

# TESIS DOCTORAL

2018

**Síntesis de Grafeno Sobre Sustratos  
Dieléctricos Mediante Deposición Química  
en Fase Vapor Asistida por Plasma**

**ROBERTO MUÑOZ GÓMEZ**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS**

**DIRECTORA (CSIC):**

**Prof. MARÍA DEL MAR GARCÍA-HERNÁNDEZ**

**TUTOR (UNED):**

**Dr. ÁNGEL MAROTO VALIENTE**

Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica

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



**CSIC**

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

**icmm**

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

# TESIS DOCTORAL

## Síntesis de Grafeno Sobre Sustratos Dieléctricos Mediante Deposición Química en Fase Vapor Asistida por Plasma

Memoria presentada por:  
**ROBERTO MUÑOZ GÓMEZ**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS**

**DIRECTORA (CSIC):**  
**Prof. MARÍA DEL MAR GARCÍA-HERNÁNDEZ**

**TUTOR (UNED):**  
**Dr. ÁNGEL MAROTO VALIENTE**  
Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica

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



Madrid, Marzo de 2018



## Agradecimientos

Esta memoria recoge el trabajo científico realizado durante los últimos años que finalmente se ha convertido en mi tesis doctoral. El esfuerzo necesario para completar el trabajo ha sido considerable. Sin embargo, en mi caso la exigencia ha sido aderezada con una dosis muy importante de diversión. Esto es fácil de explicar. Ya desde pequeño, cuando me preguntaban que quería ser de mayor, respondía sin duda alguna; “yo quiero ser científico”. Supongo que lo relacionaba con mi fascinación por los dinosaurios, las estrellas o la electricidad...Y no es que otras cosas no me gustaran o se me dieran mal, según mi familia claro está. Pero es lo que hay...y en eso estamos.

Durante este tiempo, y a lo largo del trayecto recorrido, muchas personas han contribuido a que haya mantenido la ilusión por la investigación y las ganas de completar esta tesis doctoral y es a ellas a las que quiero recordar ahora.

En primer lugar, mi más sincero agradecimiento a mi directora de tesis la Prof. Mar García-Hernández, por su dedicación y valentía al hacerse cargo de esta tesis. También estoy muy agradecido por transmitirse su determinación para la consecución de los objetivos iniciales y los que nos iba planteando el trabajo experimental. Siempre intentando mejorar un poco más. Espero haberme contagiado de su seguridad y su tremenda capacidad de trabajo y visión de conjunto.

Durante el desarrollo de este trabajo, casi en su inicio, esta tesis iba a ser codirigida por la Dra. Cristina Gómez-Aleixandre. Sin embargo, por una desafortunada circunstancia, tuvo que abandonar su actividad laboral y no pudo continuar supervisando el trabajo. Vaya desde aquí mi más sincera gratitud también a ella.

Mi agradecimiento a mi tutor en la Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), el Dr. Ángel Maroto, del Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, no solo por su seguimiento y apoyo en la realización de este trabajo sino por haber dirigido mi Trabajo Fin de Máster que fue el paso preliminar para embarcarme en la tesis doctoral.

De manera muy especial quiero poner en valor la colaboración de Carmen Munuera para la consecución de esta tesis. Con su ayuda y tesón hemos sido capaces de caracterizar mediante microscopía y espectroscopía las muestras más difíciles de una manera determinante para el desarrollo del trabajo. Mil gracias Carmen por tu implicación en el laboratorio y a la hora de publicar. Y enhorabuena por tu nueva posición.

Lo mismo debo decir del trabajo desarrollado por Lidia Martínez y Elena López. La microscopía de fuerzas y la espectroscopía no tienen secretos para ellas. Les

agradezco su paciencia y su apoyo en la caracterización de las muestras, en la interpretación de los resultados y en la revisión de las publicaciones.

Agradezco también a Federico Mompeán, su ayuda en la revisión sobre el método y las medidas eléctricas realizadas en la tesis, disipando las dudas generadas.

Sin duda este trabajo no se hubiera podido desarrollar sin la colaboración del Grupo de Ingeniería de Superficies y Recubrimientos Avanzados del ICMM. Mi agradecimiento por permitirme utilizar las instalaciones y los equipos de CVD y plasma CVD. También por ayudarme a completar mi formación sobre láminas delgadas y recubrimientos. Muy especialmente quiero agradecer a Olga Sánchez, a Cristina Gómez-Aleixandre a Javier Ortiz y al Prof. José María Albella su acogida a mi llegada a Madrid. Sin la iniciativa y el ofrecimiento de José María quizás no hubiera podido llegar hasta aquí. Me he sentido siempre muy cómodo y vosotros sois los responsables de ello. Al resto del grupo, Raúl Gago e Ignacio Jiménez fundamentalmente, les agradezco su colaboración y ayuda en ciertos momentos en los que ha sido necesaria.

También ha sido muy importante la colaboración mantenida con el Grupo de Estructura de Sistemas Nanométricos del ICMM (ESISNA). Gracias fundamentalmente a José Ángel Martín-Gago, José Ignacio Martínez e Irene Palacio por su contribución a las discusiones en las reuniones de proyecto tanto en Madrid como en las Islas Canarias. Muy especialmente a José Ignacio mi agradecimiento por la realización de los cálculos teóricos que acompañan a la tesis doctoral y por su revisión.

Gracias a todos por dedicaros a la ciencia y a la docencia. La gente que piensa en la ciencia o en las artes, quizás no tiene nóminas millonarias, pero son absolutamente imprescindibles.

A mis padres Juan y Manoli, gracias por permitirme estudiar, aún en tiempos de crisis. Y no me refiero a la última crisis, que ha habido otras antes. Gracias por animarme a estudiar desde pequeño aunque la coyuntura no fuera favorable. Y gracias a mis hermanos José María y Magdalena, que siempre creyeron en mí y sé que me admiran y a mis sobrinos Jon, Alberto y Josu de los que espero consigan sus propósitos. Os quiero mucho a todos, a cada uno de una manera diferente.

Con mucho cariño agradezco a mi familia de Madrid, José, Tere, Elvira, Miguel e Iria su acogida y los momentos compartidos siempre en un ambiente agradable y festivo.

Y a las luces que iluminan mi vida, que cada vez que vuelvo a mi casa soy feliz. Desde siempre has estado conmigo apoyándome y queriéndome, Raquel, y luego además Tristán... no tengo palabras... no se han inventado

Roberto Muñoz Gómez



# Índice

<b>MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS</b> .....	<b>1</b>
<b>PUBLICACIONES, CONTRIBUCIONES A CONGRESOS Y PATENTES</b> .....	<b>5</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>7</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>8</b>
<b>1.1 Consideraciones generales</b> .....	<b>8</b>
<b>1.2 Propiedades fundamentales del Grafeno</b> .....	<b>9</b>
1.2.1 Estructura cristalina .....	9
1.2.2 Estructura electrónica de bandas.....	12
1.2.3 Propiedades electrónicas.....	15
1.2.4 Propiedades térmicas.....	17
1.2.5 Propiedades ópticas .....	19
1.2.6 Propiedades mecánicas.....	20
1.2.7 Química del grafeno .....	22
<b>1.3 Métodos de Síntesis de Grafeno</b> .....	<b>23</b>
1.3.1 Antecedentes y estado de la cuestión. ....	23
1.3.2 Método de CVD asistido por plasma (PE-CVD).....	28
<b>1.4 Referencias</b> .....	<b>32</b>
<b>2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍA</b> .....	<b>46</b>
<b>2.1 Deposición Química en Fase Vapor (CVD)</b> .....	<b>46</b>
<b>2.2 CVD Asistida por Plasma de Resonancia Ciclotrónica del Electrón (ECR-CVD)</b> .....	<b>50</b>
2.2.1 Descripción del Equipo .....	51
2.2.2 Fundamentos de Activación de Gas Mediante Plasma ECR. ....	53
2.2.3 Metodología y pasos del proceso de síntesis .....	58
<b>2.3 Técnicas de Caracterización del Plasma</b> .....	<b>63</b>
<b>2.4 Caracterización de los depósitos grafénicos</b> .....	<b>65</b>
2.4.1 Espectroscopía Raman .....	65
2.4.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos- X (XPS).....	70
2.4.3 Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM) .....	72
2.4.4 Medida de resistencia de hoja.....	74
2.4.5 Espectrofotometría UV-Vis-NIR.....	76

2.4.6 Espectrometría de masas .....	78
<b>2.5 Métodos Teóricos para determinar los Mecanismos de Reacción .....</b>	<b>79</b>
<b>2.6 Referencias .....</b>	<b>80</b>
<b>3. SÍNTESIS DE GRAFENO SOBRE SÍLICE FUNDIDA A PARTIR DE MEZCLAS DE</b>	
<b>Ar/H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. .....</b>	<b>86</b>
<b>3.1 Introducción .....</b>	<b>86</b>
<b>3.2 Nucleación de semillas gráficas .....</b>	<b>89</b>
3.2.1 Caracterización del sustrato.....	89
3.2.2 Nucleación a partir de la mezcla Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	90
3.2.3 Nucleación a partir de la mezcla H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	98
<b>3.3 Síntesis completa: Nucleación y crecimiento .....</b>	<b>110</b>
3.3.1 Influencia de la Temperatura .....	110
3.3.2 Síntesis de capa continua .....	115
<b>3.4 Conclusiones .....</b>	<b>117</b>
<b>3.5 Referencias .....</b>	<b>119</b>
<b>4. SÍNTESIS DE GRAFENO SOBRE CUARZO A PARTIR DE MEZCLAS DE H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.....</b>	<b>123</b>
<b>4.1 Introducción .....</b>	<b>123</b>
<b>4.2 Síntesis completa: Nucleación y crecimiento a partir de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> .....</b>	<b>124</b>
4.2.1 Caracterización del sustrato.....	124
4.2.2 Influencia de los tiempos de nucleación $t_1$ y crecimiento $t_2$ .....	125
4.2.3 Estudio morfológico de la superficie del cuarzo .....	130
4.2.4 Influencia de la temperatura.....	132
4.2.5 Estudio químico composicional del grafeno y la superficie del cuarzo .....	135
4.2.6 Síntesis de capa continua .....	139
<b>4.3 Mecanismos de reacción durante la síntesis .....</b>	<b>144</b>
<b>4.4 Conclusiones .....</b>	<b>150</b>
<b>4.5 Referencias .....</b>	<b>152</b>
<b>5. SÍNTESIS DE GRAFENO SOBRE OBLEA (SiO<sub>x</sub> NATIVO) A PARTIR DE MEZCLAS DE</b>	
<b>H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.....</b>	<b>158</b>
<b>5.1 Introducción .....</b>	<b>158</b>
<b>5.2 Síntesis completa: Nucleación y crecimiento a partir de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> .....</b>	<b>159</b>
5.2.1 Caracterización de los sustratos.....	159
5.2.2 Influencia de la presión de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> a 650°C.....	161
5.2.3 Influencia de la presión de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> a 600°C.....	166

5.2.4 Influencia de la temperatura a presión de $C_2H_2$ constante .....	168
5.2.5 Influencia de la potencia de activación de plasma.....	170
5.2.6 Síntesis de capa continua .....	172
5.2.7 Capa continua sobre oblea conductora.....	174
<b>5.3 Conclusiones.....</b>	<b>177</b>
<b>5.4 Referencias .....</b>	<b>179</b>
<b>6. CONCLUSIONES FINALES.....</b>	<b>181</b>
<b>ANEXO I: Denominación de los materiales de la familia del grafeno.....</b>	<b>A</b>
<b>ANEXO II: Lista de acrónimos, siglas y abreviaturas.....</b>	<b>C</b>

## MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

La historia reciente del grafeno (lámina de carbono de un átomo de espesor en configuración  $sp^2$ ) comenzó en 2004<sup>1</sup> 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 de Física 2010) era el estudio fundamental de las propiedades electrónicas del material y el control de su comportamiento eléctrico en transistores de “efecto campo”. La motivación tenía su origen en estudios previos sobre grafito intercalado y grafito pirolítico orientado donde se había estudiado la superconductividad, ferromagnetismo y transiciones metal-aislante de estos sistemas.<sup>2-4</sup> Las mediciones realizadas sobre el grafeno aislado confirmaron las excepcionales propiedades electrónicas del material, no solo en monocapa sino incluso con mayor espesor.<sup>1, 5-6</sup> El descubrimiento desconcertó a la comunidad científica que había aceptado la teoría de base termodinámica que indicaba que el grafeno, como un material puramente bidimensional, era de existencia poco probable e inestable frente a las fluctuaciones térmicas.<sup>7-9</sup> Para estabilizar una monocapa atómica se imponía la condición de que estuviera embebida en una matriz tridimensional o formara parte de una estructura epitaxial, también tridimensional.<sup>9</sup> La existencia de los nanotubos de carbono conectaba con esta idea de que el carbono bidimensional no era estable y tendía a curvarse. Además, hasta ese momento, la experiencia científica sobre la fabricación de láminas ultradelgadas ponía en evidencia que obtener monocapas atómicas aisladas no era posible desde un punto de vista práctico.<sup>10-11</sup> Sin embargo, la estabilidad estructural y química observada en el grafeno aislado no epitaxial, se evaluó y se confirmó también en otros materiales bidimensionales obtenidos mediante el mismo método de exfoliación.<sup>6</sup> Progresivamente, se sucedieron importantes estudios evaluando las propiedades físicas del material y confirmando las impresionantes propiedades ópticas<sup>12</sup>, térmicas<sup>13</sup> y mecánicas<sup>14</sup> del grafeno monocapa exfoliado, siendo el año 2008 especialmente importante en este aspecto.

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 primeros métodos escalables, en desarrollo simultáneo con las investigaciones que llevaron a su aislamiento, es la epitaxia sobre obleas de SiC (0001) mediante sublimación del Si, para aplicaciones fundamentalmente electrónicas.<sup>15</sup> Sin

embargo, este procedimiento está limitado a este tipo de sustrato, es difícilmente transferible y es muy costoso, tanto energéticamente por las altas temperaturas requeridas como por el propio precio del sustrato.

Otro 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 utilizando diferentes elementos como Pt<sup>16-17</sup>, Ir<sup>18-19</sup>, Ru<sup>20-21</sup> o Ni<sup>22-23</sup>, siendo el Cu<sup>24</sup> el que finalmente está ofreciendo los mejores resultados. La utilización del Cu en la síntesis a partir de 2009<sup>25</sup> marcó 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°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 el proceso de producción y, además, contamina el material o incluso induce su ruptura.<sup>26-27</sup> En este momento, se sigue investigando activamente para lograr optimizar ambos procesos y los progresos se van sucediendo.<sup>28-37</sup> 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 no existía ninguna ruta de síntesis directa sobre los sustratos seleccionados que proporcionara un grafeno de características adecuadas para su aplicación, aunque numerosos grupos de investigación habían intentado -y siguen intentando- desarrollar nuevos métodos.<sup>38-40</sup> Esta circunstancia supuso la principal motivación para el desarrollo de esta tesis. La síntesis directa se ha constituido en los últimos años en un área de trabajo de interés creciente<sup>41</sup>, a pesar de ser un tema que entraña tanta dificultad como importancia.

El **objetivo principal** de esta tesis es 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.

Se han estudiado y optimizado los parámetros del proceso de **síntesis**, depositando grafeno a partir de hidrocarburo ( $C_2H_2$ ) **sobre sustratos de óxido de silicio** ( $SiO_x$ ) -sílice fundida, cuarzo monocristalino y óxido de silicio nativo sobre oblea de Silicon 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.<sup>42</sup> El grafeno se ha utilizado también como electrodo transparente<sup>44</sup> o como recubrimiento resistivo capaz de calentar el sustrato funcionando como dispositivo antihielo o antivaho.<sup>45</sup> Otra aplicación reportada es como sustrato biocompatible mejorando la proliferación celular.<sup>43</sup> En combinación con otros materiales en forma de lámina delgada puede actuar como elemento funcional en pantallas termocrómicas o ventanas inteligentes.<sup>46</sup> 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.<sup>47</sup>

Esta memoria está dividida en varios capítulos. El primero es una introducción a las propiedades del material y al estado del arte sobre la síntesis de grafeno, muy en particular, se revisa la técnica de síntesis por CVD y sus variantes, incluyendo la síntesis directa.

En el segundo capítulo se describe la instrumentación utilizada tanto para la síntesis como para la caracterización del material depositado y su interfase con el sustrato y los métodos teóricos que nos ayudan a determinar los mecanismos básicos que contribuyen a la síntesis del material.

En el tercer capítulo se incluyen los resultados de síntesis de grafeno obtenidos sobre sustratos de sílice fundida, a partir de mezclas de  $Ar/H_2/C_2H_2$ . Se incluye el estudio previo del paso de nucleación de grafeno en diferentes atmósferas y la influencia del gas diluyente ( $Ar$  y  $H_2$ ).

En el cuarto capítulo se incluyen los resultados sobre sustratos de cuarzo a partir de la mezcla de  $H_2/C_2H_2$ . Se han utilizado algunas de las variables evaluadas en el capítulo anterior. Se ha realizado un estudio exhaustivo del proceso incluyendo no solo

la síntesis, sino la interacción con el sustrato, realizando un análisis morfológico y químico del mismo, así como cálculos teóricos sobre los mecanismos de crecimiento.

En el quinto capítulo se repite el estudio de síntesis sobre oblea de Si con óxido nativo, de aplicación directa en diferentes dispositivos electrónicos. Se ha evaluado en profundidad la influencia de la temperatura en las características de las capas depositadas. Se confirma que existen procesos durante el crecimiento que influyen en el sustrato y en la calidad de la intercara formada con el grafeno depositado.

Finalmente en el capítulo sexto se presentan las conclusiones generales.

Esta tesis doctoral sobre la síntesis directa de grafeno es resultado de la sinergia entre diferentes grupos de investigación europeos que contribuyen a un esfuerzo conjunto para el desarrollo del grafeno y sus aplicaciones. La investigación está financiada por la Comisión Europea dentro del programa FET (siglas en Inglés de, Future & Emerging Technologies) mediante el proyecto GRAPHENE FLAGSHIP. El trabajo experimental se ha desarrollado en el Laboratorio de Deposición Química en Fase Vapor Asistido por Plasma (PE-CVD, siglas en Inglés de Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC) y ha sido dirigido por la Prof. Mar García-Hernández del Departamento de Materiales para las Tecnologías de la Información (ICMM-CSIC) y tutelado por el Dr. Ángel Maroto Valiente del Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED).

## PUBLICACIONES, CONTRIBUCIONES A CONGRESOS Y PATENTES

Los contenidos de esta tesis doctoral se han publicado en su mayor parte en los siguientes artículos:

- R. Muñoz, C. Munuera, J. I. Martínez, J. Azpeitia, C. Gómez-Aleixandre, M. García-Hernández. **“Low temperature metal free growth of graphene on insulating substrates by plasma assisted Chemical vapor deposition”** *2D Materials*. **2017**, 4, 015009.
- R. Muñoz, L. Martínez, E. López, C. Munuera, Y. Huttel and M. García-Hernández. **“Direct Synthesis of Graphene and Ultrathin Graphenic Films on Silicon Oxide by low temperature Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition”**, (en preparación).
- C. Backes et al. **“White book on graphene synthesis”**, **2D Materials 2018** ( en preparación).

Otros artículos publicados durante la realización de la tesis doctoral:

- R. Muñoz and C. Gómez-Aleixandre, **“Review of CVD Synthesis of Graphene”** *Chem Vap. Deposition*. **2013**, 19, 297.
- R. Muñoz and C. Gómez-Aleixandre, **“Fast and non-catalytic growth of transparent and conductive graphene-like carbon films on glass at low temperature”** *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, 47, 045305.

Contribuciones a capítulos de libros durante la realización de la tesis:

- **“Chemical Functionalization of Carbon Nanomaterials: Chemistry and Applications”**. **2015**, CRC Press, Chap. 43: **CVD of Carbon Nanomaterials: From Graphene Sheets to Graphene Quantum Dots**. Roberto Muñoz and Cristina Gómez-Aleixandre.
- **“Handbook of Carbon Nanomaterials”**, **2015**, Vol 7, **World Scientific** Chap. 4: **CVD of Carbon Nanomaterials: From Graphene Sheets to Graphene Quantum Dots**, Roberto Muñoz, Mar García-Hernández and Cristina Gómez-Aleixandre.

Contribuciones a congresos internacionales:

- **GRAPHESp2014**, Feb 18-21, **2014**, Lanzarote (Spain) Title: “Distinctive Features of CVD Growth of Graphene with and without Plasma” *R. Muñoz, C. Gómez-Aleixandre, G. Alcalá and J.M. Albella (poster).*
- **GRAPHENE2014**, 4<sup>th</sup> edition of the largest European Event in Graphene, May 06-09, **2014**, Toulouse (France) Title: “Non Catalytic Growth of Nanographene Films on Silicon Oxide at Low Temperature “ *R.Muñoz, C.Munuera, M.García-Hernández and C.Gómez-Aleixandre (poster).*
- **GRAPHENE2016**, 6<sup>th</sup> edition of the largest European Event in Graphene, April 19-22, **2016**, Genoa (Italy) Title: “Direct growth of graphene on insulators: Quartz & Silica “ *R. Muñoz, C. Munuera, M. García-Hernández and C. Gómez-Aleixandre (oral).*

Los resultados obtenidos han dado lugar a la solicitud de la siguiente patente europea:

- **“Deposition of Graphene Layers by Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition”**. Ref. PTC1641.1084. Inventores: Roberto Muñoz, Cristina Gómez-Aleixandre y Mar García-Hernández. 15/06/2016.

