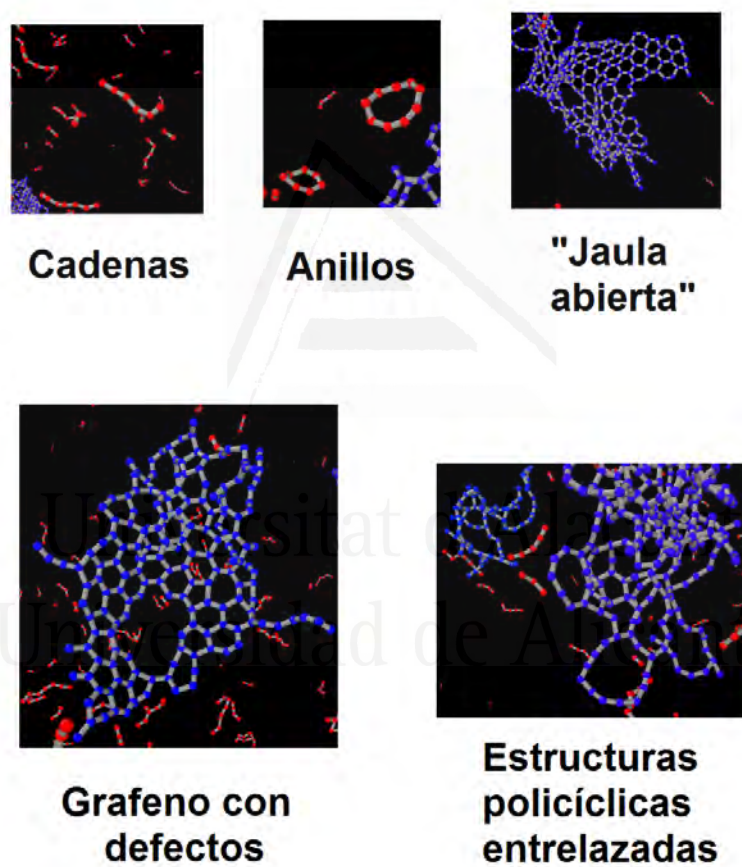


Figura 6.31: Diferentes productos de eyección estables tras 20 ps de simulación, resultado de la irradiación con una espiga térmica de 20 Angstroms de radio y 40000 K de temperatura. En azul quedan representados los átomos correspondientes a estructuras tipo sp^2 y en rojo aquellos pertenecientes a estructuras tipo sp .

De entre todo el zoo de estructuras de carbono expulsadas por la acción de la rampa de temperatura sobre la muestra, se pueden distinguir la existencia de cadenas, anillos, fragmentos de grafeno con defectos en su red (incluso

curvándose sobre sí mismos) y de estructuras policíclicas entrelazadas, de aspecto enredado. Todas estas estructuras son comparables a las de la Figura 3.9.c, descritas por Berné y Tielens [26] en su objetivo de encontrar evidencias de la ruta de formación de fullerenos (C_{60}) en el espacio, tras haber analizado los datos observacionales proporcionados por los telescopios Spitzer [27] y Herschel [28] acerca de la evolución química de compuestos de carbono del medio interestelar procedentes de la nebulosa NGC 7023. Ellos determinan que para formar este tipo de estructuras, con esos canales de fragmentación de cintas de grafeno, es necesaria una irradiación de muy alta energía (por ejemplo UV) o un proceso de fotólisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) que se puedan encontrar formando parte de nebulosas, constituyendo regiones de polvo del medio interestelar que hayan sido alcanzadas por algún evento cósmico muy energético o en las proximidades de estrellas muy calientes de tipo Wolf-Rayet (WR) [29]. Se trata de un tipo de estrellas muy masivas (aproximadamente 30 veces la masa del Sol) y de evolución rápida, que poseen potentes vientos estelares [30][31] y que, al provenir de estrellas de tipo espectral O (Figura 6.32), las temperaturas en su superficie son superiores a 20000 K. Es decir, sus vientos solares poseerían temperaturas similares a las aquí estudiadas. Las galaxias que poseen una densidad de este tipo de estrellas más elevada de lo habitual se denominan galaxias de Wolf-Rayet [32][33], las cuales además forman parte de las llamadas galaxias de brote estelar, que consisten en regiones muy activas con una alta tasa de nacimiento de estrellas.

Además de ver cómo evoluciona nuestro compuesto de carbono con el tiempo en estos dos tipos de escenarios arriba detallados, otro aspecto interesante de estos cálculos consiste en ver cómo los parámetros correspondientes al tamaño y a la temperatura de la espiga térmica simulada podría afectar a las diversas abundancias de estas estructuras tipo sp y sp^2 a lo largo de la simulación. Para ello, hemos seleccionado tres instantes correspondientes a situaciones tempranas (1 ps), intermedias (10 ps) y finales (20 ps) del proceso de irradiación y hemos hallado las abundancias de las poblaciones tipo sp^2 y tipo sp para los tres tamaños estudiados del haz energético. Estos resultados quedan recogidos en la Figura 6.33.

Se puede apreciar de estas figuras que a medida que evoluciona el sistema, para una misma temperatura y para cualquier tamaño del haz, disminuye el número de átomos pertenecientes a estructuras tipo sp^2 a la vez que se incrementa el número de cúmulos de estructuras tipo sp , al ir produciéndose la sucesiva fragmentación de la muestra. Este efecto se ve especialmente a $R = 20$ Angstroms, ya que a radios menores únicamente una pequeña cantidad de átomos es arrancada de la estructura y el porcentaje de las diferentes poblaciones apenas varía.

Por otro lado, dado un radio del haz y un instante de tiempo, se aprecie

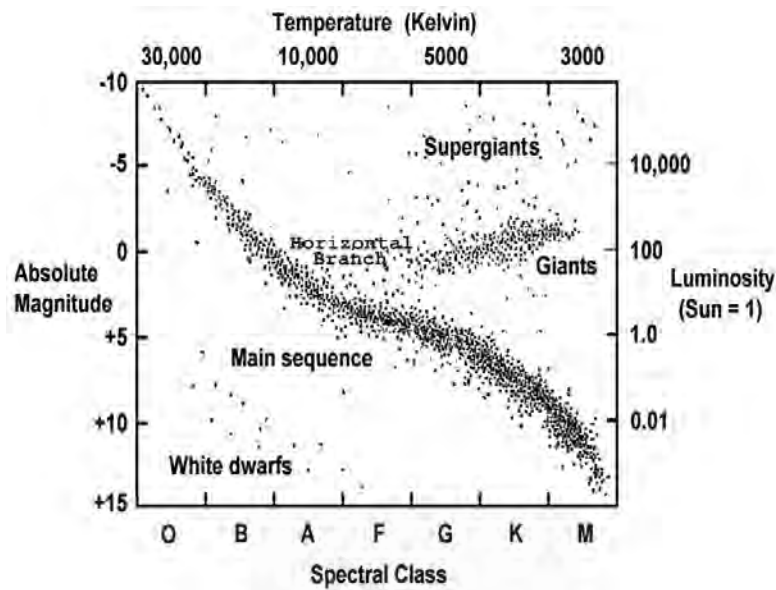


Figura 6.32: Típico diagrama de Hertzsprung-Russell (HR) de evolución estelar que recoge la clasificación de los diferentes tipos de estrellas y sus principales características en base a su luminosidad y clase espectral, la cual está relacionada con las temperaturas de sus superficies. De acuerdo con este diagrama, las estrellas tipo Wolf-Rayet (WR) se encontrarían en la esquina superior izquierda. Imagen extraída de la web de la Universidad de Harvard dedicada al observatorio de rayos X *Chandra* [34].

que el número de estructuras tipo sp^2 disminuye a medida que aumentamos la temperatura del haz que atraviesa la muestra. Esto es debido a que cuanto más energía se le haya transferido a la región de átomos afectada de la muestra, más agitación se producirá entre los átomos de la red y por tanto la probabilidad de romper y/o escapar de la estructura será mayor cuanto mayor sea la temperatura del haz que atraviese el sistema.

Por último, fijando una temperatura y un instante de tiempo, se ve claramente que el tamaño del haz que irradia la estructura es determinante a la hora de hallar las abundancias tipo sp y sp^2 , resultando en una mayor cantidad de tipo sp cuanto mayor es el radio de acción de la espiga térmica simulada.

Estos casos podrían resumirse en que el daño provocado por este tipo de irradiación de alta energía queda estrechamente ligado a los parámetros escogidos para simular la espiga térmica, siendo más alto a medida que se aumente la temperatura (energía) del haz que atraviese la estructura, así como del tamaño de este haz en relación al tamaño final del sistema a irradiar. Es evidente pensar que cuantos más átomos de la estructura principal abarque el haz iónico, más probable será que ésta sufra un daño más elevado por el efecto de la irradiación. Es interesante observar que en el instante final de la simulación, para

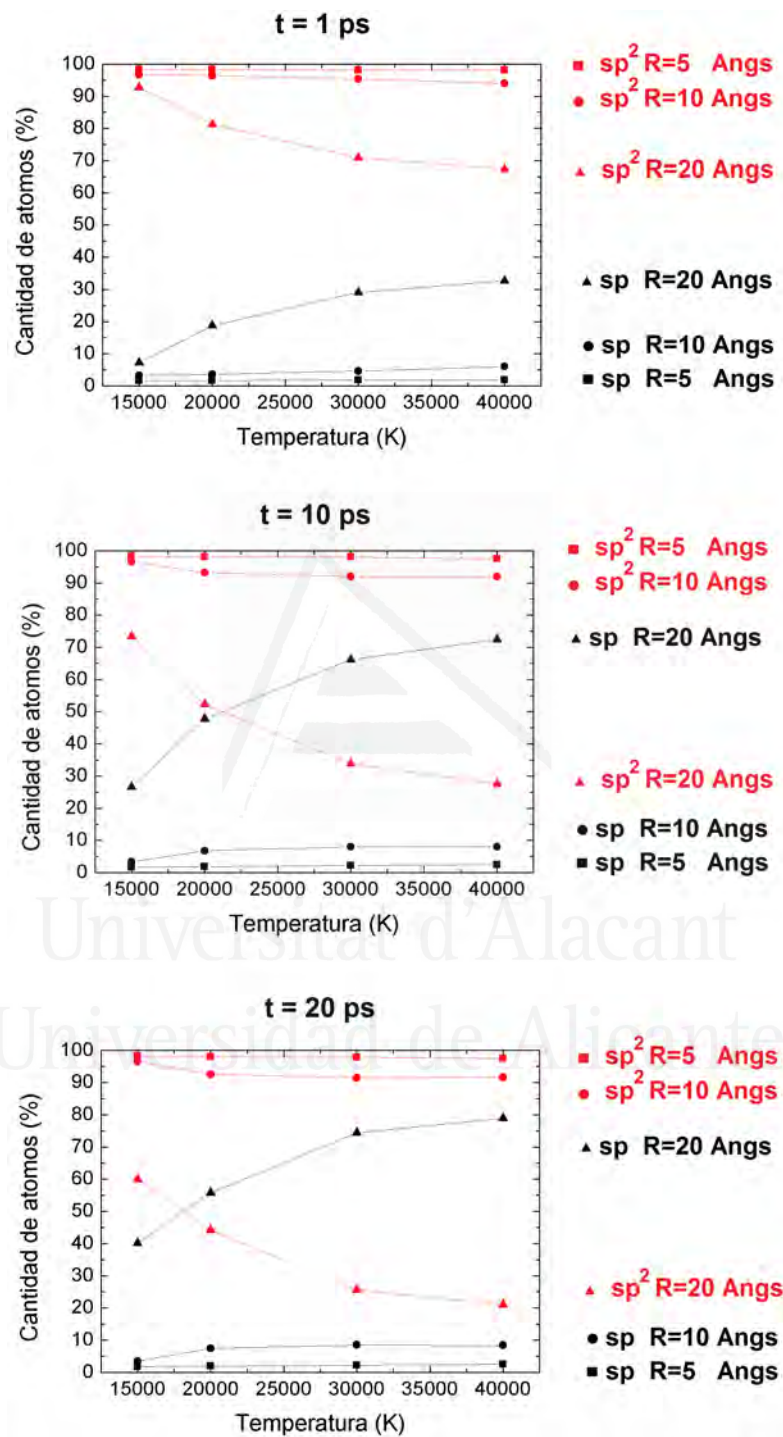


Figura 6.33: Abundancia de las poblaciones sp (en negro) y sp^2 (en rojo) en función de la temperatura de la espiga térmica para tres instantes diferentes y para los tres tamaños del haz energético aquí estudiados.

determinados parámetros de la irradiación, se llega a producir una inversión en la población de estructuras tipo sp^2 , volviéndose menos predominantes que las sp . Concretamente, esta inversión en las poblaciones únicamente sucede para el caso en el que la espiga térmica tiene un radio igual a 20 Angstroms, y observamos este efecto para los casos en los que además el haz posee una temperatura superior a 20000 K. Realizando un ajuste de las dos curvas de poblaciones que se intersectan e igualando sus ecuaciones, se ha hallado que se obtendría una población final del 50 % de estructuras tipo sp y del 50 % de estructuras tipo sp^2 cuando un haz de tamaño 20 Angstroms irradiara nuestra estructura a una temperatura de 17754 K. Cabe mencionar que para haces más estrechos no se lograría obtener una inversión en las poblaciones, aunque se aumente considerablemente la temperatura, ya que existe una saturación en las curvas de las de tipo sp^2 alrededor del 90 %.

6.3. Resumen y conclusiones

En este capítulo se ha empleado CMD para estudiar el efecto y el tipo de daño que pueden sufrir diferentes estructuras de carbono basadas en grafeno cuando son sometidas a un proceso de irradiación. Estos resultados vendrán determinados por diversos parámetros de la simulación como pueden ser la energía y el tipo de proyectil incidente, así como la dosis aplicada, el ritmo de incidencia de los iones, el tamaño de la muestra sobre la que se irradia o incluso podrían depender de la geometría de la misma o de las tensiones iniciales que presente el sistema. Básicamente se han dividido los resultados aquí presentados según la irradiación se haya realizado a baja energía, mediante la implantación de iones uno a uno sobre la muestra, o a muy alta energía, emulando un haz de iones que atraviesa repentinamente una estructura de cintas de grafeno bajo condiciones astrofísicas.

Por un lado, se han realizado simulaciones a baja energía (200 eV) o bien implantando iones de Carbono o bien de Argón a muestras de grafeno cuadradas de varios tamaños (5 nm x 5 nm y 17 nm x 17 nm), a diferentes dosis y a ritmos de bombardeo desde 1 fs entre dos iones consecutivos hasta 500 fs, con el fin de averiguar cómo el cambio de estos parámetros de la simulación afecta a las diferentes clases de formaciones de defectos que podemos encontrar en la muestra, desde la generación de un nanoporo hasta la formación de defectos dispersos. Las simulaciones revelan que además se produce la formación de estructuras muy estables como cadenas monoatómicas de átomos de carbono o cadenas paralelas. Estos tipos de estructuras se han observado experimentalmente tras la irradiación mediante electrones de una muestra de grafeno [20]. Para dosis y ritmos de irradiación muy altos se consiguen formar nanoporos,

tanto para las simulaciones en las que se irradia con carbono como para aquellas en las que los iones que intervienen son átomos de argón. Estos nanoporos se han observado en anteriores simulaciones por otros autores [4] a energías más altas. Aquí demostramos cómo estos nanoporos también pueden formarse a energías más bajas (200 eV). Para una dosis mayor que $2,8 \times 10^{12}$ iones/cm² (correspondiente a 80 iones lanzados sobre un área de 29 nm²) se observa la presencia de defectos aislados, independientemente del ritmo de irradiación y del tipo de proyectil estudiado (carbono y argón). Debido a la transmisión de momento de estos iones masivos de argón sobre los átomos de la red, se arranca mayor número de átomos sin permitir que puedan quedar débilmente ligados a la red y que ésta se recomponga en una posterior relajación, como sucedía en el caso de la irradiación con los iones de carbono, menos masivos. Esto conlleva que para ritmos de irradiación lo suficientemente lentos (superiores a 50 fs) como para permitir la relajación de la muestra entre impactos consecutivos y que no se produzca daño en cascada, se tenga una mayor eficiencia a la hora de producir defectos irradiando grafeno mediante iones de argón (sobre un 80 %, es decir, 80 vacantes producidas por cada 100 iones lanzados) que irradiando la muestra mediante iones de carbono, con una eficiencia alrededor del 50 %. Esto es, la diferencia entre las masas de las especies atómicas que intervienen en estos procesos de irradiación hace que sea más probable arrancar limpiamente un átomo de carbono de la red de grafeno si se choca contra él un ion más masivo (argón) que si lo hiciera otro proyectil de la misma masa (carbono), que en ese caso existiría la posibilidad de que fuera reincorporado a la red, reparándola y por tanto disminuyendo su eficiencia de formación de vacantes. Estas simulaciones de láminas cuadradas fijadas por dos de sus bordes también muestran que a altas dosis de irradiación y para sistemas pequeños (5 nm x 5 nm), la lámina de grafeno sufre un pandeo, a diferencia de los casos en los que se irradia una lámina con un tamaño más grande, de 17 nm x 17 nm en los cuales, independientemente del tipo de ion lanzado, la muestra muestra un comportamiento ondulatorio. En general, estos cálculos muestran cómo variando y ajustando los diferentes parámetros de la irradiación tal como la dosis, ritmo de irradiación y el tipo de ion, podemos generar en grafeno diferentes tipos de defectos de manera selectiva, desde monovacantes hasta cadenas atómicas y nanoporos. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los altos ritmos de irradiación aquí simulados no se corresponderían con los experimentales, ya que sería computacionalmente inviable simular estas escalas de tiempo experimentales (milisegundos). No obstante, como se ha visto, se pueden encontrar estructuras tras estos procesos de irradiación que corresponden a resultados experimentales.

Además de la irradiación con iones de carbono y argón sobre láminas cuadradas de grafeno, también se han llevado a cabo simulaciones de irradiación con ese mismo tipo de proyectiles sobre láminas de grafeno con geometría circular fijadas por todo su borde exterior, emulando así el comportamiento de

una membrana. A diferencia del caso en el que teníamos una lámina cuadrada, que presentaba un comportamiento ondulatorio, a medida que se aumentaba la dosis durante la irradiación de una membrana circular, ésta sufre un pandeo y se curva formando un profundo valle en su zona central, consecuencia del continuo impacto y transferencia de momento de los iones y de la fijación de todo su borde exterior. La eficiencia a la hora de formar vacantes bajo este tipo de lámina circular coincide con la eficiencia observada en las láminas cuadradas en el escenario donde se crean defectos dispersos: un 80 % para impactos con argón y un 50 % para colisiones con iones de carbono. Las probabilidades de formar defectos bajo este tipo de proyectiles y el tipo de defectos encontrados son compatibles con los estudios de Ahlgren et al. [22] y de Bellido y Seminario [5]. En cuanto al análisis de la producción de defectos, no existe gran diferencia a la hora de comparar las diversas poblaciones de defectos producidas irradiando muestras con las distintas geometrías aquí estudiadas, siempre y cuando no se produzca un daño en cascada. Los defectos producidos son principalmente monovacantes, en menor proporción divacantes y, en mucha menor frecuencia, grupos de vacantes de mayor orden (trivacantes en particular). Tanto irradiando con iones de carbono como con iones de argón, nuestras simulaciones para membranas circulares muestran que a baja energía (140-200 eV) el número total de defectos producidos aumenta linealmente con la dosis, independientemente de la deformación inicial aplicada a la muestra. Esta deformación inicial influye especialmente en el tipo de defecto formado. Bajo un esfuerzo de compresión, y para la misma dosis, el número total de defectos es ligeramente superior que si se produjeran bajo un esfuerzo de tracción. Más significativamente, el número de monovacantes es inferior en los casos en los que se aplica una compresión, y además se favorece la formación de vacantes, mayoritariamente las de tipo *square*, al ser más estables termodinámicamente que las de tipo *bone*. Atribuimos estas diferencias en la producción de vacantes en los casos de compresión a los cambios producidos en los desplazamientos fuera del plano de la membrana, inducidos por el proceso de irradiación. En los casos en los que se aplica una deformación por tracción, apenas se observan cambios en el perfil topográfico de la muestra, mientras que para el caso compresivo se formaría un profundo valle debido a la irradiación, que favorecería la formación de estos defectos cercanos entre ellos.

Por último, se han realizado simulaciones de irradiación de muy alta energía en las que una estructura formada por un conglomerado de cintas de grafeno (un cubo de 50 Angstroms de lado) es atravesada por un haz energético siguiendo el método de la espiga térmica. Se han utilizado temperaturas del haz desde los 15000 K hasta los 40000 K y, simulando una irradiación cilíndrica, con tamaños del haz desde los 5 Angstroms hasta los 20 Angstroms de radio. Esta estructura de átomos de carbono está simulada bajo condiciones astrofísicas con el fin de reproducir un escenario que puede tener lugar en el medio interestelar, ya que existen formaciones de moléculas de carbono complejas

en el espacio formando parte de una nube de polvo estelar (por ejemplo de una nebulosa), y en el que estas moléculas son atravesadas por alguna clase de evento cósmico muy energético. Nuestras simulaciones revelan que los parámetros definidos para la temperatura y el tamaño del haz incidente son determinantes a la hora de estudiar cómo afecta el daño por irradiación de muy alta energía a este tipo de moléculas de carbono. En general, cuanto más energético y más ancho sea el haz que atraviese la muestra, más daño producirá en la misma. Para tamaños del haz mayores a 20 Angstroms de radio que atraviesen nuestro sistema y temperaturas superiores a 20000 K, se produce una inversión en las poblaciones de los productos resultantes del proceso de irradiación. Es decir, partiendo de una estructura general de carácter sp^2 , formada por una aglomeración de cintas de grafeno, se logran obtener productos de irradiación caracterizados por portar una hibridación tipo sp (cadenas o anillos de carbono), pudiendo éstos últimos superar en cantidad al número de átomos pertenecientes a productos de irradiación de carácter sp^2 (grafeno defectuoso, estructuras policíclicas entrelazadas o jaulas). Este tipo de daño por irradiación observado en las simulaciones reproduce el observado en un estudio de Berné y Tielens [26] sobre la nebulosa NGC 7023, donde explican que la evolución química de los hidrocarburos policíclicos aromáticos presentes en el medio interestelar bajo la influencia de fotones de alta energía combina los efectos de isomerización y fragmentación de estas moléculas basadas en el carbono, estableciendo rutas de formación de jaulas de carbono y fullerenos, así como de cadenas o anillos de carbono. Por tanto, estas simulaciones de irradiación de muy alta energía podrían corresponderse con una adecuada modelización y descripción de escenarios bajo condiciones astrofísicas en los que haya abundancia de moléculas sencillas de carbono, atravesadas por un evento muy energético como rayos cósmicos o vientos solares. Hay indicios para pensar que estos cálculos, con el rango de temperaturas aquí estudiado (15000-40000 K), podrían servir para describir el daño por irradiación de este tipo de moléculas que se encuentren por ejemplo en entornos de estrellas muy calientes como las de tipo Wolf-Rayet, que poseen fuertes vientos solares y temperaturas en su superficie superiores a 20000 K. Este estudio muestra algunas de las rutas de isomerización y fragmentación presentes en la evolución del daño por irradiación de este tipo de estructuras de carbono del medio interestelar y, en general, ayuda un poco más a entender el inventario de material orgánico que existe en el espacio.




Bibliografía

- [1] S. Plimpton, *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*, J Comp Phys, 117, 1-19 (1995).
- [2] J. Tersoff, *New empirical approach for the structure and energy of covalent systems*, Phys. Rev. B 37, 6991 (1988).
- [3] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *Stopping and Ranges of Ions in Matter*, Pergamon Press, New York, Vol. 1 (1985).
- [4] W. Li, L. Liang, S. Zhao, S. Zhang, J. Xue, *Fabrication of nanopores in a graphene sheet with heavy ions: a molecular dynamics study*, J. Appl. Phys. 114, 234304 (2013).
- [5] E. P. Bellido, J. M. Seminario, *Molecular Dynamics Simulations of Ion-Bombarded Graphene*, J. Phys. Chem. C, 116, 4044-4049 (2012).
- [6] D. G. Kvashnin, P. B. Sorokin, *Effect of Ultrahigh Stiffness of Defective Graphene from Atomistic Point of View*, J. Phys. Chem. Lett., 6, 2384 (2015).
- [7] N. Inui, K. Mochiji, K. Moritani, *Actuation of a suspended nano-graphene sheet by impact with an argon cluster*, Nanotechnology, 19, 505501 (2008).
- [8] K. Nordlund, N. Runeberg, D. Sundholm, *Repulsive interatomic potentials calculated using Hartree-Fock and density-functional theory methods*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 132, 45-54 (1997).
- [9] E. Polak, G. Ribiere, *Note sur la convergence de méthodes de directions conjuguées*, Rev. Fr. d'Informatique et de Recherche Opérationnelle, 16, 35-43 (1969).

- [10] G. López-Polín, C. Gómez-Navarro, V. Parente, F. Guinea, M. I. Katsnelson, F. Pérez-Murano, J. Gómez-Herrero, *Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation*, Nature Physics 11, 26-31 (2015).
- [11] A. Stukowski, *Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the Open Visualization Tool*, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 18, 015012 (2010).
- [12] L. G. Zhou, S.-Q. Shi, *Formation energy of Stone-Wales defects in carbon nanotubes*, Appl. Phys. Lett. 83 (6), 1222-1225 (2003).
- [13] J. Kotakoski, J. C. Meyer, S. Kurasch, D. Santos-Cottin, U. Kaiser, A. V. Krasheninnikov, *Stone-Wales-type transformations in carbon nanostructures driven by electron irradiation*, Phys. Rev. B, 83, 245420 (2011).
- [14] P. A. Thrower, R. M. Mayer, *Point defects and self-diffusion in graphite*, Phys. Status Solidi A, 47, 11 (1978).
- [15] A. Santana, A. M. Popov, E. Bichoutskaia, *Stability and dynamics of vacancy in graphene flakes: Edge effects*, Chem. Phys. Lett. 557, 80-87 (2013).
- [16] H. Zhang, M. Zhao, X. Yang, H. Xia, X. Liu, Y. Xia, *Diffusion and coalescence of vacancies and interstitials in graphite: A first-principles study*, Diamond Relat. Mater. 19, 1240 (2010).
- [17] A. V. Krasheninnikov, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, R. M. Nieminen, *Bending the rules: Contrasting vacancy energetics and migration in graphite and carbon nanotubes*, Chem. Phys. Lett. 418, 132-136 (2006).
- [18] M. T. Lusk, L. D. Carr, *Nanoengineering Defect Structures on Graphene*, Phys. Rev. Lett. 100, 17550 (2008).
- [19] A. V. Krasheninnikov, K. Nordlund, J. Keinonen, *Production of defects in supported carbon nanotubes under ion irradiation*, Phys. Rev. B, 65, 165423 (2002).
- [20] C. Jin, H. Lan, L. Peng, K. Suenaga, S. Iijima, *Deriving Carbon Atomic Chains from Graphene*, Phys. Rev. Lett. 102, 205501 (2009).
- [21] S. S. Terdalkar, S. Zhang, J. J. Rencies, K. J. Hsia, *Molecular dynamics simulations of ion-irradiation induced deflection of 2D graphene films*, J. Solids Struct. 45, 3908-391 (2008).
- [22] E. H. Åhlgren, S. K. Hämäläinen, O. Lehtinen, P. Liljeroth, J. Kotakoski, *Structural manipulation of the graphene/metal interface with Ar⁺ irradiation*, Phys. Rev. B 88, 155419 (2013).

