

# Nuestra Facultad

## TESIS DOCTORALES

### SÍNTESIS DE GRAFENO SOBRE SUSTRATOS DIELECTRICOS MEDIANTE DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR ASISTIDA POR PLASMA

La historia reciente del grafeno (lámina de carbono de un átomo de espesor en configuración  $sp^2$ ) comenzó en 2004 con su aislamiento mediante el método de *exfoliación mecánica* del grafito pirolítico altamente orientado, HOPG. El objetivo de sus descubridores (A. K. Geim y K. S. Novoselov, galardonados con el Premio Nobel en Física 2010) era el estudio fundamental de las propiedades electrónicas del material y el control de su comportamiento eléctrico en transistores de “efecto campo”. Las mediciones realizadas sobre el grafeno aislado confirmaron las excepcionales propiedades electrónicas del material, no solo en monocapa sino incluso con mayor espesor. Progresivamente, se sucedieron importantes estudios evaluando las propiedades físicas del material y confirmando las impresionantes propiedades ópticas, térmicas y mecánicas del grafeno monocapa exfoliado.

La exfoliación mecánica del grafito ha sido clave en el avance del grafeno, sin embargo, este procedimiento no permite obtener láminas de grafeno de dimensiones apropiadas -del orden de  $cm^2$ - con vista a sus aplicaciones. *Conditio sine qua non* para la aplicación del grafeno en el mundo real es la posibilidad de disponer de este material a gran escala. Por este motivo, desde su descubrimiento en 2004, se han desarrollado métodos escalables de obtención de grafeno, con calidad suficiente para sus utilidades potenciales.

Uno de los métodos más generalizados para la producción de grafeno de buena calidad es la síntesis mediante CVD catalítico a partir de hidrocarburos en fase gas. Como metal catalizador se han venido utilizado diferentes elementos como Pt, Ir, Ru o Ni, siendo el Cu el que finalmente está ofreciendo los mejores resultados. La utilización del Cu en la síntesis marco un punto de inflexión ya que se demostró la posibilidad de utilizar un catalizador comercial asequible que permitía un control preciso del espesor del grafeno depositado, policristalino

pero de espesor atómico y de gran tamaño lateral. El CVD catalítico no es un proceso de catálisis al uso, ya que el metal -Cu o Ni habitualmente- se utiliza también en forma de lámina y realiza la doble función de catalizador y de sustrato-soporte del grafeno. Esta técnica de síntesis tiene dos debilidades principales: la alta temperatura de síntesis  $> 900^\circ C$  y, por tanto, demandante de un alto consumo de energía, lo que encarece el proceso; por otra parte, requiere la transferencia de la película de grafeno al sustrato deseado, lo que complica enormemente el proceso de producción y, además, contamina el material o incluso induce su ruptura. En este momento, se sigue investigando activamente para lograr optimizar ambos procesos y los progresos se van sucediendo. Sin embargo, sigue siendo extremadamente difícil transferir monocapas atómicas. Por estas razones, es más que deseable desarrollar un método con el que se logre depositar grafeno directamente sobre el sustrato de interés para la aplicación deseada, eliminando así la transferencia. Cuando se comenzó este trabajo de tesis doctoral no existía ninguna ruta de síntesis directa sobre los sustratos seleccionados que proporcionara un grafeno de características adecuadas para su aplicación. La síntesis directa se ha constituido en los últimos años en un área de trabajo de interés creciente, a pesar de ser un tema que entraña tanta dificultad como importancia.

El objetivo principal de este trabajo ha sido el desarrollo de un nuevo procedimiento de síntesis de grafeno de manera directa a modo de recubrimiento sobre sustratos arbitrarios. Los objetivos parciales, no menos importantes o ambiciosos, han sido explorar la viabilidad de hacerlo de una manera rápida y a una temperatura lo más baja posible en sustratos de interés tecnológico. Para ello se ha recurrido a las técnicas PE-CVD (siglas en inglés de Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, Deposición química en fase vapor asistida por plasma), ampliamente utilizadas en procesos de deposición de materiales en forma de lámina delgada a baja temperatura. *Mediante la aplicación de plasma, es posible conseguir un grado importante de activación o disociación de los precursores en fase gas, es decir, se sustituye la acción catalítica por una activación mediante colisiones de las moléculas con los electrones del plasma formado.*

Dentro de las opciones para la activación de plasma se ha optado por la Resonancia Ciclotrónica de Electrones, (ECR-CVD, siglas en inglés de Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapour Deposition) utilizando una fuente de microondas. Con este sistema de ECR-CVD se consigue un alto grado de ionización y activación de los precursores (~10%). Adicionalmente, el sistema utilizado permite una activación remota del plasma. Los componentes del sistema son los siguientes (Figura 1):