## RESUMEN

Como se muestra a lo largo de esta memoria, mediante la técnica de plasma ECR-CVD se ha conseguido depositar grafeno directamente sobre sustratos de óxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ) - sílice fundida, cuarzo monocristalino y óxido de silicio nativo sobre oblea de Si- a una temperatura moderadamente baja ( $<700^\circ\text{C}$ ) y en un tiempo similar al proceso catalítico completo incluyendo la transferencia. Se ha estudiado la influencia de los diferentes parámetros de síntesis en la morfología, estructura y composición del grafeno depositado y en la estabilidad del sustrato en diferentes etapas del proceso de crecimiento mediante técnicas de caracterización avanzada como AFM, XPS y Raman Confocal.

Los resultados muestran que las películas de grafeno crecidas tienen unas propiedades y estructura apropiadas para diferentes aplicaciones, a pesar de que el tamaño de grano -dominio- es cercano a una micra. 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  $2000 \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$  y una transmitancia del 95%. En el caso del cuarzo, con el proceso más optimizado, se ha llegado a los  $900 \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$  manteniendo la transmitancia, siendo a nuestro conocimiento uno de los resultados más notables publicados hasta el momento. Finalmente, en la oblea de Si con óxido nativo se ha llegado a depositar grafeno multicapa con una resistencia de hoja de  $1800 \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ . 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.

## 1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen sucintamente las propiedades del grafeno, referidas al material obtenido en síntesis escalable. Se revisan también los métodos de síntesis escalables, con un análisis detallado de la técnica de CVD y el estado del arte en esta síntesis.

### 1.1 Consideraciones generales

El átomo de carbono, debido a sus características químicas, es uno de los elementos con mayor capacidad para combinarse entre sí o con otros elementos. Es el pilar básico de la química orgánica y un protagonista principal de la química inorgánica. Se presenta en forma de sólido a temperatura ambiente aunque su estructura en este estado de agregación depende de las condiciones de formación. Existen diferentes formas alotrópicas del carbono, donde el elemento aparece combinado consigo mismo formando diferentes estructuras, lo que explica las enormes diferencias que presentan las propiedades del material en cada caso. Junto con las estructuras clásicas tridimensionales de carbono amorfo, diamante y grafito, se considera a la familia de los fullerenos, descubiertos en 1985 por R.F. Curl, H.W. Kroto y R.E. Smalley y premiados con el Nobel en 1996, como una nueva forma alotrópica que podría considerarse como puntual o “*cero-dimensional*” debido a su estructura esférica y reducido tamaño.<sup>48</sup> Dentro de la familia de los fullerenos, en 1991 se descubrió la existencia de los nanotubos de carbono, de estructura lineal o unidimensional, siendo considerados una extensión de los anteriores.<sup>49</sup> Se definían comúnmente como láminas de carbono enrolladas debido a la supuesta inestabilidad del carbono para mantener una estructura bidimensional. Sin embargo, en 2004 se consiguió aislar y demostrar la estabilidad de las monocapas bidimensionales de carbono de un átomo de grosor, el grafeno, extraído a partir del grafito en la Universidad de Manchester por A.K. Geim y K. Novoselov premiados con el Nobel de Física en 2010.<sup>50</sup>

El descubrimiento del grafeno se llevo a cabo mediante el uso de la exfoliación mecánica de grafito.<sup>1, 5</sup> Su aislamiento sorprendió a la comunidad científica. En general, se consideraba que los cristales bidimensionales (2D) eran estructuras termodinámicamente inestables e incapaces de resistir las fluctuaciones térmicas debido a su espesor atómico.

Actualmente, el interés en las formas de carbono bidimensionales se ha expandido más allá del grafeno de espesor estrictamente monoatómico, incluyendo otros materiales relacionados. Estos materiales se diferencian entre sí, en su espesor o número de capas de grafeno, en la ausencia o presencia de rotación entre las mismas, en sus modificaciones químicas y en las dimensiones de los dominios o tamaños de

grano en caso de ser material policristalino. Recientemente, desde diferentes grupos que integran a los mayores expertos en el campo del carbono, se ha desarrollado una nomenclatura recomendada para la identificación de la nueva familia de materiales de carbono bidimensionales.<sup>51</sup> En el ANEXO I, se resume este sistema de denominación para distinguir los diversos miembros de la familia del grafeno, que también pueden ser obtenidos por CVD, ya sea como un recubrimiento o como lámina adherida sobre un sustrato arbitrario.

## 1.2 Propiedades fundamentales del Grafeno

Las sorprendentes propiedades del grafeno justifican la investigación que se está llevando a cabo sobre él. Sin embargo, algunas de estas características se han medido sólo en los pequeños copos de grafeno obtenidos mediante exfoliación mecánica, debido a que estos son monocristales con bajo nivel de impurezas y defectos. En esta sección se revisan las propiedades del grafeno exfoliado mecánicamente en comparación al material policristalino crecido mediante técnicas de CVD. Debido a que el interés se centra no sólo en el grafeno, sino también en los derivados 2D, se describen también las diferencias con el grafeno de pocas capas.<sup>52-53</sup>

### 1.2.1 Estructura cristalina

El grafeno presenta una estructura atómica hexagonal. Cada átomo de carbono está unido covalentemente a sus tres vecinos con una longitud de unión de 1.42 Å, promedio de los enlaces (C-C) y (C=C) en enlaces covalentes  $\sigma$ , y una energía de enlace de 5.9 eV.<sup>54</sup> La densidad de área de átomos de carbono en el grafeno es  $3.82 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . La figura 1.1 (a) representa en esquema de la estructura atómica de grafeno. La evidencia experimental de la estructura a nivel local se muestra en las figuras 1.2 y 1.3.

La formación de este entramado es debida a la hibridación  $sp^2$  de cada átomo de carbono (véase la figura 1.1 (b), el carbono tiene 4 electrones de valencia distribuidos en un orbital s y tres orbitales p). Esto conduce a la formación de enlaces fuertes sigma covalentes que forman un ángulo entre enlaces de  $120^\circ$ . Además, la unión C-C se ve reforzada por un cuarto enlace asociado con el orbital p restante orientado perpendicularmente a la estructura plana. Este orbital puede formar enlaces covalentes con los átomos de C adyacentes formando una banda  $\pi$  medio llena ya que cada orbital p tiene un electrón extra.

Una de las primeras imágenes adquiridas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la estructura atómica de grafeno aislado se muestra en la figura 1.2 (a).<sup>55</sup> Los estudios detallados por TEM y los patrones de difracción de electrones, adquiridos como una función del ángulo de inclinación, revelaron que las hojas de grafeno suspendidas no son perfectamente planas, sino que presentan una rugosidad

microscópica intrínseca tal que la normal a la superficie varía algunos grados y fuera del plano las deformaciones pueden llegar a 1 nm.

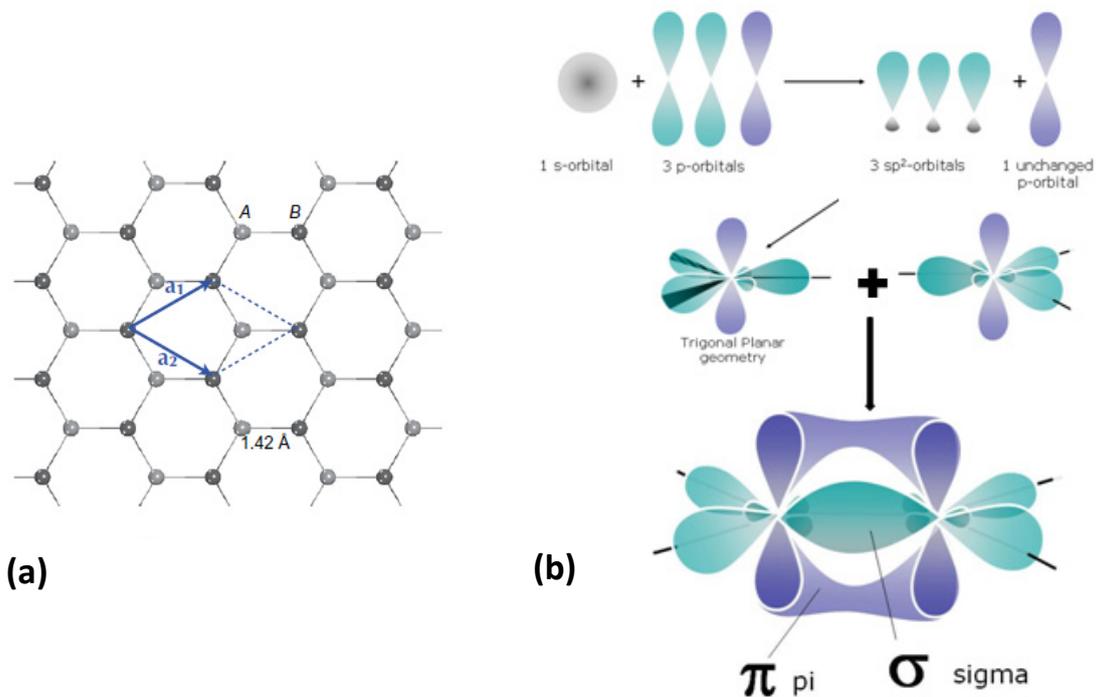


Figura 1.1 (a) Estructura atómica del grafeno. Átomos de carbono representados por esferas grises, líneas de puntos azules indican la célula primitiva de dos átomos con vectores de red  $a_1$  y  $a_2$ ; La red puede ser también representado por dos subredes triangulares A (gris claro) y B (gris oscuro). (b) Ilustración de los orbitales de valencia de carbono. Los tres orbitales  $\sigma$  en el plano de grafeno y el  $\pi$  orbital perpendicular. Adaptado de refs. 56-57

La razón que llevó a esta conclusión fue que los picos de difracción adquiridos se difuminan a medida que aumenta el ángulo de inclinación, como se muestra en la figura 1.2 (c, d, e). La única estructura que podría explicar la desviación observada está representada en la figura 1.2 (b). Las ondulaciones observadas en la tercera dimensión proporcionaron los sutiles detalles para entender la estabilidad de los cristales bidimensionales.<sup>58-59</sup> La figura 1.4(c) muestra imágenes de resolución atómica de una sola capa aislada sobre  $\text{SiO}_2$  a través de microscopía de efecto túnel (STM).

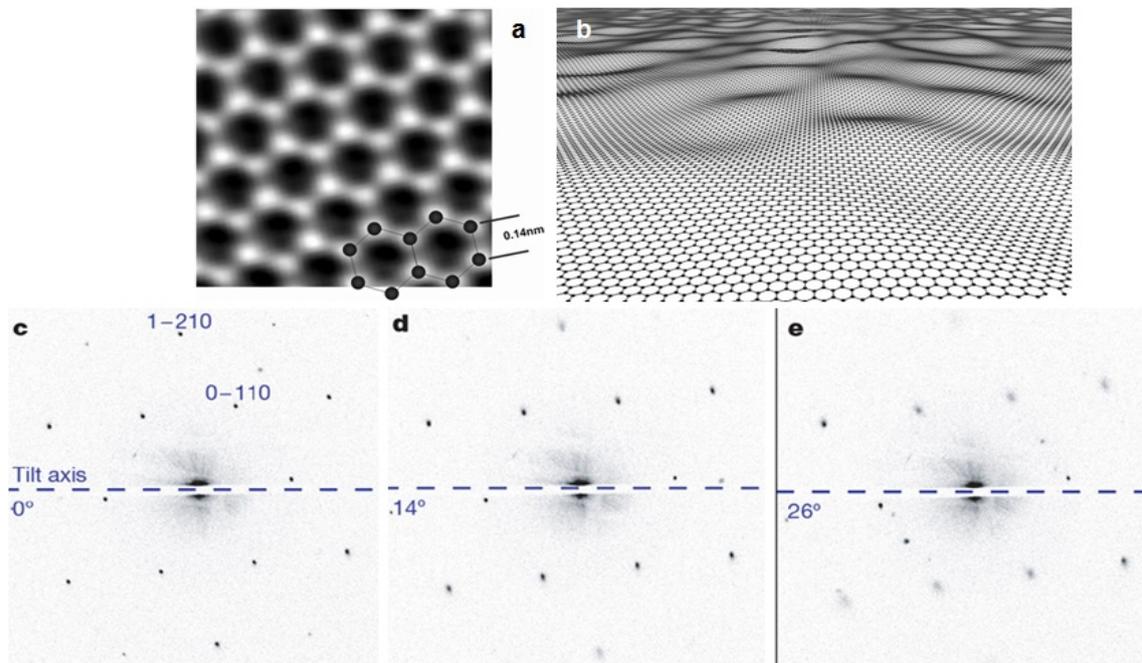


Figura 1.2 (a) Imagen TEM de grafeno. (b) La estructura que explica la desviación del análisis de difracción. (c, d, e) Los picos de difracción adquiridos (puntos negros) se hacen más grandes y difusos a medida que se aumenta el ángulo de inclinación, como se muestra. Adaptado de refs. 58-60

La estructura del grafeno a nivel atómico observada en las imágenes presentadas, es representativa tanto del material exfoliado como de un grafeno obtenido mediante síntesis CVD. La diferencia principal surge durante el escalado. Para aumentar el área de la lámina, la síntesis mediante CVD -y lo mismo ocurre con otros métodos- proporciona un material policristalino con numerosas uniones y fronteras de grano. La figura 1.3 (a) muestra una representación del material depositado mediante el proceso de CVD sobre catalizador donde se observa la primera etapa de nucleación. El material comienza a crecer en diferentes puntos de la superficie. La figura 1.3 (b) muestra una imagen SEM de grafeno depositado mediante CVD donde se observa cómo los granos o dominios empiezan a juntarse para formar una lámina continua.<sup>61</sup> La figura 1.3 (c) muestra una imagen STEM de resolución atómica de una unión completa entre dos dominios. Se observa que no se mantiene la estructura hexagonal en la unión. La imagen de la figura 1.3 (d) clarifica este aspecto donde se observa en este ejemplo que se forman sucesivos pentágonos y heptágonos que completan la unión.<sup>62</sup>

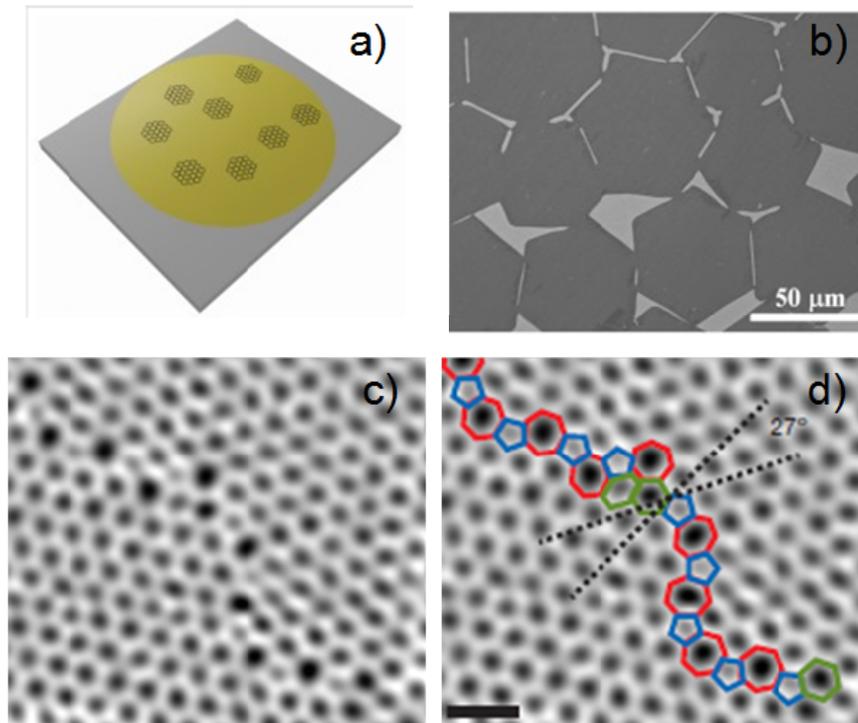


Figura 1.3. (a) Esquema del proceso de nucleación CVD. (b) Imagen SEM de grafeno crecido mediante CVD en el momento de la unión-coalescencia de los dominios Adaptado de ref. 61. (c) Imagen de resolución atómica ADF-STEM de una frontera entre dos dominios (d) Misma imagen que en (c) donde se han subrayado las estructuras de la unión. Se observa que los granos se unen en la intersección con una rotación relativa de  $27^\circ$ . Adaptado de ref. 62

### 1.2.2 Estructura electrónica de bandas

La aproximación de enlace fuerte (tight binding) fue la primera utilizada por P.R. Wallace en 1947 para resolver la estructura electrónica de grafeno de un átomo de espesor.<sup>63</sup> En el plano se forman fuertes enlaces covalentes  $\sigma$  y enlaces  $\pi$  perpendiculares, formando las correspondientes bandas enlazantes  $\sigma$ ,  $\pi$  y antienlazantes  $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ . Las bandas  $\sigma$  y  $\sigma^*$  están separadas por una gran brecha de energía (gap), mientras que los estados  $\pi$  enlazantes y antienlazantes se encuentran en la proximidad del nivel de Fermi ( $E_F$ ). En consecuencia, los enlaces  $\sigma$ , con frecuencia, no se tienen en cuenta para la predicción de las propiedades electrónicas del grafeno en torno a la energía de Fermi, determinadas por tanto mediante los orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$  que forman las bandas de valencia y de conducción (Figura 1.4 (a)).<sup>64-67</sup>

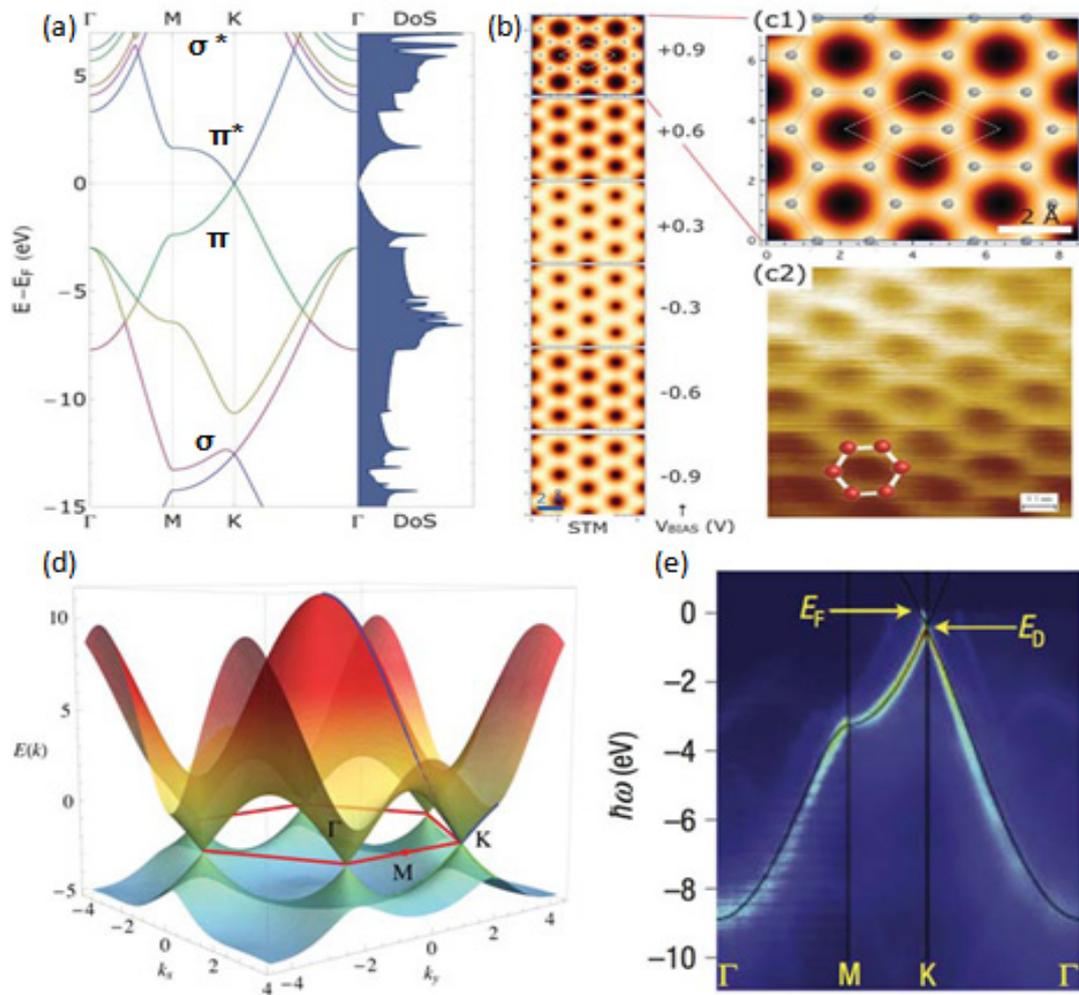


Figura 1.4 (a) Estructura de bandas a lo largo de los puntos de alta simetría  $\Gamma$ , M y K (puntos Dirac) de la red recíproca y la densidad de estados (DOS) (b) Imágenes simuladas STM de corriente constante para varios VBIAS: las protuberancias brillantes están por encima de los átomos de C. (c1) Primer plano de la imagen de STM para VBIAS = 0,9 V superpuesto a la red de grafeno. Imagen STM (c2) Experimental de corriente constante de grafeno de una sola capa con VBIAS = 1 V y la corriente túnel de 1 nA. Adaptado de ref. 68 Tener en cuenta que STM con VBIAS positivo (negativo) mapea los estados vacíos (ocupado) y establece en el nivel de Fermi. (d) dispersión cónica electrónica en las proximidades de los puntos K (3D). El hexágono rojo denota la primera zona de Brillouin. (e) Medición ARPES de la distribución de energía a lo largo de los puntos de alta simetría. Adaptado de ref. 67, 69.