- [23] Stuart, Tutein, Harrison, *A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions*, J Chem Phys, 112, 6472-6486 (2000).
- [24] D.J. Fixsen, E. S. Cheng, J. M. Gales, J. C. Mather, R. A. Shafer, E. L. Wright, *The Cosmic Microwave Background Spectrum from the Full COBE FIRAS Data Set*, Astrophysical Journal 473, 576 (1996).
- [25] E. M. Bringa, R. E. Johnson, *Coulomb Explosion and Thermal Spikes*, Phys. Rev. Lett. 88, 165501 (2002).
- [26] O. Berné, A. G. G. M. Tielens, *Formation of buckminsterfullerene (C₆₀) in interstellar space*, PNAS, 109, 401-406 (2012).
- [27] M. W. Werner et al., *The Spitzer Space Telescope Mission*, Astrophys. J. 154, 1-9 (2004).
- [28] G. L. Pilbratt et al., *Herschel Space Observatory. An ESA facility for far-infrared and submillimetre astronomy*, Astron. Astrophys. 518 (2010).
- [29] P. A. Crowther, *Physical Properties of Wolf-Rayet Stars*, Annu. Rev. Astron. Astrophys, 45, 177-219 (2007).
- [30] R. K. Prinja, M. J. Barlow, I. D. Howarth, *Terminal Velocities for a Large Sample of O Stars, B Supergiants, and Wolf-Rayet Stars*, Astrophysical Journal v.361, p.607 (1990).
- [31] I. D. Howarth, R. K. Howarth, D. Massa, *The IUE MEGA Campaign: The Rotationally Modulated Wind of zeta Puppis*, Astrophysical Journal Letters v.452, p.L65 (1995).
- [32] I. Drozdovsky, R. E. Schulte-Ladbeck, U. Hopp, L. Greggio, M. M. Crone, *The Dwarf Irregular/Wolf-Rayet Galaxy NGC 4214. I. A New Distance, Stellar Content, and Global Parameters*, The Astronomical Journal, Volume 124, Issue 2, pp. 811-827 (2002).
- [33] E. Pérez-Montero, A. I. Díaz, *The nature of the Wolf-Rayet galaxy Mrk 209 from photoionization models*, Mon Not R Astron Soc, 377 (3): 1195-1205 (2007).
- [34] http://chandra.harvard.edu/edu/formal/variable_stars/HR_student.html



Resultados: Propiedades mecánicas del grafeno: influencia de la irradiación y la deformación

7.1. Introducción

En este capítulo se presenta cómo las propiedades mecánicas del grafeno pueden verse alteradas por la introducción de defectos en su red o incluso por el hecho de que una lámina de grafeno se vea modificada tras aplicar una deformación (tensión o compresión) o por la temperatura.

Tal y como se describió en el Capítulo 4, el valor experimental del módulo de Young 3D del grafeno, obtenido mediante nanoindentación [1], es de 1 TPa, convirtiéndolo así en un material con una dureza excepcional.

En los últimos años se ha recurrido a cálculos teóricos de ensayos de tracción mediante simulaciones atomísticas (usualmente utilizando potenciales empíricos de la familia del REBO [9]) con el fin de estimar o predecir los valores de estas propiedades mecánicas del grafeno a las que no se puede tener acceso experimentalmente. Existen numerosos estudios en la literatura que calculan estas propiedades realizando ensayos de tracción con dinámica molecular, pero al mismo tiempo existe una gran discrepancia entre los valores obtenidos por diferentes trabajos que abordan estas mismas cuestiones. En ocasiones, incluso con resultados contradictorios entre publicaciones. Por ejemplo, se puede encontrar valores para el módulo de Young que van desde los 670 GPa [10] hasta los 1030 GPa [11] utilizando el mismo potencial. También hay estudios que afirman que esta rigidez y la fuerza de fractura del grafeno dependen de la dirección por la que se estire [12][13] (armchair o zigzag) e incluso del tamaño de la muestra, mientras que hay otros estudios que afirman lo contrario [14].

El coeficiente de Poisson no corre mejor suerte, pudiendo encontrarse en la literatura valores que van desde $\nu = 0,149$ [15] hasta incluso $\nu = 0,397$ [16] haciendo uso del mismo potencial interatómico (Brenner [17]). También se han realizado numerosos estudios sobre simulaciones de nanoindentación, de los que se obtiene un valor del módulo de Young del orden de 1 TPa [2][3][4][5], en buen acuerdo con los resultados experimentales. Sin embargo también hay estudios computacionales de nanoindentación que dan valores de este módulo elástico muy diferentes (0.5 TPa [6]).

Uno de los objetivos de este capítulo consiste en intentar establecer un poco de orden en este caos de resultados e intentar averiguar fenomenológicamente cuáles podrían ser las variables o mecanismos responsables que pudieran determinar o modificar las propiedades mecánicas de este material.

Una manera de modificar las anteriores propiedades mecánicas puede ser mediante la introducción de defectos en el sistema. Usualmente, estas imperfecciones llevan a que se degraden las propiedades mecánicas del grafeno, como se ha observado tanto en experimentos [18] como en trabajos teóricos [19][20][21]. Sin embargo, en un reciente experimento [22] de irradiación y nanoindentación de grafeno se ha observado que su módulo de Young aumenta hasta 1.6 TPa cuando la muestra posee alrededor de un 0.2% de defectos. Este resultado ha sido respaldado por Kvashnin et al [23] mediante simulaciones de dinámica molecular a 0 K utilizando tanto el potencial AIREBO como el Tersoff, aunque con vacantes introducidas a mano en lugar de ser consecuencia de un proceso de irradiación.

Sin embargo, no es necesario introducir defectos para modificar las propiedades mecánicas del grafeno. Éstas también pueden ser influenciadas por la aplicación de una tensión a una lámina de este material [24]. En [24] López-Polín et al demuestran experimentalmente que membranas de grafeno prístinas pre-tensadas por encima de un 0.5% presentan un aumento del módulo elástico de hasta 700 N/m. Argumentan que esto es debido al estiramiento entre enlaces atómicos que tiene lugar por la eliminación de las corrugaciones y el consiguiente aplanamiento de la muestra. Estas afirmaciones están de acuerdo con los resultados de las simulaciones de Lee et al [33], que demuestran que la presencia de corrugaciones deriva en un ablandamiento del grafeno. Sin embargo, no existe una explicación sobre por qué el valor que se obtiene experimentalmente para una muestra pre-tensada, en la que se habrían eliminado todas las corrugaciones, es muy superior al valor que se obtiene mediante cálculos de teoría del funcional de la densidad en membranas de grafeno perfectas, sin ninguna corrugación.

En este capítulo también se presentan resultados de simulaciones de nanoindentación tanto de una membrana de grafeno prístina como de una con

defectos creados por un proceso de irradiación, ambas sometidas a una serie de deformaciones iniciales.

7.2. Determinación de las propiedades mecánicas mediante ensayos de tracción

Para esta sección se han realizado simulaciones de ensayos de tracción de tiras de grafeno de varios tamaños, tanto a lo largo de la dirección armchair como de la zigzag, tal y como se muestra esquemáticamente en la Figura 7.1. Se han realizado para varios potenciales interatómicos y temperaturas con el fin de tratar de explicar fenomenológicamente el comportamiento mecánico del material y arrojar algo de luz a cómo las condiciones de la simulación pueden afectar a que varíen los valores de las susodichas magnitudes mecánicas.

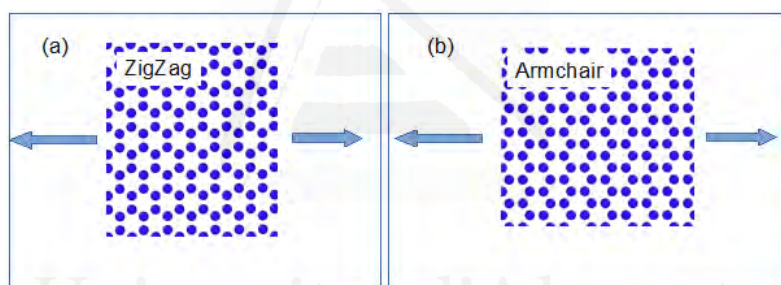


Figura 7.1: Representación esquemática de una simulación de tracción a lo largo de la dirección a) zigzag o b) armchair.

7.2.1. Metodología

Para llevar a cabo estas simulaciones de ensayos de tracción con grafeno se ha empleado el código LAMMPS [25]. Para estos cálculos se han utilizado láminas rectangulares de grafeno de diversos tamaños, desde 3 nm x 3 nm (con 416 átomos) hasta 9 nm x 9 nm (con 3256 átomos). La caja de simulación posee condiciones de contorno periódicas a lo largo de los ejes X e Y y superficies libres a lo largo del eje Z, perpendicular al plano de la muestra de grafeno. Estos cálculos se han realizado para dos temperaturas (10K y 300K) y para un set de cuatro potenciales empíricos diferentes: AIREBO [26], REBO [9], Tersoff/ZBL [27][28] y para una versión del potencial Tersoff modificada por Broido et al [29], acoplado también al potencial ZBL. En adelante, a este último potencial lo denominaremos *Tersoff/ZBL modificado* y la parametrización utilizada queda recogida en las Tablas A.2 y A.3 del Apéndice A.

En primer lugar, se relaja el volumen de la caja de simulación utilizando el algoritmo de Polak-Ribière del gradiente conjugado [30] de forma que el sistema relaje al parámetro de red correspondiente para cada potencial, los cuales varían ligeramente, como se puede ver en la tabla A.1 del Apéndice A.

A continuación, se relaja el sistema durante 30 ps utilizando NPT hasta alcanzar una presión final de 0 bars en los ejes X e Y y la temperatura deseada. Los parámetros de amortiguamiento utilizados para la temperatura y la presión durante esta relajación con NPT son de 0.25 fs y 1.5 fs, respectivamente. El paso de tiempo utilizado para ello es de 1 fs.

Finalmente, se aplica una deformación a la lámina de grafeno a lo largo del eje X, tanto en configuración armchair como en zigzag, con una tasa de deformación ingenieril (*engineering strain rate*) de $10^8/s$. Durante el ensayo de tracción se ha mantenido la colectividad NPT, pero se ha desactivado la imposición de que en el eje X la presión fuera nula dado que era la dirección espacial a lo largo de la que se iba a producir la deformación del sistema. El paso de tiempo utilizado es de nuevo 1 fs y se ha simulado una tracción hasta alcanzar una deformación del 40 % ($\varepsilon = 0,4$) del tamaño de la muestra inicial, correspondiéndose a unos 4 ns de simulación. La velocidad de estiramiento es constante e inferior a $1m/s$ para cualquier tamaño de la lámina. Es decir, unas 3 órdenes de magnitud inferior a la velocidad del sonido en grafeno ($22km/s$ [31]), por lo que la velocidad empleada es suficientemente pequeña para permitir a la estructura de grafeno reequilibrarse al sufrir alguna inestabilidad durante la tracción [32]. Los vídeos QR7, QR8 y QR9 del Apéndice B muestra ejemplos de ensayos de tracción para cada uno de estos potenciales.

A partir de estas simulaciones, se han calculado los valores del módulo de Young, del coeficiente de Poisson y de la amplitud de las fluctuaciones fuera del plano para láminas de grafeno de diferentes tamaños, direccionalidades y temperaturas utilizando los susodichos potenciales.

Por una parte, el módulo elástico del grafeno se ha determinado a partir de la pendiente de la recta que ajusta la región elástica de un diagrama de tensión-deformación. Para ello se ha hecho uso de la siguiente expresión

$$\sigma_{3D_x} = E_{3D}\varepsilon_x \quad (7.1)$$

Donde σ_{3D_x} es la tensión por unidad de volumen atómico a la que está sometido el sistema, E_{3D} es el módulo elástico tridimensional y ε_x es la deformación relativa ($\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0}$) provocada sobre la muestra a lo largo de la dirección de aplicación de la fuerza externa. El valor de σ_{3D_x} se ha hallado,

para cada paso de integración, como el valor medio de la componente σ_{xx} del tensor de tensiones del conjunto de átomos, y al ser por unidad de volumen, se ha dividido por el volumen atómico de un átomo de la red de grafeno ($8,8\text{\AA}^3$). El cálculo del E_{3D} se ha efectuado tomando valores hasta haberse producido una deformación de la lámina de grafeno del 5% ($\varepsilon = 0,05$), la cual se encuentra dentro del régimen elástico. Cabe decir que los resultados varían notablemente dependiendo de la elección del rango de deformaciones sobre el que se haya realizado el ajuste. Un ejemplo de esta sensibilidad a la hora de realizar el ajuste puede verse en el Apéndice C. Esta podría ser una de las posibles causas de discrepancia en la literatura sobre los valores del módulo de Young obtenidos por distintos autores ya que en muchas publicaciones no se indica cuál es el valor utilizado para realizar el ajuste.

Por otra parte, el valor del coeficiente de Poisson se ha calculado a partir de la expresión

$$\nu = -\frac{\partial\varepsilon_y}{\partial\varepsilon_x} \quad (7.2)$$

Para ello, para cada paso de integración se han hallado las deformaciones relativas tanto a lo largo de la dirección de estiramiento como de su dirección perpendicular en el plano. A continuación, se ha representado la deformación relativa en la dirección perpendicular en función de la deformación relativa a lo largo de la dirección estirada, y se han ajustado los puntos a un polinomio de cuarto grado. Finalmente, se ha aplicado la operación derivada de la ecuación 7.2 sobre un entorno de $\varepsilon_x = 0$, correspondiente a la región elástica, para calcular el valor del coeficiente de Poisson.

Por último, el valor de la amplitud de las fluctuaciones fuera del plano se ha calculado para cada paso de integración durante el estiramiento de la membrana, y para ello se ha empleado la siguiente expresión, extraída de [33]

$$\langle h \rangle_t = \sqrt{\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{(h_i - \bar{h})^2}{N} \right\rangle_t} \quad (7.3)$$

donde $\langle \rangle_t$ indica promedios temporales, N es el número total de átomos, h_i son los desplazamientos del átomo i en la dirección Z y \bar{h} es el altura promedio alcanzada por el conjunto de átomos de la red.

7.2.2. Resultados para láminas de grafeno prístinas

En un sistema bidimensional como el grafeno, podemos considerar que cuando se aplica una deformación, ésta puede ser acomodada mediante tres mecanismos diferentes: aumentando la distancia de enlace entre átomos, cambiando el ángulo entre enlaces o cambiando la amplitud de las fluctuaciones fuera del plano de la lámina de grafeno. Partiendo de esta idea, se va a analizar el comportamiento del grafeno e intentar elucidar la contribución de cada uno de estos mecanismos y como podrían alterar sus propiedades mecánicas, como por ejemplo su módulo elástico o su coeficiente de Poisson.

Antes de comenzar con el análisis de los resultados es importante entender la dependencia de estos resultados con el tamaño del sistema empleado. En la Figura 7.2 se muestran los resultados obtenidos para el módulo de Young del grafeno en función del tamaño de la caja de simulación. Se ha calculado para varios potenciales, temperaturas y a lo largo de las dos direcciones principales. En esta figura se presentan los resultados para los potenciales de AIREBO (Figura 7.2.a) y Tersoff/ZBL (Figura 7.2.b). Estas figuras muestran que para áreas superiores a 30nm^2 , los valores del módulo de Young obtenidos son prácticamente independientes del tamaño.

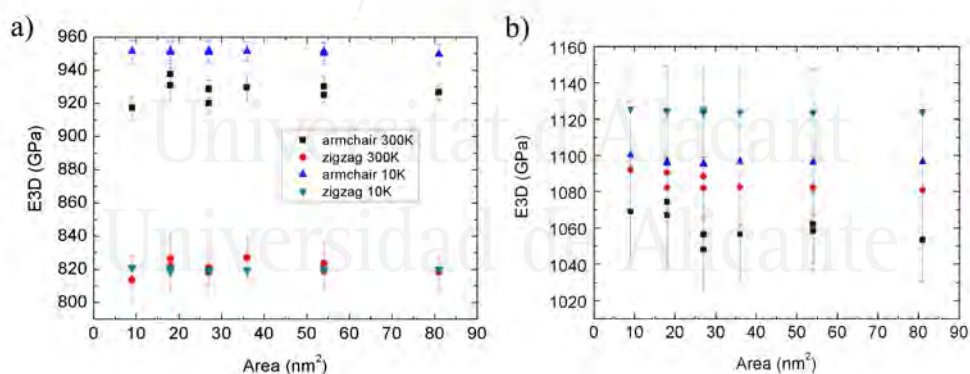


Figura 7.2: Módulo de Young del grafeno para láminas de diferentes tamaños. Simulaciones realizadas a) utilizando el potencial AIREBO y b) utilizando el potencial Tersoff/ZBL. No se muestran los resultados para el potencial REBO ni el Tersoff/ZBL modificado porque son prácticamente idénticos al AIREBO y al Tersoff/ZBL.

La primera diferencia significativa que se observa entre las figuras 7.2.a y 7.2.b es la evidente dependencia con la dirección de estiramiento que existe para el potencial AIREBO, mientras que para el potencial Tersoff/ZBL tal discrepancia es mucho menor, donde además ambos valores entran dentro de las barras de error. Para el potencial AIREBO, el módulo de Young es más alto cuando se estira a lo largo de la dirección armchair que a lo largo de la zigzag. Sin embargo, para ambos potenciales y en las dos direcciones de

estiramiento, se observa que el módulo de Young decrece con la temperatura. Estos resultados muestran otras posibles razones para la dispersión en los resultados en la literatura. Por un lado, muchos de los cálculos publicados se centran únicamente en una dirección de estiramiento. Por otro lado la mayoría de resultados no indican la dispersión en los valores del módulo de Young debido al ajuste, que como se puede ver en la Figura 7.2.b, se encuentra en torno al 5%.

Todos estos valores son compatibles con los encontrados a lo largo y ancho de la literatura (en [36], [7] y en el Apéndice A.4 de esta tesis quedan recogidas unas cuantas extensas tablas recopilatorias). Especialmente, los resultados del E_{3D} para cada una de las direccionalidades, utilizando el potencial de AIREBO, son muy similares a los obtenidos por Pei [37]).

Una posible vía para averiguar la discrepancia entre los resultados obtenidos con estos dos potenciales consiste en estudiar cómo son modificadas las distancias de enlace entre átomos vecinos cuando se produce la tracción sobre la muestra. Para ello, se han calculado las correspondientes distancias de enlace medias a lo largo de la dirección de estiramiento y en la dirección perpendicular.

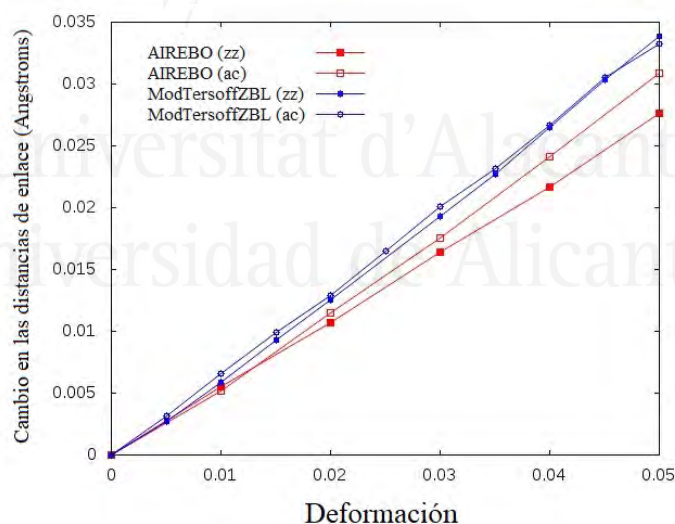


Figura 7.3: Cambios en la longitud media de enlace a medida que se estira una lámina cuadrada de grafeno de 81 nm^2 a lo largo de las direcciones armchair o zigzag utilizando los potenciales AIREBO y Tersoff/ZBL modificado. Comportamiento similar para los potenciales REBO y Tersoff/ZBL original.

En la Figura 7.3 se ve cómo cambian las distancias de enlace medias para todos los enlaces del sistema en los casos en los que se estira a lo largo de la

dirección armchair (símbolos abiertos) o en la dirección zigzag (símbolos sólidos) y para los dos potenciales. La pendiente de las curvas correspondientes al potencial Tersoff/ZBL modificado es prácticamente coincidente, lo que implica que los cambios en las longitudes de enlace son muy similares para el caso de este potencial, mientras que existe una diferencia apreciable para el caso del AIREBO. Este hecho podría explicar la diferencia observada utilizando AIREBO (Figura 7.2.a) en los valores del módulo de Young para las dos direcciones cristalinas, así como la no dependencia direccional observada para el potencial de tipo Tersoff. Además, el valor del módulo de Young sigue la misma tendencia que estos cambios en la longitud de enlace, esto es, se encuentran valores más altos para el módulo elástico cuando se emplea un potencial tipo Tersoff en las simulaciones que cuando se emplea el AIREBO. Y, dentro de las simulaciones utilizando AIREBO, es más alto en ambas figuras el valor del módulo de Young en el caso de estirar a lo largo de armchair que de zigzag.

Por otro lado, es posible separar los cambios en las longitudes de enlace en la dirección de estiramiento de los cambios en la dirección perpendicular al estiramiento. Estos resultados se presentan en la figura 7.4 para los dos potenciales.

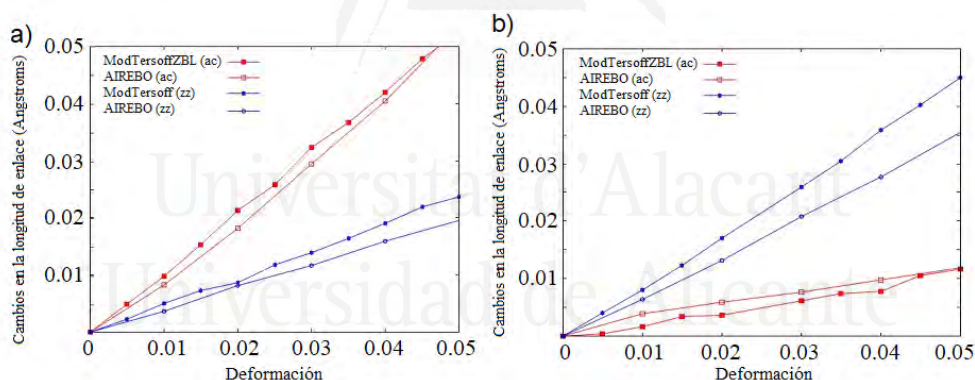


Figura 7.4: Valores de los cambios en la longitud de enlace a lo largo de la dirección en la que se aplica la fuerza de tracción o perpendicular a ella para el caso de a) aplicada en dirección armchair y b) aplicada en dirección zigzag.

En la Figura 7.4.a, donde el estiramiento se ha producido a lo largo de la dirección armchair, se observa que hay un mayor cambio en la longitud de enlace a lo largo de dicha dirección que a lo largo de la zigzag, donde estas diferencias son menores. Este resultado es esperable e intuitivo, dado que al estirar a lo largo de armchair, el vector que une dos átomos adyacentes sería paralelo al de la fuerza aplicada sobre el sistema y se maximizaría la deformación en esa dirección. Análogamente, si se estira a lo largo de la dirección zigzag, se producen mayores cambios en la elongación de los enlaces a lo largo de esta dirección, y menores a lo largo de armchair.

Según se puede observar en la Figura 7.4, las diferencias entre los dos potenciales en las longitudes de enlace son significativas a lo largo de la dirección zigzag (curvas azules), presentando mayor cambio en los enlaces cuando se utiliza el potencial Tersoff/ZBL modificado, mientras que a lo largo de armchair las curvas (rojas) son prácticamente coincidentes.

Si para una misma deformación aplicada, los cambios en las distancias de enlace son menores en un potencial que en otro, esta deformación se habrá acomodado mediante otro mecanismo, que en este caso podrían ser cambios en la distribución angular. Para analizar este punto se ha calculado la distribución angular entre átomos vecinos para los dos potenciales y para distintas deformaciones. Tal y como se esperaba por el cambio en los enlaces, se observa en el potencial AIREBO que existen diferencias significativas en la distribución angular para bajas deformaciones, mientras que para el Tersoff/ZBL modificado esto no sucede (Figura 7.5).

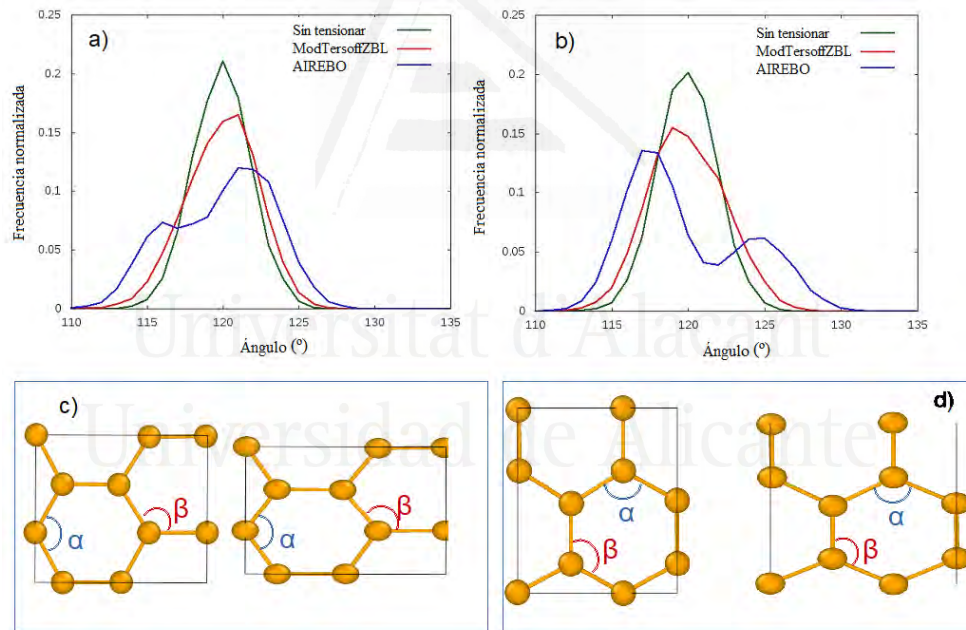


Figura 7.5: Distribución angular de la muestra cuando se aplica una tensión a lo largo de a) la dirección armchair y b) la dirección zigzag. Distribuciones a deformación nula (curva verde) y a una deformación $\varepsilon = 0,04$ para los potenciales Tersoff/ZBL modificado (curva roja) y AIREBO (curva azul). c) y d) ilustran cualitativamente cómo varían las distancias de enlace y los ángulos definidos como α y β de la red cuando la tensión es aplicada en dirección armchair o zigzag, respectivamente

La Figura 7.5 revela que existe claramente una diferencia entre los potenciales empleados a la hora de describir el comportamiento angular del sistema durante la tracción. Mientras que únicamente existe una ligera modificación

en la distribución angular para los cálculos utilizando el Tersoff/ZBL modificado, para el caso del potencial AIREBO aparecen visiblemente dos picos en la distribución cuando la muestra es estirada.