- Sistema de suministro de gases: Cada línea de gas de síntesis tiene un controlador que ayuda a mantener constante el nivel de flujo de gas seleccionado.
- Generador de microondas: El generador transmite la potencia a través de una fibra óptica que acopla la potencia a una cámara previa denominada cámara de descarga.
- Cámara de descarga: la cámara de descarga es el lugar donde se introducen los gases, se acoplan las microondas y se activa la descarga generándose un plasma (en color azul tenue). Los gases activados se dirigen a la cámara de reacción.
- Cámara de reacción: incluye como elementos fundamentales adicionales el sistema de calentamiento acoplado al soporte de muestras y un sistema de polarización en continua (electrodos), que se puede utilizar para polarizar la cámara o el porta muestras, atrayendo iones o electrones del plasma. En este caso el modo de calentamiento es de pared fría. Se trata de que sean especies neutras las que intervengan en el crecimiento de las capas de grafeno.
- Sistema de evacuación o vacío: El sistema de vacío consta de una bomba turbomolecular unida en serie

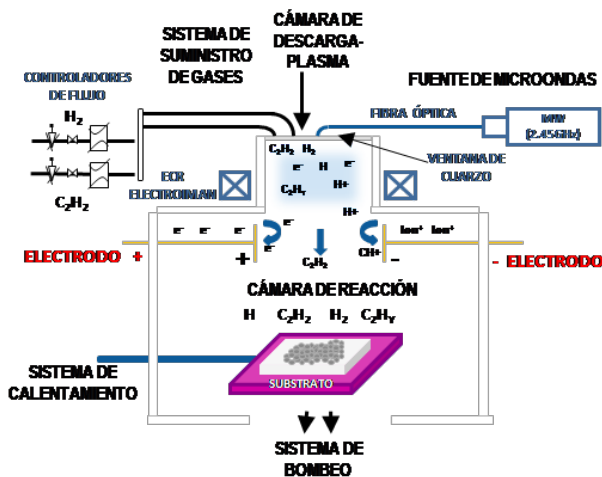


Figura 1. Diagrama de componentes del sistema para la síntesis mediante ECR-CVD.

con una bomba rotatoria con los manómetros de presión correspondientes. Inicialmente se evacua mediante rotatoria y al alcanzar un nivel de vacío adecuado se pone en marcha la segunda bomba turbomolecular.

En el transcurso de la investigación, se han estudiado y optimizado los parámetros del proceso de síntesis, para depositar grafeno a partir de hidrocarburo ( $C_2H_2$ ) sobre sustratos de óxido de silicio ( $SiO_x$ ) -silíce fundida, cuarzo monocristalino y óxido de silicio nativo sobre oblea de Si- con diferentes utilidades potenciales. En el caso de los sustratos transparentes, como la sílice o el cuarzo, el grafeno puede actuar como capa funcional conductora de la electricidad o capa protectora. El grafeno se ha utilizado también como electrodo transparente o como recubrimiento resistivo capaz de calentar el sustrato funcionando como dispositivo antihielo o antivaho. Otra aplicación reportada es como sustrato biocompatible mejorando la proliferación celular. En combinación con otros materiales en forma de lámina delgada puede actuar como elemento funcional en pantallas termocrómicas o ventanas inteligentes. Su aplicación sobre oblea de silicio con óxido nativo -u óxido térmico- va principalmente dirigida a aplicaciones y dispositivos electrónicos y como parte de elementos sensores y transductores.

Los resultados han demostrado que es posible realizar la síntesis directa de grafeno mediante la técnica de plasma ECR-CVD a una temperatura moderadamente baja ( $650^\circ C$ ) y en un tiempo similar al proceso catalítico completo incluyendo la transferencia. El procedimiento final se ha dividido en dos pasos de síntesis separando la nucleación del material y después creciendo a partir de los núcleos depositados. Se ha estudiado también en detalle en cada paso la influencia de los diferentes parámetros de síntesis en la morfología, estructura y composición del grafeno depositado y en la estabilidad del sustrato mediante técnicas de caracterización avanzada como AFM, XPS y Raman Confocal.

Los resultados finales muestran que las películas de grafeno crecidas tienen unas propiedades y estructura apropiadas para las diferentes aplicaciones mencionadas, a pesar de que el tamaño de grano -dominio- es cercano a una micra (Figura 2).