Las propiedades electrónicas de grafeno se pueden investigar experimentalmente, entre otras técnicas, con microscopía de efecto túnel (STM). La estructura electrónica que se muestra en la figura 1.4 (a) se complementa con el cálculo de corriente constante de microscopía de efecto túnel (STM) y se compara con la topografía de las imágenes STM para el grafeno (figuras 1.4 (b), 1.4 (c)).<sup>68</sup>

Las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$ , se tocan en ciertos puntos de la zona de Brillouin (BZ) hexagonal (figura 1.4 (a), 1.4 (d)), situados en el nivel de energía de Fermi. Tales puntos, se denominan puntos de Dirac y están etiquetados por su vector de momento, denominado K y K'. Se deben tener en cuenta la dispersión aproximadamente lineal en los alrededores de los puntos de Dirac (en forma de cono, por tanto, lineales) y la ausencia de una banda electrónica prohibida. Esta es la firma específica del grafeno. Con un electrón por átomo en el modelo  $\pi$ - $\pi^*$ , la banda de energía negativa está totalmente ocupada, mientras que la rama positiva está vacía. La dispersión de la energía  $E(k)$  alrededor del punto K también se puede analizar utilizando la espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES) de una sola capa de grafeno (figura 1.4 (e)).<sup>69-70</sup>

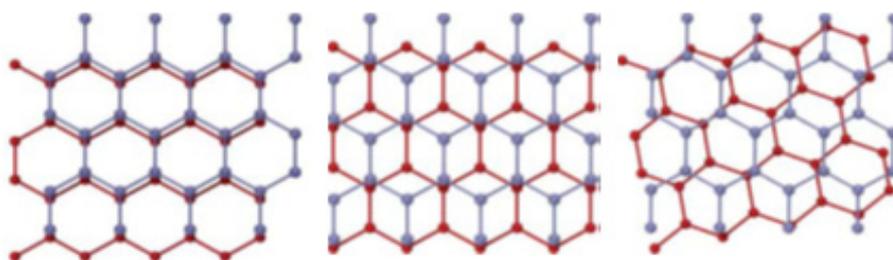


Figura 1.5. Orden de apilamiento mostrando sólo las dos primeras capas de grafito (a) AA, (b) AB, y (c) de apilamiento turbostrático.

Como se ha señalado antes, las propiedades electrónicas de grafeno dependen del número de capas y del orden de apilamiento.<sup>71-72</sup> En el caso de grafeno bicapa, para el apilamiento AA<sup>73</sup> cada átomo está en la parte superior de otro átomo, y en AB o Bernal el átomo en la primera capa está en la parte superior del centro del hexágono de la capa de debajo. Aumentando el número de capas se obtiene un orden más complejo. En el caso del grafito, hay tres tipos comunes de apilamiento: (i) el apilamiento AA, (ii) AB o Bernal más favorable energéticamente, y (iii) turbostrático (véase la Figura 1.5).

La estructura electrónica de grafeno cambia notablemente con el aumento del número de capas, y el límite de 10 capas representa ya a un material que semeja en gran medida el grafito.<sup>75</sup> El punto de Dirac observado en el grafeno (figura 1.6 (a)) desaparece en bicapa (AB) donde la dispersión lineal ya no es observable y en su lugar aparecen bandas parabólicas con valor cero en el nivel de Fermi (figura 1.6 (b)).

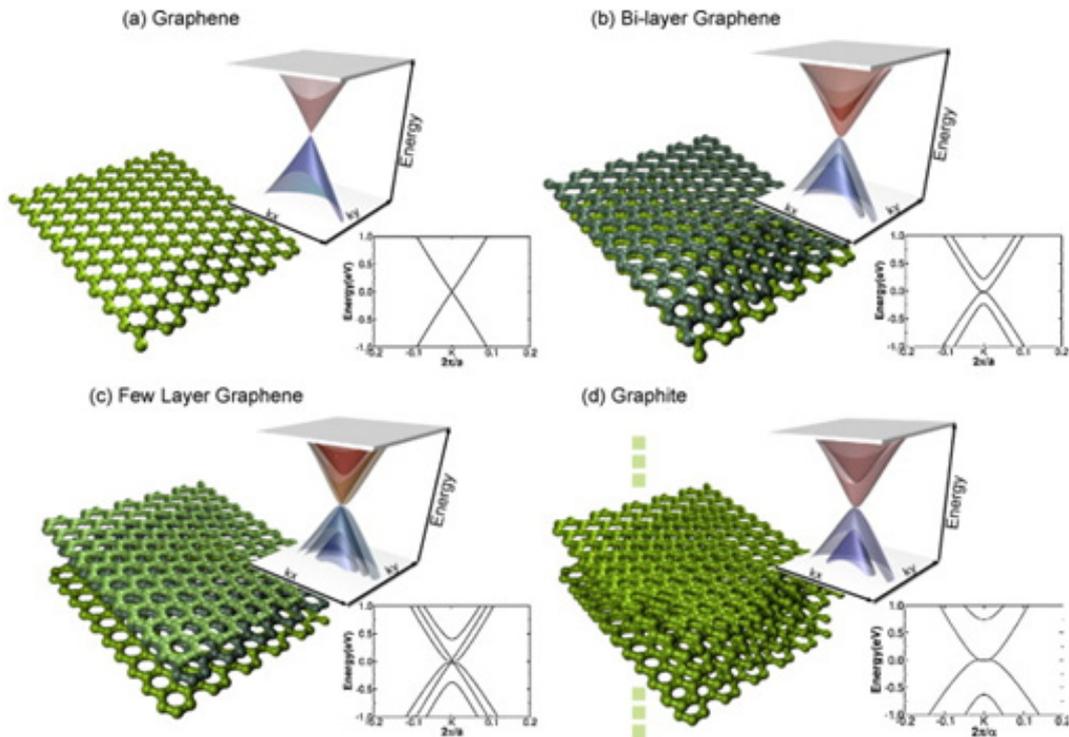


Figura 1.6. Efecto de apilamiento en la estructura electrónica de grafeno alrededor del punto K. (a) dispersión típico observado en grafeno. (B) El grafeno AB de doble capa muestra una dispersión parabólica. (c) El AB triple capa restablece la dispersión lineal, (d) la estructura de la banda para el grafito. Adaptado de Ref. 74.

Si se añade una tercera capa el sistema recupera su dispersión lineal, pero para capas adicionales ( $N < 10$ ), la estructura electrónica se vuelve más compleja (Figura 1.6(c)), sugiriendo que el solapamiento entre las bandas de conducción y de valencia se intensifica.<sup>1, 75-76</sup> Por estas razones se deben considerar tres clases de material grafénico: monocapa, bicapa y de pocas capas ( $N < 10$ ).

### 1.2.3 Propiedades electrónicas

Dado que las bandas de valencia y conducción se tocan en los seis puntos de la zona de Brillouin, el grafeno muestra un carácter semi-metálico, o semiconductor de gap cero. La ausencia de gap es una limitación importante desde el punto de vista de las aplicaciones electrónicas. Se han sugerido varios métodos para superar esta limitación.<sup>77-78</sup> Entre ellas, el grafeno de dos capas es una opción debido a que la dispersión lineal alrededor de los puntos de Dirac desaparece y se puede abrir un gap por aplicación de un campo eléctrico externo.<sup>79</sup> Otras pasan por la funcionalización del material o su síntesis en cintas de anchura limitada a unos pocos átomos de carbono.<sup>80</sup>

Muchas de las propiedades electrónicas medidas experimentalmente sobre grafeno han superado a las obtenidas en cualquier otro material. La movilidad intrínseca ( $\mu$ ) de los electrones a temperatura ambiente más elevada publicada para muestras exfoliadas alcanza  $400.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,<sup>82</sup> dos órdenes de magnitud superior a la del Si dopado, 20 veces mayor que en el GaAs y superando ampliamente al InSb - alrededor de  $77.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>81-84</sup> Estos valores son esperables en material que siguen la ecuación de Dirac y señalan el comportamiento balístico de los portadores.<sup>77,85</sup>

La alta movilidad abre una vía para desarrollar dispositivos semiconductores más pequeños y más rápidos. En realidad, los valores de movilidad abarcan una amplia gama de valores entre  $2000 < \mu < 200.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , en diferentes muestras siendo las impurezas, los defectos, las vacantes, las fronteras de grano y la interacción con el sustrato los mecanismos de dispersión predominantes, dejando espacio para futuras mejoras.<sup>5,86</sup>

El sustrato sobre el que se posiciona el grafeno juega un rol fundamental a la hora de determinar sus propiedades electrónicas. El sustrato habitual de óxido de Si presenta una mayor interacción que el h-BN, siendo este último sobre el que se han medido los mayores valores de movilidad. Los estudios previos sobre muestras de grafeno CVD dan valores de movilidad a baja temperatura- 1.6 K-, de  $\mu \leq 24.500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sobre SiOx y  $\mu \leq 70.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sobre h-BN, comparable a muestras exfoliadas. Además, las muestras presentan baja resistencia,  $125 \text{ } \Omega/\square$ , con alta densidad de portadores (límite teórico en  $30 \text{ } \Omega/\square$ ).<sup>87-88</sup> La resistividad de la hoja de grafeno CVD a temperatura ambiente se sitúa entre  $10^{-5}$  y  $10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ , dependiendo de la resistencia de hoja concreta -p. ej.  $120 \text{ } \Omega/\square$  corresponden con  $4 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ - siendo del mismo orden que la resistividad de la plata, la más baja conocida a temperatura ambiente.

El grafeno CVD es capaz de soportar una alta densidad de corriente de  $10^8 \text{ A/cm}^2$  a temperatura ambiente y en exposición al aire.<sup>89</sup>

Recientemente, se han publicado nuevos datos donde se han obtenido muestras de grafeno mediante CVD, transferidas y encapsuladas en h-BN (protegidas también por una capa de h-BN) con valores de movilidad a temperatura ambiente de  $130.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , alcanzando valores del orden de  $\mu \leq 3.000.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , a una temperatura de 1.8 K.<sup>90-91</sup> El mismo grupo de investigación ha publicado la movilidad del grafeno bicapa crecido mediante CVD, obteniendo valores de  $180.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  a 2 K y  $40.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  a 300 K, con el material encapsulado en h-BN.<sup>92</sup>

### 1.2.4 Propiedades térmicas

La conductividad térmica a temperatura ambiente del plano basal del grafeno, la más alta de cualquier material conocido, alcanza  $5300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  medido en muestras suspendidas mecánicamente exfoliadas.<sup>13, 93</sup> Estos valores disminuyen con la temperatura, alcanzando los  $630 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a 600 K, lo que sigue siendo una conductividad alta.<sup>94-95</sup> En las muestras obtenidas mediante CVD se han encontrado valores superiores a  $2.500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a temperatura ambiente en muestras suspendidas, por encima del límite de grafito. Al aumentar la temperatura, la conductividad medida disminuye, siendo de  $\sim 1400 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a 500 K y  $\approx 630 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a 600 K.<sup>96</sup> En comparación, la conductividad térmica a temperatura ambiente del diamante natural es  $2200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .<sup>97-98</sup> Por el contrario, el flujo de calor en la dirección del plano transversal (a lo largo del eje c) de grafeno y grafito está fuertemente limitado por las débiles interacciones de van der Waals entre capas. La conductividad térmica a lo largo del eje c de grafito es de alrededor de  $6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a temperatura ambiente, lo que puede ensombrecer parcialmente las aplicaciones térmicas del grafeno.<sup>99</sup>

Los modos de vibración de red (fonones) del grafeno ayudan a explicar sus propiedades térmicas.<sup>100</sup> La celda unidad de grafeno, marcada por líneas de trazos en la figura 1.7(a), conduce a la formación de tres modos acústicos (A) y tres ópticos (O), con las dispersiones que se muestran en la figura 1.7 (b). Los modos (L) longitudinales corresponden a desplazamientos atómicos a lo largo de la dirección de propagación de onda, mientras que los modos transversales (T) corresponden a los desplazamientos en el plano perpendicular a la dirección de propagación. Además, la naturaleza bidimensional del grafeno permite desplazamientos atómicos fuera del plano, también conocidos como fonones de flexión (Z). Una cuestión abierta en la teoría de transporte de fonones en el grafeno, es la contribución relativa a la conducción de calor de los modos LA, TA y ZA.

La conductividad térmica en el plano basal del grafeno disminuye significativamente cuando está en contacto con un sustrato. A temperatura ambiente, la conductividad térmica del grafeno exfoliado soportado sobre  $\text{SiO}_2$  se ha medido en torno a  $600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Este valor es todavía superior a la conductividad de Si ( $145 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) y Cu ( $400 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).<sup>101-102</sup> La disminución de la conductividad térmica se produce como resultado del acoplamiento y la dispersión de fonones de grafeno con modos de vibración del sustrato. El flujo de calor perpendicular a una hoja de grafeno también está limitado por la débil interacción de van der Waals con el sustrato.<sup>103-105</sup>

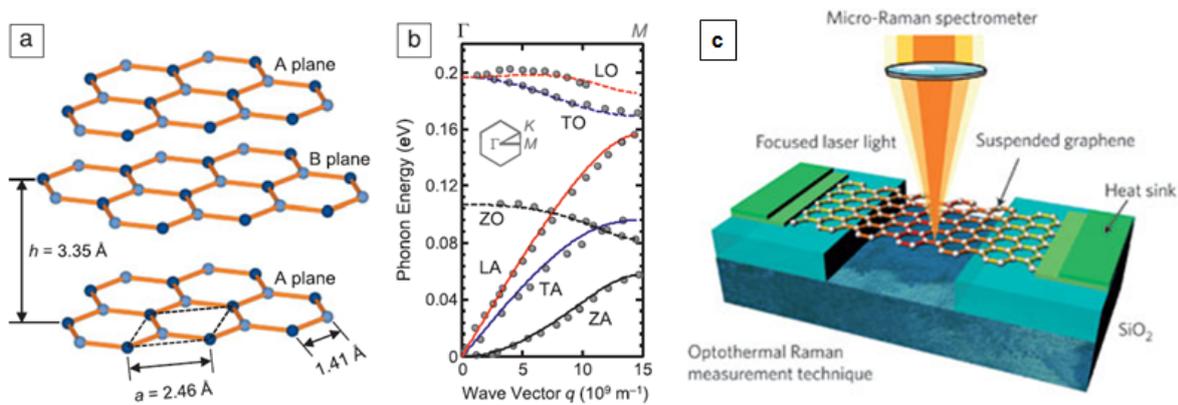


Figura 1.7(a) Disposición atómica en láminas de grafeno. Las líneas discontinuas en la lámina inferior representan la celda unidad. (b) Dispersión de fonones grafeno lo largo de la dirección cristalográfica  $\Gamma$  a  $M$ . Las líneas muestran los cálculos numéricos; los símbolos representan los datos experimentales. Obsérvese la presencia de modos acústicos en el plano lineales (acústica longitudinal, LA; acústica transversal, TA), así como a la flexión fuera del plano acústico (ZA) con una dispersión cuadrática. LO, longitudinal óptico; LA, transversal óptica; ZO, fuera del plano óptico. (c) Esquema Técnica Raman "Optothermal". Adaptado de refs. 94 100

Curiosamente, la resistencia térmica no cambia significativamente cuando se ponen en contacto capas de grafeno entre sí,<sup>104</sup> lo que indica que la resistencia térmica entre el grafeno y su entorno domina a la que existe entre láminas de grafeno individuales. En el contexto de los dispositivos e interconexiones a escala nanométrica,<sup>106-107</sup> la disipación de los dispositivos de grafeno está limitada por sus intercaras y contactos con los materiales circundantes, que a menudo son aislantes térmicos tales como  $\text{SiO}_2$ .

Los estudios experimentales citados sobre la conductividad térmica de las capas de grafeno HOPG y CVD se han llevado a cabo mediante la técnica Raman "optotérmica" (ver Figura 1.7 (c)). Para ello se utiliza la posición del pico G del espectro Raman de grafeno. La frecuencia del modo G ( $\omega_G$ ) en función de la temperatura permite convertir un espectrómetro Raman en un "termómetro óptico". Los estudios Raman recientes sobre conductividad térmica de grafeno obtenido mediante CVD muestran una gran dependencia de la conductividad con el tamaño de grano siendo un tamaño de  $4 \mu\text{m}$  necesario para alcanzar los  $2660 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  y disminuyendo a  $600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  para  $0.5 \mu\text{m}$  a temperatura ambiente.<sup>108</sup>

### 1.2.5 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas del grafeno pueden analizarse desde dos puntos de vista diferentes; su opacidad o su transparencia. La estructura de grafeno produce una opacidad inesperadamente alta para una monocapa atómica en el vacío, absorbiendo  $\pi\alpha \approx 2.3\%$  de la luz blanca (véase la figura 1.8(a)), donde  $\alpha$  es el constante de estructura fina.<sup>109</sup> A la inversa, esto significa que su transparencia óptica  $> 97\%$  puede ser útil en muchas aplicaciones, sobre todo si se considera en combinación con su alta conductividad eléctrica y flexibilidad. El espectro de absorción de grafeno es independiente de la longitud de onda entre 400 nm y 2.500 nm<sup>12</sup>, pero surge un pico en la región ultravioleta (~270 nm), debido a la singularidad de van Hove (excitón desplazado) en la densidad de estados, DoS, (ver dos picos agudos alrededor de  $E_F$  en DoS incluido en la figura 1.4 (a)).

El grafeno sólo refleja el  $<0,1\%$  de la luz incidente en la región visible.<sup>12</sup> A partir de las medidas de transmitancia se puede tomar la absorción óptica de las capas de grafeno (FLG) como proporcional al número de capas, cada una absorbiendo el 2,3% sobre el espectro visible (recuadro Fig. 1.8 (b)). En una muestra FLG, cada capa puede ser vista como un gas de electrones 2D, con poca perturbación de las capas adyacentes, por lo que es ópticamente equivalente a una superposición de capas no interactuantes.<sup>110</sup>

El grafeno puede hacerse luminiscente, induciendo una banda prohibida por tratamientos químicos o físicos, reduciendo la conectividad de la red  $\pi$ . El exponente principal de este concepto es la estructura electrónica de las capas de grafeno de escala lateral nanométrica.<sup>111</sup> En este caso, por tratarse de un sistema confinado, se puede abrir un gap en láminas monocapa e incluso puede darse una estructura de banda con estados electrónicos discretos. Esto conduce a la interesante posibilidad de desarrollar nanoestructuras de grafeno con propiedades ópticas que pueden ser sintonizadas por las dimensiones de la lámina o por grupos funcionales.<sup>112</sup> De hecho, se pueden producir materiales luminiscentes basados en grafeno, que cubren los rangos espectrales de infrarrojos, visible y azul.<sup>113-117</sup> Se mantiene una cuestión abierta sobre la fotoluminiscencia de estos derivados, ya que no se sabe con certeza si su origen deriva de la emisión de la banda prohibida de las islas  $sp^2$  con electrones confinados,<sup>114-116</sup> o surge de estados relacionados con el oxígeno utilizado en los tratamientos.<sup>113</sup> Cualquiera que sea el origen, los compuestos orgánicos fluorescentes son de importancia para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos de bajo costo.<sup>118</sup> La fotoluminiscencia azulada de moléculas aromáticas u olefínicas es particularmente importante para aplicaciones de visualización e iluminación.<sup>119</sup> Los puntos cuánticos luminiscentes son ampliamente utilizados para bio-etiquetado y bio-imágenes. Las especies fluorescentes en el infrarrojo cercano son útiles para aplicaciones biológicas, ya que las células y los tejidos muestran poca autofluorescencia en esta región.<sup>120</sup> El

grafeno fotoluminiscente ya ha sido utilizado para imágenes de células vivas en el infrarrojo cercano con poco ruido de fondo.<sup>115</sup>

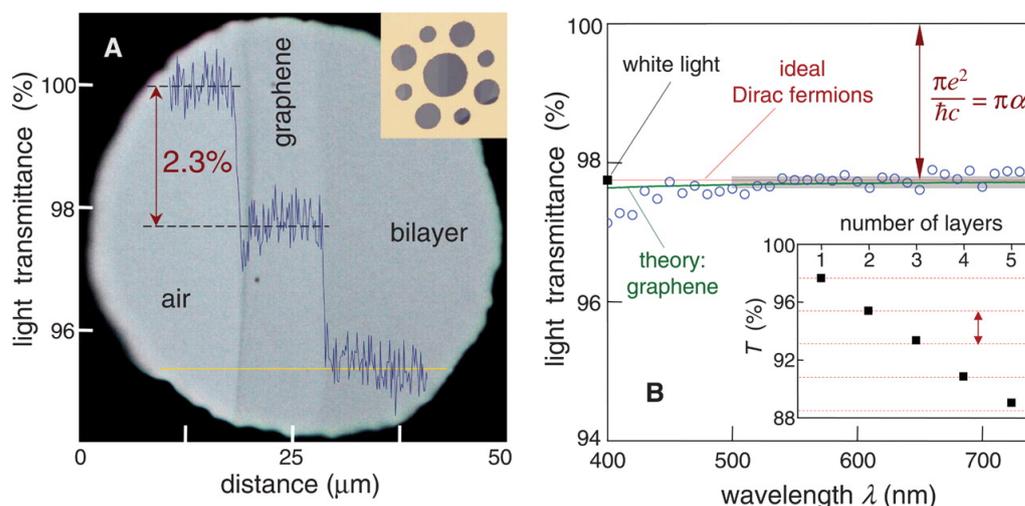


Figura 1.8 (a) Transmitancia para un número cada vez mayor de capas. Recuadro, diseño de la muestra para el experimento, estructura de soporte de metal de espesor con varias aberturas, en la parte superior de las cuales se colocan los copos de grafeno. (b) Espectro de transmitancia de una sola capa de grafeno (círculos abiertos). La línea roja es la transmitancia  $T = (1 + 0.5\pi\alpha)^2$  esperada para fermiones bidimensionales de Dirac, mientras que la curva verde tiene en cuenta una no linealidad del espectro electrónico de grafeno. (Recuadro) Transmitancia de la luz blanca como una función del número de capas de grafeno (cuadrados). Las líneas discontinuas corresponden a una reducción de la intensidad por  $\pi\alpha$  con cada capa adicional. Adaptado de ref. 12.