En el escenario en el que se aplica la tensión a lo largo de la dirección armchair (Figura 7.5.a), aparece un pico centrado alrededor de 116° y otro sobre los 122° , siendo más probable este último. Por otro lado, cuando la fuerza es aplicada a lo largo de la dirección zigzag (Figura 7.5.b), se pueden encontrar dos picos localizados alrededor de los 117° y 124° , con las probabilidades invertidas con respecto al caso anterior. Este hecho puede ser explicado mediante las figuras 7.5.c y 7.5.d, donde para cada átomo se han definido dos tipos de ángulos: el α y el β , estando el primero asociado con la dirección zigzag y el segundo con la dirección armchair. Por cada ángulo α , se tienen dos ángulos β , lo cual explicaría que uno de los dos picos sea más probable de encontrar. Cuando se estira a lo largo de la dirección armchair (Figura 7.5.c), el ángulo β aumenta mientras que el ángulo α disminuye, correspondiéndose a los dos picos de la Figura 7.5.a. De manera similar, cuando se aplica una tensión a lo largo de la dirección zigzag (Figura 7.5.d), el ángulo β disminuye ligeramente a la vez que el ángulo α aumenta considerablemente, que de igual manera explicarían la curva con dos picos de la Figura 7.5.b, así como sus probabilidades.

Estos resultados parecen indicar que el potencial Tersoff/ZBL modificado presenta una mayor resistencia a cambios en los ángulos de enlace que el potencial AIREBO. Este hecho, debería tener consecuencias en los valores de los coeficientes de Poisson obtenidos de estos dos potenciales, como se verá más adelante.

Comparando los dos potenciales de la familia Tersoff que se han empleado para esta sección, y a diferencia de los análisis anteriores, se puede observar que no son iguales la distribución angular del Tersoff/ZBL original [27] y la del Tersoff/ZBL modificado [29] (Figura 7.6) para la misma tensión aplicada $\varepsilon = 0,04$. Se aprecia que el único pico de la curva correspondiente al potencial Tersoff/ZBL original está centrado en 120° , y que la probabilidad de encontrar este ángulo entre un átomo y sus primeros vecinos es muy alta y mayor que en el caso del potencial modificado, lo cual implicaría que el Tersoff/ZBL original mantendría prácticamente constante el ángulo formado entre átomos durante el estiramiento.

Las conclusiones derivadas del análisis anterior tendrían consecuencias importantes en el comportamiento de estos potenciales frente a otra de las magnitudes físicas de interés: el coeficiente de Poisson (ν), ya que éste relaciona la deformación en una dirección con relación a la deformación en el eje en el que se aplica la tensión o la compresión. Se ha calculado este coeficiente uti-

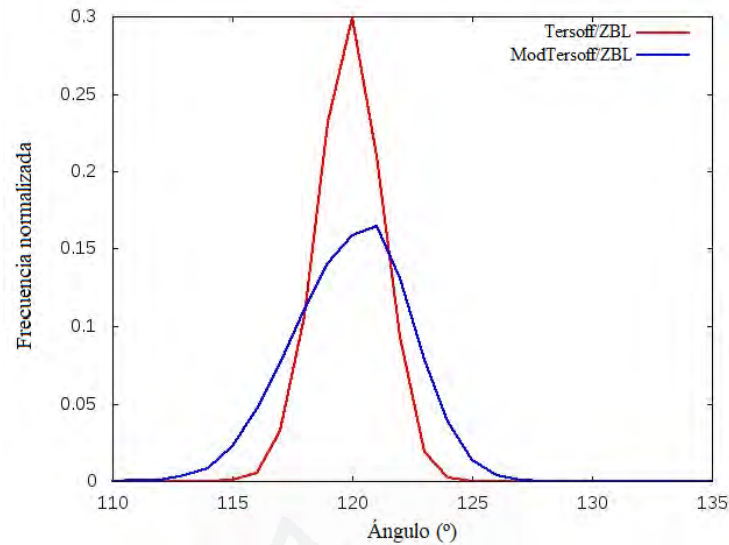


Figura 7.6: Distribución angular de la muestra cuando a una deformación $\varepsilon = 0,04$ para los potenciales Tersoff/ZBL (rojo) y Tersoff/ZBL modificado (azul).

lizando el procedimiento detallado en la metodología para diferentes tamaños y temperaturas (10K y 300K), empleando para ello los potenciales AIREBO, Tersoff/ZBL y Tersoff/ZBL modificado (Figura 7.7).

Lo primero y más destacable que se observa de la Figura 7.7 es la disparidad en los resultados de las simulaciones, cuyo único parámetro distinto entre ellas es el tipo de potencial escogido. Se obtiene que para el potencial AIREBO el valor del coeficiente de Poisson es positivo, contrariamente al Tersoff/ZBL, cuyo valor es negativo. Para el Tersoff/ZBL modificado el valor del coeficiente de Poisson es muy cercano a cero ($\sim 0,09$) e independiente de la dirección de estiramiento o la temperatura, como también ocurre con el caso del potencial de Tersoff original. Cabe decir que incluso entre los dos potenciales que proporcionan valores positivos del coeficiente de Poisson, existe una gran discrepancia entre sus valores, ya que los valores para AIREBO son mucho más altos que para Tersoff/ZBL modificado. Además, resulta significativo que, al igual que sucede con el módulo de Young, el potencial AIREBO muestra una diferencia en el coeficiente de Poisson dependiendo de la dirección del estiramiento mientras que esta no se observa en los potenciales tipo Tersoff.

Que se obtengan resultados de signos contrarios para el coeficiente de Poisson implicaría que, según el potencial elegido (Figura 7.7), se observarían comportamientos mecánicos opuestos para la cinta de grafeno estirada. Mientras que para las simulaciones utilizando AIREBO se observaría un comportamiento convencional (se estira en una dirección y se contrae en la perpendicular),

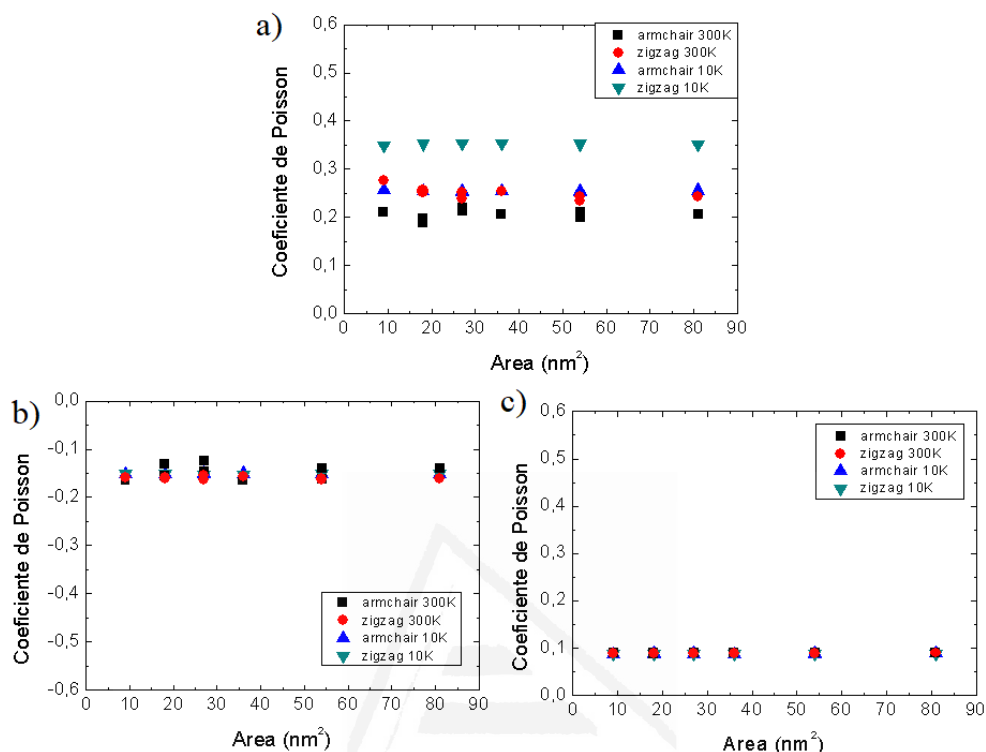


Figura 7.7: Dependencia del coeficiente de Poisson con el tamaño del sistema para diferentes direcciones de estiramiento (armchair y zigzag) y temperaturas (10 K y 300K). Figuras correspondientes a los potenciales a) AIREBO (REBO proporciona los mismos resultados), b) Tersoff/ZBL y c) Tersoff/ZBL modificado.

utilizando Tersoff/ZBL original se observaría un comportamiento auxético del material. Es decir, se observaría que se expande en la dirección perpendicular a la que se estira, aumentando así su sección. Para el caso del potencial Tersoff/ZBL modificado la deformación en la dirección perpendicular sería prácticamente inapreciable.

Los susodichos comportamientos pueden ser interpretados en base a la distribución angular de sus redes a bajas deformaciones. Por un lado, para el potencial AIREBO aparecen diferencias muy significativas en la distribución angular de la red de grafeno, como se ha visto en las Figuras 7.5.a y 7.5.b, formando dos picos bien diferenciados. Cuanto mayor es la contribución debida a los cambios de los ángulos entre enlaces, mayor es el coeficiente de Poisson. Esto explica por qué en la Figura 7.7.a se muestra una dependencia con la direccionalidad de la fuerza aplicada sobre la cinta de grafeno, siendo mayor el coeficiente de Poisson para zigzag que para armchair. Básicamente, se ha visto que para este potencial cuando se estira a lo largo de la dirección armchair se modifican principalmente los enlaces (Figuras 7.3 , 7.5.a y 7.5.c), mientras

que cuando se estira en dirección zigzag, lo que se va a modificar va a ser en esencia el ángulo entre enlaces (Figuras 7.5.b y 7.5.d). Consecuentemente, al estirar en la dirección zigzag, se produce una mayor contracción en la dirección perpendicular a la tracción al aumentar a la misma vez este ángulo definido como α y contraerse el ángulo β , obteniendo de dicha forma un coeficiente de Poisson mayor para zigzag que para armchair. De forma similar, a lo largo de armchair el ángulo entre enlaces no llega a modificarse tanto, por lo cual la red no se ve contraída tanto como en el caso de zigzag y, por consiguiente, su coeficiente de Poisson será inferior. Curiosamente, esta dependencia está invertida con respecto al módulo de Young, donde la rigidez del material es mayor para armchair que para zigzag (Figura 7.2.a). En cuanto al caso del potencial Tersoff/ZBL modificado, que también resulta en un coeficiente de Poisson positivo aunque cercano a cero, se ha visto que la contribución debida a la distribución angular es ligeramente distinta a la del sistema sin estirar (Figuras 7.5.a y 7.5.c). Esta pequeña diferencia en las distribuciones angulares provoca una pequeña deformación en la dirección perpendicular a la de estiramiento, haciendo que el coeficiente de Poisson sea cercano a cero (Figura 7.7.c). Para este potencial, los valores del coeficiente de Poisson para sendas direcciones son muy parecidos, similitud que comparte este comportamiento con el del módulo elástico (Figura 7.2.b).

Por otro lado, para el caso del Tersoff/ZBL original (Figura 7.7.b) el coeficiente de Poisson resulta negativo debido a que apenas se producen cambios en la distribución angular (Figura 7.6), a la vez que las longitudes de enlace aumentan tanto en la dirección paralela como en la perpendicular al estiramiento (Figura 7.4). Además, la dependencia entre la dirección armchair y la zigzag es muy pequeña, similar a la dependencia de la dirección con el módulo de Young (Figura 7.2.b).

Por último, otra manera que tiene el sistema de grafeno de acomodar las deformaciones aplicadas al mismo puede ser mediante la modificación de la amplitud de las oscilaciones fuera del plano, las cuales afectan a sus propiedades mecánicas [33]. Cuanto mayor sean estas fluctuaciones fuera del plano, menor es el módulo elástico del grafeno. Los cambios en la amplitud de dichas oscilaciones debidas a la temperatura podrían explicar las diferencias que aparecen con respecto a la temperatura en magnitudes mecánicas tales como el módulo de Young o el coeficiente de Poisson.

En la Figura 7.8 es representada la amplitud media en función de la deformación aplicada a una lámina de tamaño 9 nm x 9 nm, a lo largo de las dos direcciones principales de la red de grafeno y para dos temperaturas diferentes utilizando el potencial AIREBO. La amplitud de las oscilaciones disminuye con la deformación y ésta además es mayor cuanto mayor es la temperatura del sistema, de acuerdo con el trabajo de Seungjun Lee [33] sobre los efectos

de las ondulaciones intrínsecas del grafeno en sus propiedades elásticas. No obstante, se observa que no existe una dependencia significativa de la amplitud con la direccionalidad, independientemente de la temperatura, como es esperable.

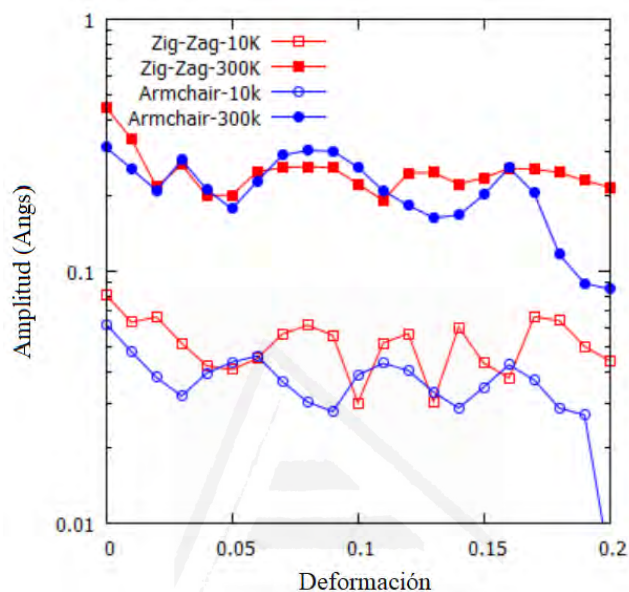


Figura 7.8: Amplitud de los desplazamientos fuera del plano de la muestra, calculada a partir de la expresión 7.3 a bajas deformaciones, para armchair y zigzag y para 10K y 300K. Resultados obtenidos con AIREBO.

Resulta interesante superponer la curva de la amplitud de las corrugaciones con la de tensión-deformación del sistema hasta altas deformaciones (Figuras 7.9.a y 7.9.b). Se observa una clara correlación entre las oscilaciones fuera del plano (curva roja) y el comportamiento de la curva tensión-deformación (curva azul). Pasada la región elástica, se puede apreciar en la curva azul la existencia de una segunda repentina subida, la cual corresponde al punto en el que se reduce drásticamente la amplitud de las oscilaciones y dejan la muestra prácticamente plana. Este comportamiento resulta más abrupto a bajas temperaturas.

Teniendo en cuenta lo anterior, la explicación que se le puede dar a esta segunda subida en la curva de tensión-deformación es que una vez que la tracción suprime las corrugaciones y aplanan la muestra, se procede al puro estiramiento de los enlaces en la misma dirección que la fuerza aplicada y vuelve a aparecer una subida repentina en la pendiente, similar e incluso más pronunciada que la pendiente utilizada a bajas deformaciones para calcular el módulo de Young del material. En la Figura 7.10 quedan representadas para cada paso de la simulación la tensión del sistema (cuadrados vacíos) a lo largo de la dirección

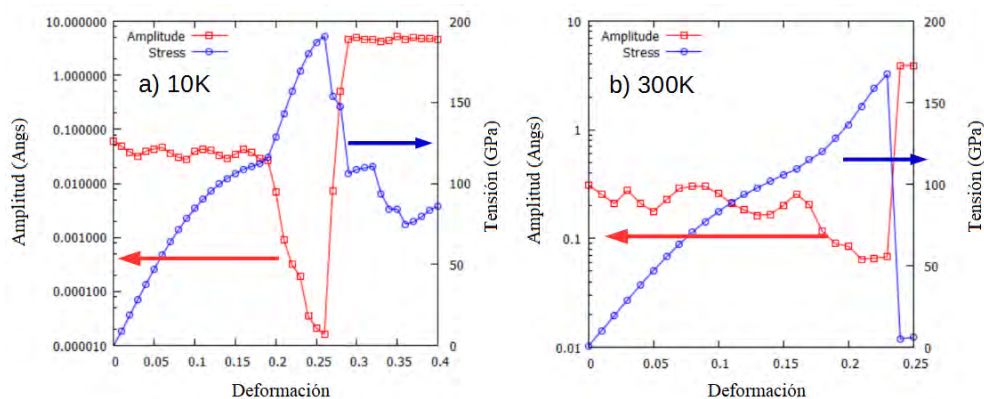


Figura 7.9: Curva de tensión-deformación (azul) de un sistema 9 nm x 9 nm de grafeno en dirección armchair superpuesta a la amplitud media del sistema en función de la deformación aplicada (roja) para a) 10K y b) 300K. Simulaciones realizadas empleando el potencial AIREBO.

estirada así como su derivada (cuadrados rojos) en función de la deformación. El valor de esta derivada a deformaciones muy bajas, dentro de la región elástica, corresponde con el módulo de Young del material. Los valores obtenidos son ~ 930 GPa para armchair y ~ 850 GPa para zigzag utilizando AIREBO, ~ 1150 GPa tanto para armchair como para zigzag utilizando Tersoff/ZBL. Y aproximadamente 1000 GPa para ambas direcciones empleando Tersoff/ZBL modificado. Estos valores son similares a los de la Figura 7.2. El aspecto más interesante de la Figura 7.10 es el aumento repentino del valor de la derivada hasta alcanzar valores por encima de 1 TPa (valor usual del módulo de Young del grafeno [1]), habiéndose comentado anteriormente que esa subida parece indicar que en ese momento la tracción ha aplanado la muestra y únicamente existe estiramiento entre enlaces atómicos. Por tanto, esta subida podría ser entendida conceptualmente como alguna clase de módulo de Young efectivo para muestras planas y previamente tensionadas. Es decir, un módulo de Young dependiente de la deformación. Esta hipótesis comulgaría con los resultados de López-Polín et al [24][34] donde muestran mediante experimentos de nanoindentación que el módulo de Young del grafeno puede llegar hasta casi 2 TPa para muestras tensionadas, y lo atribuyen a que la rigidez del material se ve influenciada por la presencia de las corrugaciones. También cabe destacar la no existencia de esta segunda subida en las figuras pertenecientes al potencial Tersoff/ZBL modificado ya que el material fractura antes de llegar a alcanzar estas deformaciones.

Dos láminas de grafeno con diferente quiralidad poseen desplazamientos fuera del plano similares cuando se encuentran a la misma temperatura (Figura 7.8). Sin embargo, se pueden observar comportamientos diferentes si se calcula la tensión de fractura del material a lo largo de armchair o de zigzag (Figura

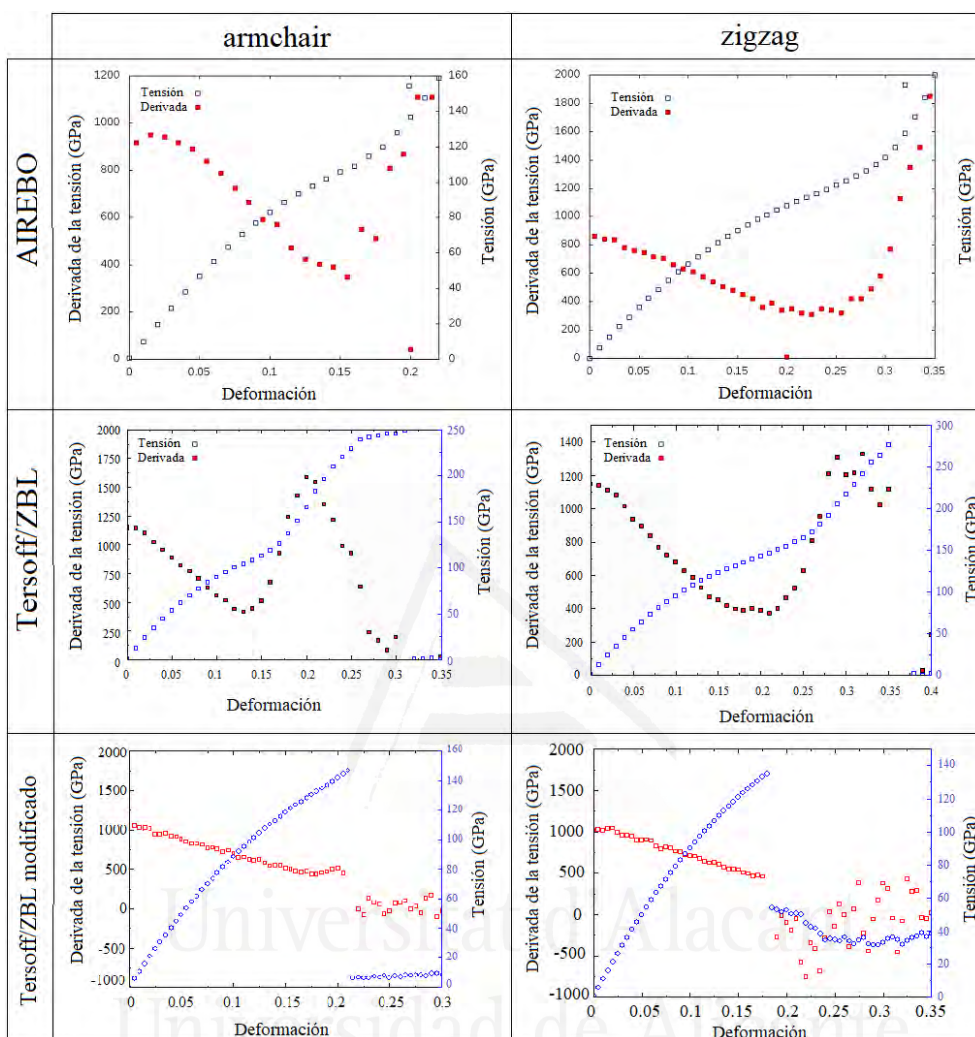


Figura 7.10: Curva de tensión-deformación (cuadrados vacíos) junto a la derivada de la tensión con respecto a la deformación de la muestra de grafeno (cuadrados rojos) para dos direcciones principales de la red de grafeno (armchair y zigzag) y dos potenciales interatómicos (AIREBO y Tersoff/ZBL). Resultados a 300K.

7.11). Si a igualdad de distribuciones topográficas, rompe antes una dirección que otra para ambos potenciales, significará que hay indicios para pensar que una dirección es preferencial en la ruptura. La Figura 7.11 muestra curvas de tensión-deformación para los potenciales AIREBO y Tersoff/ZBL original.

Las curvas de tensión-deformación entre ambos potenciales se asemejan en el sentido de que el estiramiento necesario para desgarrar el material (donde se produce esta caída brusca en la tensión, conocida como tensión de fractura) es mayor cuando se estira a lo largo de zigzag que a lo largo de armchair, de

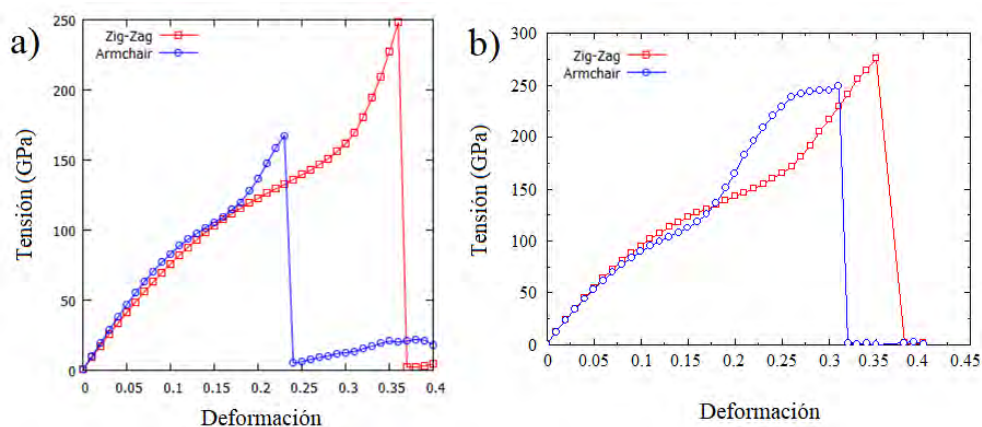


Figura 7.11: Curvas de tensión-deformación a 300K de una muestra de grafeno cuadrada de 9 nm de lado utilizando a) AIREBO y b) Tersoff/ZBL original.

acuerdo con otros trabajos teóricos [14][35]. Conviene destacar que si se estira a lo largo de armchair significa que la fractura se hace a lo largo de la dirección zigzag (su perpendicular), y viceversa. De este modo, se puede inferir que de acuerdo a la descripción de estos potenciales, resulta más fácil romper a lo largo de la dirección zigzag que de la armchair, de acuerdo con uno de los resultados principales del Capítulo 5 (Exfoliación de grafito).

Cabe decir que con el potencial AIREBO se han llegado a realizar numerosos estudios sobre las propiedades mecánicas del grafeno o de otros sistemas basados en el carbono como pueden ser los nanotubos. En el potencial original AIREBO se emplea una función de cutoff para describir correctamente la interacción covalente entre los diferentes átomos de la red, dentro de una distancia entre inferior a 2 Å. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en simulaciones de deformación por tracción esta función de cutoff induce a que aparezcan resultados no físicos en la tensión de fractura cuando los enlaces C-C se han separado una distancia superior al radio de acción de este cutoff. Por tanto, este potencial sobreestima el valor de la tensión de fractura, y una manera de corregirlo podría ser aumentando dicho cutoff [14][37][38] (a cambio de aumentar el coste computacional) o empleando el reciente potencial SED-REBO que incorpora una función de apantallamiento extra, como se menciona en el Capítulo 2 (Dinámica Molecular Clásica). No obstante, este cambio en el cutoff sólo afectaría al valor de la fuerza de fractura, y no al tipo de curva de tensión-deformación obtenida previa a la ruptura.

7.2.3. Resultados para láminas de grafeno con defectos

Se ha utilizado el potencial Tersoff/ZBL modificado para estudiar cómo influye en las susodichas propiedades mecánicas del grafeno la aparición de defectos en su superficie. Para ello se ha partido de una lámina con 3256 átomos, de 9 nm x 9 nm de sección y a dos temperaturas (10K y 300K). La metodología empleada para estirar y preparar la muestra es la misma que para el caso prístino, con la diferencia de que previo al proceso de deformación se han introducido en posiciones aleatorias de la red una cantidad determinada de vacantes (0.1 %, 0.2 %, 0.5 %, 0.8 %, 1 % y 1.5 %).

En la Figura 7.12 se muestra el efecto que tiene la incorporación de vacantes a la red sobre los valores del módulo de Young y del coeficiente de Poisson. Por un lado, independientemente de la temperatura y la direccionalidad, el módulo de Young se reduce a medida que aumenta la densidad de vacantes, incluso a concentraciones muy bajas de defectos como pueden ser 0.1-0.2 %. Este resultado está en acuerdo con los obtenidos mediante simulaciones de ensayos de tracción por otros grupos [19][23]. No obstante, contradice el trabajo experimental de López-Polín et al [22], obtenido mediante nanoindentación, donde anti intuitivamente para dichos porcentajes de defectos obtienen que el módulo elástico se incrementa hasta valores superiores al de una membrana prístina (1 TPa). En el vídeo QR10 del Apéndice B se muestra un ejemplo de ensayo de tracción de una lámina de grafeno con un 0.2 % de defectos utilizando el potencial Tersoff/ZBL modificado.

Por otro lado, existe un ligero aumento de los valores en el coeficiente de Poisson con la concentración de vacantes para ambas direccionalidades y temperaturas. Sin embargo, se observa que a partir de 0.8 % a temperatura ambiente el coeficiente de Poisson vuelve a descender hasta valores similares al caso prístino. En cualquier caso, estas diferencias son muy pequeñas como para poder extraer una conclusión definitiva sobre su influencia.