Se ha caracterizado el comportamiento eléctrico de las capas de grafeno continuas depositadas mediante sonda de cuatro puntas y el comportamiento óptico mediante espectroscopía UV-Vis-IR. En el caso de la sílice se han depositado capas con una resistencia de hoja de

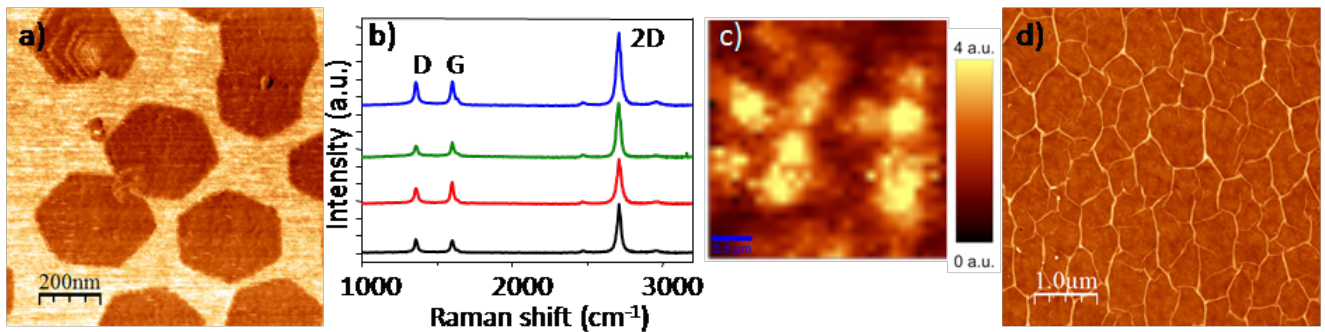


Figura 2. Grafeno crecido sobre cuarzo con  $H_2 / C_2H_2 = 55/0.25:0.20$  (scm),  $5.4 \times 10^{-2}$  mbar, 100 W, 8 horas de crecimiento,  $650^\circ C$ . a) Imagen AFM de fuerza lateral de hexágonos de grafeno. b) Espectros Raman individuales. c) Raman mapping de la relación 2D/G ( $I_{2D}/I_G$ ). d) Capa continua depositada durante 10 horas. Las líneas claras corresponden a las juntas de grano siendo el tamaño de grano medio 1 micra.

$2000 \Omega \cdot sq^{-1}$  y una transmitancia del 95%. En el caso del cuarzo, con el proceso más optimizado, se ha llegado a los  $900 \Omega \cdot sq^{-1}$  manteniendo la transmitancia, siendo a nuestro conocimiento uno de los resultados más notables publicados hasta el momento. Este resultado se acerca a la figura de mérito habitual de los procesos de síntesis catalítica y supera con creces a la exfoliación en fase líquida de grafeno en lo referente a la generación de capas delgadas (Figura 3). No se debe olvidar que se trata de un proceso único sin necesidad de transferir ni

manipular el material. Finalmente, en la oblea de Si con óxido nativo se ha llegado a depositar grafeno multicapa con una resistencia de hoja de  $1800 \Omega \cdot sq^{-1}$ .

Se ha constatado que las limitaciones y retos actuales del proceso son principalmente dos; la baja velocidad de crecimiento y la ausencia de carácter autolimitante. La baja velocidad limita el tamaño de dominio de las películas, si se quiere depositar en un tiempo prudencial una capa continua. La ausencia del carácter autolimitante, hace referencia a la continuidad del proceso de deposición incluso con el sustrato ya cubierto. En contraposición, en un proceso catalítico el depósito se detiene al cubrir el metal. Así mismo, se ha detectado un cierto grado de reactividad química de los precursores gaseosos con los sustratos, modificándose su estructura superficial en la intercara con el grafeno depositado, aunque no se ha constatado de forma analítica que esto sea una limitación.

Roberto Muñoz Gómez

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

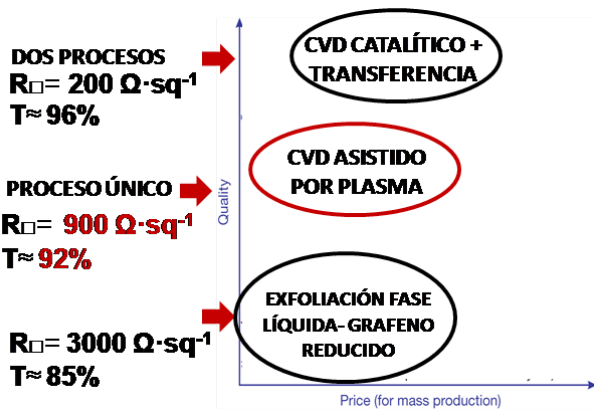


Figura 3. Comparación de la figura de mérito entre diferentes procesos de síntesis (resistencia de hoja  $R$  y transmitancia  $T$ ).