### 1.2.6 Propiedades mecánicas

Las excelentes propiedades mecánicas de grafeno es otra de las características que pueden encontrar una aplicación tecnológica importante.<sup>24, 121-122</sup> La resistencia observada es una consecuencia directa de la hibridación  $sp^2$  covalente entre los átomos de carbono y el enlace sigma. Las últimas mediciones han confirmado una resistencia a la tracción extrema, 130 GPa y un módulo de Young en el plano basal similar para grafeno y grafito de aproximadamente 1 TPa.<sup>123</sup> Es alrededor de 200 veces más fuerte que el acero estructural (A36). Por otro lado es muy importante subrayar su flexibilidad intrínseca.<sup>124-125</sup>

Otras propiedades mecánicas incluyen las que indican la tendencia de pandeo del grafeno. La tensión de rigidez, en el estado de equilibrio para el estiramiento uniaxial es aproximadamente de 340 GPa·nm<sup>126</sup>, valor medido mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).<sup>14</sup> Con este valor se puede derivar la rigidez a la flexión de grafeno aislado resultando un valor aproximado de 3.18 GPa·nm<sup>3</sup>. A partir de estos

valores, la tensión crítica de pandeo de una hoja de 30 micras se puede calcular alrededor del 0.03%. Esto significa que el grafeno aislado puede colapsar (enrollarse) con deformaciones de compresión axial realmente pequeñas, lo que explica la fácil formación de nanotubos de carbono.

Una de las posibilidades experimentales utilizada para medir las propiedades mecánicas mediante AFM incluye una oblea de Si con una capa epitaxial de SiO<sub>2</sub> con agujeros abiertos formados mediante litografía de nanoimpresión y grabado por iones reactivos (véase la figura 1.9 (a)), sobre la que se superpone la lámina de grafeno. La respuesta fuerza-desplazamiento de una punta de AFM sobre grafeno monocapa puede ser descrita fácilmente por modelos teóricos.<sup>14, 127</sup> La Figura 1.9 (b) muestra la curva de tensión-deformación experimental, donde se observa la tensión máxima (o resistencia a la tracción). A partir de estos resultados, se puede calcular para pequeñas deformaciones ( $\epsilon \sim 0.1$ ), el módulo de Young  $\approx 1.050$  GPa y un coeficiente de Poisson  $\nu = 0.186$ .<sup>125</sup> Otras técnicas utilizadas para evaluar efectos de deformación son las asociadas a la espectroscopía Raman aplicadas al material en extensión o compresión.

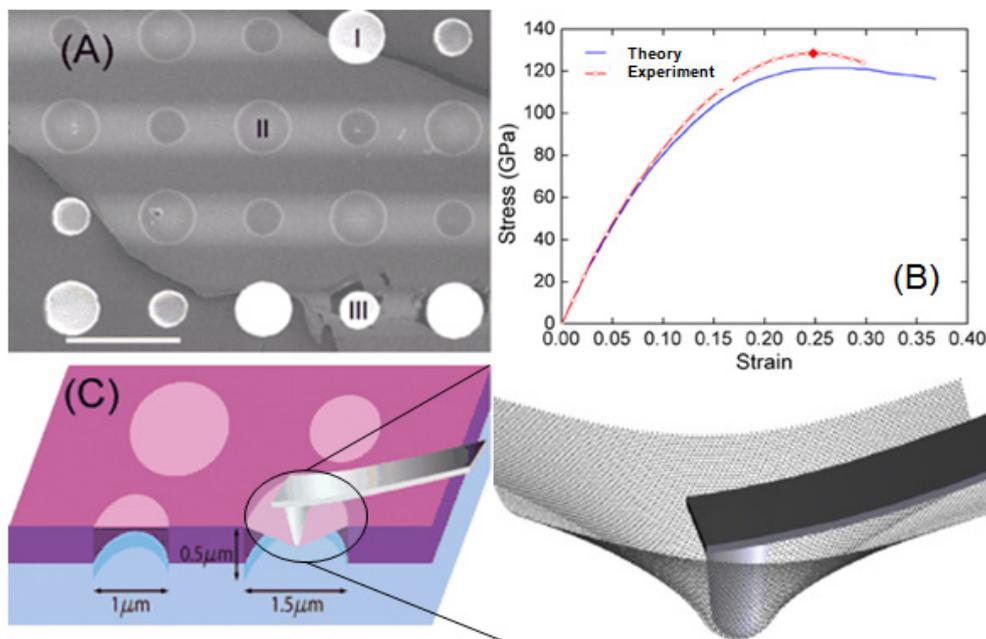


Figura 1.9 (a) Micrografía electrónica de barrido de un gran copo de grafeno que abarca una serie de agujeros circulares de 1 micra y 1.5 micras de diámetro. Zona I muestra un agujero cubierto parcialmente por el grafeno, el área II está totalmente cubierta y el área III se fractura por indentación. Barra de escala, 3 micras. (b) Propiedades elásticas no lineales de grafeno (línea discontinua roja) deducidas a partir de análisis de experimentos. La punta de diamante indica la tensión máxima donde la pendiente es cero. La curva de tensión-deformación de cálculos ab initio es la línea azul. (c) Sistema de AFM con nanoindentación de una membrana monocapa grafeno depositado sobre un sustrato de Si/SiO<sub>2</sub> con una serie de orificios circulares como en (a); El primer plano de la derecha muestra el voladizo del AFM con punta de diamante. Adaptado de ref.14, 125

Los valores de módulo de Young y resistencia anteriores se refieren a copos de grafeno exfoliado mecánicamente. Sin embargo, ensayos más recientes sobre material policristalino crecido mediante CVD presentan valores del mismo orden, alcanzando los 103 GPa de resistencia y módulo de Young también cercano a 1 TPa.<sup>128</sup>

### 1.2.7 Química del grafeno

Otra de las propiedades del grafeno monocristalino, sin defectos, es que es químicamente inerte. Sin embargo, los defectos, deformaciones, bordes de grano en el material policristalino y bordes de las láminas son puntos de alta reactividad, lo que permite su funcionalización.<sup>129</sup> Se ha descubierto también que las láminas de grafeno monocapa son cien veces más reactivas químicamente que láminas más gruesas, como las bicapas.<sup>130</sup> Esta reactividad explica su quemado a una temperatura moderada de alrededor de 350°C cuando se realiza un análisis termogravimétrico en aire.<sup>131-132</sup> La reactividad del grafeno, en términos de tamaño, forma y posibilidad de un control estequiométrico se está investigando intensivamente en la actualidad. Cualquier desviación de la estructura plana realza la reactividad de grafeno; un enlace  $sp^3$  covalente en el plano basal debido a un defecto aumenta la reactividad en un sitio adyacente, dando lugar este fenómeno una reacción en cadena desde el punto inicial.<sup>133</sup> Igualmente, las regiones geoméricamente deformadas en la red de grafeno son áreas de reactividad preferencial. Una forma de conseguir una funcionalización estequiométrica bien controlada es diseñar las deformaciones de manera periódica sobre la superficie de la red, por ejemplo, mediante una manipulación térmica simple.<sup>59</sup>

En este contexto de funcionalización, las zonas de borde son cruciales en la estructura electrónica y la reactividad. Es muy probable que los bordes en configuración “zig-zag” muestren mayor reactividad en comparación con los bordes en “arm-chair” como en el caso de los hidrocarburos poliaromáticos.<sup>134</sup> De la misma manera, existe un creciente interés en la síntesis por vía química de nanoestructuras de grafeno y nanopuntos con forma y tamaño bien definido. Estas estructuras permitirían la química de grafeno estequiométrica con aplicación directa en diferentes campos.<sup>135</sup> Los nanopuntos de grafeno menores de 10 nm de tamaño son fotoluminiscentes. Estos pequeños puntos son atractivos candidatos para bioimagen y biosensores<sup>136</sup>.

El objetivo principal de la modificación química del grafeno es lógicamente superar sus limitaciones intrínsecas y añadir funcionalidades. La ausencia de una banda prohibida, así como el dopado para controlar el tipo de concentración y aumento de portadores,<sup>137-138</sup> constituyen problemas fundamentales que se pueden resolver por

funcionalización. El grafeno modificado es menos hidrófobo y tiene una solubilidad apreciable.<sup>139</sup>

### 1.3 Métodos de Síntesis de Grafeno.

A continuación, se van a exponer exclusivamente los métodos de obtención de grafeno en forma de lámina extendida que se han desarrollado desde su descubrimiento, evaluando sus ventajas e inconvenientes. Existe otra familia de métodos no tratados en esta memoria, desarrollados para la exfoliación de grafito a gran escala. Estos métodos dan como resultado grandes cantidades de microláminas de grafeno (copos), fundamentalmente para su uso como aditivos en materiales, por ejemplo en materiales compuestos para aplicaciones mecánicas, o como parte de una mezcla con otras sustancias, como las tintas.

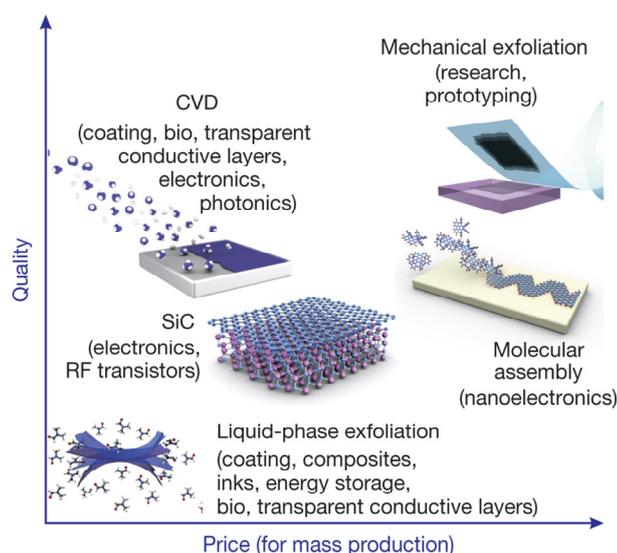


Figura 1.10 Varios métodos de producción en masa de grafeno en términos de tamaño, calidad y precio. Adaptado de Ref.30.

#### 1.3.1 Antecedentes y estado de la cuestión.

El procedimiento de **exfoliación mecánica** utilizado en 2004 para el aislamiento del grafeno a partir de grafito no permite obtener láminas de grafeno de dimensiones del orden de  $\text{cm}^2$  para ser utilizadas en aplicaciones. Sin embargo, las pequeñas hojas micrométricas que se obtienen han resultado claves para demostrar las propiedades del material.<sup>82</sup> La amplia mayoría de los trabajos donde se describen las propiedades del grafeno, adoptan el modelo de monocristal basado en el material obtenido mediante este método. El grafito más utilizado para la exfoliación, de alta pureza y

calidad, es el grafito pirolítico orientado (HOPG). Este material se obtiene a partir de la pirólisis de compuestos orgánicos puros por encima de 2500 K y posterior recocido bajo compresión a aproximadamente 3300 K. De esta forma, el HOPG incorpora un nivel de impurezas del orden de ppm y un tamaño de grano lateral típicamente del orden de mm. Es por eso que las hojas exfoliadas exhiben propiedades locales cercanas a los límites teóricos;<sup>85</sup> pueden ser parte de un grano y, por lo tanto, cristales individuales aislados. Debido a las excepcionales propiedades medidas sobre grafeno exfoliado, desde el primer momento se han intentado desarrollar métodos para obtener grafeno idealmente monocristalino de gran dimensión lateral para las aplicaciones. Sin embargo, hasta el momento la síntesis y el escalado producen habitualmente un material de gran área pero de carácter policristalino. Esta estructura policristalina es el resultado de la coalescencia de múltiples dominios monocristalinos orientados aleatoriamente y las propiedades del material a mayor escala se ven afectadas por este aspecto (ver nuevamente la figura 1.3 (a)).

Uno de los métodos escalables que se han ido desarrollando es la obtención de grafeno a partir de la **sublimación** a alta temperatura (por encima de los 1300 °C) de monocristales **de carburo de silicio** (SiC) en forma de obleas de varios cm. Los átomos de Si se evaporan dejando atrás una monocapa de C monocristalino debido a la propia superficie inicial. Este método tiene dos inconvenientes principales, el alto coste del sustrato y la alta temperatura. El grafeno resultante es de buena calidad, aunque el control del número de capas es muy complejo. Una de las limitaciones está en la propia estructura del monocristal, con numerosos escalones monoatómicos a lo largo de la superficie que producen una sublimación irregular del Si. Los propios escalones actúan como centros de nucleación donde el número de capas de grafeno difiere del material crecido en las terrazas. Si bien los materiales sintetizados con este método son de muy buena calidad, el coste de la muy alta temperatura requerida y el del propio sustrato lo hacen de difícil implantación en el mercado.

El crecimiento térmico mediante **deposición química en fase vapor (CVD)** es el método que mejor resultado está ofreciendo por su coste asequible y alta calidad. Es fácilmente escalable en sus diferentes variantes y cumple a la perfección los requisitos exigidos en cuanto a calidad y tamaño del grafeno resultante.<sup>140</sup> El nombre de CVD térmico hace referencia a las altas temperaturas que se deben utilizar en el proceso y tiene dos vertientes, ya sea asistido por un catalizador (**CCVD**) o desarrollado como una simple **pirólisis** de los precursores.

El **CCVD** ha sido ampliamente utilizado para crecer grafeno de capa simple y multicapa sobre superficies metálicas, tales como Co, Fe, Ni y Cu.<sup>23, 25, 141-142</sup> Además de los materiales 2D basados en el grafeno, se han fabricado otros materiales relacionados, como grafeno bicapa y de varias capas (FLG, siglas en inglés de Few Layer Graphene)<sup>143-144</sup>, puntos cuánticos (OD)<sup>145-147</sup>, nanocintas de grafeno 1D (GNRs, siglas

en inglés de Graphene NanoRibbons)<sup>148-150</sup> y nano-mallas (GNMs, siglas en inglés de Graphene NanoMeshes).<sup>151-152</sup> Se ha comprobado que estos materiales poseen propiedades eléctricas y ópticas exclusivas, debido a la variación en el tamaño y la geometría, y la presencia de una gran cantidad de vacantes y bordes.<sup>153</sup>

Los procesos estándar de CCVD se basan en la catálisis heterogénea de precursores orgánicos utilizando las láminas de metal mencionadas a temperatura y presión (menos de 1000°C y 1 atm) mucho más bajas, de los utilizados en la obtención del HOPG (o en el caso del SiC). En el proceso catalítico el mecanismo de cristalización es diferente que en los casos anteriores. El grafito pirolítico en volumen (3D) no cristaliza adecuadamente si no es recocido en unas condiciones termodinámicas extremas para obtener un gran tamaño de cristal.<sup>154</sup> Sin embargo, el grafeno no es un material 3D, sino un material 2D y por ello el proceso de catálisis heterogénea sobre metales de transición ha demostrado ser eficaz. El catalizador -Cu o Ni habitualmente- se utiliza en forma de lámina muy delgada y realiza la doble función de catalizador y de sustrato-soporte del grafeno. Esto significa que el grafeno crece encima del metal a modo de recubrimiento. El metal favorece la descomposición de los hidrocarburos mientras la capa de grafeno se va formando en su superficie, siendo este proceso muy similar, sino idéntico, al envenenamiento del catalizador en un proceso típico de catálisis. El proceso concluye cuando el metal está completamente cubierto de grafeno, ya que este evita la exposición a los precursores, es un proceso auto limitante. Ya se ha descrito la síntesis de láminas de grafeno con tamaños de dominio del orden del cm.<sup>30</sup> En gran medida el resultado de este crecimiento depende de la solubilidad de carbono en los metales sustrato, de manera que cuanto mayor sea esta mayor es la probabilidad de obtener multicapas, por precipitación en la superficie después de la solución de átomos de carbono en el material.

Los parámetros típicos para el crecimiento de grafeno de alta calidad a menudo incluyen baja presión y flujo de precursores (en mezcla con H<sub>2</sub> y Ar para experimentos de alta presión), alta temperatura alrededor de 1000-1200°C, tiempo de recocido para la preparación del catalizador prolongado y catalizador de Cu para grafeno monocapa. Respecto a la temperatura, existen ejemplos de síntesis catalítica a menores temperaturas utilizando catalizadores especiales, como aleaciones metálicas, con resultados notables.<sup>155</sup> Hasta ahora, se ha publicado una gran cantidad de trabajo experimental que cubre una extensa gama de presiones en CCVD térmico -HV (alto vacío, 10<sup>-4</sup>-10<sup>-6</sup> Torr), LP (baja presión 0,1-1 Torr), y AP (presión atmosférica)-resultando en películas de grafeno con una calidad aceptable en todos los casos, pero con grandes diferencias en la forma de dominio de grafeno y morfología. La figura 1.11 muestra algunos ejemplos de los copos de grafeno depositados a diferentes presiones. En LP-CCVD, se crecen comúnmente estructuras de tipo dendrítico. En contraste, en AP-CCVD, se han sintetizado estructuras hexagonales de grafeno.<sup>142</sup> Esta diferencia entre LP y AP se ha estudiado en profundidad en tiempo real en diferentes

experimentos.<sup>156-157</sup> En el caso de la AP-CCVD, se ha estudiado también la tendencia que tiene el grafeno crecido para apilarse de forma AB Bernal.<sup>158</sup> En relación con el tamaño de dominio, en ambos casos se observan copos de grafeno de tamaños del orden del milímetro y películas monocapa continuas cuando se utiliza Cu como catalizador. El crecimiento de la capa depende en gran medida de la presión, la temperatura y el tipo de sustrato como sucede habitualmente en los procesos de síntesis.

Un factor significativo en relación con la presión experimental es la sublimación o evaporación del catalizador durante el proceso debido a la presión de vapor ( $V_p$ ). Para el crecimiento de grafeno sobre sustratos de Cu bajo un régimen LP, típicamente en el intervalo mTorr, se ha detectado la sublimación del metal durante el crecimiento debido a la alta temperatura utilizada, cerca del punto de fusión de la lámina de cobre ( $1.084^\circ\text{C}$ ). De hecho, ya se ha demostrado que en la etapa de crecimiento se produce sublimación.<sup>156</sup> Sin embargo, una vez se inicia el crecimiento de grafeno, se ha observado que las regiones cubiertas de grafeno suprimen este fenómeno. Estos efectos se deben evitar debido a que provocan adicionalmente un aumento de rugosidad de la superficie de Cu y, posteriormente, de la película grafeno conformal. También se ha observado una fuerte diferencia de la rugosidad de la lámina del catalizador de Cu entre sus caras superior e inferior.