La introducción de defectos a la muestra de grafeno también afecta a la ruptura de la misma. En la figura 7.13 queda reflejado cómo tanto la tensión de rotura como la deformación necesaria aplicada sobre la lámina de grafeno disminuyen a medida que aumenta la concentración de defectos, independiente de la direccionalidad. Es decir, resulta más fácil partir grafeno a medida que son introducidos defectos en el material, como era de esperar [19][40][41].

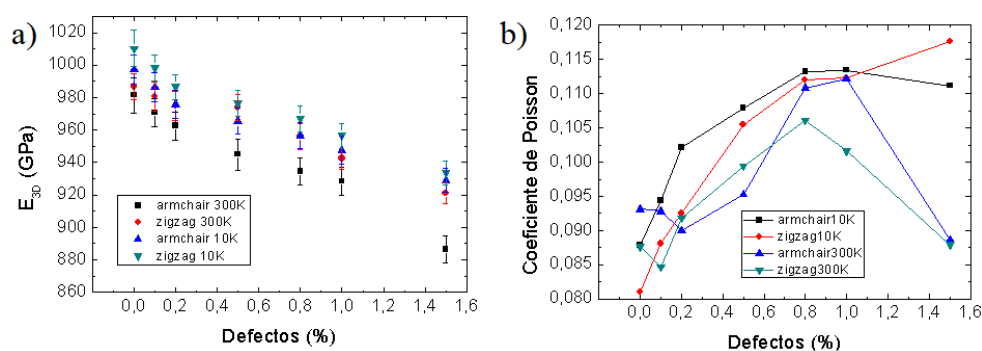


Figura 7.12: Efecto de las vacantes en a) el módulo de Young y b) el coeficiente de Poisson de una lámina de grafeno de 9 nm x 9 nm a 10K y 300K. Simulaciones realizadas empleando el potencial Tersoff/ZBL modificado.

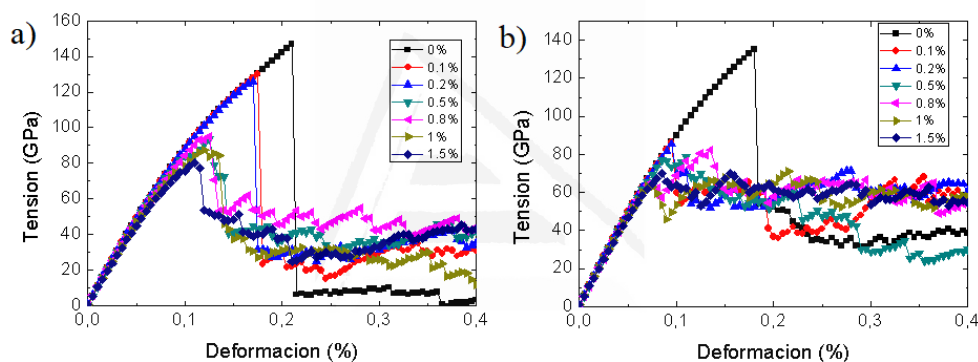


Figura 7.13: Efecto de las vacantes en la ruptura de una lámina de 9 nm x 9 nm de grafeno a una temperatura de 300K. Estiramiento producido en dirección a) armchair y b) zigzag.

7.2.4. Propuesta de un experimento de tracción de grafeno

En esta sección correspondiente a las simulaciones de tracción, únicamente se han pretendido describir los resultados fenomenológicamente. Es decir, el objetivo principal no consistía en comparar con otros resultados encontrados en la literatura ya que, aparentemente y por desgracia, existen excesivas publicaciones de trabajos teóricos que abordan el cálculo de estas propiedades mecánicas y se puede encontrar un zoo de resultados e incluso estudios con conclusiones contradictorias entre ellos, como se ha comentado anteriormente. El problema de que no haya consenso en las simulaciones radica básicamente en que no se tiene con qué comparar, dado que todavía no se ha dado con la manera experimental que permita realizar un ensayo de tracción correctamente para una monocapa de grafeno. Por tanto, se propone en esta tesis de una manera muy *naïve* el diseño de un experimento que pueda aproximarse a dar con una solución a este problema.

El principal inconveniente que no permite que un ensayo de tracción de grafeno se realice del mismo modo que un experimento de tracción con polímeros es el hecho de que el grafeno es un material monocapa y microscópico, por lo que el agarre de la lámina para posteriormente estirar de ella no resulta trivial. Otra dificultad se encuentra en que a la hora de colocar una lámina de grafeno sobre el dispositivo ésta se pliega sobre sí misma. Por ello, existen diversos proveedores en el mercado que suministran grafeno depositado sobre algún sustrato [42], usualmente de cobre (Cu) o de óxido de Silicio SiO_2 .

Para esta propuesta de experimento, se sugiere partir de una muestra de grafeno depositada sobre cobre, y disolver este sustrato metálico mediante un pulido químico (*etching*) utilizando tricloruro de hierro ($FeCl_3$) o una disolución acuosa de persulfato de amonio ($(NH_4)_2S_2O_6$) [43].

El grafeno quedará en flotación sobre la disolución. Sumergiendo ligeramente los brazos del diapasón (tuning fork) comercial (Figura 7.14.a) en la disolución, se intentará atrapar al grafeno entre ellos. Una vez asegurados de que el grafeno está depositado entre los brazos del diapasón mediante comprobación visual, se retirará la muestra de la disolución. A continuación se dejaría secar el sistema.

Generalmente los diapasones se fabrican con cuarzo (óxido de silicio) y suelen estar recubiertos por una delgada capa de oro que actúa como electrodo, hecho que permitiría ir monitorizando el transporte eléctrico del grafeno depositado en estos electrodos. Existe la posibilidad de que los electrodos se vean afectados por el pulido químico, aunque en principio el proceso de *pescar* el grafeno debe ser rápido en comparación al tiempo que requiere el cobre para ser degradado en su totalidad, que suele ser de horas.

Posteriormente, si hubiera que anclar el grafeno a los electrodos del brazo del diapasón se emplearía un adhesivo conductor. Una posible consecuencia es que el proceso de *etching* eliminara también el recubrimiento de oro del diapasón y entonces no se pudiera aplicar este adhesivo conductor. No obstante, consideramos que no sería necesario aplicarlo, ya que simulaciones realizadas durante esta tesis demuestran que el grafeno permanece anclado al sustrato cuando se realiza una tracción de una lámina de grafeno sobre una estructura de óxido de silicio amorfo (Figura 7.14.b) En todo caso, aunque los electrodos se vieran dañados, igualmente se podrían medir las propiedades mecánicas del material a pesar de no poder acceder a sus propiedades electrónicas.

A grandes rasgos el experimento consistiría en, una vez colocado el grafeno sobre los brazos del diapasón y de haber calibrado el dispositivo, hacerlos vibrar en oposición de fase de modo que ambos brazos se alejen y se acerquen repetidamente, emulando un ensayo de tracción y de compresión. Si el anterior

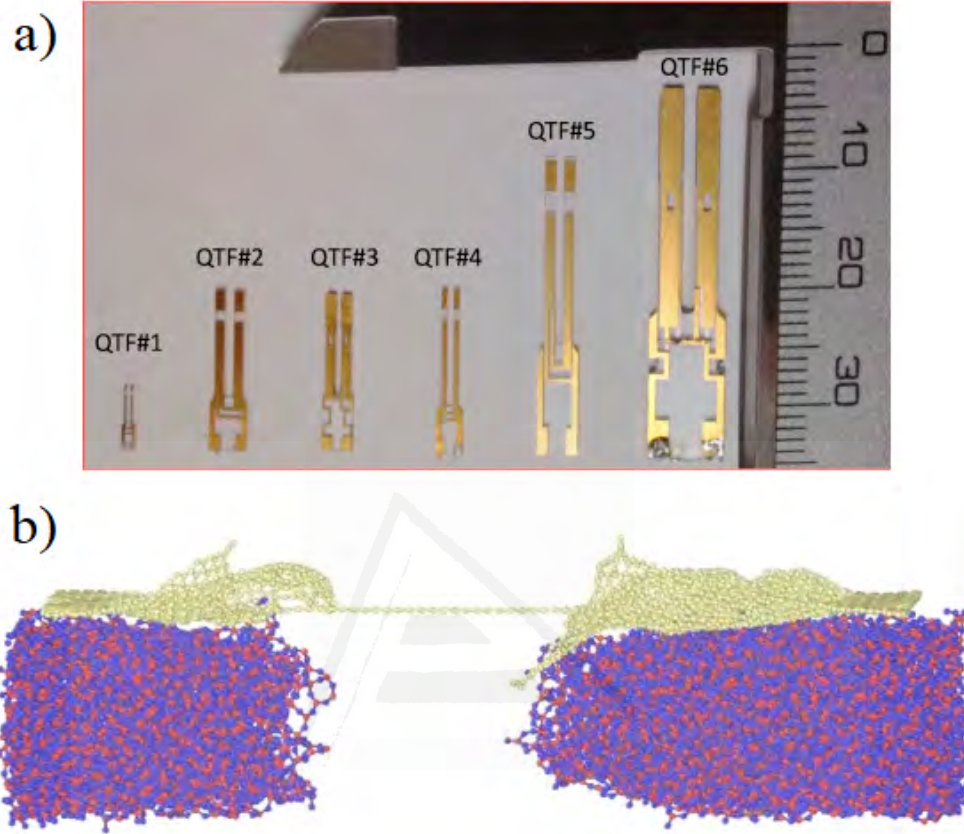


Figura 7.14: a) Muestra de diapasones de diferentes tamaños. La escala de la regla son milímetros. b) Simulación de un ensayo de tracción de una lámina de grafeno (amarillo) depositada sobre un sustrato de óxido de silicio amorfo (rojo y azul).

sistema se inserta en un SEM o TEM, se podría estudiar con gran detalle el comportamiento del material, la manera en la que se dilata y contrae e incluso si la lámina sufre algún desperfecto o se rompe.

También podría medirse la frecuencia de resonancia del nuevo sistema compuesto por el diapasón y la lámina de grafeno, la cual estaría relacionada con la constante elástica del sistema, y ésta a su vez, estaría relacionada con el módulo de Young del mismo [44].

7.3. Determinación de las propiedades mecánicas mediante nanoindentación

Como se ha descrito en el Capítulo 4, otro método distinto a los ensayos de tracción que se emplea para determinar las propiedades mecánicas del grafeno es la nanoindentación. A diferencia de cómo sucede con el método tratado en la anterior sección, mediante la nanoindentación sí se puede abordar experimentalmente la respuesta mecánica de una lámina de grafeno, usualmente en forma de membrana circular. En esta sección se muestran los resultados de la nanoindentación de una membrana de grafeno prístina, así como de una con defectos producidos por el impacto de iones.

7.3.1. Metodología

Las simulaciones de nanoindentación de grafeno se han realizado empleando el código LAMMPS [25]. Para estos cálculos se ha partido de las membranas circulares mostradas en el Capítulo 6, a las que se les había aplicado previamente una compresión o un estiramiento, (desde -0.25 % hasta 0.25 %). Se ha indentado tanto sobre membranas de grafeno prístino como de grafeno con defectos generados al irradiar con iones de argón de 140 eV. También se han empleado los mismos potenciales y regiones de simulación que los utilizados en dicho capítulo.

Para simular la nanoindentación se ha utilizado una punta indentadora esférica modelizada por un potencial repulsivo, tal y como está descrito por Kelchner et al [45]. El indentador repelerá todos los átomos que lo toquen de manera que la fuerza ejercida obedezca la siguiente expresión

$$F_r = -K(r - R)^2 \quad (7.4)$$

donde K es una constante, tomada como $10 \text{ eV}/\text{Angs}^3$, r es la distancia desde un átomo hasta el centro del indentador y R representa el radio del indentador, que en el caso de este estudio es de 10 nm. Esta fuerza ejercida es nula para distancias $r > R$.

Las indentaciones se aplicaron en el punto central de la membrana, y se realizaron de modo que se controlaba la profundidad del indentador y no la fuerza máxima con la que se indentaba, de forma similar a otros estudios de dinámica molecular [46][47][48]. Por tanto, se restringió la indentación hasta

profundidades entre 5 y 7.5 nm con el fin de obtener un cociente profundidad/radio de la muestra de aproximadamente 0.1, similar al obtenido por López-Polín et al [22]. La velocidad de indentación es de 5 m/s, órdenes de magnitud inferior a la velocidad del sonido en grafeno [31]. Por este motivo y por economía en el tiempo requerido de cálculo computacional, se decidió tomar esta tasa de penetración para el indentador y no una más baja. Estas simulaciones se realizaron con un paso temporal de 1 fs durante un total de 1500 ps. Una vez establecido contacto entre indentador y muestra de grafeno, la fuerza de reacción del indentador se calculó cada 0.1 ps con el fin de extraer de cada uno de estos pasos de la simulación los datos necesarios para elaborar unas curvas fuerza-desplazamiento. No se ha permitido a la lámina relajarse minimizando el sistema tras cada paso de indentación porque de ese modo se perdería la información termodinámica de las fluctuaciones del grafeno que se querían tener en cuenta en las simulaciones. Las indentaciones se realizaron a 10K y 300K.

Como se explica en el Capítulo 4, no existe un modelo establecido que tenga en cuenta altas indentaciones a la vez que se aplican tensiones iniciales sobre la muestra. No obstante, la literatura establece al respecto que la teoría de membranas no lineal de Föppl [49] sería el modelo más aproximado para obtener el módulo elástico de un material a partir de las curvas de fuerza-desplazamiento en estudios de nanoindentación. Lee et al [1] utilizaron la siguiente función cúbica para tratar este tipo de escenarios, con membranas fijadas por los bordes y sometidas a una indentación en su punto central.

$$F(\delta) = \pi\sigma_0^{2D}\delta + \frac{q^3 E_{2D}}{a^2}\delta^3 \quad (7.5)$$

δ es la deflexión producida en la membrana por la fuerza del indentador, esto es, la profundidad alcanzada por el mismo, σ_0^{2D} es la pre-tensión de la membrana. E_{2D} es el módulo de Young bidimensional que se desea obtener, q es un factor de corrección que depende del coeficiente de Poisson (ν) del material y toma la forma $q = 1/(1,0491 - 0,1462\nu - 0,15827\nu^2)$ [50] y a es el radio de la membrana (Figura 7.15). Utilizando un ajuste por mínimos cuadrados de esta expresión para las curvas de carga-desplazamiento e imponiendo como nulos los coeficientes pertenecientes a los términos independiente y cuadrático, se puede determinar el módulo elástico E_{2D} . Es importante señalar que el ajuste de las curvas de fuerza-deformación no es trivial. Se incluye una discusión más profunda sobre este tipo de ajustes de las curvas de indentación y de cómo afecta a la obtención del módulo elástico queda recogida en el Apéndice C. La ecuación 7.5 corresponde al modelo de indentación tipo carga puntual [2], que es aplicable cuando $R/a < 0,03$. Para valores de $R/a > 0,15$ se aplica el modelo de carga esférica como se describe en el Capítulo 4, modelo en el

que el tamaño del indentador tiene efectos de interacción con la membrana no despreciables. Para el caso simulado en esta tesis, $R/a = 0,13$, que se encuentra en un rango no definido por ninguno de los dos susodichos modelos se ha escogido el de carga puntual. Esta elección se discute en el Apéndice C.

Cabe decir que aunque el valor típico del coeficiente de Poisson para grafeno sea el valor positivo $\nu = 0,165$ (obtenido a partir del espectro de fonones del grafito) [8], se ha utilizado el valor negativo $\nu = -0,15$ calculado en la sección 7.2.2 a partir de los ensayos de tracción a 300K empleando el potencial Tersoff/ZBL, ya que este es el potencial utilizado en los cálculos de indentación. Esto implica un valor de $q = 0,94$. Por comparación, el valor utilizado por Lee [1] para el coeficiente q es $q = 1,02$.

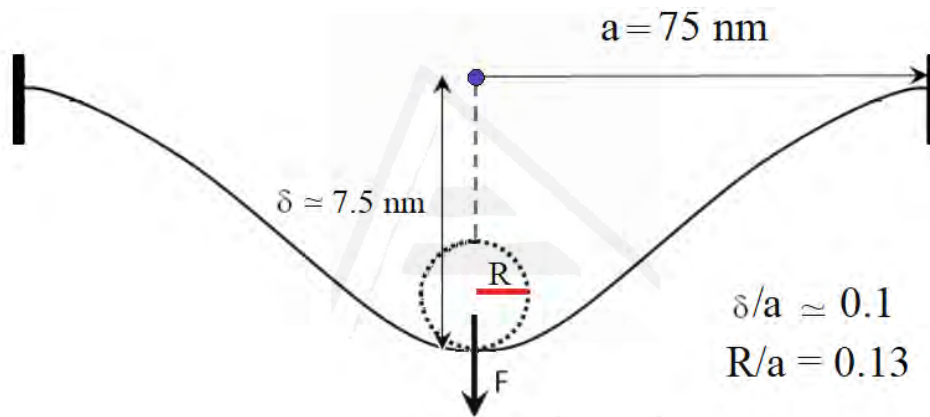


Figura 7.15: Representación esquemática de la deflexión de la membrana circular de grafeno utilizada (de radio $a = 75 \text{ nm}$ y fijada por los bordes) durante la simulación de indentación. Se coloca el indentador en la zona central y se desplaza perpendicular a la membrana hasta alcanzar una profundidad $\delta \approx 7,5 \text{ nm}$.

7.3.2. Resultados para muestras estiradas sin defectos

Por una parte, uno de los parámetros analizados es el que se ha bautizado como *rugosidad* de la membrana. Se ha definido como la media del cuadrado de la distancia en la dirección z (perpendicular al plano de la membrana al comienzo de la simulación) con respecto a su posición inicial, z_0 , para todos los átomos de la membrana. La expresión utilizada para ello es $\langle (z - z_0)^2 \rangle$. Esta rugosidad es entendida como una magnitud que mide el tamaño de las fluctuaciones fuera del plano, que en el caso de una muestra prístina y relajada de grafeno corresponde a la amplitud de sus corrugaciones (Figura 7.16).

Es interesante observar las distribuciones de estas fluctuaciones. La Figura



Figura 7.16: Visualización del concepto *rugosidad* para una membrana prístina previa al proceso de irradiación y sujeta a una deformación inicial determinada. Vista lateral de la membrana. z_0 muestra la posición inicial de la membrana plana (línea gris horizontal), antes de la relajación inicial y z (línea naranja vertical) muestra la posición de cada átomo que se tomaría en el cálculo de la rugosidad. En este caso en el que sólo se ha aplicado una deformación (tracción o compresión) a la muestra correspondería con su amplitud al cuadrado.

7.17 proporciona una vista frontal de las membranas de grafeno para simulaciones realizadas a 300K (fila de arriba) y a 10K (fila de abajo), donde los colores representan el valor de la coordenada z de cada átomo, es decir, el valor de la posición de cada átomo fuera del plano. Nótese que la escala cambia para cada una de las figuras.

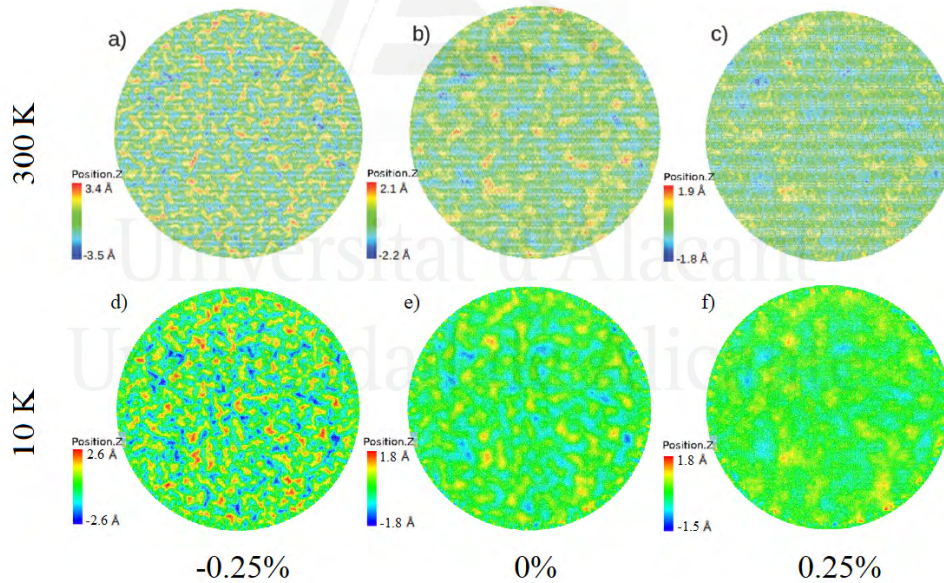


Figura 7.17: Distribuciones de las fluctuaciones fuera del plano para una membrana de grafeno prístino a diferentes deformaciones aplicadas: a) y d) compresión de 0.25 %, b) y e) no tensionada, c) y f) tracción de 0.25 %. La fila de arriba corresponde a simulaciones a 300K y la de abajo a 10K. Se ha coloreado el valor de la coordenada z (Angstroms).

Esta representación permite observar la longitud de onda de estas ondulaciones y el efecto que aporta la deformación de su superficie en su distribución. Por ejemplo, independientemente de la temperatura, la longitud de onda de

las corrugaciones disminuye bajo un esfuerzo de compresión, mostrando una menor distancia entre máximos y mínimos de las arrugas de la membrana que la del caso sin tensionar. Los valores absolutos del máximo y mínimo, en cambio, aumentan con respecto a aquellos de las muestras sin deformar, y además, son mayores para las muestras a 300K que para las de 10K, lo que implica que a mayor temperatura nos encontramos ante una membrana de grafeno más corrugada y con mayor amplitud en sus fluctuaciones fuera del plano, como se esperaba [33] y como se ha podido ver en la anterior Figura 7.8 de las simulaciones de los ensayos de tracción.

Contrariamente, cuando es aplicada una deformación por tracción, la longitud de onda aumenta significativamente con máximos y mínimos más alejados los unos de los otros, como se puede observar en las Figura 7.17.c y 7.17.f en comparación con las otras imágenes de la misma figura. Además, los valores absolutos de estos máximos y mínimos decrecen. Las corrugaciones observadas en las simulaciones son similares a las observadas medidas experimentalmente en grafeno suspendido [51][52]. Según Bangert et al [52], experimentalmente la amplitud media de las fluctuaciones del grafeno suspendido es del orden de 0.5 nm mientras que la anchura es del orden de 5 nm (correspondiente a una longitud de onda de unos 10 nm). En la Figura 7.18 se muestra una zona ampliada de las imágenes anteriores en la que se puede observar que la distancia entre máximos y mínimos en estos cálculos está en buen acuerdo con los resultados experimentales.

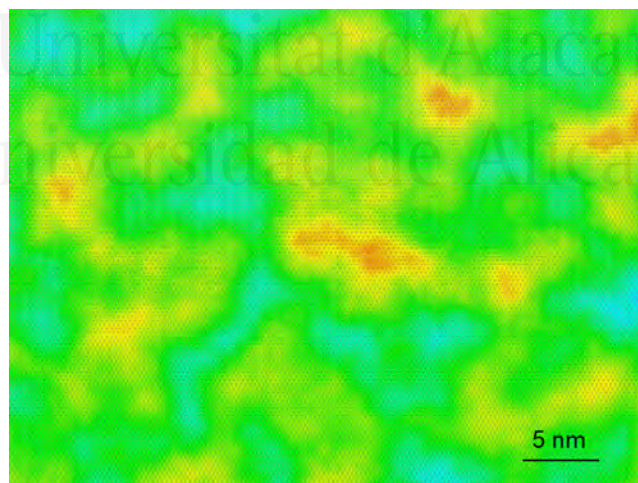


Figura 7.18: Zoom sobre una de las imágenes para el caso de -0.25 % y 300K. Se puede observar que la distancia entre máximos es del orden de 10 nm, en acuerdo con las observaciones experimentales.

Es importante señalar, sin embargo, que las imágenes que se muestran en la figura 7.17 son instantáneas de las corrugaciones de la membrana, tomadas pa-

ra un único valor temporal de la simulación. Cabe pensar que esta distribución cambie en el tiempo. Para estudiar este efecto se ha calculado el promedio de la posición z de cada uno de los átomos en toda la muestra y promediado sobre 5 configuraciones distintas en tiempos secuenciales, así como el valor máximo y mínimo y la rugosidad. La Figura 7.19.c muestra los valores en función del tiempo, promediados, para un caso en particular (-0.25 % y 300K). Además se muestran dos imágenes para el mismo caso (-0.25 % y 300K) en dos instantes de tiempo distintos (Figura 7.19.a y 7.19.b). Se puede observar en este caso que el promedio temporal y espacial de los valores fuera del plano nos dan un valor muy cercano a cero (5×10^{-4} nm en este caso en particular) que indica que las corrugaciones están uniformemente distribuidas (cancelándose los máximos y mínimos en promedio). Los valores máximo y mínimo, además, se mantienen constantes en el tiempo y cercanos a los valores medidos experimentalmente para grafeno suspendido.

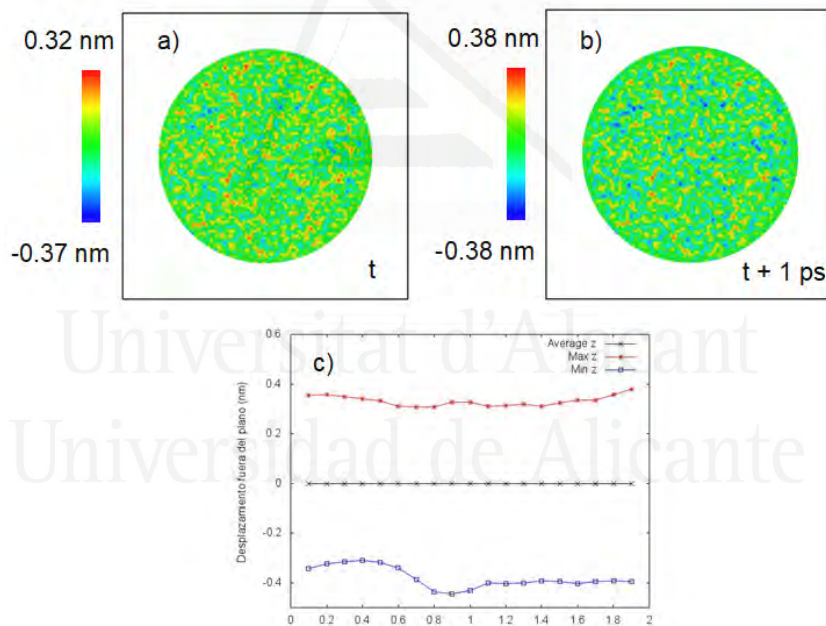


Figura 7.19: Dos instantáneas de la corrugación en la membrana para el caso de -0.25 % y 300K (a, b) separadas 1 picosegundo en el tiempo y evolución de los valores máximo y mínimo de la coordenada z , así como el valor medio, promediado en toda la muestra y en 5 configuraciones consecutivas en el tiempo.

La Figura 7.20 muestra como ejemplo algunas de las curvas de fuerza frente a deformación obtenidas de los cálculos de nanoindentación para el caso de 300K y 10 K (a y b, respectivamente). Se observa que las curvas a 10K tienen menos ruido que las curvas a 300K, debido a que las vibraciones atómicas son menores a bajas temperaturas.

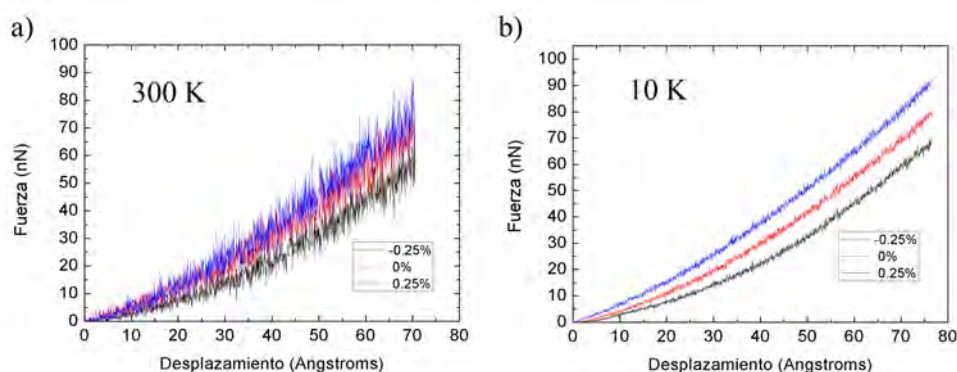


Figura 7.20: Curvas de nanoindentación para nuestras membranas de grafeno prístinas a 300K (a) y a 10K (b) sin tensionar (0%) o habiendo aplicado una deformación por compresión (-0.25%) o tensión (0.25%).

Tal y como se ha comentado en el apartado anterior, la rugosidad (o distribución de las fluctuaciones fuera del plano del grafeno) juega un rol importante en la alteración de las propiedades mecánicas del material.

La Figura 7.21.a muestra la rugosidad de la membrana obtenida como valor promedio en toda la muestra para un instante dado como función de la tensión aplicada. Partiendo del valor de la rugosidad para la muestra en la que no se ha aplicado ninguna tensión (0%), se puede observar que cuando se aplica una tensión de tracción la rugosidad decrece, y por tanto la amplitud de las oscilaciones, alcanzando casi un valor estacionario tras una tracción de aproximadamente un 0.1%. De modo contrario, cuando se aplica un esfuerzo de compresión, la rugosidad aumenta a la vez que aumenta la compresión, pasando a tener un comportamiento altamente no lineal.

La Figura 7.21.b muestra el valor del módulo de Young bidimensional antes de la irradiación como función de la tensión o compresión aplicada sobre la muestra. Para el caso de una muestra sin aplicar una deformación inicial los valores que se obtienen para el módulo de Young son de 326 N/m para 300K y de 351 N/m para 10K, valores que están dentro del rango del valor experimental medido por Lee [1] de 340 ± 50 N/m.

En esta gráfica se observa claramente cómo la deformación inicial juega un papel fundamental en las propiedades mecánicas de la membrana de grafeno. Deformaciones por compresión resultan en una disminución del valor del E_{2D} de la membrana de grafeno, volviéndola más blanda, mientras que la lámina adquiere mayor rigidez para valores positivos de la tensión, es decir, cuando se aplica sobre ella un esfuerzo por tracción. Estas afirmaciones están de acuerdo con los resultados computacionales de Lee et al [33] de deformación del grafeno

bajo tensión, que demuestran que la presencia de corrugaciones deriva en un ablandamiento del grafeno, ya que están ocurriendo dos mecanismos: primero, las corrugaciones son suavizadas por el aplanamiento de la membrana y luego se estira el enlace C-C. Además, esto explicaría que el grafeno a menor temperatura exhiba mayor rigidez, dado que al ser menor la amplitud de sus corrugaciones, la muestra se encontrará ya más aplanada y se procedería casi inmediatamente al estiramiento de los enlaces. Recientemente se ha medido de manera experimental la respuesta elástica de membranas de grafeno bajo tensión mediante nanoindentación, mostrando un aumento del módulo de Young al aumentar la tensión [24] y que los autores atribuyen a la eliminación de las fluctuaciones debido a la tensión, como se muestra en estas simulaciones.

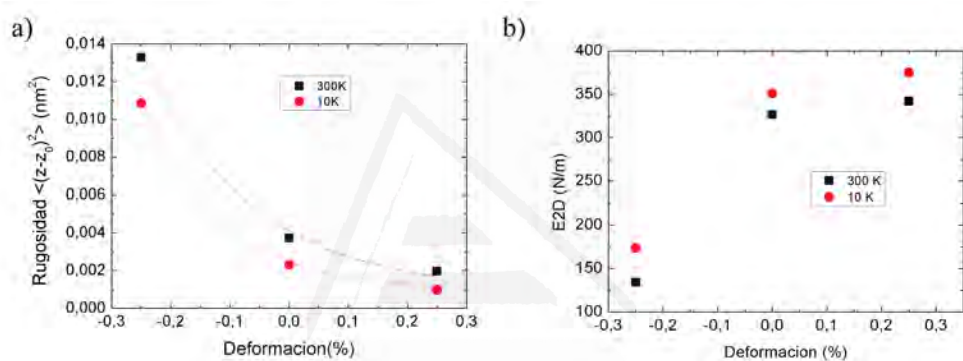


Figura 7.21: a) Rugosidad de la membrana de grafeno sin defectos como función de la deformación (negativa para compresión y positiva para tracción). b) Módulo de Young bidimensional como función de la deformación aplicada. Se observa cómo a mayor estiramiento disminuyen las corrugaciones y aumenta la rigidez del grafeno, y al contrario para el caso compresivo.

Además, la dependencia con la temperatura podría explicarse del mismo modo. Al aumentar la temperatura aumenta también la amplitud de las corrugaciones y eso hace que disminuya el módulo de Young, como puede observarse en la Figura 7.21.b.

7.3.3. Resultados para muestras irradiadas

Para este análisis se han tomado las mismas membranas a las mismas temperaturas que en el apartado anterior, esta vez tras haber sido irradiadas por iones de argón de 140 eV. Cabe decir que se alcanzó una dosis de $0,075 \times 10^{14}$ iones/cm², correspondiéndose a una eficiencia de la irradiación de alrededor del 80 % y creando un 0.125 % de defectos en la muestra.

Para aclarar la importancia e influencia que tienen las deformaciones fuera

del plano de la membrana, en la Figura 7.22 se presenta el relieve topográfico en dirección perpendicular al plano de la membrana tras la irradiación para la dosis más alta simulada. Para mostrar el efecto de la irradiación se han escogido representativamente aquellas muestras a las que se les había aplicado una deformación inicial mayor.

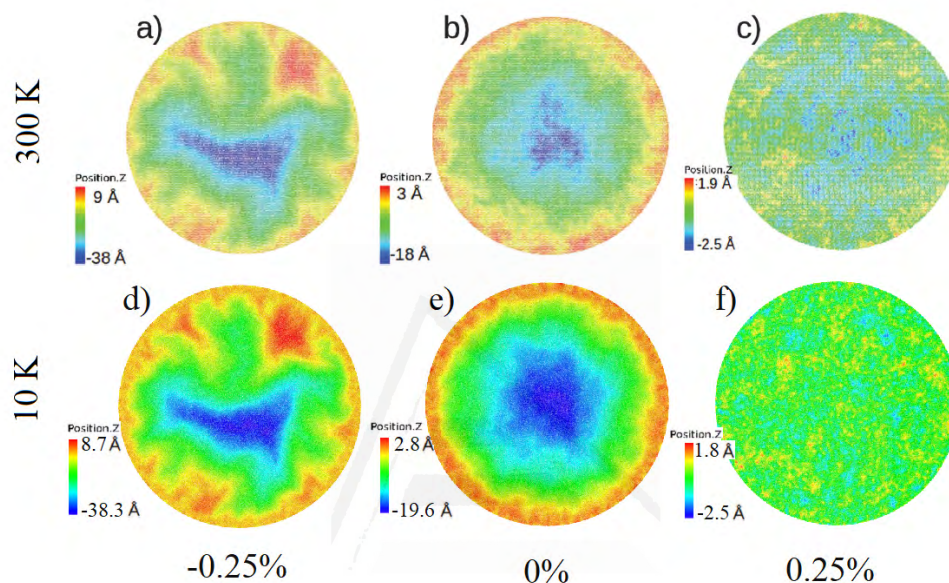


Figura 7.22: Distribuciones de las fluctuaciones fuera del plano para una membrana de grafeno tras ser irradiada por 1000 iones (una dosis de $0,075 \times 10^{14}$ iones/cm²) y a diferentes valores de la pre-tensión: a) y d) compresión de 0.25 %, b) y e) no tensionada, c) y f) tracción de 0.25 %. La fila de arriba corresponde a simulaciones a 300K y la de abajo a 10K. Se ha coloreado el valor de la coordenada z (Angstroms). Escaneando QR11 y QR12 del Apéndice B se ve un vídeo de la irradiación a -0.25 % y a 0.25 %, respectivamente.

De estas figuras se extrae claramente que los cambios inducidos por la irradiación en la deformación fuera del plano son significativamente diferentes a aquellos inducidos únicamente por aplicar una tensión a la muestra (Figura 7.17). Tanto para las muestras sin pre-tensión como para las comprimidas, la irradiación produce un profundo valle (de hasta casi 4 nm en el caso más comprimido) aproximadamente en el centro de la membrana, eliminando de este modo la distribución de corrugaciones que existía inicialmente y que se puede observar en las figuras 7.17.a y 7.17.d.

Sin embargo, para las muestras sometidas a una tensión por tracción, ésta todavía presenta una distribución de ondulaciones a lo largo de toda la muestra a pesar de que su centro exhiba un ligero valle producto de la irradiación. En general, todas las membranas a las que se ha aplicado una deformación por

tensión igual o superior al 0.1 % se encuentran casi inalteradas con respecto a su estado prístino previo a la irradiación (figuras 7.17.c y 7.17.f), mientras que las deformaciones fuera del plano aumentan para deformaciones por compresión.

Cabe decir que esta deformación no es simétrica: los valores máximos de las posiciones en z siguen una tendencia creciente, como los observados antes de la irradiación en la Figura 7.17, mientras que los valores mínimos de la coordenada z son notoriamente modificados por la irradiación, alcanzando valores más bajos que para las muestras prístinas, independientemente de la pre-tensión o de la temperatura. Por ejemplo, para una compresión de -0.25 %, tras la irradiación el valor máximo de la coordenada está sobre los 9 Å, mientras que el mínimo es -38 Å. El máximo valor de la coordenada z antes de la irradiación y para esta misma pre-tensión es inferior a 3.5 Å, como se muestra en la Figura 7.17.a. Para el caso de una deformación inicial por tracción del 0.25 %, el valor máximo de la coordenada z antes de la irradiación es inferior a 1.9 Å, el cual permanece inalterado tras la irradiación y para ambas temperaturas. Es el valor mínimo de la posición en z el que varía, fruto del bombardeo iónico.

Resulta interesante observar que para las muestras irradiadas apenas hay diferencias topográficas con la temperatura, especialmente en el caso estirado. Esto es debido a que las fluctuaciones iniciales del grafeno fuera del plano han sido suprimidas por el efecto de la colisión de los iones y su transferencia de momento a la membrana, provocando que la lámina se aplane y se estiren sus enlaces C-C a medida que se va creando esta especie de valle en la muestra. De ese modo, se elimina la contribución puramente termodinámica del sistema y las membranas a diferentes temperaturas iniciales se tornan prácticamente indistinguibles tras la irradiación.

Hay que mencionar que los cálculos acerca del módulo de Young presentados a continuación difieren en dos cosas de los cálculos de nanoindentación presentados en la figura 7.21. A diferencia de los susodichos cálculos, en estos se incluye un baño térmico en la zona central durante la simulación de indentación, con un parámetro de amortiguamiento $\Gamma = 0,25ps$. Además, en el cálculo del módulo de Young se considera un radio efectivo, tal y como se describe en el Apéndice C. Por este motivo, los valores obtenidos del módulo de Young son inferiores a los que aparecen en la Figura 7.21 y menores a los obtenidos experimentalmente.

Por otro lado, conviene aclarar que esta rugosidad definida anteriormente como $\langle (z - z_0)^2 \rangle$ es entendida en el sentido usual de amplitud media de las arrugas sólo cuando la membrana se encuentra relajada y sin haber recibido ninguna colisión por irradiación. Una vez que comienza la irradiación,

dicha nomenclatura no es estrictamente cierta, ya que además de la amplitud de las corrugaciones como tal, se está teniendo en cuenta, especialmente, la contribución de la curvatura por abombamiento de la membrana al recibir la irradiación. Esto queda ilustrado en la Figura 7.23.

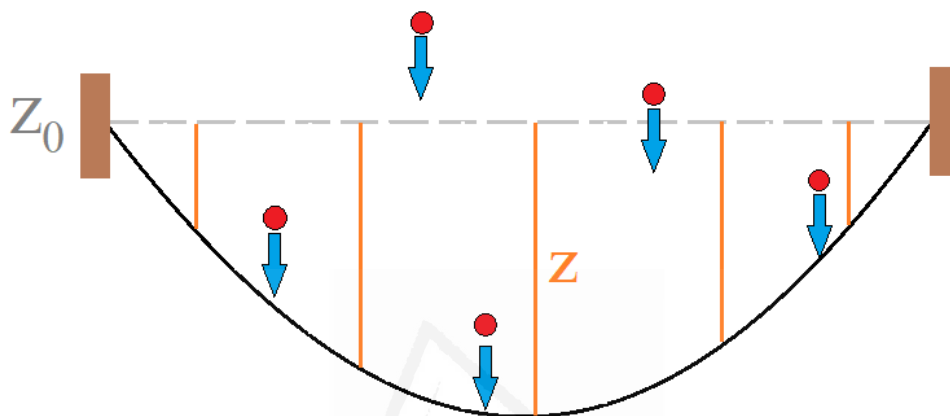


Figura 7.23: Visualización del concepto *rugosidad* para una membrana con una topografía modificada por efecto de la irradiación. z_0 muestra la posición inicial de la membrana plana (línea gris horizontal), que es la misma que para la muestra sin irradiar, y z (línea naranja) muestra la posición de cada átomo que tomaríamos en el cálculo de la rugosidad.

Podría decirse que esta *rugosidad* es una manera de cuantificar de manera conjunta las oscilaciones propias de la superficie de la membrana junto al efecto de curvatura de la misma causado por la irradiación. Los cambios en la rugosidad en función de la dosis durante la irradiación son presentados en la Figura 7.24.a para las dos temperaturas y para la muestra tanto sin aplicar una pre-tensión como para dos deformaciones aplicadas: una compresiva de -0.25 % y otra de tracción de 0.25 %.

Las diferencias en la rugosidad inducidas por la irradiación son muy notorias. Mientras que apenas hay cambios cuando la muestra se encuentra bajo una deformación por tracción (0.25 %), la rugosidad aumenta significativamente con la dosis en los casos donde se ejerce sobre la muestra una compresión (-0.25 %). Cabe mencionar que los cambios en la rugosidad inducidos por la irradiación son dos órdenes de magnitud mayores que aquellos producidos únicamente por la deformación de la membrana previa a la irradiación (Figura 7.21.a). Esto se cumple para cualquier pre-tensión. La diferencia en las rugosidades a dosis altas para ambas temperaturas radica principalmente en que la irradiación primero aplanaba la muestra y posteriormente la abomba creando este profundo valle. A bajas temperaturas partimos de corrugaciones con menor amplitud, por lo que prácticamente la irradiación se salta el proceso de

aplanado y la mayor contribución del proceso corresponde al abombamiento de la muestra.

En la Figura 7.24.b se incluyen los resultados del módulo de Young bidimensional para el caso de dos muestras a los que se le ha aplicado una compresión inicial (-0.1 % y -0.25 %), para dos muestras estiradas (0.1 % y 0.25 %) y por último para un caso sin aplicar ninguna pre-tensión. Es interesante observar que la dependencia del módulo de Young con la dosis sigue la tendencia de las rugosidades para las diferentes deformaciones de la Figura 7.24.a: bajo estiramiento de la muestra apenas hay cambio en el módulo de Young con la dosis mientras que bajo compresión el módulo de Young aumenta con la dosis. A dosis muy bajas el E_{2D} no cambia significativamente, pero el sistema se endurece rápidamente con la dosis. Cuando no hay ninguna pre-tensión aplicada, apenas hay cambios en el E_{2D} con la dosis.

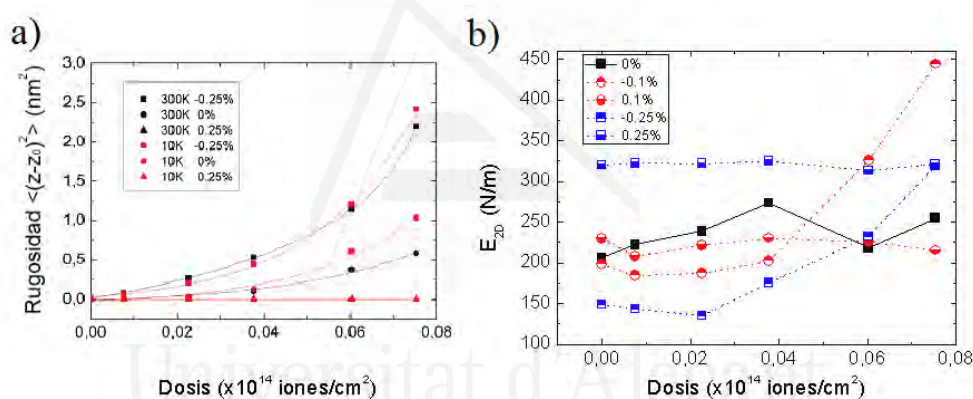


Figura 7.24: a) Rugosidad en función de la dosis para dos temperaturas (10K y 300K) y para dos pre-tensiones diferentes: -0.2 % (compresión) y 0.2 % (estirado). b) Valores del E_{2D} en función de la dosis para diferentes pre-tensiones aplicadas en la muestra: de compresión (-0.25 % y -0.1 %), de tracción (0.25 % y 0.1 %) e incluso sin aplicar ninguna (0 %). Simulaciones realizadas a 300K.

Nótese que la dependencia del E_{2D} mostrado en la Figura 7.24.b no puede ser simplemente explicada por la producción de defectos durante la irradiación porque el número de defectos aumenta linealmente con la dosis tanto para los casos con pre-tensión como para el que no existe ninguna deformación inicial de la membrana, como se vio en el Capítulo 6. Si los defectos fueran los únicos responsables de los cambios en el módulo elástico, la misma dependencia debería ser obtenida independientemente de la pre-tensión aplicada, lo cual no corresponde con el comportamiento aquí observado. Sin embargo, los cambios en la elasticidad de la membrana de grafeno siguen la dependencia de la rugosidad con la dosis (Figura 7.24.a). Cuando se aplica una deformación por tracción, no hay cambios apreciables en la rugosidad de la membrana, que a la vez corresponde con un valor casi constante de sus propiedades elásticas.

Por otra parte, cuando aplicamos un esfuerzo de compresión, la rugosidad se incrementa con la dosis siguiendo una tendencia no lineal, justamente como el módulo elástico para los casos en los que hay una contracción.

Es interesante mencionar que sometidas a irradiación, las muestras comprimidas resultan en membranas más rígidas, mientras que las muestras tensionadas no presentan diferencias significativas en sus propiedades elásticas. Este resultado parece contradecir al presentado en la Figura 7.21.b para una muestra no irradiada, que decía que las muestras comprimidas son menos rígidas que las tensionadas. Sucede que la irradiación influye en la topografía de la muestra, y por tanto en las deformaciones fuera del plano de la misma, como se puede observar comparando las figuras 7.17 y 7.22. Cuando se aplica una compresión homogénea a toda la muestra, y si esta muestra es lo suficientemente grande, esta compresión modifica las fluctuaciones fuera del plano modificando su amplitud con respecto a las fluctuaciones térmicas, pero en promedio las fluctuaciones se anulan. Sin embargo bajo irradiación se produce un único valle.

Cabe fijarse en los valores obtenidos del módulo elástico bidimensional de la Figura 7.24.b para reparar en que se han obtenido sistemáticamente valores inferiores al valor establecido experimentalmente de 340 ± 50 N/m [1]. En general, aunque conceptualmente parezca simple, el análisis y ajuste de las curvas de indentación resulta bastante más complejo de lo que aparenta y no proporcionan resultados que sean totalmente fiables, ya que éstos varían mucho dependiendo de la cantidad de puntos tomados y de los criterios escogidos. Se profundiza este aspecto con más detalle en el Apéndice C.

Por último, conviene remarcar que este proceso mismo de nanoindentación de muestras con defectos parece contradecir además al proceso de tracción de una lámina defectuosa: mientras que en el ensayo de tracción se ve claramente que la lámina de grafeno pierde rigidez a medida que se introducen defectos en la muestra (Figura 7.12.a), en el proceso de nanoindentación ocurre que aumenta la rigidez del material. Una de las posibles causas de esta discrepancia son las distintas condiciones de contorno existentes en un ensayo de tracción frente a la nanoindentación. En un ensayo de tracción la muestra puede acomodar las deformaciones producidas por la introducción de vacantes cambiando sus dimensiones perpendiculares a la dirección en la que se produce la tracción. Sin embargo, bajo indentación la membrana se encuentra anclada y los cambios debido a la producción de vacantes sólo pueden ser acomodados mediante cambios en las fluctuaciones fuera del plano. Los resultados que aquí se presentan parecen indicar que la irradiación induce una tensión en la muestra que da lugar a un aumento en el módulo de Young, por lo que los cambios observados bajo irradiación son similares a los observados cuando se produce la indentación de una muestra bajo tensión.

7.4. Resumen y conclusiones

Por una parte, en relación a las simulaciones de ensayos de tracción, se ha observado que cuando se aplica una deformación a la red de grafeno, ésta puede ser acomodada principalmente debido a tres tipos de mecanismos: cambiando el ángulo de enlace entre átomos, cambiando la longitud de los enlaces entre dichos átomos o modificando los desplazamientos fuera del plano de la lámina de grafeno.

Dichas contribuciones se han calculado para las dos direccionalidades del grafeno, dos temperaturas y varios potenciales de interacción, con el fin de determinar cualitativamente cómo afectan estas contribuciones a algunas de las propiedades mecánicas del grafeno, tales como el módulo elástico, el coeficiente de Poisson o la tensión de rotura. Se deduce que la longitud de los enlaces contribuye principalmente al módulo de Young, y que el coeficiente de Poisson está condicionado esencialmente por el ángulo que forman los enlaces atómicos durante el estiramiento. Se observa además en las curvas tensión-deformación la existencia de una segunda subida fuera de la región elástica que coincide con la supresión de las fluctuaciones fuera del plano de la muestra y el consiguiente estiramiento de los enlaces atómicos, que puede ser el responsable de que experimentalmente [22] se observe un módulo de Young dependiente de la deformación.

Cuantitativamente, los resultados que se han obtenido para estas propiedades mecánicas del grafeno dependen en su totalidad del tipo de potencial empleado, ya que se han mantenido intactas el resto de condiciones de la simulación y se ha visto que los resultados difieren entre simulaciones, incluso dándose el caso de que el sistema posee un comportamiento auxético utilizando Tersoff/ZBL original y un comportamiento opuesto utilizando el resto de potenciales. Este hecho, junto a la amplia y diversa bibliografía existente sobre obtención de propiedades mecánicas del grafeno mediante simulaciones de tracción, pone de manifiesto la necesidad de encontrar una vía experimental para medir las propiedades mecánicas del grafeno mediante un ensayo de tracción, para por fin poder comparar, aceptar y descartar este amplio abanico de resultados que se puede encontrar en la literatura. En esta tesis se propone un posible método experimental para realizar esta medida.

También se ha comprobado que a medida que se introducen defectos, la lámina de grafeno progresivamente se va deteriorando, disminuyendo tanto su rigidez como la deformación que se necesitaría aplicar al grafeno para que éste se rompa.

Por otra parte, en cuanto a las simulaciones de nanoindentación, las co-

rugaciones existentes en membranas de grafeno suspendido sufren una modificación notoria a medida que la membrana es irradiada, y estos cambios dependen de la pre-tensión aplicada a la membrana. Mientras que el tamaño de estas corrugaciones no cambia con la dosis cuando se produce un estiramiento, aparece una dependencia no lineal con la dosis cuando se produce una compresión. La rugosidad cambia ligeramente en un inicio, y aumenta de manera significativa a altas dosis.

No obstante, la deformación aplicada a la membrana, bajo compresión, da lugar a mayores ondulaciones y con menor longitud de onda que si la membrana estuviera sujeta a tensión, donde sucedería lo contrario: disminuirían las fluctuaciones fuera del plano del grafeno y aumentaría la longitud de onda. Como resultado, las muestras no irradiadas son menos rígidas cuanto más comprimidas se encuentren, y más rígidas cuanto más estirados estén los enlaces que unen los átomos de la red. En cambio, tras la irradiación, las muestras comprimidas acaban siendo más rígidas que las estiradas, además no mostrando estas últimos cambios en sus propiedades mecánicas. Esta clara diferencia es atribuida a los cambios en los desplazamientos fuera del plano inducidos por la irradiación, la cual aplanar las corrugaciones y crean un valle que es más profundo cuanto más comprimida estaba la muestra.

Estos resultados demuestran que los cambios producidos por la irradiación con respecto a la deformación fuera del plano son muy diferentes a aquellos inducidos por el estiramiento inicial de la membrana, aunque éstos dependen significativamente de estos estiramientos iniciales. De la misma manera que un trozo de papel corrugado se puede estirar para cubrir una superficie más grande, el momento transmitido por las partículas energéticas tiende a eliminar la distribución de ondulaciones, curvando la muestra y produciendo un valle debido a que tenemos fijado el borde de la membrana de grafeno.

Este efecto es particularmente eficiente en las muestras comprimidas debido a que en este tipo de muestras se posee más superficie arrugada disponible para ser aplanada por las partículas energéticas incidentes. Como resultado, siempre y cuando se desprecie en primera aproximación la curvatura del valle producido por la irradiación, la topografía de las muestras comprimidas tras la irradiación se asemeja a las de las muestras estiradas, dado que ambas membranas se encontrarían muy aplanadas y con los enlaces entre átomos de la red muy estirados. Este hecho es lo que hace que haya una respuesta más rígida de la membrana de grafeno comprimida cuando se nanoindenta en las etapas finales de la irradiación.

Los susodichos resultados proporcionan una explicación alterativa a las recientes medidas experimentales del E_{2D} bajo irradiación [22]. Cabe decir que estas medidas experimentales demuestran que a dosis muy bajas, tales como las

dosis aquí estudiadas, hay un considerable aumento del E_{2D} , habiendo sido interpretado como consecuencia de la producción de defectos. Según López-Polín et al [22], las vacantes producidas por la irradiación atenúan las fluctuaciones de largo alcance, resultando en una membrana más rígida. Simulaciones más recientes usando Dinámica Molecular [23] han atribuido el aumento de rigidez de una membrana circular de grafeno a la producción de monovacantes. En esas simulaciones, sin embargo, las vacantes son introducidas aleatoriamente por pura eliminación abrupta de los átomos de la muestra en lugar de ser producidas como resultado de un proceso de irradiación. Además, las simulaciones fueron realizadas a una temperatura de 0 K, por lo que tampoco se incluye ninguna discusión ni ningún factor procedente de las fluctuaciones fuera del plano de la membrana de grafeno.