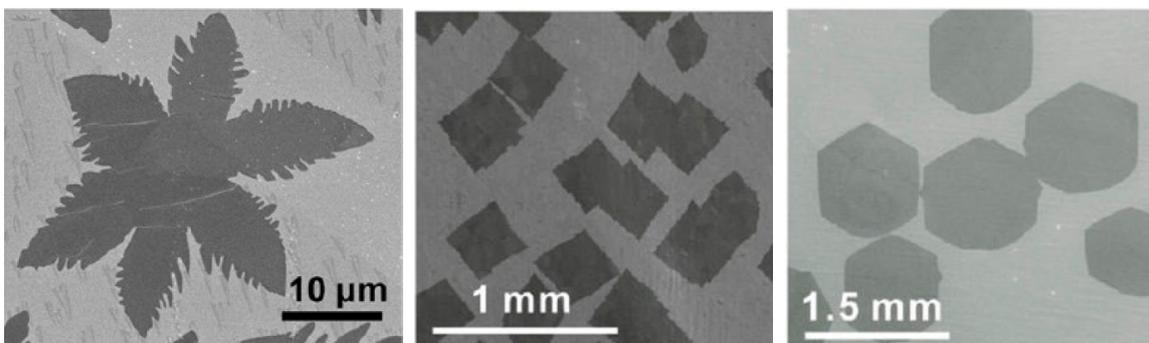


Figura 1.11 Copos de grafeno crecidos por LP-CCVD (500 mTorr) (a), LP-CCVD (8 Torr) (b) y (108 Torr) AP-CVD (c).

Adaptado de ref. 35, 159.

A pesar de los resultados obtenidos, el proceso CCVD presenta una debilidad importante. Aunque la síntesis se realice correctamente, es necesario separar físicamente la capa de grafeno del catalizador para colocarla sobre el sustrato deseado. Esta transferencia de la película de grafeno es un paso costoso e inevitable para su utilización. Debido a la propia naturaleza del grafeno y sus imperfecciones intrínsecas, es un proceso muy dañino para el material ya que normalmente induce contaminación e incluso la ruptura de la película. En estos momentos, todavía es extremadamente complicado transferir láminas de espesor atómico.<sup>29, 45</sup> Otra debilidad es que la temperatura de síntesis sigue siendo alta a pesar de ser un proceso

de catálisis, por encima de los 900°C en el mejor de los casos, con el consiguiente consumo de energía lo que encarece el proceso y limita su compatibilidad con algunos procesos actuales de producción. En este momento, se sigue investigando activamente para lograr optimizar este doble proceso de síntesis y transferencia, y los progresos se van sucediendo.<sup>28, 160</sup>

Otra de las líneas que se están estudiando mediante CVD térmico es la síntesis directa mediante la simple **pirólisis** de los precursores gaseosos. La temperatura que se utiliza es más alta que en los procesos catalíticos, siempre o casi siempre por encima de los 1000°C con ejemplos de síntesis realizadas hasta 1500°C. En este caso es más difícil conseguir un material con la estructura deseada, ya sea el control del número de capas de grafeno o los tamaños de grano que son menores que en los procesos catalíticos (difícilmente superan los 300 nm). Otra limitación es el espectro de sustratos que se pueden utilizar, ya que el material está expuesto a temperaturas muy elevadas y pocos materiales pueden soportarlas sin degradarse. Esta síntesis pirolítica se ha llevado a cabo sobre óxidos, nitruros y otros sustratos como Ge u oblea de Si.

Junto con la alta temperatura, los parámetros típicos de síntesis incluyen alta presión (APCVD en la mayoría de los trabajos) y precursor típicamente CH<sub>4</sub> diluido en H<sub>2</sub> y Ar. Se han realizado síntesis de grafeno monocapa o multicapa con notable éxito sobre diferentes superficies como Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>161 162</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>163-165</sup>, grafito<sup>166</sup> y SiO<sub>2</sub><sup>167</sup> con resistencia de hoja entre 5 kΩ<sup>168</sup> y 800 Ω en procesos prolongados<sup>169</sup> llegando a los 650 Ω como resultado óptimo en experimentos con doble zona de activación y calentamiento.<sup>38</sup> En algunos trabajos, se han llegado a crecer dominios que han superado las 10 μm en sustratos de oblea con óxido crecido (SiO<sub>2</sub>/Si) y las 2 μm en (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si) controlando la llegada de los precursores, en experimentos de varias decenas de horas.<sup>170</sup> Se ha depositado grafeno sobre vidrio (borosilicato), sílice fundida y cuarzo para diferentes aplicaciones de estos sustratos transparentes,<sup>42-46</sup> con resultados aceptables en cuanto a transparencia (>80%) y resistencia de hoja (siempre entre 1 y 10 kΩ). También se han depositado grafeno sobre copos exfoliados de h-BN<sup>171-173</sup> o MgO, en este caso en LP-CVD a temperaturas entre 325°C y 875°C.<sup>174</sup> Otros sustratos con los que se ha experimentado incluyen SiC<sup>175</sup>, SrTiO<sub>3</sub><sup>176</sup> y Ge<sup>31, 177</sup>. Los resultados son en algunos casos comparables a las características del material transferido y en algún caso han llegado a superarse.<sup>31, 163</sup> Es una línea de trabajo que está ganando cierto protagonismo y donde se siguen publicando resultados notables.<sup>37, 178-179</sup> Sin embargo, el aumento de la temperatura encarece el proceso lo que en algunos casos lo convierte en inviable comercialmente. Dentro de este bloque se podrían incluir algunas publicaciones sobre la utilización de películas de Cu<sup>180</sup> o Ni<sup>181-182</sup> que se utilizan como catalizador a alta temperatura por encima de 1000°C y después se evaporan simultáneamente a la síntesis, lo que efectivamente evita el proceso de transferencia.

Lo realmente deseable con vista a las aplicaciones del material es el desarrollo de métodos con los que se lograra depositar grafeno de alta calidad directamente sobre los sustratos arbitrarios utilizados en cada aplicación, y si es posible, a baja temperatura aumentando así el espectro de utilidad. Este es un tema que entraña tanta dificultad como importancia. El desarrollo del grafeno como material aplicado está condicionado por este aspecto en muchas ocasiones. Dentro del ámbito de la tecnología de CVD, se han puesto en marcha diferentes estrategias para conseguir depositar grafeno de una manera directa a baja temperatura, como se expone a continuación.

### 1.3.2 Método de CVD asistido por plasma (PE-CVD)

Con el claro objetivo de disminuir la alta temperatura de depósito necesaria en los procesos catalíticos o pirolíticos, se están desarrollando nuevos protocolos mediante técnicas de CVD asistidas por **plasma (PE-CVD)**. En este caso, se requiere generalmente una baja presión para el inicio del proceso de plasma.

Cuando un medio a baja presión se somete a un campo electromagnético fuerte, se produce la ruptura dieléctrica del medio y se forma una descarga, un plasma formado por iones, electrones y moléculas neutras activadas. La descarga suministra una energía extra al medio y a partir de los gases iniciales se producen nuevas especies, con especial grado de activación. De este modo, la activación y la descomposición de gases precursores se llevan a cabo de manera eficaz antes de alcanzar el sustrato. *Esta activación química a partir de colisiones entre electrones con alta energía generados en el propio plasma y las moléculas, sustituye la catálisis o la pirolisis de los precursores, ionizando y disociando las especies en fase gas, antes de su llegada al sustrato.* La activación por plasma de la mezcla de gases permite trabajar a temperaturas más bajas, por lo que el proceso es muy recomendable para aplicaciones industriales.

Los primeros experimentos realizados mediante PE-CVD, iban dirigidos a depositar capas de grafeno a baja temperatura consiguiendo así amortiguar una de las limitaciones de la síntesis sobre metales a alta temperatura, los diferentes coeficientes de expansión térmica entre el grafeno y el catalizador que normalmente genera arrugas en las capas de grafeno tras el enfriamiento. La síntesis realizada a baja temperatura, entre 300°C y 750°C dependiendo de los precursores utilizados, da como resultado capas continuas y conformes con el sustrato. Se han utilizado hasta el momento diferentes tecnologías de generación de plasma que incluyen, entre otras, plasma activado por radiofrecuencia, RF-CVD (siglas en inglés de Radio Frequency CVD), plasma activado por microondas, MWCVD (siglas en inglés de Microwave CVD) y plasma de resonancia ciclotrónica del electrón, ECR-CVD (siglas en inglés de Electron Cyclotron Resonance CVD), como la utilizada en este trabajo. La limitación principal es

que el proceso de crecimiento no es autolimitante y depende del tiempo. Muchos de estos trabajos se han desarrollado aplicando el plasma y, al mismo tiempo, el uso de sustratos de metal, de modo que la descomposición catalítica de los hidrocarburos no se puede descartar completamente.

Mediante plasma de Radiofrecuencia (13.56 MHz) (RF-CVD)<sup>183</sup> se ha sintetizado grafeno de una capa o de varias capas de gran superficie en películas de Ni depositado sobre un Si oxidado térmicamente, a una temperatura relativamente baja (650° C). En el proceso de deposición, se introducen cantidades traza de CH<sub>4</sub> en la cámara de PE-CVD durante un tiempo de deposición corto (30-60 s). Teresawa y colaboradores<sup>184</sup>, han investigado el proceso de crecimiento de grafeno multicapa en láminas de Cu por RF-CVD en diversas condiciones, potencia de la fuente de plasma, presión del gas y temperatura del sustrato (de 500°C a 900°C). Entre las conclusiones más notables está la evidencia de que el tamaño de grano es mayor a temperatura más alta (un valor medio de 14 nm de diámetro a 500°C y 26 nm a 900°C). La proporción de carbono activado por plasma que participa en la síntesis se considera más importante a 500 °C que a temperatura superior donde existe efecto catalítico.

Además de los plasmas de radiofrecuencia, las descargas de microondas (2,45 GHz) también han sido utilizadas para procesos CVD asistido por plasma (MWCVD) en el crecimiento de grafeno. Como se sabe, el aumento en la frecuencia de descarga produce un aumento de la temperatura y la densidad de electrones, y por lo tanto una mejora en la eficacia de la reacción. Comúnmente, como la frecuencia de descarga aumenta se pueden producir especies con diferente grado de activación y también incluso especies diferentes. Por ejemplo, Kim y colaboradores<sup>185</sup>, han depositado películas de grafeno sobre níquel policristalino utilizando un sistema de microondas de pared fría con una etapa de calentamiento, fig. 1.12. Se ha utilizado una temperatura del sustrato de 450 a 750°C y una presión total de 20 Torr en diversas relaciones de mezcla de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Se ha demostrado la dependencia de la síntesis de grafeno monocapa con la temperatura, siendo el grafeno de mayor calidad cuanto mayor es la temperatura. A su vez, Kumar y colaboradores<sup>186</sup> han desarrollado un proceso único para la síntesis rápida (100s de duración) de películas de grafeno a 700°C de pocas capas sobre lámina de cobre por MWCVD.

Dos grupos japoneses han desarrollado el método de plasma microondas de onda de superficie (MW-SWP-CVD, siglas en Inglés de Microwave SurfaceWavePlasma CVD).<sup>187-188</sup> En el sistema MW-SWP-CVD el plasma puede iniciarse sin problemas con una densidad elevada y homogénea a escala de varios metros y, por tanto, se puede conseguir una gran zona de depósito a un ritmo muy rápido. El grupo de Iijima (Tsukuba)<sup>187, 189</sup>, ha crecido capas de grafeno sobre láminas de cobre de hasta 294 mm de ancho y láminas de Al de más de 200 mm utilizando mezclas de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar. De todos modos, no se ha obtenido hasta el momento grafeno monocapa. Por otro lado, Kalita y

colaboradores<sup>188</sup> han sintetizado grafeno sobre Cu a baja temperatura desde 240°C utilizando mezclas de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y Ar, aunque con tamaño de grano bastante pequeño del orden de pocas decenas de nm.

En la mayoría de los casos, la baja temperatura influye en la distribución del tamaño de grano de los núcleos de grafeno haciéndolo más pequeño. Además ninguno de los procedimientos asistidos por plasma citados se ha aplicado a materiales aislantes. Con el doble objetivo de depositar a baja temperatura y directamente sobre los sustratos deseados, se están desarrollando nuevos protocolos mediante técnicas de PE-CVD. Se han publicado ya resultados alentadores y el trabajo desarrollado en esta tesis pretende ser uno de ellos. Las características de las películas se están acercando progresivamente a las depositadas mediante catálisis, aunque todavía existe un margen de mejora importante. Los principales problemas son la dificultad de aumentar los tamaños de dominio a baja temperatura y la ausencia de carácter autolimitante.

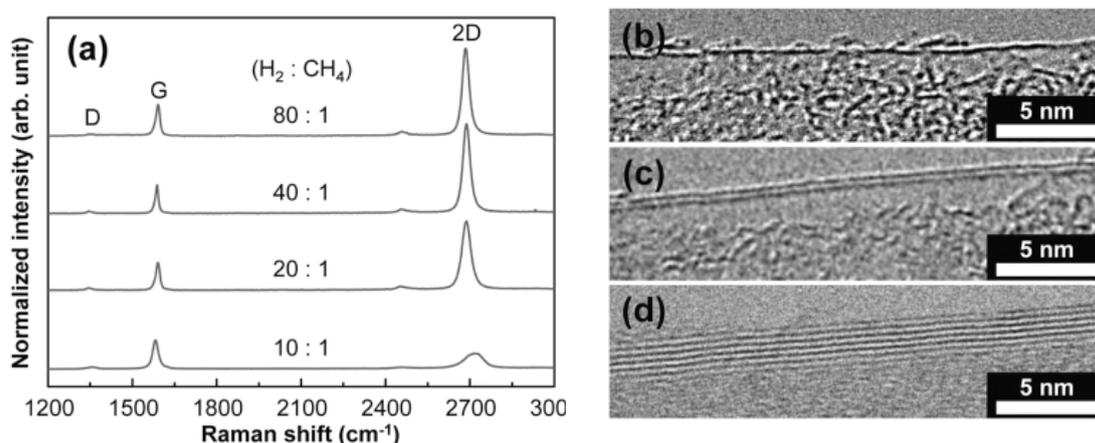


Figura. 1.12. (a) Espectros Raman de grafeno sintetizado variando los flujos de gases (tiempo de síntesis: 1 min, temperatura: 750 °C). Imágenes HR-TEM sintetizado variando los flujos de gases: (b) 80:1 (H<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>), (c) 40:1, and (d) 10:1. Catalizador de Ni.

Los primeros intentos realizados han dado como resultado depósito de multicapas, 2 a 10 capas, con una estructura gráfrica pero con muchas fronteras de grano, tamaños de dominio nanométrico (entre 2-30 nm), cerca del límite del carbono amorfo, sobre sustratos de vidrio, cuarzo y SiO<sub>2</sub> lo que compromete sus propiedades.<sup>190-192</sup> Mediante RF-CVD remoto a 550°C con CH<sub>4</sub> sobre diferentes sustratos se han depositado capas con transmitancia entre 85-92% y resistencias de hoja mayores de 7kΩ.<sup>191</sup> Se ha utilizado también la técnica de ECR-CVD a partir de mezclas de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> para acelerar el proceso, pero con resultados finales similares a los citados, transmitancia entre 94% y 82% y resistencias de hoja entre 20 y 6 kΩ.<sup>192</sup> A

pesar de que estos resultados distan de los valores límite teóricos de resistencia, son mucho mejores que los conseguidos mediante otras rutas como la reducción de óxido de grafeno, por ejemplo. El problema aparente es la baja movilidad de las especies precursoras sobre los sustratos a baja temperatura, lo que provoca la nucleación de las especies en muchos puntos y limita el tamaño de grano. El desafío es por tanto, sintetizar grafeno de calidad con tamaño de dominio adecuado, sobre el sustrato deseado y a baja temperatura (entre 400°C y 750°C) mediante PE-CVD.

Los procesos mencionados en el párrafo anterior se basan en una secuencia sencilla de calentamiento-síntesis-enfriamiento, donde la síntesis se realiza en un solo paso, sin variar parámetros termodinámicos. Para tratar el problema del tamaño de grano, diferentes grupos de investigación han optado por diseñar procesos más complejos. En algunas publicaciones sobre procesos catalíticos<sup>162</sup> se han diseñado procedimientos de varios pasos, donde se divide el proceso de síntesis en al menos dos etapas, nucleación y crecimiento, para conseguir aumentar los tamaños de grano. En el primer paso de nucleación se depositan semillas grafiticas durante un breve intervalo de tiempo, a partir de las cuales se crece posteriormente el material. También se ha utilizado esta estrategia en PE-CVD. Concretamente se ha depositado grafeno sobre SiO<sub>2</sub>/Si y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante RF-CVD entre 500°C y 650°C, con tamaños de grano que alcanzan 1 μm en algún caso<sup>39</sup> aunque el procedimiento incluye un tratamiento de recocido previo del sustrato a 1000°C. También se han detectado ciertos inconvenientes. Lo más importante es que los depósitos no tienen un espesor continuo con mezcla de dominios monocapa-bicapa-multicapa<sup>39-40</sup>, alta densidad de multicapas y que las láminas continuas depositadas hasta el momento mediante estos métodos dan resultados similares a los procesos en un paso en cuanto a la transmitancia y la resistencia de varios kΩ. Sin embargo las bajas temperaturas utilizadas en la síntesis y éxito en el crecimiento del tamaño de grano en estos primeros trabajos, han sido una motivación importante para continuar en esta línea en el desarrollo de esta tesis.

El control de las propiedades de la película, espesor o número de capas y tamaño de grano o dominio, es el verdadero caballo de batalla y su optimización el objetivo de todos los trabajos publicados sobre la síntesis de grafeno utilizando los métodos mencionados. El material resultante es siempre policristalino, aunque el espesor está bastante controlado. Sin embargo, es cierto que el tamaño de grano típico de los procesos catalíticos, que fácilmente supera las 10 - 100 μm, es muy superior al conseguido mediante pirólisis y plasma normalmente inferior a 0,5 μm. Este es el principal problema abordado en este trabajo, conseguir depositar grafeno de tamaño de dominio aceptable y espesor controlado a baja temperatura mediante ECR-CVD. En los siguientes capítulos se analizará en detalle este método y los resultados obtenidos.

## 1.4 Referencias

1. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666-669.
2. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G., Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics* **1981**, *30* (2), 139-326.
3. Kopelevich, Y.; Esquinazi, P.; Torres, J. H. S.; Moehlecke, S., Ferromagnetic- and Superconducting-Like Behavior of Graphite. *Journal of Low Temperature Physics* **2000**, *119* (5), 691-702.
4. Kempa, H.; Esquinazi, P.; Kopelevich, Y., Field-induced metal-insulator transition in the c-axis resistivity of graphite. *Physical Review B* **2002**, *65* (24), 241101.
5. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **2005**, *438* (7065), 197-200.
6. Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K., Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, *102* (30), 10451-10453.
7. Shenderova, O. A.; Zhirnov, V. V.; Brenner, D. W., Carbon Nanostructures. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2002**, *27* (3-4), 227-356.
8. Tománek, D.; Zhong, W.; Krastev, E., Stability of multishell fullerenes. *Physical Review B* **1993**, *48* (20), 15461-15464.
9. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., The rise of graphene. *Nat Mater* **2007**, *6* (3), 183-191.
10. Venables, J. A.; Spiller, G. D. T.; Hanbucken, M., Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics* **1984**, *47* (4), 399.
11. Evans, J. W.; Thiel, P. A.; Bartelt, M. C., Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds. *Surface Science Reports* **2006**, *61* (1), 1-128.
12. Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K., Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* **2008**, *320* (5881), 1308-1308.
13. Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N., Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters* **2008**, *8* (3), 902-907.
14. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321* (5887), 385-388.
15. Berger, C.; Song, Z.; Li, T.; Li, X.; Ogbazghi, A. Y.; Feng, R.; Dai, Z.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N.; de Heer, W. A., Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D

- Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (52), 19912-19916.
16. Ueta, H.; Saida, M.; Nakai, C.; Yamada, Y.; Sasaki, M.; Yamamoto, S., Highly oriented monolayer graphite formation on Pt(111) by a supersonic methane beam. *Surface Science* **2004**, *560* (1-3), 183-190.
  17. Starr, D. E.; Pazhetnov, E. M.; Stadnichenko, A. I.; Boronin, A. I.; Shaikhutdinov, S. K., Carbon films grown on Pt(111) as supports for model gold catalysts. *Surface Science* **2006**, *600* (13), 2688-2695.
  18. Gall', N. R.; Rut'kov, E. V.; Tontegode, A. Y., Interaction of silver atoms with iridium and with a two-dimensional graphite film on iridium: Adsorption, desorption, and dissolution. *Physics of the Solid State* **2004**, *46* (2), 371-377.
  19. Coraux, J.; N'Diaye, A. T.; Busse, C.; Michely, T., Structural Coherency of Graphene on Ir(111). *Nano Letters* **2008**, *8* (2), 565-570.
  20. Vázquez de Parga, A. L.; Calleja, F.; Borca, B.; Passeggi, M. C. G.; Hinarejos, J. J.; Guinea, F.; Miranda, R., Periodically Rippled Graphene: Growth and Spatially Resolved Electronic Structure. *Physical Review Letters* **2008**, *100* (5), 056807.
  21. Marchini, S.; Günther, S.; Wintterlin, J., Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001). *Physical Review B* **2007**, *76* (7), 075429.
  22. Starodubov, A. G.; Medvetskii, M. A.; Shikin, A. M.; Adamchuk, V. K., Intercalation of silver atoms under a graphite monolayer on Ni(111). *Physics of the Solid State* **2004**, *46* (7), 1340-1348.
  23. Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J., Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters* **2009**, *9* (1), 30-35.
  24. Geim, A. K., Graphene: Status and Prospects. *Science* **2009**, *324* (5934), 1530-1534.
  25. Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S., Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science* **2009**, *324* (5932), 1312-1314.
  26. Chen, Y.; Gong, X. L.; Gai, J. G., Progress and Challenges in Transfer of Large-Area Graphene Films. *Advanced Science* **2016**, *3* (8), 1500343.
  27. Lupina, G.; Kitzmann, J.; Costina, I.; Lukosius, M.; Wenger, C.; Wolff, A.; Vaziri, S.; Östling, M.; Pasternak, I.; Krajewska, A.; Strupinski, W.; Kataria, S.; Gahoi, A.; Lemme, M. C.; Ruhl, G.; Zoth, G.; Luxenhofer, O.; Mehr, W., Residual Metallic Contamination of Transferred Chemical Vapor Deposited Graphene. *ACS Nano* **2015**, *9* (5), 4776-4785.
  28. Hong, J.-Y.; Shin, Y. C.; Zubair, A.; Mao, Y.; Palacios, T.; Dresselhaus, M. S.; Kim, S. H.; Kong, J., A Rational Strategy for Graphene Transfer on Substrates with Rough Features. *Advanced Materials* **2016**, *28* (12), 2382-2392.