En el estudio expuesto en esta tesis, se da otra interpretación del efecto que tiene la irradiación a las propiedades elásticas de la membrana: los cambios en la rugosidad y en la topografía inducidos por la irradiación son los responsables de los cambios en las propiedades mecánicas, y no únicamente debido a la producción de defectos. En general, las simulaciones aquí presentadas se centran en cómo adaptar y modificar las propiedades mecánicas del grafeno a través de una combinación de tensión aplicada e irradiación. A la misma vez, nos muestran que tanto las simulaciones de tracción como las de nanoindentación no suponen un método totalmente confiable para medir las propiedades mecánicas del grafeno bajo cualquier condición, dado la falta de experimentos de tracción con grafeno así como la falta de un modelo de nanoindentación de membranas que tenga en cuenta altas indentaciones a la vez que se aplican tensiones iniciales sobre una membrana bidimensional.

Por último, destacar la gran sensibilidad y error cometido que tiene el ajuste por mínimos cuadrados al modelo cúbico de nanoindentación, como se muestra en el Apéndice C.

Bibliografía

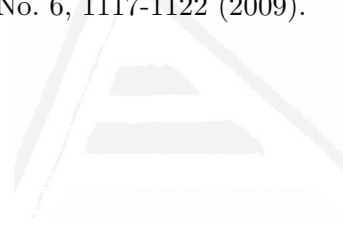
- [1] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*, Science, 321, 385-388 (2008).
- [2] X. Tan, J. Wu, K. Zhang, X. Peng, L. Sun, J. Zhong, *Nanoindentation models and Young's modulus of monolayer graphene: A molecular dynamics study*, Appl. Phys. Lett. 102, 071908 (2013).
- [3] L. Xiang, J. Wu, S.-Y. Ma, W. Fang, K.-W. Zhang, *Nanoindentation models of monolayer graphene and graphyne under point load pattern studied by molecular dynamics*, Chinese Phys. Lett. 32, 096801 (2015).
- [4] M. Neek-Amal, F. M. Peeters, *Nanoindentation of a circular sheet of bilayer graphene*, Phys. Rev. B 81, 235421 (2010).
- [5] L. Xiang, S.-Y. Ma, F. Wang, K. Zhang, *Nanoindentation models and Young's modulus of few-layer graphene: a molecular dynamics simulation study*, J. Phys. D: Appl. Phys. 48, 395305 (2015).
- [6] M. Neek-Amal, F. M. Peeters, *Linear reduction of stiffness and vibration frequencies in defected circular monolayer graphene*. Phys. Rev. B, 81 (2010).
- [7] A. Politano, G. Chiarello, *Probing the Young's modulus and Poisson's ratio in graphene/metal interfaces and graphite: a comparative study*, Nano Research, 8, 1847-1856 (2015).

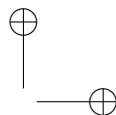
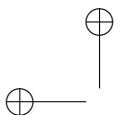
- [8] O. L. Blakslee, D. G. Proctor, E. J. Seldin, G. B. Spence, T. Weng, *Elastic Constants of Compression-Annealed Pylytic Graphite*, Journal of Applied Physics, 41, 3373-3382 (1970).
- [9] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, S. B. Sinnott, *A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons*, J. Phys: Condens. Matt. 14, 783-802 (2002).
- [10] J. W. Jiang, J. S. Wang, B. Li, *Young's modulus of graphene: a molecular dynamics study*, Phys. Rev. B. 80, 113405 (2009).
- [11] W. X. Bao, C. C. Zhu, W. Z. Cui, *Simulation of Young's mudlus of single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics*, Physica B: Condensed Matter 352, 156-163 (2004).
- [12] L. Zhou, Y. Wang, G. Cao, *Elastic properties of monolayer graphene with different chiralities*, J. Phys. Condens. Matter 25, 125302 (2013).
- [13] B. Yang, S. Wang, Y. Guo, J. Yuan, Y. Si, S. Zhang, *Strength and failure behaviour of a graphene sheet containing bi-grain boundary*, RSC Adv. 4, 54677-54683 (2014).
- [14] H. Zhao, K. Min, N. R. Aluru, *Size and chirality dependent elastic properties of graphene nanoribbons under uniaxial tension*, Nano Lett. 9, 3012-3015 (2009).
- [15] K. N. Kudin, G. E. Scuseria, B. I. Yakobson, B. I. C_2F , BN and C nanoshell elasticity from *ab initio* computations, Phys. Rev. B. 64, 235406 (2001).
- [16] M. Arroyo, T. Belytschko, *Finite cristal elasticity of carbon nanotubes based on the exponential Cauchy-Born rule*, Phys. Rev. B 69, 115415 (2004).
- [17] D. W. Brenner, *Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films*, Phys. Rev. B 42, 9458 (1990).
- [18] A. Zandiatashbar, G. H. Lee, S. Lee, N. Mathew, M. Terrones, T. Hayashi, C. R. Picu, J. Hone, N. Koratkar, *Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene*, Nat. Commun. 5, 3186 (2014).
- [19] B. Mortazavi, S. Ahzi, *Thermal conductivity and tensile response of defective graphene: a molecular dynamics study*, Carbon 63, 460-470 (2013).
- [20] A. Ito, S. Okamoto, *Molecular dynamics analysis on effects of vacancies upon mechanical properties of graphene and graphite*, Eng. Lett. 20, 271-278 (2012).

- [21] L. Xu, N. Wei, Y. Zheng, *Mechanical properties of highly defective graphene: from brittle rupture to ductile fracture*, Nanotechnology 24, 505703 (2013).
- [22] G. López-Polín, C. Gómez-Navarro, V. Parente, F. Guinea, M. I. Katsnelson, F. Pérez-Murano, J. Gómez-Herrero, *Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation*, Nature Physics 11, 26-31 (2015).
- [23] D. G. Kvashnin, P. B. Sorokin, *Effect of ultrahigh stiffness of defective graphene from atomistic point of view*, J. Phys.Chem. Lett. 6, 2384-2387 (2015).
- [24] G. López-Polín, M. Jaafar, F. Guinea, R. Roldán, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, *The influence of strain on the elastic constants of graphene*, Carbon 124, 42-48 (2017).
- [25] S. Plimpton, *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*, J Comp Phys, 117, 1-19 (1995).
- [26] S. J. Stuart, A. B. Tutein, J. A. Harrison, *A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions*, J Chem Phys, 112, 6472-6486 (2000).
- [27] J. Tersoff, *New empirical approach for the structure and energy of covalent systems*, Phys. Rev. B 37, 6991 (1988).
- [28] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *Stopping and Ranges of Ions in Matter*, Pergamon Press, New York, Vol. 1 (1985).
- [29] L. Lindsay, D. A. Broido, *Optimized tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene*. Phys. Rev. B, 82, 205441 (2010).
- [30] E. Polak, G. Ribiere, *Note sur la convergence de méthodes de directions conjuguées*, Rev. Fr. d'Informatique et de Recherche Opérationnelle, 16, 35-43 (1969).
- [31] D. L. Nika, A. A. Balandin, *Two-Dimensional Phonon Transport in Graphene*, J. Phys.: Condens. Matter, 24, 233203 (2012).
- [32] T. N. Todorov, A. P. Sutton, *Jumps in electronic conductance due to mechanical instabilities*, Phys. Rev. Lett. 70, 2138 (1993).
- [33] S. Lee, *Effect of Intrinsic Ripples on Elasticity of the Graphene Monolayer*, Nanoscale Research Letters, 10, 422 (2015).
- [34] G. López-Polín, M. Jaafar, F. Guinea, R. Roldán, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, *Strain dependent elastic modulus of graphene*, arXiv:1504.05521 [cond-mat.mtrl-sci].

- [35] M. C. Wang, C. Yan, L. Ma, N. Hu, M. W. Chen, *Effect of defects on fracture strength of graphene sheets*, Computational Materials Science, 54, 236-239 (2012).
- [36] G. Cao, *Atomistic Studies of Mechanical Properties of Graphene*, Polymers 6, 2404-2432 (2014).
- [37] Q.-X. Pei, Y.-W. Zhang, V. B. Shenoy, *A molecular dynamics study of the mechanical properties of hydrogen functionalized graphene*, Carbon, 48, 898-904 (2010).
- [38] O. A. Shenderova, D. W. Brenner, A. Omelchenko, X. Su, L. H. Yang, *Atomistic modeling of the fracture of polycrystalline diamond*, Phys. Rev. B., 61, 3877-3888 (2000).
- [39] R. Perriot, X. Gu, Y. Lin, V. V. Zhakhovsky, I. I. Oleynik, *Screened environment-dependent reactive empirical bond-order potential for atomistic simulations of carbon materials*, Phys. Rev. B, 88, 064101 (2013).
- [40] R. Ansari, S. Ajori, B. Motevalli, *Mechanical properties of defective single-layered graphene sheets via molecular dynamics simulations*, Superlattices and Microstructures, 51, 274-289 (2012).
- [41] X. Sun, Z. Fu, M. Xia, Y. Xu, *Effects of vacancy defects on the tensile behaviour of graphene*, Theoretical and Applied Mechanics Letters, 4, 051002 (2014).
- [42] <https://www.graphenea.com/products/monolayer-graphene-on-cu-4-inches>
- [43] N. Yoshihara, M. Noda, *Chemical etching of copper foils for single-layer graphene growth by chemical vapor deposition*, Chemical Physics Letters, 685, 40-46 (2017).
- [44] M. Barbic, L. Eliason, J. Ranshaw, *Femto-Newton force sensitivity quartz tuning fork sensor*, Sensors and Actuators A: Physical, 136, 564-566 (2007).
- [45] L. Kelchner, S. Plimpton, J. C. Hamilton, *Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation*, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 58, 11085 (1998).
- [46] W. Wang, S. Li, J. Min, C. Yi, Y. Zhan, M. Li, *Nanoindentation experiments for single-layer rectangular graphene films: a molecular dynamics study*, Nanoscale Res Lett. 9, 41 (2014).
- [47] T.-H. Fang, T. H. Wang, J.-C. Yang, Y.-J. Hsiao, *Mechanical characterization of nanoindented graphene via molecular dynamics simulations*, Nanoscale Res Lett. 6, 481 (2011).

- [48] G. Cao, *Atomistic Studies of Mechanical Properties of Graphene*, *Polymers*, 6, 2404-2432 (2014).
- [49] A. Libai, J. G. Simmonds, *The Non-Linear Theory of Elastic Shells*, Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition (1998).
- [50] U. Komaragiri, M. R. Begley, J. G. Simmonds, *The mechanical response of freestanding circular elastic films under point and pressure loads*, *J. Appl. Mech* 72, 203-212 (2005).
- [51] U. Monteverde, J. Pal, M. A. Migliorato, M. Missous, U. Bangert, R. Zan, R. Kashtiban, D. Powell, *Under pressure: control of strain, phonons and bandgap opening in rippled graphene*, *Carbon* 91, 266-274 (2015).
- [52] U. Bangert, M. H. Gass, A. L. Bleloch, R. R. Nair, A. K. Geim, *Manifestation of ripples in free-standing graphene in lattice images obtained in an aberration-corrected scanning transmission electron microscope*, *Phys. Status Solidi A* 206, No. 6, 1117-1122 (2009).





8

Conclusiones y trabajo futuro

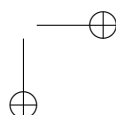
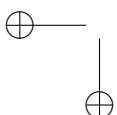
En esta tesis se ha realizado un trabajo de investigación acerca de la manipulación e irradiación de materiales basados en el carbono como son el grafito y el grafeno. Para ello se ha empleado una técnica computacional conocida como dinámica molecular clásica. Concretamente, se ha estudiado cómo se puede llegar a manipular la última capa de una estructura de grafito para conseguir exfoliar fragmentos de grafeno de una manera sistemática y selectiva. También se ha estudiado cómo a través de la manipulación y de la irradiación de membranas de grafeno se pueden llegar a modificar las propiedades mecánicas de este material.

En el Capítulo 5 se muestran los resultados de simulaciones para sintetizar fragmentos de grafeno a partir de una superficie de grafito exfoliando de manera controlada su última capa, complementando los resultados experimentales del LTNanoLab de la Universidad de Alicante.

Los cálculos de dichas simulaciones reproducen la formación de estructuras triangulares observadas experimentalmente cuando se aplica una fuerza local sobre la terraza de grafito y en dirección perpendicular a la misma.

Además, proporcionan una explicación a la observación experimental de que la formación de estas estructuras triangulares casi siempre involucren un proceso a dos pasos.

El estudio presentado en este capítulo podría ser extendido como trabajo futuro tanto teórica como experimentalmente a otro tipo de materiales laminados, dado que los principios físicos que tendrían lugar en este tipo de procesos serían los mismos.



En el **Capítulo 6** se muestra el tipo de daño que pueden sufrir diversas estructuras basadas en grafeno cuando son sometidas a procesos de irradiación tanto de baja como de muy alta energía.

Los resultados muestran cómo variando y ajustando los diferentes parámetros de la irradiación a baja energía se pueden generar diferentes tipos de defectos de manera selectiva, desde monovacantes hasta cadenas atómicas y nanoporos.

Para la caracterización del daño producido por irradiación, se ha desarrollado un nuevo método basado en teoría de grafos.

La irradiación sobre láminas de grafeno de geometría circular y fijadas por todo su borde exterior provoca que se produzca un pandeo en la membrana, curvándose y formando un valle en su zona central.

La eficiencia a la hora de formar vacantes en láminas circulares coincide con la observada en láminas cuadradas: un 80 % para impactos con argón y 50 % para colisiones con carbono. Estos resultados son compatibles con otros estudios, tanto experimentales como teóricos. Podría ampliarse este estudio en un futuro incluyendo otro tipo de iones, como iones de silicio o protones.

La deformación inicial que se aplique sobre la membrana influye en el tipo de defecto formado: bajo compresión el número de monovacantes es menor y favorece la formación de vacantes tipo *square*.

Por otro lado, a muy altas energías, las simulaciones con un conglomerado de cintas de grafeno revelan que tanto la temperatura como el tamaño del haz incidente determinan el tipo de daño producido en este tipo de moléculas de carbono: se produce más daño cuanto más energético y ancho es el haz que atraviesa la muestra. Como trabajo futuro podría volver a realizarse este mismo cálculo incluyendo la estructura de grafeno dentro de una atmósfera rica en hidrógeno, o bien modificando la forma y tamaño de esta estructura o irradiándola mediante implantación de iones en lugar de mediante un haz energético.

Partiendo de esta aglomeración de cintas de grafeno, con un carácter carácter sp^2 , se logran obtener productos de irradiación caracterizados por portar una hibridación tipo sp (cadenas o anillos de carbono).

Las rutas de isomerización y fragmentación de estas estructuras de carbono del medio interestelar pueden ayudar a entender un poco más el inventario de material orgánico que existe en el espacio.

En el Capítulo 7 se muestran resultados obtenidos a partir de ensayos de tracción y nanoindentación acerca de las propiedades mecánicas del grafeno, y se discuten las limitaciones de ambas técnicas.

Una deformación aplicada a una lámina de grafeno puede ser acomodada por tres tipos de mecanismos: cambiando la longitud de enlace entre átomos, variando el ángulo de enlace entre dichos átomos o modificando los desplazamientos fuera del plano de la lámina.

La longitud de los enlaces contribuye principalmente al módulo de Young, y el coeficiente de Poisson está influenciado esencialmente por el ángulo que forman los enlaces atómicos. El conocimiento de estos mecanismos básicos podría ayudar en el diseño de materiales con propiedades elásticas específicas, por ejemplo, de materiales con coeficientes de Poisson negativos (auxéticos).

Por un lado, las propiedades mecánicas del grafeno en un ensayo de tracción dependen en su totalidad del tipo de potencial empleado, hecho que se ha comprobado al ver la gran dispersión de resultados existentes en la bibliografía acerca de este tipo de simulaciones. Como trabajo futuro, y muy necesario para tener con qué comparar las simulaciones, se propone un dispositivo experimental de tracción para medir estas propiedades mecánicas.

A medida que se introducen defectos, la lámina de grafeno se va deteriorando progresivamente.

Por otro lado, el tamaño de las corrugaciones de una membrana circular de grafeno fijada por su borde es independiente de la dosis cuando se produce un estiramiento. En cambio, cuando se produce una compresión, aparece una dependencia no lineal con la dosis.

A bajas dosis, la rugosidad apenas cambia y a altas dosis aumenta de manera significativa.

Muestras no irradiadas son menos rígidas cuanto más comprimidas se encuentren, y más rígidas cuanto más estiradas se hallen. Tras la irradiación, las muestras comprimidas acaban siendo más rígidas que las estiradas.

Estos resultados demuestran que los cambios producidos por la irradiación con respecto a la deformación fuera del plano son muy diferentes a aquellos inducidos por el estiramiento inicial de la membrana.

En el estudio expuesto en esta tesis, se da otra interpretación del efecto que tiene la irradiación a las propiedades elásticas de la membrana: los cambios en la rugosidad y en la topografía inducidos por la irradiación son los responsables

de los cambios en las propiedades mecánicas, y no únicamente debido a la producción de defectos. Para un trabajo futuro pueden explorarse los cambios de las propiedades mecánicas a dosis ($0,075 \times 10^{14}$ iones/cm²), a pre-tensiones ($\pm 0,25\%$) y a una densidad de defectos ($\sim 1\%$) mucho más altas de las aquí estudiadas.

Tanto las simulaciones de tracción como las de nanoindentación no suponen un método totalmente confiable para medir las propiedades mecánicas del grafeno bajo cualquier condición, dado la falta de experimentos de tracción con grafeno así como la gran sensibilidad y error cometido que tiene el ajuste por mínimos cuadrados al modelo cúbico de nanoindentación.

En resumen, el trabajo desarrollado en esta tesis doctoral ha contribuido a interpretar resultados experimentales de exfoliación de grafeno, ha aportado un nuevo método de identificación de defectos, ha identificado el tipo de defectos que se producen en grafeno mediante irradiación desde eV hasta MeV y ha extendido nuestro conocimiento sobre la relación entre propiedades elásticas de este material bajo distintas condiciones como irradiación, deformación o temperatura. Estos estudios nos permitirían explotar estas distintas condiciones para modificar las propiedades elásticas de este material.

In this thesis a research work has been carried out on the manipulation and irradiation of carbon materials such as graphite and graphene. To accomplish it, a computational technique known as classical molecular dynamics has been employed. Specifically, it has been studied how the last layer of a graphite structure can be manipulated in order to exfoliate graphene fragments from it in a systematic and selective manner. The type of defects produced in this material under irradiation under different conditions and energy has been studied, as well as how through manipulation and irradiation of graphene membranes can modify the mechanical properties of this material.

Chapter 5 shows the results of simulations where graphene fragments are synthesized from a graphite Surface by exfoliating their last layer in a controlled manner, complementing the experimental results of the LTNanoLab at the University of Alicante.

The calculations of these simulations reproduce the formation of triangular shapes observed experimentally when a local force is applied on the graphite terrace and perpendicular to it.

In addition, these results provide an explanation for the experimental observation that the formation of these triangular structures usually involves a

two-step process.

The study presented in this chapter could be extended as future work both theoretically and experimentally to other types of laminated materials, given that the physical principles that would take place in this type of process would be identical.

Chapter 6 shows the type of damage that various graphene-based structures can suffer when subjected to both low and very high energy irradiation processes.

The results show how varying and adjusting the different parameters of the low energy irradiation can generate different types of defects in a selective manner, from monovacancies to atomic chains or even nanopores.

For the characterization of the damage produced by irradiation, a new method based on graph theory has been developed.

The irradiation against circular graphene sheets with fixed outer edges causes that a buckling occurs in the membrane, curving and forming a valley in its central region.

The efficiency of creating vacancies in circular sheets matches the one observed in square sheets: 80 % for argon impacts and 50 % for carbon collisions. These results are compatible with other studies, both experimental and theoretical. This study could be extended in the future to include other types of ions, such as silicon ions or protons.

The initial deformation that is applied to the membrane influences the type of defect created under compression, the number of monovacancies is lower and it also favours the formation of *square* type vacancies.

On the other hand, at very high energies, simulations with a conglomerate of graphene ribbons reveal that both the temperature and the size of the incident beam determine the type of damage produced in this type of carbon molecules: the more energetic and the wider is the beam that goes through the sample, the more damage it takes. As future work, this same calculation could be performed again including the graphene structure within a hydrogen-rich atmosphere. Also, modifying the shape and size of this structure or irradiating it by ion implantation instead of by an energy beam could be explored.

Starting from this agglomeration of graphene flakes with a sp^2 character, it is possible to obtain irradiation products characterized by having a sp type hybridization (chains or carbon rings).

The routes of isomerization and fragmentation of these carbon structures of the interstellar medium can help to understand a little more the inventory of organic material that exists in space.

Chapter 7 shows the results obtained from tensile and nanoindentation tests on the mechanical properties of graphene, and limitations of both techniques are discussed.

A deformation applied to a sheet of graphene can be accommodated by three types of mechanisms: changing the bond length between atoms, varying the bond angle between those atoms or modifying the out-of-plane displacements of the graphene sheet.

The length of the bonds mainly contributes to the Young's modulus, and the Poisson coefficient is essentially influenced by the angle formed by the atomic bonds. The knowledge of these basic mechanisms could help in the design of materials with specific elastic properties, such as auxetic materials with negative Poisson coefficient.

On the one hand, the mechanical properties of graphene in a tensile test depend entirely on the type of potential employed, a fact that has been proven by the large dispersion of existing results in the literature about this kind of simulations. As a future work, and very necessary in order to be able to compare with theoretical simulations, is the design of an experimental traction device. A naive experimental setup is suggested in order to measure these mechanical properties.

As defects are introduced, the graphene sheet progressively deteriorates.

On the other hand, the size of the corrugations of a circular graphene membrane fixed at its edge is independent of the dose when a stretch occurs. However, when a compression occurs, a nonlinear dependence with the dose appears. At low doses, the roughness barely changes and at high doses it increases significantly.

Non-irradiated samples are less rigid the more compressed they are, the more rigid the more stretched they are. After irradiation, the compressed samples end up being more rigid than the stretched ones.

These results show that the changes produced by the irradiation with respect to the out-of-plane deformations are very different from those induced by the initial stretching on the membrane.

In the work presented in this thesis, another interpretation of the effect

that irradiation has on the elastic properties of the membrane is given: the changes in the roughness and in the topography induced in the roughness and in the topography induced by the irradiation are responsible for the changes in the mechanical properties, and not only due to the production of defects. For future work, changes in the mechanical properties at much higher doses ($0,075 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$), pre-strains ($\pm 0,25\%$) and defect densities than those studied here could be explored.

Both the traction and the nanoindentation simulations do not represent a totally reliable method to measure the mechanical properties of graphene under some conditions, given the lack of graphene tensile experiments as well as the great sensitivity and error committed using the least squares fit, according to the cubic model of nanoindentation.

In summary, the work developed in this doctoral thesis has contributed to interpreting experimental results of graphene exfoliation, has provided a new method of indentifying defects, has identified the type of defects produced in graphene by irradiation (from eV to MeV) and it has also extended our knowledge about the relationship between elastic properties of this material under different conditions, such as irradiation, deformation or temperature. These studies would allow us to explore these different conditions to modify the elastic properties of this material.





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Apéndice: Tablas de interés

A.1. Parámetros de red

Tabla A.1: Parámetros de red de una estructura de grafeno obtenidos para diferentes potenciales y comparados con valores de la literatura.

Potencial interatómico	Parámetro de red (Å)	
	Propio	De la literatura
AIREBO	2.419	2.418 [2]
AIREBO (sin torsión)	2.419	-
REBO	2.421	2.46 [3]
Tersoff	2.53	2.53 [4]
Tersoff modificado	2.492	2.492 [5]
Tersoff/ZBL	2.534	- [6]
Tersoff/ZBL modificado	2.498	-

El parámetro de red experimental para una muestra de grafeno es de 2.451 Å [1]. Sin embargo, en simulaciones de dinámica molecular, este parámetro varía ligeramente dependiendo del potencial interatómico empleado para hacer los cálculos computacionales. Se ha hallado este parámetro de red para los diferentes potenciales utilizados en esta tesis (AIREBO, REBO, Tersoff/ZBL, Tersoff/ZBL modificado).

A.2. Parámetros de los potenciales empíricos empleados

Tabla A.2: Parámetros del potencial Tersoff/ZBL.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
m	3	B	346.7 eV
γ	1	R	1.95 Å
λ_3	0.0 Å ⁻¹	D	0.15 Å
c	38049	λ_1	3,4879 Å ⁻¹
d	4.3484	A	1393.6 eV
h	-0.57058	Z	6
n	0.72751	r_c	0.95 Å
β	1,5724x10 ⁻⁷	A_F	14
λ_2	2,2119 Å ⁻¹		

Tabla A.3: Parámetros modificados del potencial Tersoff/ZBL.

Parámetro	Valor
h	-0.930
B	430 eV

A.3. Energías de formación

Tabla A.4: Energías de formación para diferentes tipos de defectos.

Tipo de defecto	E_{form} (eV) AIREBO	E_{form} (eV) Tersoff/ZBL	E_{form} (eV) DFT
V_1	8.85	6.88	6.8-8.0
V_2 (square)	11.84	9.18	7.53
V_2 (bone)	16.89	13.93	14.47
V_3	14.82	11.50	10.63
SW	-	-	5-5.69
Adátomo	-	-	1.5-2

A.4. Magnitudes de interés de las propiedades mecánicas del grafeno

Tabla A.5: Valores del módulo de Young del grafeno encontrados en la literatura.

Módulo de Young, E_{3D} (TPa)	Método de obtención	Referencia
1.014	Experimental	[8]
0.8	Experimental	[9]
0.89	Experimental	[10]
0.750-1.080	Experimental	[11]
1.1	Dinámica molecular	[12]
0.912	Dinámica molecular	[13]
1.11	Dinámica molecular	[14]
0.939	Dinámica molecular	[15]
1.05	Ab-initio	[16]
1.07	Ab-initio	[17]
1.206	Ab-initio	[18]

Tabla A.6: Valores del coeficiente de Poisson del grafeno encontrados en la literatura.

Coefficiente de Poisson (ν)	Método de obtención	Referencia
0.12	Monte Carlo	[19]
0.149	Dinámica molecular	[20]
0.162	DFT	[22]
0.173	Ab-initio	[23]
0.18	DFT	[24]
0.22	Dinámica molecular	[25]
0.32	Ab-initio	[26]
0.32	Dinámica molecular	[27]
0.397	Dinámica molecular	[28]
0.45	Dinámica molecular	[29]

Tabla A.7: Valores de la tensión de rotura las dos direcciones principales del grafeno encontrados en la literatura.

Tensión de rotura (σ)		Referencias
armchair	zigzag	
110	121	[16]
90.5	138.6	[30]
83	98	[31]
90	107	[32]
90.2	129.5	[33]
83	98	[34]
90	105	[35]
109.3	94	[36]

Tabla A.8: Valores de la rigidez flexional del grafeno encontrados en la literatura.

Rigidez flexional, κ (eV)	Temperatura (K)	Referencia
1.2 (grafito)	-	[37]
0.69-0.83	-	[38]
1.44 (monocapa)	0	[39]
3 (monocapa)	300	[40]
35.5 ± 20.0 (bicapa, experim)	300	[41]
160-180 (bicapa)	0	[40][42]
660-690 (tricapa)	0	[40][42]
≥ 10000 (multicapa, experim)	300	[43][44]

A.5. Defectos en membranas tensionadas

En esta sección se incluye un set de tablas con información de la cantidad de defectos presentes en las membranas circulares de grafeno (a diferentes deformaciones y temperaturas) sobre las que se ha producido una irradiación con iones de argón. Las tablas incluyen el número de clusters de cada tipo de defecto. El número de defectos tipo monovacante equivale a N_{mono} , el número de defectos tipo divacante equivale a $2(N_{square} + N_{bone})$. El número restante de vacantes se halla por diferencia.

-0.25 % (300K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674565	68	57	11	0	0
300	674390	212	170	41	1	0
500	674242	339	276	59	3	1
800	674017	532	438	87	5	2
1000	673840	671	541	119	7	4

-0.20 % (300K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674570	69	63	6	0	0
300	674387	216	175	40	1	0
500	674227	344	272	69	3	0
800	673984	546	436	103	6	1
1000	673809	675	520	143	8	4

-0.15 % (300K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674569	69	63	6	0	0
300	674383	215	171	42	0	2
500	674223	347	277	66	2	2
800	673982	546	435	103	5	3
1000	673811	675	524	135	8	8

-0.10 % (300K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674561	71	58	12	0	1
300	674398	206	167	37	1	1
500	674240	332	262	65	1	4
800	673985	532	408	113	6	5
1000	673831	657	506	135	11	5

0 % (300K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674555	73	57	16	0	0
300	674406	200	164	35	0	1
500	674246	337	278	56	1	2
800	674014	534	442	82	3	7
1000	673862	656	540	101	9	6

0.10 % (300K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674560	72	59	13	0	0
300	674399	211	178	32	0	1
500	674243	338	277	55	3	3
800	674010	529	428	89	6	6
1000	673857	657	531	108	10	8

0.15 % (300K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674561	72	60	12	0	0
300	674396	212	176	36	0	0
500	674237	346	286	54	4	2
800	674006	539	442	87	7	3
1000	673854	662	536	111	11	4

0.20 % (300K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674570	66	58	8	0	0
300	674394	210	170	39	1	0
500	674238	344	282	56	4	2
800	674030	521	428	84	5	4
1000	673878	644	524	107	8	5

0.25 % (300K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674563	68	54	14	0	0
300	674398	205	164	39	2	0
500	674224	344	269	69	3	3
800	674003	525	414	100	5	6
1000	673854	646	511	120	7	8

-0.25 % (10K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674568	70	64	6	0	0
300	674391	216	179	35	1	1
500	674221	351	281	66	3	1
800	673983	545	432	104	6	3
1000	673807	680	528	136	11	5

-0.20 % (10K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674566	70	62	8	0	0
300	674389	215	175	39	1	0
500	674223	353	285	64	4	0
800	673993	545	439	96	10	0
1000	673836	665	527	122	13	3

-0.15 % (10K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674563	69	57	12	0	0
300	674396	209	170	38	1	0
500	674243	339	278	57	1	3
800	673996	541	436	97	5	3
1000	673847	658	522	120	11	5

-0.10 % (10K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674560	72	60	12	0	0
300	674410	205	177	27	0	1
500	674241	350	297	48	1	3
800	673999	550	460	81	5	4
1000	673853	672	558	96	10	8

0 % (10K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674557	72	57	15	0	0
300	674397	208	169	39	0	0
500	674243	337	275	57	2	3
800	674008	529	426	92	6	5
1000	673854	656	525	114	10	7

0.10 % (10K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674565	70	60	10	0	0
300	674400	209	174	34	1	0
500	674239	350	295	50	5	0
800	674014	539	448	81	9	1
1000	673863	663	545	105	11	2

0.15 % (10K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674567	67	57	10	0	0
300	674399	209	173	35	1	0
500	674228	348	282	62	2	2
800	674007	534	434	91	5	4
1000	673859	660	541	106	7	6

0.20 % (10K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674567	66	55	11	0	0
300	674401	206	169	36	1	0
500	674238	342	280	58	3	1
800	674020	526	430	89	6	1
1000	673868	652	532	109	9	2

0.25 % (10K)

Iones	Átomos	Clusters	N_{mono}	N_{square}	N_{bone}	N_{multi}
0	674644	0	0	0	0	0
100	674568	70	64	6	0	0
300	674391	216	179	35	1	1
500	674221	351	281	66	3	1
800	673983	545	432	104	6	3
1000	673807	680	528	136	11	5



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



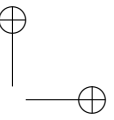
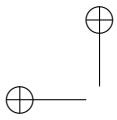
Bibliografía

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, New York (1984).
- [2] S. J. Stuart, A. B. Tutein, J. A. Harrison, *A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions*, J Chem Phys, 112, 6472-6486 (2000).
- [3] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, S. B. Sinnott, *A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons*, J. Phys. Condens. Matter, 14, 783-802 (2002).
- [4] J. Tersoff, *New empirical approach for the structure and energy of covalent systems*, Phys. Rev. B, 37, 6991 (1988).
- [5] L. Lindsay, D. A. Broido, *Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene*, Phys. Rev. B 81, 205441 (2010).
- [6] D. Devanathan, T. Diaz de la Rubia, W. J. Weber, *Displacement threshold energies in β -SiC*, Journal of Nuclear Materials 253, 47-52 (1998).
- [7] E. P. Bellido, J. M. Seminario, *Molecular Dynamics Simulations of Ion-Bombarded Graphene*, J. Phys. Chem. C, 116, 4044-4049 (2012).
- [8] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*, Science 321, 38-388 (2008).

- [9] M. Neek-Amal, F.M. Peeters, *Nanoindentation of a circular sheet of bilayer graphene*. Phys. Rev. B Condens. Matter 81, 235421 (2010).
- [10] Y. Zhang, C. Pan, *Measurement of mechanical properties and number of layers of graphene from nano-indentation*, Diamond Relat. Mater. 24 1-5 (2012).
- [11] G. López-Polín, M. Jaafar, F. Guinea, R. Roldán, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, *The influence of strain on the elastic constants of graphene*, Carbon 124, 42-48 (2017).
- [12] W. Jiang, J. S. Wang, B. Li, *Young's modulus of graphene: a molecular dynamics study*. Phys. Rev. B Condens. Matter 80, 113405 (2009).
- [13] Z. Ni, H. Bu, M. Zou, H. Yi, K. Bi, Y. Chen, *Anisotropic mechanical properties of graphene sheets from molecular dynamics*. Physica B 405, 1301-1306 (2010).
- [14] Y. Y. Zhang, Y. T. Gu, *Mechanical properties of graphene: effects of layer number, temperature and isotope*. Comput. Mater. Sci. 71, 197-200 (2013).
- [15] A. Hemmasizadeh, M. Mahzoon, E. Hadi, R. Khandan, *A method for developing the equivalent continuum model of a single layer graphene sheet*, Thin Solid Films 516, 7636-7640 (2008).
- [16] F. Liu, P. Ming, J. Li, *Ab initio calculations of strength and phonon instability of graphene under tension*. Phys. Rev. B Condens. Matter 76, 064120 (2007).
- [17] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, *Ab initio structural, elastic and vibrational properties of carbon nanotubes*. Phys. Rev. B Condens. Matter 59 (19), 12678-12688 (1999).
- [18] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, *Elastic properties of C and $B_xC_yN_z$ composite nanotubes*. Phys. Rev. Lett. 80 (20), 4502-4505 (1998).
- [19] Zakharchenko, K. V, Katsnelson, M. I., Fasolino A, *Finite Temperature Lattice Properties of Graphene beyond the Quasiharmonic Approximation*. Phys. Rev. Lett., 102, 046808 (2009).
- [20] Kudin K. N., Scuseria G. E., Yakobson B. I, *C_2F , BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations*. Phys. Rev. B 64, 235406 (2001).
- [21] Arghavan, S., Singh A. V, *Free vibration of single layer graphene sheets: lattice structure versus continuum plate theories*. J. Nanotechnol. Eng. Med. 2, 031005-031006 (2011).

- [22] Bera S., Arnold A., Evers F., Narayanan R., Wölfle P, *Elastic properties of graphene flakes: Boundary effects and lattice vibrations*. Phys. Rev. B, 82, 195445 (2010).
- [23] Gui G., Li J., Zhong J. *Band structure engineering of graphene by strain: First-principle calculations*. Phys. Rev. B, 78, 075435 (2008).
- [24] Fair K. M., Arnold M. D., Ford M. J. *Determination of the elastic properties of graphene by indentation and the validity of classical models of indentation*. J. Phys.: Condens. Matter, 26, 015307 (2014).
- [25] Kalosakas G. Lathiotakis N. N., Galiotis C., Papagelis K. *In-plane force fields and elastic properties of graphene*. J. Appl. Phys., 113, 134307 (2013).
- [26] Zhou G., Duan W., Gu B. *First-principle study on morphology and mechanical properties of single-walled carbon nanotube*. Chem. Phys. Lett., 333, 344-349 (2001).
- [27] Kam K., Scarpa F., Adhikari S., Chowdhury R. *Graphene nanofilm as pressure and force sensor: A mechanical analysis*. Phys. Status Solidi B, 250, 2085-2089 (2013).
- [28] Arroyo M., Belytschko T. *Finite crystal elasticity of carbon nanotubes based on the exponential Cauchy-Born rule*. Phys. Rev. B, 69, 115415 (2004).
- [29] Zhou L., Wang Y., Cao G. *Elastic properties of monolayer graphene with different chiralities*. J. Phys.: Condens. Matter, 25, 125302 (2013).
- [30] Y. G. Yanovsky, Y. N. Karnet, E. A. Nikitina, S. M. Nikitin. *Quantum mechanics study of the mechanism of deformation and fracture of graphene*. Phys. Mesomech. 12, 254-262 (2009).
- [31] L. Xu, N. Wei, Y. Zheng. *Mechanical properties of highly defective graphene: from brittle rupture to ductile fracture*. Nanotechnology 24, 505703 (2013).
- [32] H. Zhao, K. Min, N. R. Aluru. *Size and chirality dependent elastic properties of graphene nanoribbons under uniaxial tension*. Nano Lett. 9, 3012-3015 (2009).
- [33] S. K. Georgantzinos, D. E. Katsareas, N. K. Anifantis. *Limit load analysis of graphene with pinhole defects: A nonlinear structural mechanics approach*. Int. J. Mech. Sci. 55, 85-94 (2012).
- [34] S. P. Kiselev, E. V. Zhurov. *Molecular dynamics simulation of deformation and fracture of graphene under uniaxial tension*. Phys. Mesomech 16(2), 1-8 (2013).

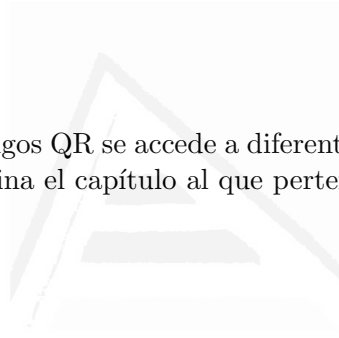
- [35] M. C. Wang, C. Yan, L. Ma, N. Hu, M. W. Chen. *Effect of defects on fracture strength of graphene sheets*. Comput. Mater. Sci. 54, 236-239 (2012).
- [36] Lu Q., Gao. W, Huang R., *Atomistic simulation and continuum modeling of graphene nanoribbons under uniaxial tension*. Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 19, 054006-1-054006-16 (2011).
- [37] R. Nicklow, N. Wakabayashi, H. G. Smith, *Lattice Dynamics of Pyrolytic Graphite*, Phys. Rev. B 5, 4951 (1972).
- [38] Q. Lu, M. Arroyo, R. Huang. *Elastic bending modulus of monolayer graphene*. J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 102002 (2009).
- [39] Y. Wei, B. Wang, J. Wu, R. Yang, M. L. Dunn, *Bending Rigidity and Gaussian Bending Stiffness of Single-Layered Graphene*. Nano Lett., 13 (1), 26-30 (2013).
- [40] Koskinen, P.; Kit, O. O. *Approximate modeling of spherical membranes*. Phys. Rev. B, 82, 235420 (2010).
- [41] N. Lindahl, D. Midtvedt, J. Svensson, O. A. Nerushev, N. Lindvall, A. Isacson, E. E. B. Campbell, *Determination of the bending rigidity of graphene via electrostatic actuation of buckled membranes*. Nano Lett., 12 (7), pp 3526-3531 (2012).
- [42] Zhang, D. B.; Akatyeva, E.; Dumitrica, T. *Bending ultrathin graphene at the margins of continuum mechanics*. Phys. Rev. Lett., 106, 255503 (2011).
- [43] M. Poot, H. S. J. van der Zant. *Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes*. Appl. Phys. Lett., 92, 063111 (2008).
- [44] S. Scharfenberg, D. Z. Rocklin, C. Chialvo, R. L. Weaver, P. M. Goldbart, N. Mason. *Probing the mechanical properties of graphene using a corrugated elastic substrate*. Appl. Phys. Lett., 98, 091908 (2011).



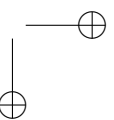
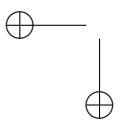
B

Apéndice: Contenido multimedia

Escaneando los Códigos QR se accede a diferentes vídeos con simulaciones.
El color del QR determina el capítulo al que pertenecen.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante





Apéndice: Discusión acerca del cálculo de las propiedades mecánicas del grafeno

C.1. A partir de simulaciones de ensayos de tracción

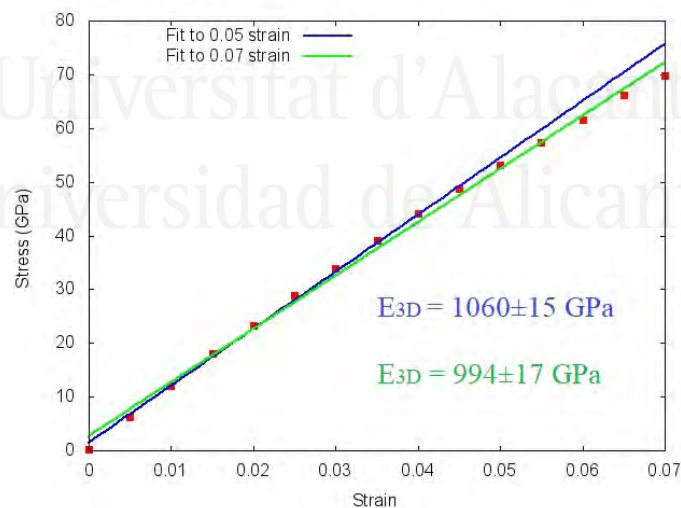


Figura C.1: Ejemplo de una curva tensión-deformación de una simulación empleando el potencial Tersoff/ZBL original y donde se ha realizado el ajuste por mínimos cuadrados hasta dos estiramientos diferentes de la lámina de grafeno.

Mediante un ajuste por mínimos cuadrados, el módulo de Young (E_{3D}) del grafeno se ha determinado a partir de la pendiente de la siguiente ecuación

$$\sigma_{3D_x} = E_{3D}\varepsilon_x \quad (\text{C.1})$$

Esta expresión corresponde a la región lineal o elástica de un diagrama tensión-deformación. El valor de la tensión se ha calculado como el valor medio de la componente σ_{xx} del tensor de tensiones del conjunto de átomos y dividido por el volumen atómico de un átomo de la red de grafeno.

Sin embargo, dependiendo de hasta qué deformación y número de puntos se tomen para el ajuste, se pueden llegar a obtener resultados dispares del módulo elástico. La Figura C.1 muestra un ejemplo de cómo un ajuste a deformaciones diferentes (aunque ambas dentro del régimen elástico) proporciona resultados diferentes para el módulo de Young.

Esta podría ser una de las posibles causas de discrepancia en la literatura sobre los valores del módulo de Young obtenidos por distintos autores ya que en muchas publicaciones no se indica hasta qué valor de la deformación es empleado para realizar el ajuste.

C.2. A partir de simulaciones de nanoindentación

En el Capítulo 7 se presentan los resultados del módulo de Young de una membrana de grafeno hallado a partir de un ajuste por mínimos cuadrados de las curvas carga-desplazamiento, las cuales siguen la ecuación

$$F(\delta) = \pi\sigma_0^{2D}\delta + \frac{q^3 E_{2D}}{a^2}\delta^3 \quad (\text{C.2})$$

donde δ es la deflexión que sufre la membrana, σ_0^{2D} es su pre-tensión, E_{2D} es el módulo de Young bidimensional del grafeno, q es un factor de corrección que depende del coeficiente de Poisson ($\nu = -0,15$ para Tersoff/ZBL original) y que toma la forma $q = 1/(1,0491 - 0,1462\nu - 0,15827\nu^2)$, y a es el radio de la membrana. Para ver los detalles de la determinación de la función q consultar la referencia de Komaragiri et al [2].

En la Figura C.2 se muestran las curvas carga-desplazamiento resultantes de las simulaciones de nanoindentación, con las muestras sometidas a diferentes pre-tensiones y antes del proceso de irradiación.

Sin embargo, cabe destacar una pequeña distinción entre dos tipos de si-

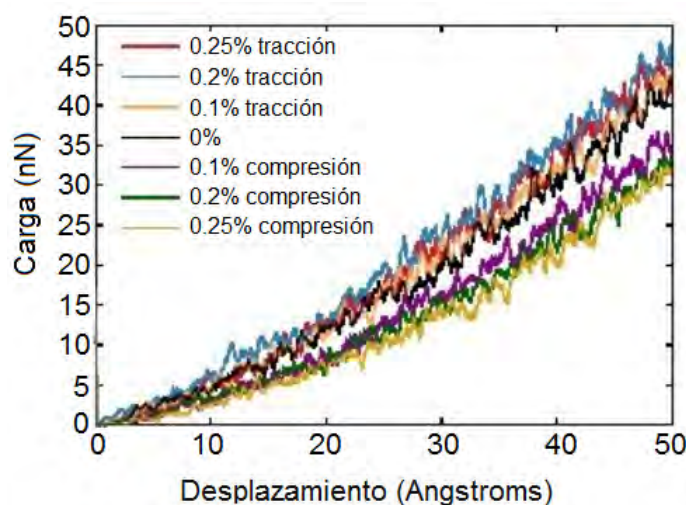


Figura C.2: Curva carga-desplazamiento obtenida previamente al proceso de irradiación para muestras a 300K sometidas a diferentes deformaciones.

mulaciones realizadas en este capítulo: las correspondientes a la Figura 7.21.b y las correspondientes a la Figura 7.24.b. Ambas simulaciones están configuradas de la manera descrita en la metodología (sección 7.3.1), pero al último tipo de simulación se le ha añadido además un baño térmico con un Langevin en toda la región de la indentación y se considera un radio efectivo a_{eff} de la muestra, en lugar del convencional radio total a . Al primer tipo de simulaciones únicamente se les había añadido el Langevin en una franja de átomos de la región exterior de la membrana.

C.2.1. Análisis de las curvas carga-desplazamiento sin Langevin en la región de indentación

Uno de los principales problemas que existen en este tipo de simulaciones radica, especialmente, en la manera en la que se hace el análisis y se escogen los puntos de la curva de indentación sobre los que se va a realizar el ajuste cúbico. Aunque parezca sencillo, se trata de un procedimiento para nada trivial, con bastante error y muy sensible al número de puntos que intervienen en el ajuste de la fuerza de la indentación, así como a la profundidad hasta la que se llegue a desplazar el indentador. En el estudio presentado en esta tesis doctoral se ha establecido coger los puntos de la curva pertenecientes a una profundidad alcanzada por el indentador de hasta 7.5 nm. Esta profundidad, h , se ha seleccionado tal que se cumpla el cociente $h/a = 0,1$, con el fin de que esta proporción entre penetración del indentador y radio de la muestra de las simulaciones sea igual que la del estudio experimental de López-Polín et al

[4], ya que resulta computacionalmente inviable simular un sistema del mismo tamaño que la muestra experimental ($\sim \mu m$). En las figuras C.3 y C.4 quedan expuestos diferentes ejemplos de cómo para una misma simulación, eligiendo hasta qué profundidad se desea realizar el ajuste, conlleva la obtención de valores bastante distintos para el módulo de Young bidimensional.

Como se puede observar, a pesar de que el coeficiente de correlación del ajuste es mayor y muy cercano a 1 para el caso en el que se indenta hasta grandes profundidades, la dispersión de los residuos en este tipo de indentación es mayor que en el caso de menores indentaciones (hasta 7.5 nm, donde se cumple la proporción $h/a = 0,1$ como en el experimento de López-Polín et al [4]). Además, el resultado obtenido para el módulo de Young a altas indentaciones se desvía más del valor experimental usual (340 N/m [3]) que el calculado para menores indentaciones. Esto es puramente una consecuencia del valor de la constante del término cúbico que nos proporciona el programa tras el ajuste, que es lo que convierte este tipo de análisis en un asunto alejado de lo trivial y con gran error en los resultados.

Para los casos de las figuras C.3 y C.4 se está forzando en el ajuste a que los términos independiente y cuadrático sean nulos, de manera que la expresión resultante se corresponda directamente con la ecuación C.2. Del mismo modo se puede hacer el análisis incluyendo el polinomio completo y posteriormente identificando términos (figuras C.5 y C.6). Se obtienen valores muy parecidos con el polinomio completo para bajas indentaciones. Sin embargo, a pesar de no haber cambiado el método de análisis más allá de decidir ajustar al polinomio completo, a grandes indentaciones se obtiene un valor bastante bajo para el módulo de Young, incluso inferior al calculado en la Figura C.4.

También cabe recordar lo siguiente: a las dosis más altas aquí estudiadas, y especialmente para las muestras comprimidas, la muestra se deforma creándose un profundo valle en su centro. Este hecho, según el criterio escogido en el que se empieza a contabilizar el desplazamiento del indentador desde que éste toca la muestra hasta que alcanza una profundidad de 7.5 nm, podría afectar estadísticamente a la hora de realizar el ajuste por mínimos cuadrados.

En otras palabras, cuando se parte de una muestra comprimida, se posee una membrana con una superficie más corrugada (mayor *rugosidad*) ya que hay más superficie libre capaz de ondularse. Esto permite que cuando se aproxime el indentador a la muestra arrugada la repela, formándose así un ligero valle en el que la muestra se encuentra algo más estirada, reduciéndose entonces la superficie libre capaz de ondularse. De esta manera, cuando el indentador descienda otros pocos Angstroms volverá a hacer contacto con la muestra y, como ahora ésta ya no tiene superficie libre para ondularse y ser repelida, continuará presionándola hasta alcanzar los 7.5 nm.

Equation		$y = A + B*x + C*x^2 + D*x^3$				Number of Points		1502	
A		B		C		D		Statistics	
Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
0	0	-0,00155	0,00292	0	0	6,11099E-5	7,92951E-7	3,84579	0,93203

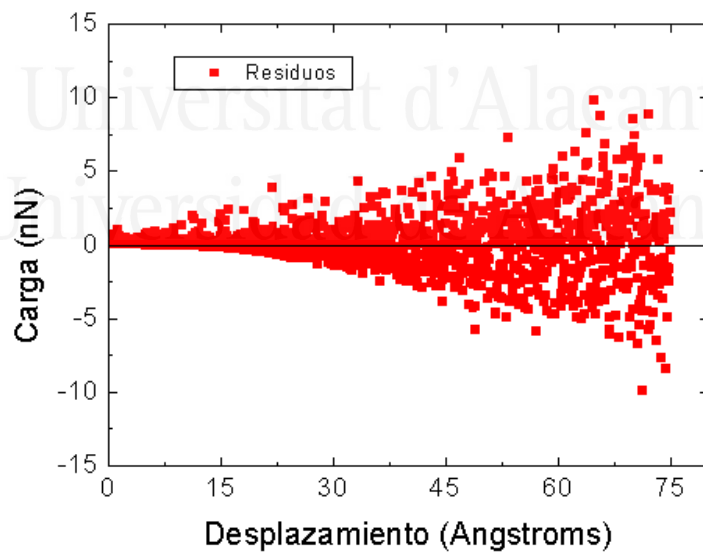
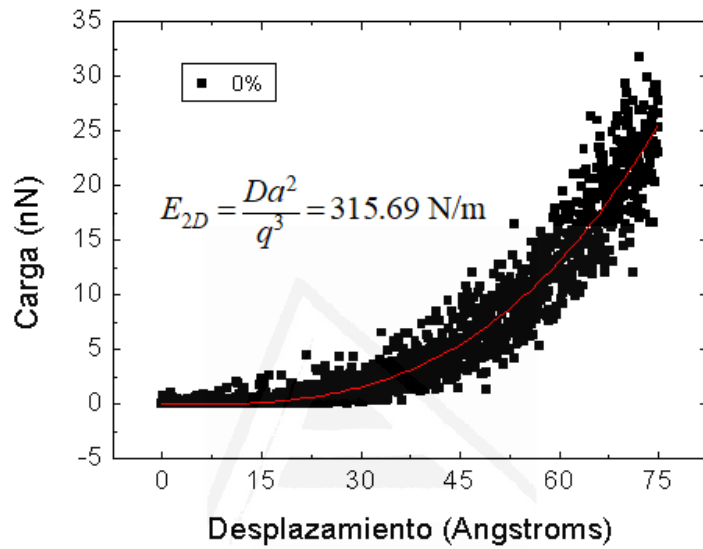


Figura C.3: Resultados del ajuste cúbico, figura carga-desplazamiento y gráfico de dispersión de residuos de la nanoindentación hasta una profundidad de 7.5 nm de una membrana de grafeno a 300K y a la que no se ha aplicado ninguna pre-tensión (0%).

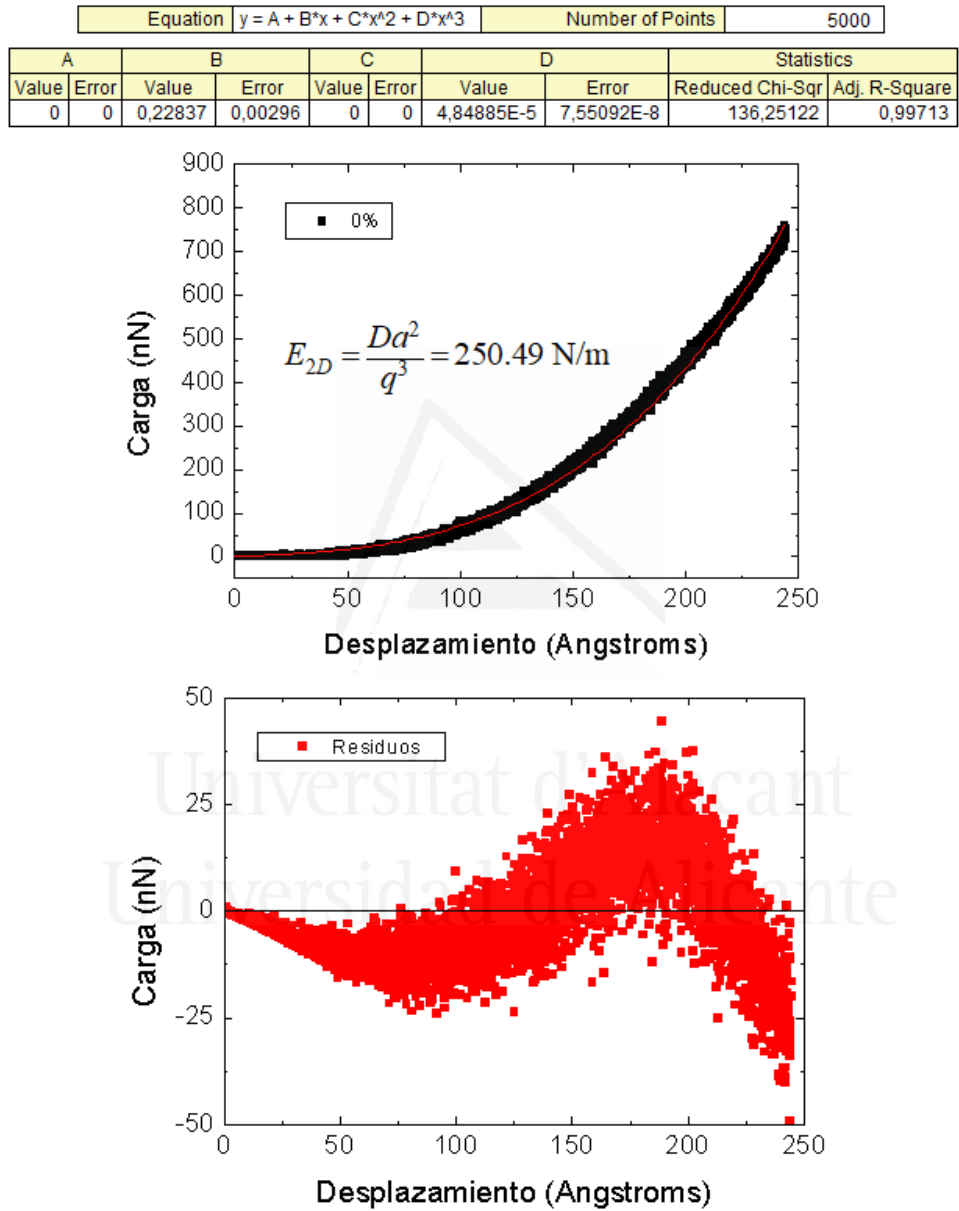


Figura C.4: Resultados del ajuste cúbico, figura carga-desplazamiento y gráfico de dispersión de residuos de la nanoindentación hasta una profundidad de 25 nm de una membrana de grafeno a 300K y a la que no se ha aplicado ninguna pre-tensión (0%).