29. Zhang, G.; Güell, A. G.; Kirkman, P. M.; Lazenby, R. A.; Miller, T. S.; Unwin, P. R., Versatile Polymer-Free Graphene Transfer Method and Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (12), 8008-8016.
30. Hao, Y.; Bharathi, M. S.; Wang, L.; Liu, Y.; Chen, H.; Nie, S.; Wang, X.; Chou, H.; Tan, C.; Fallahazad, B.; Ramanarayan, H.; Magnuson, C. W.; Tutuc, E.; Yakobson, B. I.; McCarty, K. F.; Zhang, Y.-W.; Kim, P.; Hone, J.; Colombo, L.; Ruoff, R. S., The Role of Surface Oxygen in the Growth of Large Single-Crystal Graphene on Copper. *Science* **2013**, *342* (6159), 720-723.
31. Lee, J.-H.; Lee, E. K.; Joo, W.-J.; Jang, Y.; Kim, B.-S.; Lim, J. Y.; Choi, S.-H.; Ahn, S. J.; Ahn, J. R.; Park, M.-H.; Yang, C.-W.; Choi, B. L.; Hwang, S.-W.; Whang, D., Wafer-Scale Growth of Single-Crystal Monolayer Graphene on Reusable Hydrogen-Terminated Germanium. *Science* **2014**, *344* (6181), 286-289.
32. Zaretski, A. V.; Lipomi, D. J., Processes for non-destructive transfer of graphene: widening the bottleneck for industrial scale production. *Nanoscale* **2015**, *7* (22), 9963-9969.
33. Chen, S.; Ji, H.; Chou, H.; Li, Q.; Li, H.; Suk, J. W.; Piner, R.; Liao, L.; Cai, W.; Ruoff, R. S., Millimeter-Size Single-Crystal Graphene by Suppressing Evaporative Loss of Cu During Low Pressure Chemical Vapor Deposition. *Advanced Materials* **2013**, *25* (14), 2062-2065.
34. Wang, C.; Chen, W.; Han, C.; Wang, G.; Tang, B.; Tang, C.; Wang, Y.; Zou, W.; Chen, W.; Zhang, X.-A.; Qin, S.; Chang, S.; Wang, L., Growth of Millimeter-Size Single Crystal Graphene on Cu Foils by Circumfluence Chemical Vapor Deposition. *Scientific Reports* **2014**, *4*, 4537.
35. Yan, Z.; Lin, J.; Peng, Z.; Sun, Z.; Zhu, Y.; Li, L.; Xiang, C.; Samuel, E. L.; Kittrell, C.; Tour, J. M., Toward the Synthesis of Wafer-Scale Single-Crystal Graphene on Copper Foils. *ACS Nano* **2012**, *6* (10), 9110-9117.
36. Yan, Z.; Peng, Z.; Tour, J. M., Chemical Vapor Deposition of Graphene Single Crystals. *Accounts of Chemical Research* **2014**, *47* (4), 1327-1337.
37. Geng, D.; Wang, H.; Yu, G., Graphene Single Crystals: Size and Morphology Engineering. *Advanced Materials* **2015**, *27* (18), 2821-2837.
38. Xu, S. C.; Man, B. Y.; Jiang, S. Z.; Chen, C. S.; Yang, C.; Liu, M.; Gao, X. G.; Sun, Z. C.; Zhang, C., Direct synthesis of graphene on SiO<sub>2</sub> substrates by chemical vapor deposition. *CrystEngComm* **2013**, *15* (10), 1840-1844.
39. Wei, D.; Lu, Y.; Han, C.; Niu, T.; Chen, W.; Wee, A. T. S., Critical Crystal Growth of Graphene on Dielectric Substrates at Low Temperature for Electronic Devices. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (52), 14121-14126.
40. Liu, D.; Yang, W.; Zhang, L.; Zhang, J.; Meng, J.; Yang, R.; Zhang, G.; Shi, D., Two-step growth of graphene with separate controlling nucleation and edge growth directly on SiO<sub>2</sub> substrates. *Carbon* **2014**, *72*, 387-392.
41. Pang, J.; Mendes, R. G.; Wrobel, P. S.; Wlodarski, M. D.; Ta, H. Q.; Zhao, L.; Giebeler, L.; Trzebicka, B.; Gemming, T.; Fu, L.; Liu, Z.; Eckert, J.; Bachmatiuk, A.; Rummeli, M. H., Self-Terminating Confinement Approach for Large-Area Uniform

- Monolayer Graphene Directly over Si/SiO<sub>x</sub> by Chemical Vapor Deposition. *ACS Nano* **2017**, *11* (2), 1946-1956.
42. Wang, B.; Cunnig, B. V.; Park, S.-Y.; Huang, M.; Kim, J.-Y.; Ruoff, R. S., Graphene Coatings as Barrier Layers to Prevent the Water-Induced Corrosion of Silicate Glass. *ACS Nano* **2016**, *10* (11), 9794-9800.
43. Chen, Y.; Sun, J.; Gao, J.; Du, F.; Han, Q.; Nie, Y.; Chen, Z.; Bachmatiuk, A.; Priydarshi, M. K.; Ma, D.; Song, X.; Wu, X.; Xiong, C.; Rummeli, M. H.; Ding, F.; Zhang, Y.; Liu, Z., Growing Uniform Graphene Disks and Films on Molten Glass for Heating Devices and Cell Culture. *Advanced Materials* **2015**, *27* (47), 7839-7846.
44. Sun, J.; Chen, Y.; Priydarshi, M. K.; Gao, T.; Song, X.; Zhang, Y.; Liu, Z., Graphene Glass from Direct CVD Routes: Production and Applications. *Advanced Materials* **2016**, *28* (46), 10333-10339.
45. Chen, Z.; Guan, B.; Chen, X.-d.; Zeng, Q.; Lin, L.; Wang, R.; Priydarshi, M. K.; Sun, J.; Zhang, Z.; Wei, T.; Li, J.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Liu, Z., Fast and uniform growth of graphene glass using confined-flow chemical vapor deposition and its unique applications. *Nano Research* **2016**, *9* (10), 3048-3055.
46. Sun, J.; Chen, Y.; Priydarshi, M. K.; Chen, Z.; Bachmatiuk, A.; Zou, Z.; Chen, Z.; Song, X.; Gao, Y.; Rummeli, M. H.; Zhang, Y.; Liu, Z., Direct Chemical Vapor Deposition-Derived Graphene Glasses Targeting Wide Ranged Applications. *Nano Letters* **2015**, *15* (9), 5846-5854.
47. Martin-Olmos, C.; Rasool, H. I.; Weiller, B. H.; Gimzewski, J. K., Graphene MEMS: AFM Probe Performance Improvement. *ACS Nano* **2013**, *7* (5), 4164-4170.
48. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318* (6042), 162-163.
49. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, *354* (6348), 56-58.
50. Geim, A. K., Nobel Lecture: Random walk to graphene. *Reviews of Modern Physics* **2011**, *83* (3), 851-862.
51. Bianco, A.; Cheng, H.-M.; Enoki, T.; Gogotsi, Y.; Hurt, R. H.; Koratkar, N.; Kyotani, T.; Monthieux, M.; Park, C. R.; Tascon, J. M. D.; Zhang, J., All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon* **2013**, *65*, 1-6.
52. Muñoz, R.; Gómez-Aleixandre, C., CVD of Carbon Nanomaterials: From Graphene Sheets to Graphene Quantum Dots. In *Chemical Functionalization of Carbon Nanomaterials*, CRC Press: 2015; pp 974-1007.
53. Muñoz, R.; García-Hernández, M.; Gómez-Aleixandre, C., CVD of Carbon Nanomaterials: From Graphene Sheets to Graphene Quantum Dots. In *Handbook of Carbon Nano Materials*, WORLD SCIENTIFIC: 2015; pp 127-183.
54. Schabel, M. C.; Martins, J. L., Energetics of interplanar binding in graphite. *Physical Review B* **1992**, *46* (11), 7185-7188.

55. Dato, A.; Lee, Z.; Jeon, K.-J.; Erni, R.; Radmilovic, V.; Richardson, T. J.; Frenklach, M., Clean and highly ordered graphene synthesized in the gas phase. *Chemical Communications* **2009**, (40), 6095-6097.
56. <http://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/8979>.
57. [http://www.ntu.ac.uk/cels/molecular\\_geometry/hybridization](http://www.ntu.ac.uk/cels/molecular_geometry/hybridization).
58. Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S., The structure of suspended graphene sheets. *Nature* **2007**, *446* (7131), 60-63.
59. Bao, W.; Miao, F.; Chen, Z.; Zhang, H.; Jang, W.; Dames, C.; Lau, C. N., Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes. *Nat Nano* **2009**, *4* (9), 562-566.
60. <http://www.condmat.physics.manchester.ac.uk/publications/>.
61. Geng, D.; Wu, B.; Guo, Y.; Huang, L.; Xue, Y.; Chen, J.; Yu, G.; Jiang, L.; Hu, W.; Liu, Y., Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, *109* (21), 7992-7996.
62. Huang, P. Y.; Ruiz-Vargas, C. S.; van der Zande, A. M.; Whitney, W. S.; Levendorf, M. P.; Kevek, J. W.; Garg, S.; Alden, J. S.; Hustedt, C. J.; Zhu, Y.; Park, J.; McEuen, P. L.; Muller, D. A., Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature* **2011**, *469* (7330), 389-392.
63. Wallace, P. R., The Band Theory of Graphite. *Physical Review* **1947**, *71* (9), 622-634.
64. Kresse, G.; Furthmüller, J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* **1996**, *6* (1), 15-50.
65. Kresse, G.; Furthmüller, J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* **1996**, *54* (16), 11169-11186.
66. Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Csonka, G. I.; Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Constantin, L. A.; Zhou, X.; Burke, K., Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Physical Review Letters* **2008**, *100* (13), 136406.
67. Reich, S.; Maultzsch, J.; Thomsen, C.; Ordejón, P., Tight-binding description of graphene. *Physical Review B* **2002**, *66* (3), 035412.
68. Stolyarova, E.; Rim, K. T.; Ryu, S.; Maultzsch, J.; Kim, P.; Brus, L. E.; Heinz, T. F.; Hybertsen, M. S.; Flynn, G. W., High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, *104* (22), 9209-9212.
69. Bostwick, A.; Ohta, T.; Seyller, T.; Horn, K.; Rotenberg, E., Quasiparticle dynamics in graphene. *Nat Phys* **2007**, *3* (1), 36-40.
70. Zhou, S. Y.; Gweon, G. H.; Graf, J.; Fedorov, A. V.; Spataru, C. D.; Diehl, R. D.; Kopelevich, Y.; Lee, D. H.; Louie, S. G.; Lanzara, A., First direct observation of Dirac fermions in graphite. *Nat Phys* **2006**, *2* (9), 595-599.

71. Luk'yanchuk, I. A.; Kopelevich, Y., Dirac and Normal Fermions in Graphite and Graphene: Implications of the Quantum Hall Effect. *Physical Review Letters* **2006**, *97* (25), 256801.
72. Latil, S.; Meunier, V.; Henrard, L., Massless fermions in multilayer graphitic systems with misoriented layers: Ab initio calculations and experimental fingerprints. *Physical Review B* **2007**, *76* (20), 201402.
73. Liu, Z.; Suenaga, K.; Harris, P. J. F.; Iijima, S., Open and Closed Edges of Graphene Layers. *Physical Review Letters* **2009**, *102* (1), 015501.
74. Terrones, M.; Botello-Méndez, A. R.; Campos-Delgado, J.; López-Urías, F.; Vega-Cantú, Y. I.; Rodríguez-Macías, F. J.; Elías, A. L.; Muñoz-Sandoval, E.; Cano-Márquez, A. G.; Charlier, J.-C.; Terrones, H., Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today* **2010**, *5* (4), 351-372.
75. Partoens, B.; Peeters, F. M., From graphene to graphite: Electronic structure around the  $\Sigma K\Gamma$  point. *Physical Review B* **2006**, *74* (7), 075404.
76. Morozov, S. V.; Novoselov, K. S.; Schedin, F.; Jiang, D.; Firsov, A. A.; Geim, A. K., Two-dimensional electron and hole gases at the surface of graphite. *Physical Review B* **2005**, *72* (20), 201401.
77. Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K., The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* **2009**, *81* (1), 109-162.
78. Abergel, D. S. L.; Apalkov, V.; Berashevich, J.; Ziegler, K.; Chakraborty, T., Properties of graphene: a theoretical perspective. *Advances in Physics* **2010**, *59* (4), 261-482.
79. Zhang, Y.; Tang, T.-T.; Girit, C.; Hao, Z.; Martin, M. C.; Zettl, A.; Crommie, M. F.; Shen, Y. R.; Wang, F., Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature* **2009**, *459* (7248), 820-823.
80. Ruffieux, P.; Wang, S.; Yang, B.; Sánchez-Sánchez, C.; Liu, J.; Dienel, T.; Talirz, L.; Shinde, P.; Pignedoli, C. A.; Passerone, D.; Dumslaff, T.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R., On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology. *Nature* **2016**, *531* (7595), 489-492.
81. Walukiewicz, W.; Lagowski, L.; Jastrzebski, L.; Lichtensteiger, M.; Gatos, H. C., Electron mobility and free-carrier absorption in GaAs: Determination of the compensation ratio. *Journal of Applied Physics* **1979**, *50* (2), 899-908.
82. Morozov, S. V.; Novoselov, K. S.; Katsnelson, M. I.; Schedin, F.; Elias, D. C.; Jaszczak, J. A.; Geim, A. K., Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Physical Review Letters* **2008**, *100* (1), 016602.
83. Chen, J.-H.; Jang, C.; Xiao, S.; Ishigami, M.; Fuhrer, M. S., Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>. *Nat Nano* **2008**, *3* (4), 206-209.
84. Wang, L.; Meric, I.; Huang, P. Y.; Gao, Q.; Gao, Y.; Tran, H.; Taniguchi, T.; Watanabe, K.; Campos, L. M.; Muller, D. A.; Guo, J.; Kim, P.; Hone, J.; Shepard, K.

- L.; Dean, C. R., One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material. *Science* **2013**, *342* (6158), 614-617.
85. Mayorov, A. S.; Gorbachev, R. V.; Morozov, S. V.; Britnell, L.; Jalil, R.; Ponomarenko, L. A.; Blake, P.; Novoselov, K. S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Geim, A. K., Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature. *Nano Letters* **2011**, *11* (6), 2396-2399.
86. Berger, C.; Song, Z.; Li, X.; Wu, X.; Brown, N.; Naud, C.; Mayou, D.; Li, T.; Hass, J.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N.; de Heer, W. A., Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science* **2006**, *312* (5777), 1191-1196.
87. Petrone, N.; Dean, C. R.; Meric, I.; van der Zande, A. M.; Huang, P. Y.; Wang, L.; Muller, D.; Shepard, K. L.; Hone, J., Chemical Vapor Deposition-Derived Graphene with Electrical Performance of Exfoliated Graphene. *Nano Letters* **2012**, *12* (6), 2751-2756.
88. Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Ri Kim, H.; Song, Y. I.; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Ozyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H.; Iijima, S., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nano* **2010**, *5* (8), 574-578.
89. Son, J.; Choi, M.; Choi, H.; Kim, S. J.; Kim, S.; Lee, K.-R.; Vantas, S.; Tanabe, I.; Cha, J.; Ozaki, Y.; Hong, B. H.; Yang, I.-S.; Hong, J., Structural evolution of graphene in air at the electrical breakdown limit. *Carbon* **2016**, *99*, 466-471.
90. Banszerus, L.; Schmitz, M.; Engels, S.; Goldsche, M.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Beschoten, B.; Stampfer, C., Ballistic Transport Exceeding 28  $\mu\text{m}$  in CVD Grown Graphene. *Nano Letters* **2016**, *16* (2), 1387-1391.
91. Banszerus, L.; Schmitz, M.; Engels, S.; Dauber, J.; Oellers, M.; Haupt, F.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Beschoten, B.; Stampfer, C., Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper. *Science Advances* **2015**, *1* (6).
92. Schmitz, M.; Engels, S.; Banszerus, L.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Stampfer, C.; Beschoten, B., High mobility dry-transferred CVD bilayer graphene. *Applied Physics Letters* **2017**, *110* (26), 263110.
93. Ghosh, S.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Pokatilov, E. P.; Nika, D. L.; Balandin, A. A.; Bao, W.; Miao, F.; Lau, C. N., Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. *Applied Physics Letters* **2008**, *92* (15), 151911.
94. Balandin, A. A., Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat Mater* **2011**, *10* (8), 569-581.
95. Faugeras, C.; Faugeras, B.; Orlita, M.; Potemski, M.; Nair, R. R.; Geim, A. K., Thermal Conductivity of Graphene in Corbino Membrane Geometry. *ACS Nano* **2010**, *4* (4), 1889-1892.

96. Cai, W.; Moore, A. L.; Zhu, Y.; Li, X.; Chen, S.; Shi, L.; Ruoff, R. S., Thermal Transport in Suspended and Supported Monolayer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters* **2010**, *10* (5), 1645-1651.
97. Anthony, T. R.; Banholzer, W. F.; Fleischer, J. F.; Wei, L.; Kuo, P. K.; Thomas, R. L.; Pryor, R. W., Thermal diffusivity of isotopically enriched  $^{12}\text{C}$  diamond. *Physical Review B* **1990**, *42* (2), 1104-1111.
98. Berman, R., Thermal conductivity of isotopically enriched diamonds. *Physical Review B* **1992**, *45* (10), 5726-5728.
99. Pierson, H. O., 3 - Graphite Structure and Properties. In *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes*, William Andrew Publishing: Oxford, 1993; pp 43-69.
100. Pop, E.; Varshney, V.; Roy, A. K., Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS Bulletin* **2012**, *37* (12), 1273-1281.
101. Seol, J. H.; Jo, I.; Moore, A. L.; Lindsay, L.; Aitken, Z. H.; Pettes, M. T.; Li, X.; Yao, Z.; Huang, R.; Broido, D.; Mingo, N.; Ruoff, R. S.; Shi, L., Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene. *Science* **2010**, *328* (5975), 213-216.
102. Jang, W.; Chen, Z.; Bao, W.; Lau, C. N.; Dames, C., Thickness-Dependent Thermal Conductivity of Encased Graphene and Ultrathin Graphite. *Nano Letters* **2010**, *10* (10), 3909-3913.
103. Chen, Z.; Jang, W.; Bao, W.; Lau, C. N.; Dames, C., Thermal contact resistance between graphene and silicon dioxide. *Applied Physics Letters* **2009**, *95* (16), 161910.
104. Koh, Y. K.; Bae, M.-H.; Cahill, D. G.; Pop, E., Heat Conduction across Monolayer and Few-Layer Graphenes. *Nano Letters* **2010**, *10* (11), 4363-4368.
105. Mak, K. F.; Lui, C. H.; Heinz, T. F., Measurement of the thermal conductance of the graphene/SiO<sub>2</sub> interface. *Applied Physics Letters* **2010**, *97* (22), 221904.
106. Liao, A. D.; Wu, J. Z.; Wang, X.; Tahy, K.; Jena, D.; Dai, H.; Pop, E., Thermally Limited Current Carrying Ability of Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters* **2011**, *106* (25), 256801.
107. Bae, M.-H.; Islam, S.; Dorgan, V. E.; Pop, E., Scaling of High-Field Transport and Localized Heating in Graphene Transistors. *ACS Nano* **2011**, *5* (10), 7936-7944.
108. Lee, W.; Kihm, K. D.; Kim, H. G.; Shin, S.; Lee, C.; Park, J. S.; Cheon, S.; Kwon, O. M.; Lim, G.; Lee, W., In-Plane Thermal Conductivity of Polycrystalline Chemical Vapor Deposition Graphene with Controlled Grain Sizes. *Nano Letters* **2017**, *17* (4), 2361-2366.
109. Kuzmenko, A. B.; van Heumen, E.; Carbone, F.; van der Marel, D., Universal Optical Conductance of Graphite. *Physical Review Letters* **2008**, *100* (11), 117401.
110. Casiraghi, C.; Hartschuh, A.; Lidorikis, E.; Qian, H.; Harutyunyan, H.; Gokus, T.; Novoselov, K. S.; Ferrari, A. C., Rayleigh Imaging of Graphene and Graphene Layers. *Nano Letters* **2007**, *7* (9), 2711-2717.