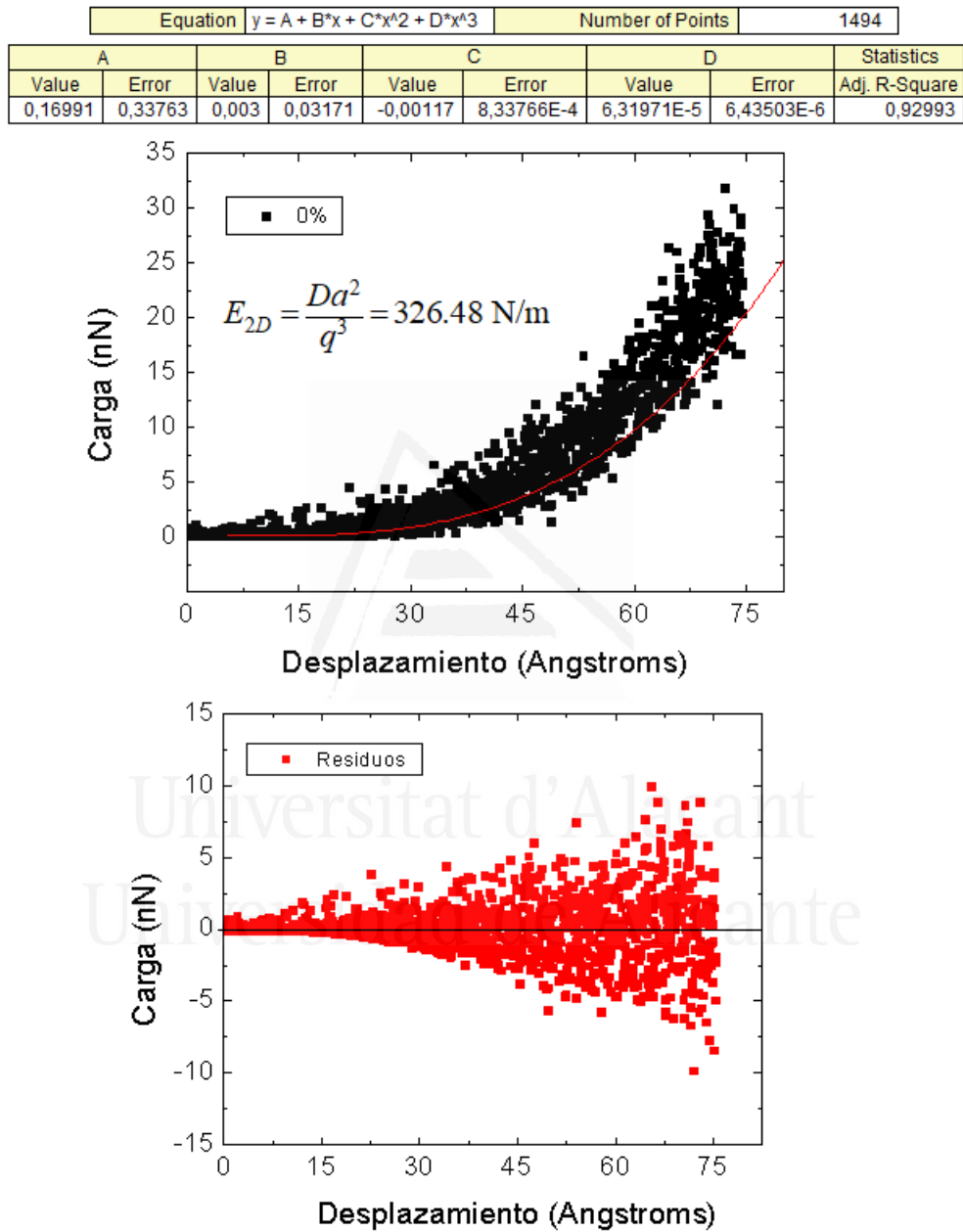


Figura C.5: Resultados del ajuste utilizando el polinomio cúbico completo, figura carga-desplazamiento y gráfico de dispersión de residuos de la nanoindentación hasta una profundidad de 7.5 nm de una membrana de grafeno a 300K y a la que no se ha aplicado ninguna pre-tensión (0%).

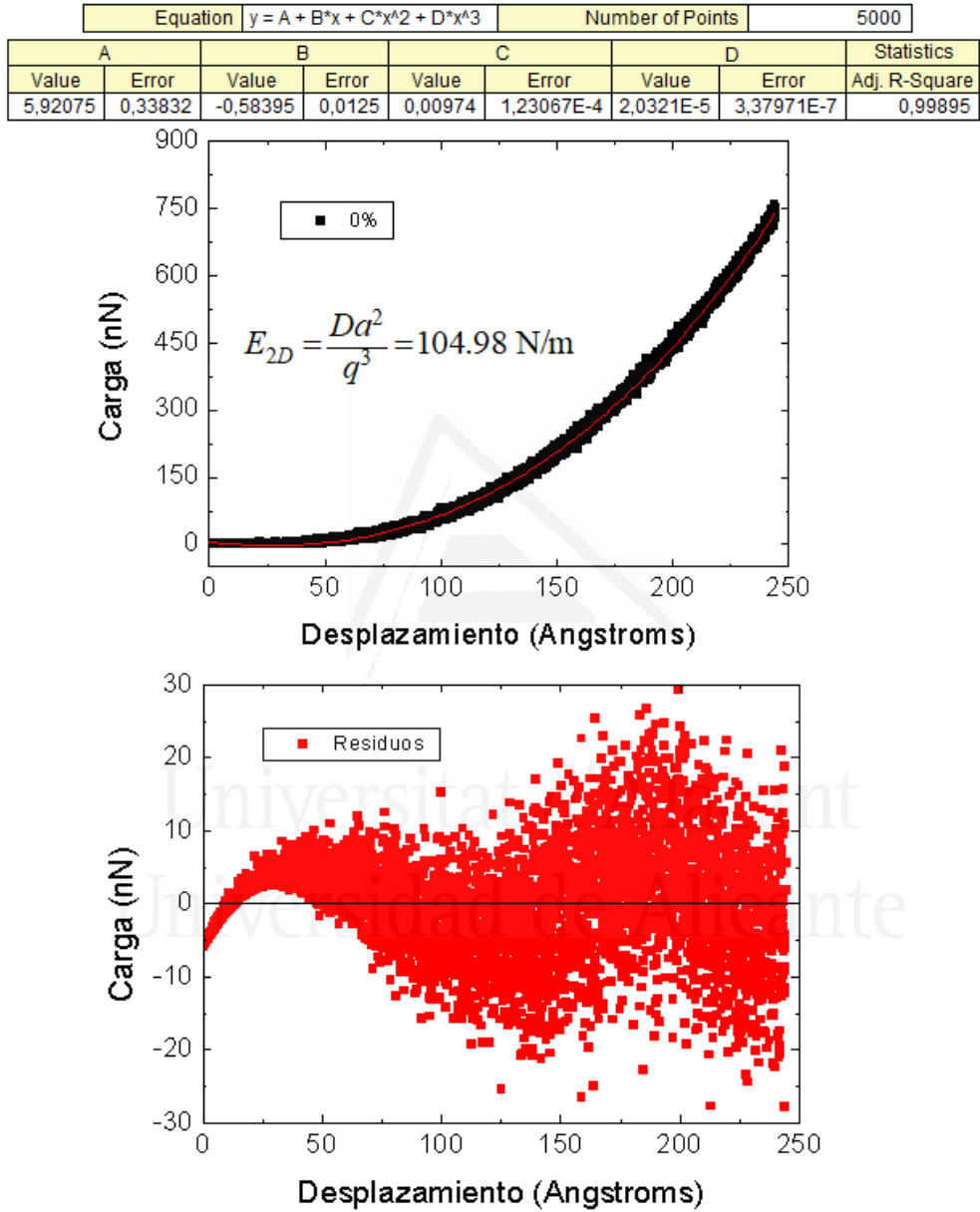


Figura C.6: Resultados del ajuste utilizando el polinomio cúbico completo, figura carga-desplazamiento y gráfico de dispersión de residuos de la nanoindentación hasta una profundidad de 25 nm de una membrana de grafeno a 300K y a la que no se ha aplicado ninguna pre-tensión (0%).

A pesar de que la indentación propiamente dicha comenzaría en este segundo contacto, se ha contabilizado como origen de la indentación el primer contacto ya que esa es la información que nos dice cuán ondulada se encontraba la lámina inicialmente y, por consiguiente, nos da información de su topografía. Si se contabilizara desde el segundo contacto, los enlaces de la muestra estarían ya más estirados (al eliminar la superficie libre en forma de corrugación) y al producirse la indentación, a efectos prácticos sería como si se estuviera indentando una muestra que se encontrara inicialmente más tensionada que la real, la cual se encontraba comprimida. De este modo, contabilizando desde el primer contacto, a pesar de que posteriormente se den una o sucesivas repulsiones de la membrana (según cuán comprimida estuviera), la curva de indentación sobre la que se calcule el E_{2D} corresponderá a una de un material más maleable y por tanto, aparentemente más blando (Figura C.7.a). Si por el contrario se decide comenzar a contabilizar desde la última repulsión de la membrana (véase la Figura C.7.b, aproximadamente a partir de los 4.5 Angstroms para el caso de una membrana comprimida un 0.25%), el módulo de Young calculado a partir de este ajuste es mayor, ya que para dicho ajuste se han tomado puntos donde la membrana curvada estaba más tensionada debido a la presión del indentador, lo que aparentemente resulta en un material más duro.

Por último, si indentamos a altas profundidades y tomamos como origen del desplazamiento del indentador el punto donde la membrana ha dejado de ser repelida (Figura C.7.c) el módulo elástico es todavía mayor, ya que se han contabilizado para el ajuste aún más puntos donde los enlaces del grafeno estaban todavía más estirados.

Un escenario similar a lo mencionado arriba es cuando se realiza una nanoindentación sobre una muestra que ha sido irradiada. La sucesiva transmisión de momento de las partículas que impactan en la membrana durante la irradiación (al estar la muestra sujeta por todo su borde) provoca que la lámina sufra una importante deflexión y se cree un profundo valle. Cuando se indenta sobre esta lámina altamente curvada, de nuevo se toma como origen el punto en el que el indentador toca la membrana por primera vez. Esto implica que en ocasiones la indentación propiamente dicha comience cuando el indentador ya haya descendido cierta distancia, de manera similar a lo explicado aquí arriba. Por tanto, el indentador ya entrará en contacto con una muestra cuyos enlaces atómicos ya estarán estirados, a pesar de que por ejemplo el escenario se haya dado en una simulación para una muestra comprimida. Esto implicaría que el cálculo de la nanoindentación de la muestra comprimida e irradiada se parezca a la nanoindentación de una muestra con una topografía típica de una membrana estirada, por lo que a efectos del ajuste, se obtendría un módulo de Young mayor, lo cual justifica el aumento del módulo de Young visto en muestras irradiadas y comprimidas mencionado en el Capítulo 7.



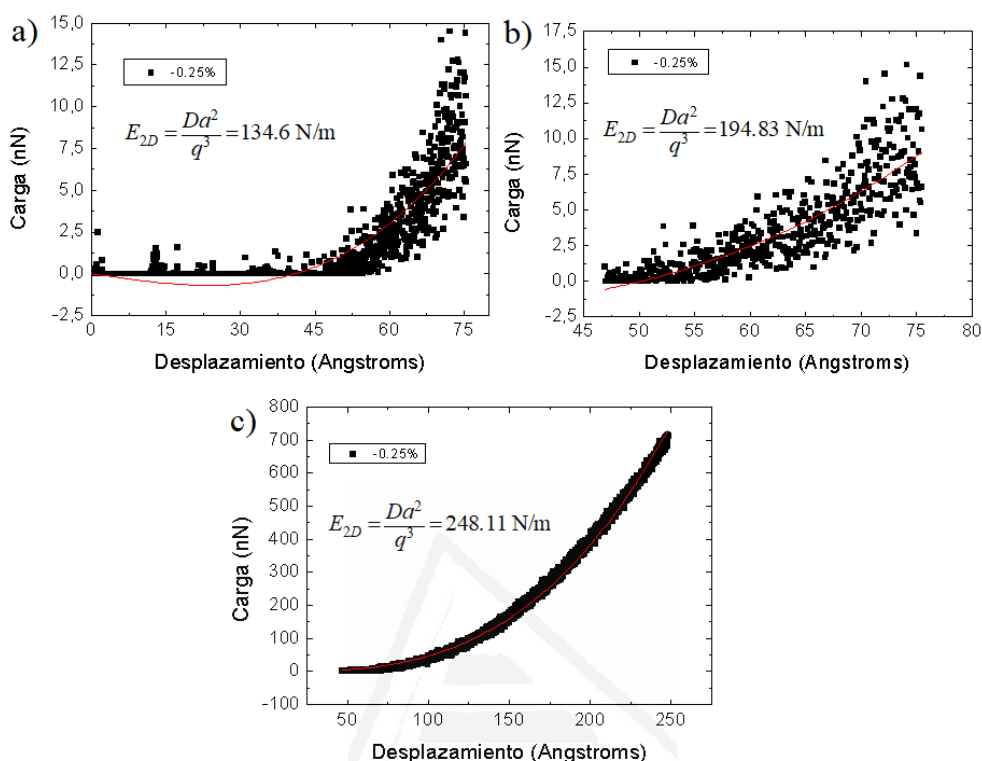


Figura C.7: Curva de indentación de una membrana de grafeno a 300K y comprimida un 0.25 % a partir de a) el primer contacto del indentador con la membrana, b) el momento en que la membrana ya no salta al contacto con el indentador c) misma condición que b) pero hasta altas indentaciones.

Todo ello supondría que el módulo de Young sea dependiente de la deformación aplicada sobre la muestra y además, en el caso de calcularlo a partir de un ajuste cúbico a curvas de nanoindentación, dependerá también mucho de los puntos sobre los que se realiza el ajuste y de cómo se realiza. Calcular el módulo de Young mediante este tipo de análisis puede llevar a la duda de si el modelo empleado en la ecuación C.2 proporciona resultados fiables o si realmente lo que se está midiendo no es el módulo de Young sino algo diferente. O, incluso, puede llevar a cuestionar la validez de la nanoindentación como técnica capaz de hallar las propiedades mecánicas del grafeno. Para comprobarlo, y para esclarecer un poco más la contradicción en los resultados que proporcionaban ambas técnicas y que se comenta en el Capítulo 7, sería necesario desarrollar un experimento de tracción de grafeno para comparar resultados entre técnicas, así como para justificar qué potencial interatómico sería el más apropiado para las simulaciones de tracción de grafeno.

C.2.2. Análisis de las simulaciones con Langevin en la región de indentación y un radio efectivo

Como se ha comentado en el Capítulo 7, los valores del módulo de Young bidimensional hallados en la Figura 7.24.b resultan ser menores de manera sistemática a los experimentales usuales encontrados en la literatura [3][4], que rondan $E_{2D} = 340\text{N/m}$.

En un trabajo teórico empleando dinámica molecular, Kvashnin et al [5] estudiaron el aumento en la rigidez de una membrana de grafeno con defectos. En él, los autores hallan un valor para el módulo de Young similar a los experimentales, a la misma vez que muestran una clara dependencia de dicho valor con el tamaño del radio de la membrana (Figura C.8). Se puede observar una disminución del valor del E_{2D} a medida que aumenta el radio de la membrana. Una extrapolación de esta tendencia a los resultados presentados en el Capítulo 7 de esta tesis daría una posible explicación del porqué de los bajos valores obtenidos para el módulo elástico.

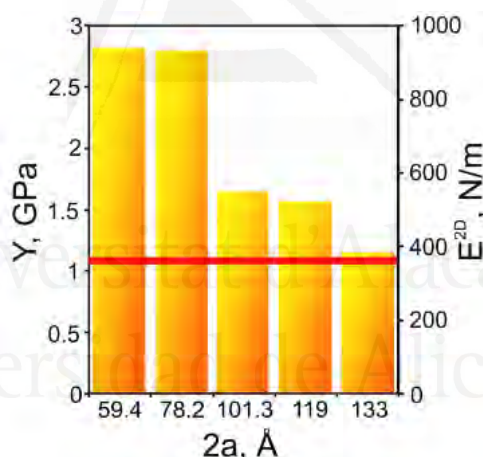


Figura C.8: Dependencia del módulo elástico del grafeno con el diámetro ($2a$) de la muestra. Los ejes verticales corresponden a los valores del módulo de Young bidimensional (E_{2D}) y tridimensional (Y). El valor experimental de Lee et al [3] queda marcado con una línea horizontal roja. Imagen extraída de [5].

Cabe mencionar otras potenciales causas por las cuales este valor del E_{2D} más bajo de lo normal se haya podido obtener de manera sistemática.

Una de ellas puede ser por efectos debidos al ritmo de indentación. Mientras que normalmente los experimentos se realicen siguiendo un procedimiento cuasiestático en el que se tiene total control sobre la fuerza de indentación, las simulaciones con dinámica molecular usualmente se llevan a cabo de manera dinámica controlando el desplazamiento de la punta del indentador, no

la fuerza. El ritmo de indentación mediante dinámica molecular es órdenes de magnitud mayor a los experimentos de nanoindentación. Además, según la teoría no lineal de membranas de Föppl, una membrana elástica de geometría circular, fijada por todo su borde exterior e indentada puntualmente en su centro debería modificarse de acuerdo con la línea de puntos discontinuos de la Figura C.9. Sin embargo, en el modo de indentación en el que se lleva un control sobre el desplazamiento de la punta del indentador, como en las simulaciones aquí mostradas, la deformación de la membrana podría ser tal que siga un patrón similar al de la línea continua de la Figura C.9.

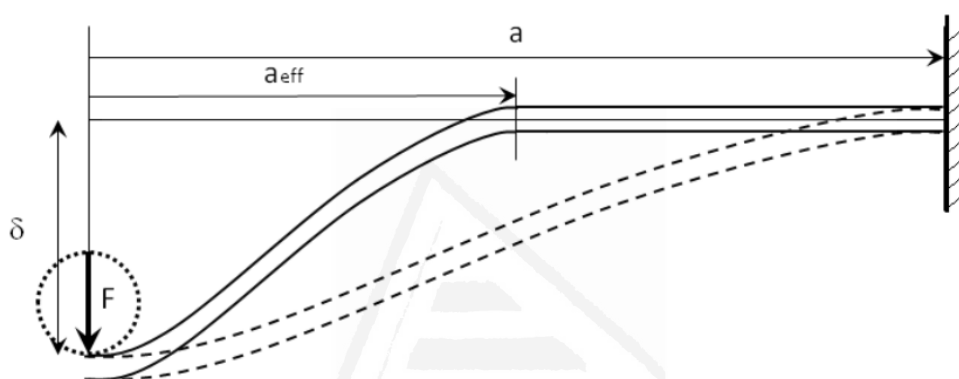


Figura C.9: Representación esquemática de las deformaciones producidas por una punta indentadora que sigue la solución de la teoría no lineal de Föppl sujeta a una indentación central y con bordes fijados (línea discontinua), y la producida por una indentación dinámica (línea continua). En primera aproximación, la ecuación C.2 puede ser utilizada para modelar el problema de la indentación dinámica si el valor del radio a es sustituido por el radio efectivo a_{eff} . Imagen adaptada de [2].

Los aspectos clave de esta suposición son la correcta determinación y elección del radio a . En el tratamiento clásico de la teoría de membranas de Föppl, a toma el valor del radio de la membrana. Sin embargo, la Figura C.9 sugiere la utilización de un radio menor (al que se le ha apodado como radio efectivo, a_{eff}), de modo que la deformación producida por la nanoindentación desde el punto central de la membrana hasta este radio efectivo siga la ecuación C.2 empleada para el ajuste. Todo ello podría inducir comportamientos dinámicos indeseados en la membrana de grafeno, alterando de esta manera el valor de su módulo de Young. Empleando el radio efectivo, a igualdad de ajuste (término cúbico), siempre se obtendrán valores inferiores para el módulo de Young, ya que la cota máxima del radio efectivo es el radio total y para hallar el módulo de Young esta variable radial se encuentra multiplicando.

Otro motivo puede ser debido a las corrugaciones intrínsecas y a su correcta modelización utilizando el potencial Tersoff/ZBL. Como se ha mencionado en el Capítulo 4, las corrugaciones intrínsecas del grafeno afectan directamen-

te a su elasticidad, haciendo que este material se vuelva más blando con el aumento de la amplitud de las corrugaciones [6]. En general, es común encontrar en la literatura estudios acerca de las propiedades mecánicas del grafeno empleando ensayos de tracción, no nanoindentaciones, aunque se asume que efectos similares a los de tests uniaxiales deben producirse en los de nanoindentación. La distribución de corrugaciones dada por el potencial interatómico empleado (Tersoff/ZBL) en las nanoindentaciones de esta tesis podría no ser lo suficientemente precisa a la hora de modelizar las simulaciones, dando lugar a esta discrepancia en el valor del E_{2D} .

Dada su naturaleza bidimensional, el grafeno es muy sensible a efectos de la temperatura, concretamente a la hora de generarse esta distribución de corrugaciones intrínsecas en la muestra. Consecuentemente, la temperatura no sólo afecta significativamente a la amplitud de las ondulaciones del material, sino también a la longitud de los enlaces entre átomos de carbono de la red hexagonal. A medida que se alargan los enlaces, la única posibilidad de acomodar esta expansión cuando se tienen bordes fijados es mediante la modificación de la distribución o altura de estas corrugaciones, cuyos efectos podrían modificar las propiedades elásticas del grafeno.

Otra de las razones puede ser debida a limitaciones en el tamaño a la hora de poder realizar correctamente el ajuste de la ecuación C.2. Se ha comprobado [7] que el grafeno muestra diferentes respuestas a la indentación dependiendo de la magnitud de la deflexión. La anterior ecuación es la correspondiente al modelo de carga puntual, el cual es aplicable cuando $R/a < 0,03$, siendo R el radio del indentador (10 nm). Es decir, cuando el indentador apenas significa un contacto puntual con la muestra y a bajas indentaciones. Sin embargo, si el indentador es relativamente grande, aparece un efecto de tamaño cuando la deflexión es mayor o la muestra es más pequeña ($R/a > 0,14$), aplicándose en este caso no el modelo de carga puntual, sino el de carga esférica (ecuación C.3).

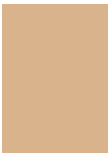
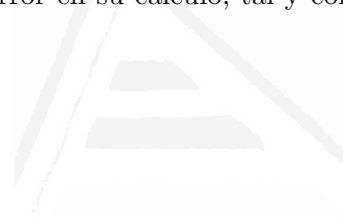
$$F(\delta) = \pi\sigma_0^{2D}\delta + \frac{q^3 E_{2D}}{a^2} \left(\frac{R}{a}\right)^{1/4} \delta^3 \quad (C.3)$$

En el estudio presentado en esta tesis nos encontramos en un caso intermedio, donde el cociente R/a no corresponde a ninguno de los modelos. Se ha hallado el valor del E_{2D} para sendos modelos en muestras sin irradiar, sin tensionar y sin Langevin y se han obtenido los siguientes valores

$$E_{2Dpoint} = 315,69N/m$$

$$E_{2D_{sphere}} = 189,414N/m$$

Por tanto, por su mayor similitud con los valores experimentales de la literatura [3] ($E_{2D} = 340N/m$), se ha decidido emplear el modelo de carga puntual a la hora de realizar los ajustes a las curvas de carga-desplazamiento, aunque cabe recordar que las simulaciones aquí presentadas se encuentran dentro de un rango no definido por ninguno de los dos modelos. Sería interesante desarrollar un tercer modelo que sirva de transición suave entre ambos modelos y que reproduzca correctamente los resultados experimentales, ya que aunque se haya tomado cierta precaución a la hora de elegir un modelo para las simulaciones aquí presentadas, podría suponer una potencial fuente de incertidumbre en la determinación del E_{2D} . De cualquier modo, independientemente de las razones aquí expuestas, la obtención del valor del módulo de Young mediante el ajuste por mínimos cuadrados a una curva de carga-desplazamiento sigue conllevando cierto error en su cálculo, tal y como se ha explicado en el subapartado anterior.



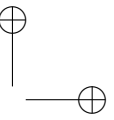
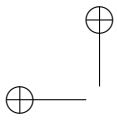
Bibliografía

- [1] S. Plimpton, *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*. J Comp Phys, 117, 1-19 (1995). <http://lammps.sandia.gov>.
- [2] U. Komaragiri, M. R. Begley and J. G. Simmonds, *The Mechanical Response of Freestanding Circular Elastic Films Under Point and Pressure Loads*, J. Appl. Mech, 72, 203 (2005).
- [3] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone, *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*, Science, 321, 385-388 (2008).
- [4] G. López-Polín, C. Gómez-Navarro, V. Parente, F. Guinea, M. I. Katsnelson, F. Pérez-Murano, J. Gómez-Herrero, *Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation*, Nature Physics, 11, 26-31 (2014).
- [5] D. G. Kvashnin, P. B. Sorokin, *Ultra-high stiffness of defective graphene from atomistic point of view*, The Journal of Physical Chemistry Letters, 6, 2384 (2015).
- [6] S. Lee, *Effect of Intrinsic Ripples on Elasticity of the Graphene Monolayer*, Nanoscale Research Letters, 10, 422 (2015).
- [7] X. Tan, W. Jian, K. Zhang, X. Peng, L. Sun, J. Zhong, *Nanoindentation models and Young's modulus of monolayer graphene: A molecular dynamics study*, Appl. Phys. Lett. 102, 071908 (2013).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante





Apéndice: Láminas de grafeno utilizadas durante la irradiación de alta energía

Aquí se muestran las diferentes láminas de grafeno empleadas para componer la estructura de carbono elegida para estudiar el daño por irradiación de muy alta energía (Capítulo 6). Cada tipo de lámina ha podido ser utilizada en más de una ocasión para formar el conglomerado final.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