111. Bonaccorso, F.; Sun, Z.; Hasan, T.; Ferrari, A. C., Graphene photonics and optoelectronics. *Nat Photon* **2010**, *4* (9), 611-622.
112. Loh, K. P.; Bao, Q.; Ang, P. K.; Yang, J., The chemistry of graphene. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (12), 2277-2289.
113. Gokus, T.; Nair, R. R.; Bonetti, A.; Böhmeler, M.; Lombardo, A.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Ferrari, A. C.; Hartschuh, A., Making Graphene Luminescent by Oxygen Plasma Treatment. *ACS Nano* **2009**, *3* (12), 3963-3968.
114. Eda, G.; Lin, Y.-Y.; Mattevi, C.; Yamaguchi, H.; Chen, H.-A.; Chen, I. S.; Chen, C.-W.; Chhowalla, M., Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide. *Advanced Materials* **2010**, *22* (4), 505-509.
115. Sun, X.; Liu, Z.; Welsher, K.; Robinson, J. T.; Goodwin, A.; Zaric, S.; Dai, H., Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery. *Nano research* **2008**, *1* (3), 203-212.
116. Luo, Z.; Vora, P. M.; Mele, E. J.; Johnson, A. T. C.; Kikkawa, J. M., Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide. *Applied Physics Letters* **2009**, *94* (11), 111909.
117. Lu, J.; Yang, J.-x.; Wang, J.; Lim, A.; Wang, S.; Loh, K. P., One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. *ACS Nano* **2009**, *3* (8), 2367-2375.
118. Sheats, J. R.; Antoniadis, H.; Hueschen, M.; Leonard, W.; Miller, J.; Moon, R.; Roitman, D.; Stocking, A., Organic Electroluminescent Devices. *Science* **1996**, *273* (5277), 884-888.
119. Rothberg, L. J.; Lovinger, A. J., Status of and prospects for organic electroluminescence. *Journal of Materials Research* **2011**, *11* (12), 3174-3187.
120. Frangioni, J. V., In vivo near-infrared fluorescence imaging. *Current Opinion in Chemical Biology* **2003**, *7* (5), 626-634.
121. Huang, Y.; Liang, J.; Chen, Y., An Overview of the Applications of Graphene-Based Materials in Supercapacitors. *Small* **2012**, *8* (12), 1805-1834.
122. Crespi, V. H.; Benedict, L. X.; Cohen, M. L.; Louie, S. G., Prediction of a pure-carbon planar covalent metal. *Physical Review B* **1996**, *53* (20), R13303-R13305.
123. Frank, I. W.; Tanenbaum, D. M.; Zande, A. M. v. d.; McEuen, P. L., Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **2007**, *25* (6), 2558-2561.
124. Zhao, Q.; Nardelli, M. B.; Bernholc, J., Ultimate strength of carbon nanotubes: A theoretical study. *Physical Review B* **2002**, *65* (14), 144105.
125. Liu, F.; Ming, P.; Li, J., Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension. *Physical Review B* **2007**, *76* (6), 064120.
126. Tsoukleri, G.; Parthenios, J.; Papagelis, K.; Jalil, R.; Ferrari, A. C.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S.; Galiotis, C., Subjecting a Graphene Monolayer to Tension and Compression. *Small* **2009**, *5* (21), 2397-2402.

127. Wan, K.-T.; Guo, S.; Dillard, D. A., 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* **2003**, *425* (1), 150-162.
128. Lee, G.-H.; Cooper, R. C.; An, S. J.; Lee, S.; van der Zande, A.; Petrone, N.; Hammerberg, A. G.; Lee, C.; Crawford, B.; Oliver, W.; Kysar, J. W.; Hone, J., High-Strength Chemical-Vapor-Deposited Graphene and Grain Boundaries. *Science* **2013**, *340* (6136), 1073-1076.
129. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials* **2010**, *22* (35), 3906-3924.
130. Diankov, G.; Neumann, M.; Goldhaber-Gordon, D., Extreme Monolayer-Selectivity of Hydrogen-Plasma Reactions with Graphene. *ACS Nano* **2013**, *7* (2), 1324-1332.
131. Eftekhari, A.; Jafarkhani, P., Curly Graphene with Specious Interlayers Displaying Superior Capacity for Hydrogen Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (48), 25845-25851.
132. Sun, Z.; James, D. K.; Tour, J. M., Graphene Chemistry: Synthesis and Manipulation. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2* (19), 2425-2432.
133. Koehler, F. M.; Luechinger, N. A.; Ziegler, D.; Athanassiou, E. K.; Grass, R. N.; Rossi, A.; Hierold, C.; Stemmer, A.; Stark, W. J., Permanent Pattern-Resolved Adjustment of the Surface Potential of Graphene-Like Carbon through Chemical Functionalization. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (1), 224-227.
134. Jiang, D.-e.; Sumpster, B. G.; Dai, S., Unique chemical reactivity of a graphene nanoribbon's zigzag edge. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126* (13), 134701.
135. Li, H.; Kang, Z.; Liu, Y.; Lee, S.-T., Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (46), 24230-24253.
136. Li, L.; Wu, G.; Yang, G.; Peng, J.; Zhao, J.; Zhu, J.-J., Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives. *Nanoscale* **2013**, *5* (10), 4015-4039.
137. Calandra, M.; Mauri, F., Electronic structure of heavily doped graphene: The role of foreign atom states. *Physical Review B* **2007**, *76* (16), 161406.
138. Lherbier, A.; Blase, X.; Niquet, Y.-M.; Triozon, F.; Roche, S., Charge Transport in Chemically Doped 2D Graphene. *Physical Review Letters* **2008**, *101* (3), 036808.
139. Li, D.; Muller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G., Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nano* **2008**, *3* (2), 101-105.
140. Tour, J. M., Top-Down versus Bottom-Up Fabrication of Graphene-Based Electronics. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (1), 163-171.
141. Zhang, Y.; Gomez, L.; Ishikawa, F. N.; Madaria, A.; Ryu, K.; Wang, C.; Badmaev, A.; Zhou, C., Comparison of Graphene Growth on Single-Crystalline and

- Polycrystalline Ni by Chemical Vapor Deposition. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1* (20), 3101-3107.
142. Bhaviripudi, S.; Jia, X.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J., Role of Kinetic Factors in Chemical Vapor Deposition Synthesis of Uniform Large Area Graphene Using Copper Catalyst. *Nano Letters* **2010**, *10* (10), 4128-4133.
143. Lu, C.-C.; Lin, Y.-C.; Liu, Z.; Yeh, C.-H.; Suenaga, K.; Chiu, P.-W., Twisting Bilayer Graphene Superlattices. *ACS Nano* **2013**, *7* (3), 2587-2594.
144. Bi, H.; Sun, S.; Huang, F.; Xie, X.; Jiang, M., Direct growth of few-layer graphene films on SiO<sub>2</sub> substrates and their photovoltaic applications. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (2), 411-416.
145. Yan, X.; Cui, X.; Li, B.; Li, L.-s., Large, Solution-Processable Graphene Quantum Dots as Light Absorbers for Photovoltaics. *Nano Letters* **2010**, *10* (5), 1869-1873.
146. Ponomarenko, L. A.; Schedin, F.; Katsnelson, M. I.; Yang, R.; Hill, E. W.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K., Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots. *Science* **2008**, *320* (5874), 356-358.
147. Ritter, K. A.; Lyding, J. W., The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons. *Nat Mater* **2009**, *8* (3), 235-242.
148. Li, X.; Wang, X.; Zhang, L.; Lee, S.; Dai, H., Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors. *Science* **2008**, *319* (5867), 1229-1232.
149. Bai, J.; Duan, X.; Huang, Y., Rational Fabrication of Graphene Nanoribbons Using a Nanowire Etch Mask. *Nano Letters* **2009**, *9* (5), 2083-2087.
150. Jiao, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Wang, H.; Dai, H., Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Nat Nano* **2010**, *5* (5), 321-325.
151. Bai, J.; Zhong, X.; Jiang, S.; Huang, Y.; Duan, X., Graphene nanomesh. *Nat Nano* **2010**, *5* (3), 190-194.
152. Liang, X.; Jung, Y.-S.; Wu, S.; Ismach, A.; Olynick, D. L.; Cabrini, S.; Bokor, J., Formation of Bandgap and Subbands in Graphene Nanomeshes with Sub-10 nm Ribbon Width Fabricated via Nanoimprint Lithography. *Nano Letters* **2010**, *10* (7), 2454-2460.
153. Huang, X.; Yin, Z.; Wu, S.; Qi, X.; He, Q.; Zhang, Q.; Yan, Q.; Boey, F.; Zhang, H., Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Small* **2011**, *7* (14), 1876-1902.
154. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1951**, *209* (1097), 196-218.
155. Weatherup, R. S.; Bayer, B. C.; Blume, R.; Ducati, C.; Baehtz, C.; Schlögl, R.; Hofmann, S., In Situ Characterization of Alloy Catalysts for Low-Temperature Graphene Growth. *Nano Letters* **2011**, *11* (10), 4154-4160.

156. Wofford, J. M.; Nie, S.; McCarty, K. F.; Bartelt, N. C.; Dubon, O. D., Graphene Islands on Cu Foils: The Interplay between Shape, Orientation, and Defects. *Nano Letters* **2010**, *10* (12), 4890-4896.
157. Nie, S.; Wofford, J. M.; Bartelt, N. C.; Dubon, O. D.; McCarty, K. F., Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu(111). *Physical Review B* **2011**, *84* (15), 155425.
158. Robertson, A. W.; Warner, J. H., Hexagonal Single Crystal Domains of Few-Layer Graphene on Copper Foils. *Nano Letters* **2011**, *11* (3), 1182-1189.
159. Zhang, Y.; Zhang, L.; Kim, P.; Ge, M.; Li, Z.; Zhou, C., Vapor Trapping Growth of Single-Crystalline Graphene Flowers: Synthesis, Morphology, and Electronic Properties. *Nano Letters* **2012**, *12* (6), 2810-2816.
160. Zeng, M.; Tan, L.; Wang, L.; Mendes, R. G.; Qin, Z.; Huang, Y.; Zhang, T.; Fang, L.; Zhang, Y.; Yue, S.; Rummeli, M. H.; Peng, L.; Liu, Z.; Chen, S.; Fu, L., Isotropic Growth of Graphene toward Smoothing Stitching. *ACS Nano* **2016**, *10* (7), 7189-7196.
161. Lindvall, N.; Cole, M. T.; Yurgens, A., Large-area uniform graphene-like thin films grown by chemical vapor deposition directly on silicon nitride. *Applied Physics Letters* **2011**, *98* (25), 252107.
162. Chen, J.; Guo, Y.; Wen, Y.; Huang, L.; Xue, Y.; Geng, D.; Wu, B.; Luo, B.; Yu, G.; Liu, Y., Two-Stage Metal-Catalyst-Free Growth of High-Quality Polycrystalline Graphene Films on Silicon Nitride Substrates. *Advanced Materials* **2013**, *25* (7), 992-997.
163. Hwang, J.; Kim, M.; Campbell, D.; Alsalman, H. A.; Kwak, J. Y.; Shivaraman, S.; Woll, A. R.; Singh, A. K.; Hennig, R. G.; Gorantla, S.; Rummeli, M. H.; Spencer, M. G., van der Waals Epitaxial Growth of Graphene on Sapphire by Chemical Vapor Deposition without a Metal Catalyst. *ACS Nano* **2013**, *7* (1), 385-395.
164. Song, H. J.; Son, M.; Park, C.; Lim, H.; Levendorf, M. P.; Tsen, A. W.; Park, J.; Choi, H. C., Large scale metal-free synthesis of graphene on sapphire and transfer-free device fabrication. *Nanoscale* **2012**, *4* (10), 3050-3054.
165. Saito, K.; Ogino, T., Direct Growth of Graphene Films on Sapphire (0001) and (1120) Surfaces by Self-Catalytic Chemical Vapor Deposition. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (10), 5523-5529.
166. Jerng, S. K.; Yu, D. S.; Kim, Y. S.; Ryou, J.; Hong, S.; Kim, C.; Yoon, S.; Efetov, D. K.; Kim, P.; Chun, S. H., Nanocrystalline Graphite Growth on Sapphire by Carbon Molecular Beam Epitaxy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (11), 4491-4494.
167. Liu, Q.; Gong, Y.; Wang, T.; Chan, W.-L.; Wu, J., Metal-catalyst-free and controllable growth of high-quality monolayer and AB-stacked bilayer graphene on silicon dioxide. *Carbon* **2016**, *96*, 203-211.
168. Lindvall, N.; Cole, M. T.; Booth, T. J.; Bøggild, P.; Liu, J.; Yurgens, A., Controllable chemical vapor deposition of large area uniform nanocrystalline graphene directly on silicon dioxide. *Journal of Applied Physics* **2012**, *111* (4), 044103.

169. Chen, J.; Wen, Y.; Guo, Y.; Wu, B.; Huang, L.; Xue, Y.; Geng, D.; Wang, D.; Yu, G.; Liu, Y., Oxygen-Aided Synthesis of Polycrystalline Graphene on Silicon Dioxide Substrates. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (44), 17548-17551.
170. Chen, J.; Guo, Y.; Jiang, L.; Xu, Z.; Huang, L.; Xue, Y.; Geng, D.; Wu, B.; Hu, W.; Yu, G.; Liu, Y., Near-Equilibrium Chemical Vapor Deposition of High-Quality Single-Crystal Graphene Directly on Various Dielectric Substrates. *Advanced Materials* **2014**, *26* (9), 1348-1353.
171. Ding, X.; Ding, G.; Xie, X.; Huang, F.; Jiang, M., Direct growth of few layer graphene on hexagonal boron nitride by chemical vapor deposition. *Carbon* **2011**, *49* (7), 2522-2525.
172. Tang, S.; Wang, H.; Wang, H. S.; Sun, Q.; Zhang, X.; Cong, C.; Xie, H.; Liu, X.; Zhou, X.; Huang, F.; Chen, X.; Yu, T.; Ding, F.; Xie, X.; Jiang, M., Silane-catalysed fast growth of large single-crystalline graphene on hexagonal boron nitride. **2015**, *6*, 6499.
173. Mishra, N.; Miseikis, V.; Convertino, D.; Gemmi, M.; Piazza, V.; Coletti, C., Rapid and catalyst-free van der Waals epitaxy of graphene on hexagonal boron nitride. *Carbon* **2016**, *96*, 497-502.
174. Rummeli, M. H.; Bachmatiuk, A.; Scott, A.; Börrnert, F.; Warner, J. H.; Hoffman, V.; Lin, J.-H.; Cuniberti, G.; Büchner, B., Direct Low-Temperature Nanographene CVD Synthesis over a Dielectric Insulator. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 4206-4210.
175. Strupinski, W.; Grodecki, K.; Wyszomolek, A.; Stepniewski, R.; Szkopek, T.; Gaskell, P. E.; Grüneis, A.; Haberer, D.; Bozek, R.; Krupka, J.; Baranowski, J. M., Graphene Epitaxy by Chemical Vapor Deposition on SiC. *Nano Letters* **2011**, *11* (4), 1786-1791.
176. Sun, J.; Gao, T.; Song, X.; Zhao, Y.; Lin, Y.; Wang, H.; Ma, D.; Chen, Y.; Xiang, W.; Wang, J.; Zhang, Y.; Liu, Z., Direct Growth of High-Quality Graphene on High- $\kappa$  Dielectric SrTiO<sub>3</sub> Substrates. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (18), 6574-6577.
177. Dai, J.; Wang, D.; Zhang, M.; Niu, T.; Li, A.; Ye, M.; Qiao, S.; Ding, G.; Xie, X.; Wang, Y.; Chu, P. K.; Yuan, Q.; Di, Z.; Wang, X.; Ding, F.; Yakobson, B. I., How Graphene Islands Are Unidirectionally Aligned on the Ge(110) Surface. *Nano Letters* **2016**, *16* (5), 3160-3165.
178. Chen, X.; Wu, B.; Liu, Y., Direct preparation of high quality graphene on dielectric substrates. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (8), 2057-2074.
179. Wang, H.; Yu, G., Direct CVD Graphene Growth on Semiconductors and Dielectrics for Transfer-Free Device Fabrication. *Advanced Materials* **2016**, *28* (25), 4956-4975.
180. Ismach, A.; Druzgalski, C.; Penwell, S.; Schwartzberg, A.; Zheng, M.; Javey, A.; Bokor, J.; Zhang, Y., Direct Chemical Vapor Deposition of Graphene on Dielectric Surfaces. *Nano Letters* **2010**, *10* (5), 1542-1548.

181. Xiong, W.; Zhou, Y. S.; Jiang, L. J.; Sarkar, A.; Mahjouri-Samani, M.; Xie, Z. Q.; Gao, Y.; Ianno, N. J.; Jiang, L.; Lu, Y. F., Single-Step Formation of Graphene on Dielectric Surfaces. *Advanced Materials* **2013**, *25* (4), 630-634.
182. Yan, Z.; Peng, Z.; Sun, Z.; Yao, J.; Zhu, Y.; Liu, Z.; Ajayan, P. M.; Tour, J. M., Growth of Bilayer Graphene on Insulating Substrates. *ACS Nano* **2011**, *5* (10), 8187-8192.
183. Qi, J.; Zhang, L.; Cao, J.; Zheng, W.; Wang, X.; Feng, J., Synthesis of graphene on a Ni film by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Chinese Science Bulletin* **2012**, *57* (23), 3040-3044.
184. Terasawa, T.-o.; Saiki, K., Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Carbon* **2012**, *50* (3), 869-874.
185. Kim, Y.; Song, W.; Lee, S. Y.; Jeon, C.; Jung, W.; Kim, M.; Park, C. Y., Low-temperature synthesis of graphene on nickel foil by microwave plasma chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* **2011**, *98* (26), 263106-263106-3.
186. Kumar, A.; Voevodin, A. A.; Zemlyanov, D.; Zakharov, D. N.; Fisher, T. S., Rapid synthesis of few-layer graphene over Cu foil. *Carbon* **2012**, *50* (4), 1546-1553.
187. Kim, J.; Ishihara, M.; Koga, Y.; Tsugawa, K.; Hasegawa, M.; Iijima, S., Low-temperature synthesis of large-area graphene-based transparent conductive films using surface wave plasma chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* **2011**, *98* (9), 091502.
188. Kalita, G.; Kayastha, M. S.; Uchida, H.; Wakita, K.; Umeno, M., Direct growth of nanographene films by surface wave plasma chemical vapor deposition and their application in photovoltaic devices. *RSC Advances* **2012**, *2* (8), 3225-3230.
189. Yamada, T.; Ishihara, M.; Kim, J.; Hasegawa, M.; Iijima, S., A roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition process for the production of 294mm width graphene films at low temperature. *Carbon* **2012**, *50* (7), 2615-2619.
190. Alexander, M.; Roumen, V.; Koen, S.; Alexander, V.; Liang, Z.; Gustaaf Van, T.; Annick, V.; Chris Van, H., Synthesis of few-layer graphene via microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition. *Nanotechnology* **2008**, *19* (30), 305604.
191. Zhang, L.; Shi, Z.; Wang, Y.; Yang, R.; Shi, D.; Zhang, G., Catalyst-free growth of nanographene films on various substrates. *Nano Research* **2011**, *4* (3), 315-321.
192. Medina, H.; Lin, Y.-C.; Jin, C.; Lu, C.-C.; Yeh, C.-H.; Huang, K.-P.; Suenaga, K.; Robertson, J.; Chiu, P.-W., Metal-Free Growth of Nanographene on Silicon Oxides for Transparent Conducting Applications. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22* (10), 2123-2128.

## 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍA

En el presente capítulo se introduce de manera general la técnica de CVD para dar paso a la descripción detallada de la técnica de plasma ECR-CVD, el equipo utilizado para la síntesis directa de grafeno sobre dieléctricos y la técnica utilizada para la caracterización del plasma.

Posteriormente, se realiza una descripción somera de las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de las capas de grafeno y su interfase con el sustrato. Finalmente, se resumen las características básicas de las técnicas de cálculo teórico utilizadas para evaluar parte de los mecanismos químicos que tienen lugar durante la síntesis.

### 2.1 Deposición Química en Fase Vapor (CVD)

La técnica de CVD ha emergido como principal alternativa a la exfoliación en fase líquida para la síntesis escalable de grafeno. El grafeno resultante exhibe unas propiedades próximas a las observadas en muestras exfoliadas mecánicamente y que son muy adecuadas para muchas aplicaciones.

Existe una gran variedad de materiales que se pueden depositar en forma de capa o revestimiento por CVD, básicamente metales y compuestos metálicos.<sup>1-5</sup> De hecho, el CVD es la única técnica para depositar algunos materiales compuestos.<sup>1-2</sup> Las ventajas de esta técnica para el recubrimiento de superficies pueden resumirse en las siguientes:

- Control estequiométrico sobre la composición de los materiales ("síntesis a medida")
- El resultado es un recubrimiento "conforme", uniforme y adecuado para piezas tridimensionales.
- La deposición se puede realizar en un amplio rango de temperaturas, disminuyendo la temperatura cuando se utiliza un catalizador o activación asistida por generación de un plasma.
- Es una técnica ampliamente utilizada para la síntesis de películas delgadas utilizadas comúnmente en dispositivos electrónicos y magnéticos (células solares, sensores, superconductores,...), microelectrónica (películas conductoras, semiconductoras y aislantes...), recubrimientos ópticos (fibras ópticas, selectivos y antirreflectantes...) revestimientos cerámicos (reactores, partes mecánicas, barreras térmicas, células de combustible...).

La técnica CVD involucra la reacción química y transformación de unos gases en un depósito sólido, en nuestro caso grafeno, mediante una reacción química activada (figura 2.1). Este proceso se conoce como deposición (o sublimación inversa) y tiene lugar sobre la superficie de un sustrato seleccionado.

Las técnicas CVD se pueden clasificar en función de diferentes parámetros. Una primera clasificación se puede realizar en función del método utilizado para la activación o calentamiento del gas precursor.<sup>1</sup> La energía necesaria para la activación se puede suministrar mediante una fuente de calor, de luz o una descarga eléctrica. Cada una de ellas se utiliza en CVD térmico, asistido por láser o **asistido por plasma**, respectivamente.

Otro parámetro importante es la presión de trabajo, ya que tiene una influencia determinante en la termodinámica del proceso y en el resultado.<sup>1</sup> La activación mediante descargas eléctricas y plasma suele realizarse a bajas presiones. Sin embargo, la activación térmica se denomina AP-CVD (siglas en Inglés de, Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition) si se trabaja a presión atmosférica o LP-CVD (siglas en Inglés de, Low Pressure Chemical Vapour Deposition) cuando se trabaja a presión inferior a 10 Torr. Las reacciones químicas que pueden tener lugar dependen en gran medida de la presión. Existen dos tipos principales de reacciones en el proceso CVD<sup>1</sup> las reacciones homogéneas, que tiene lugar entre los gases o las reacciones heterogéneas entre el gas y el sustrato sólido. En el primer caso, favorecido a alta presión, suelen aparecer pequeñas cadenas poliméricas, partículas o polvo, con la consiguiente precipitación sobre el sustrato.<sup>1</sup> En el segundo caso, la reacción tiene lugar en la cercanía del sustrato o en la misma superficie, resultando en la formación de películas o recubrimientos.<sup>2</sup> En el caso de síntesis de grafeno se debe favorecer la reacción heterogénea.

Existen también diferentes modos de calentar el sustrato y los gases, dependiendo de la cámara de reacción utilizada.<sup>3</sup> En los reactores de pared caliente, como su nombre indica, toda la cámara de proceso y el soporte de muestra se calientan a la misma temperatura (por ejemplo en un horno tubular de cuarzo). De este modo el gas precursor puede llegar a la temperatura de reacción lejos del sustrato. Normalmente, las paredes del propio reactor se recubren. La temperatura de proceso es muy homogénea. En los reactores de pared fría, solo se calienta el sustrato o muestra a recubrir mediante un calentador localizado, por lo que los gases se calientan en la cercanía del mismo. La cámara no se recubre pero la temperatura no suele ser tan homogénea. Este es el método utilizado en un reactor de plasma cuando hay que calentar el sustrato, mientras los gases son activados en la descarga.<sup>6</sup> La figura 2.1, muestra un esquema general simplificado de la técnica de CVD. Los gases se introducen en una cámara mediante un sistema de suministro y control de gas. La

imagen representada correspondería a un horno de pared caliente donde se forma un recubrimiento en la propia cámara. El equipamiento cuenta con un sistema de evacuación de gases si se trabaja en AP-CVD y un sistema de evacuación y de vacío si se trabaja en LP-CVD o PE-CVD.

Normalmente, en CVD térmico, la temperatura requerida para depositar el material a partir del gas es alta. Es por ello que en determinadas ocasiones es conveniente introducir algún catalizador -metal- con el objetivo de disminuir la temperatura. En este caso la técnica se define como CVD catalítico (CCVD).<sup>3</sup> Este método es el utilizado normalmente para preparar grafeno sobre Cu. Alternativamente, se pueden activar los gases mediante plasma a baja temperatura.<sup>6</sup> A lo largo de esta sección se describirá con más en detalle el método de plasma ECR-CVD, que es el utilizado en esta tesis.

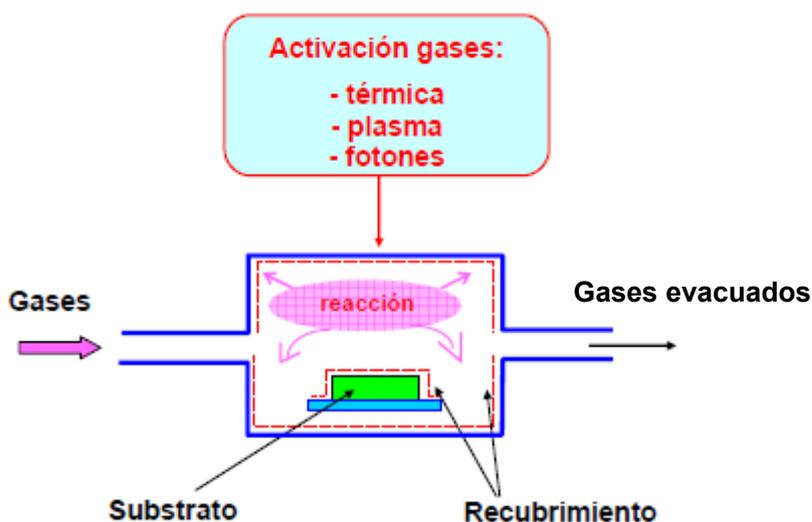


Figura 2.1 Esquema general de un proceso de CVD con un reactor de pared caliente. El recubrimiento se produce también en la pared. En CCVD para la síntesis de grafeno el sustrato es metálico.

El diagrama de la figura 2.2, muestra las diferentes etapas que experimenta el flujo de gas precursor en un experimento de CVD. El esquema es válido independientemente de que el flujo de gas haya sufrido una activación previa mediante descarga o plasma antes de llegar a la etapa de difusión o la activación sea posterior, sobre un catalizador o sustrato caliente mediante pirolisis (o ambos):

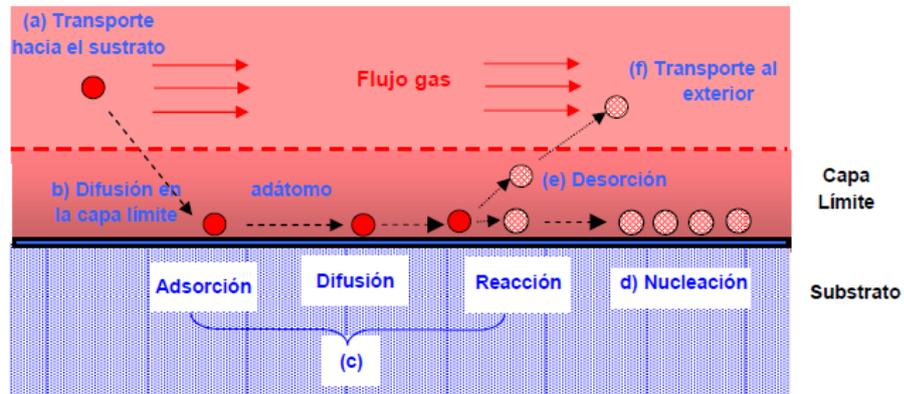


Figura 2.2 Etapas de la reacción de deposición a partir de precursores gaseosos. Se muestra el camino de los reactivos, la generación del producto-capa y los subproductos.

- (a) Transporte de los reactantes hacia la “capa límite” mediante convección forzada. El movimiento de gases viene determinado por el sistema de vacío o evacuación, que determina la dirección y sentido del flujo de gas.
- (b) Difusión de los reactantes a través de la capa límite. La difusión de los reactivos a la superficie del sustrato se ve complicada por la formación de una capa límite producto de la dinámica de fluidos. Como resultado de la formación de la capa límite, la difusión de los reactivos se ve ralentizada ya que cerca de la pared se produce un flujo más viscoso. Es conveniente controlar la posición e inclinación del sustrato para que la capa límite tenga un espesor regular en toda la muestra, evitando así que el depósito sea heterogéneo. En el caso de PE-CVD la capa límite no suele suponer problema debido a la baja presión, teniendo una densidad y espesor menor, siendo la difusión de los reactivos más rápida.
- (c) Adsorción/difusión en la superficie del sustrato y activación de la reacción química. La reacción química puede suceder mediante una pirólisis, catálisis etc. En el caso de PE-CVD la activación es previa y se trata de activar en el sustrato reacciones de síntesis como polimerización o grafitización.
- (d) Nucleación de la película sobre el sustrato. En este estadio se forman los primeros núcleos de material depositado en los puntos de la superficie que sean energéticamente más favorables. En estos puntos se va acumulando el material según transcurre la reacción (crecimiento del recubrimiento).
- (e) Desorción de los subproductos.
- (f) Transporte de los subproductos hacia el exterior.

Las etapas determinantes que pueden afectar a la velocidad de deposición ( $V_{dep}$ ) pueden ser:

- (a) Transporte de gas hacia el sustrato: la  $V_{dep}$  es igual a la velocidad de difusión de los gases en la capa límite.
- (b) Control por la cinética de reacción en superficie:  $V_{dep}$  es igual a la velocidad de absorción/desorción o reacción en superficie.
- (c) Control por el proceso de nucleación:  $V_{dep}$  = vel. de nucleación de la película.

La  $V_{dep}$  es igual a la velocidad de la etapa más lenta, pero por efecto de la temperatura o de la presión de los gases se puede pasar de una etapa a otra:

T baja: Velocidad de reacción baja < velocidad de difusión → control etapa (b)

T alta: Velocidad de reacción alta > velocidad de difusión → control etapa (a)

## 2.2 CVD Asistida por Plasma de Resonancia Ciclotrónica del Electrón (ECR-CVD)

Los motivos principales para la utilización de la técnica ECR-CVD frente a otras técnicas de plasma citadas anteriormente son los siguientes:

- Mediante ECR se genera un plasma limpio ya que no se utilizan electrodos para activar la descarga. Los electrodos normalmente presentan una contaminación progresiva según se van utilizando que puede contaminar la atmósfera. También se pueden desprender partículas.
- La activación mediante ECR produce una mayor densidad de especies cargadas y activadas con un grado importante de disociación de ciertas moléculas de interés en la síntesis, más aun en combinación con fuentes de microondas. Como se explica en los apartados siguientes, la técnica permite suministrar gran cantidad de energía cinética a los electrones del plasma, que provocan la activación de los precursores de manera muy eficiente. Es muy efectivo en la disociación de gases como  $N_2$  y sobre todo  $H_2$  que ha resultado trascendente en este trabajo.
- Es una técnica de plasma remoto, es decir, la generación de plasma se realiza lejos de los sustratos a recubrir, disminuyéndose el daño por bombardeo iónico. Existe una doble cámara o zona dentro del equipo.

- Igualmente, el sustrato se puede polarizar independientemente de la zona de descarga, para atraer a los iones o a los electrones del plasma lo que puede ser de interés en algunos casos.

### 2.2.1 Descripción del Equipo

Debido a que el proceso de plasma ECR-CVD se desarrolla a bajas presiones, es imprescindible disponer de un sistema de vacío adecuado como se observa en el esquema de la figura 2.3. La figura 2.4 muestra una fotografía del equipo utilizado en este trabajo, modelo ASTEX AX 4500, situado en el Laboratorio de Plasma ECR (ECR-CVD) del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC). El equipo está formado por los siguientes componentes:

*-Sistema de suministro de gases:* compuesto por las correspondientes tuberías metálicas con origen en las botellas de gas y válvulas manuales y automáticas. El elemento principal del sistema es el controlador de flujo o “flujómetro”. Cada línea de gas tiene un controlador que ayuda a mantener constante el nivel de flujo de gas seleccionado para la síntesis.

*-Generador de microondas:* En este trabajo se ha utilizado un generador AX 2000 ASTEX (2.45 GHz, 200 W). El generador transmite la potencia a través de una fibra óptica específica para microondas que acopla la potencia a la cámara de descarga a través de una ventana de cuarzo. Realmente se trata de una pequeña campana de cuarzo transparente a las microondas.

*-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 en la figura 2.3). El plasma se genera dentro de la pequeña campana de cuarzo. La cámara está íntegramente rodeada de un electroimán (en negro en la figura 2.4), que suministra un campo magnético constante aunque divergente. El acoplamiento de este campo magnético constante con las microondas genera la descarga y el plasma ionizando los gases. Se ampliará la descripción del fenómeno de ECR en el apartado siguiente.

*-Cámara de reacción:* la 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. En principio se trata de que sean especies neutras las que intervengan en el crecimiento de las capas de grafeno.

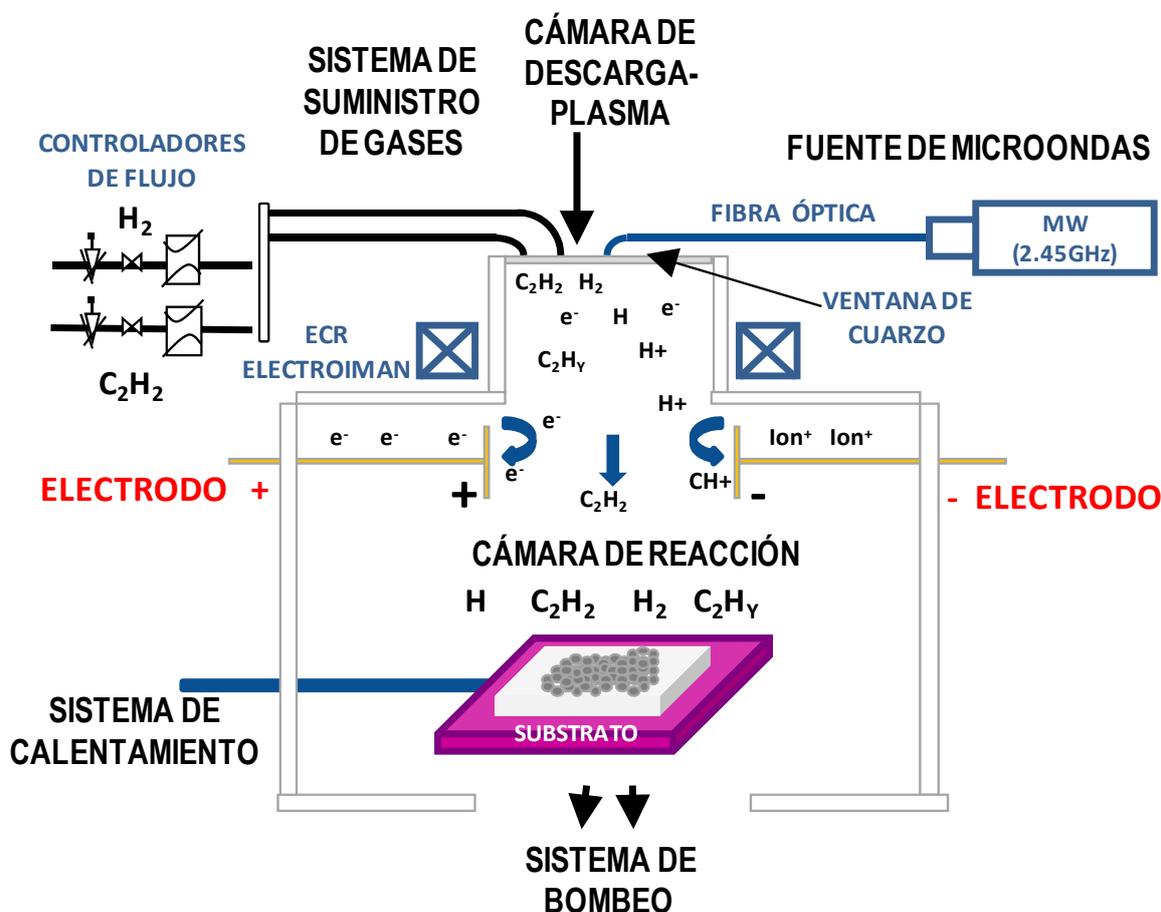


Figura 2.3 Diagrama de componentes del sistema para la síntesis mediante ECR-CVD.

-Sistema de evacuación o vacío: El sistema de vacío consta de una bomba turbomolecular (Pfeiffer Vacuum, modelo DUO 10) unida en serie con una bomba rotatoria (Pfeiffer Vacuum, modelo TMU 261). El sistema de vacío lleva incorporado un medidor de vacío Balzer IMR 260, formado por un manómetro Pirani y de cátodo caliente para medir presiones de  $10^{-4}$  y  $10^{-8}$  Torr, respectivamente. Inicialmente se evacua mediante rotatoria y al alcanzar un nivel de vacío adecuado se pone en marcha la segunda bomba turbomolecular.

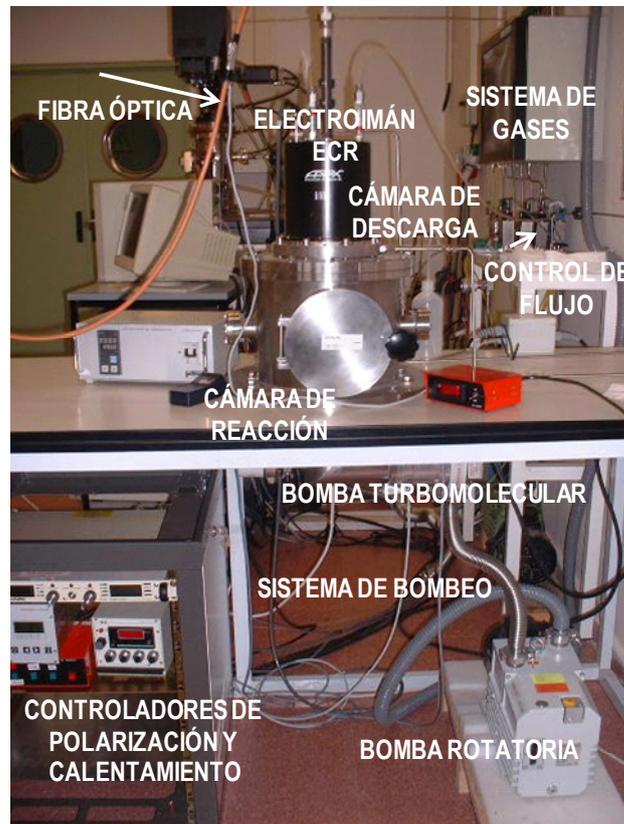


Figura 2.4 Equipo de ECR-CVD del laboratorio del ICMM para preparación de grafeno

### 2.2.2 Fundamentos de Activación de Gas Mediante Plasma ECR.

En el fenómeno de resonancia involucrado en la activación de los gases que se desarrolla en la cámara de descarga, tiene lugar por el acoplamiento entre un campo de ondas electromagnéticas (microondas en este caso) y un campo magnético paralelo a la dirección de propagación de las ondas y de los gases.<sup>7</sup> La cámara de activación está rodeada de un electroimán que suministra este campo magnético continuo  $\mathbf{B}$ . Cualquier partícula móvil cargada, carga superficial o estática en las paredes metálicas o dieléctricas ya sea electrón o ión, sometida a  $\mathbf{B}$  según la ley de Lorentz, describe una trayectoria circular alrededor de las líneas de campo  $\mathbf{B}$  girando con una frecuencia angular,

$$\omega_c = \frac{qB}{m}$$

siendo  $\omega_c$  la denominada **frecuencia de ciclotrón** del electrón. La dirección y radio de giro de la partícula dependerán de su carga  $q$  y masa  $m$  respectivamente. Si el campo  $B$  fuera realmente constante en todo el espacio recorrido, el movimiento de las cargas sería helicoidal debido a la convección forzada del sistema de vacío que obliga a moverse a los electrones en dirección paralela al campo aplicado, en vertical en nuestro equipo.<sup>8-9</sup> En realidad se produce una cierta divergencia del campo a lo largo de la cámara de activación, por una mera cuestión de geometría, lo que hace variar este parámetro  $\omega_c$  ligeramente. Cuando se inyectan las microondas mediante la fibra óptica, este nuevo campo electromagnético  $E$  se propaga en la dirección del campo  $B$ .  $E$  se debe entender intuitivamente como una onda polarizada circularmente cuya expresión matemática viene dada por,

$$\mathbf{E}(\vec{r}) = E(\mathbf{r})e^{j\omega t}$$

siendo  $\omega$  la **frecuencia de microondas** (2.45 GHz). Esta onda circular actuará sobre las cargas mediante una fuerza eléctrica cuyo vector rotatorio es perpendicular al campo  $B$  acelerando los electrones que tienden a aumentar el radio de giro. La figura 2.5 muestra el esquema de movimiento. En el caso de que  $\omega_c = \omega$  se produce el **efecto de resonancia**, donde los electrones giran a la frecuencia de microondas pero aumentando su radio de giro de manera progresiva y rápida y con ello su energía cinética, lo que permite finalmente ionizar, activar o disociar las moléculas de gas. *Las energías medias finales de los electrones en ECR se sitúan en el rango de los 3-15 eV, lo que brinda la capacidad de ionizar y activar fácilmente el plasma y conseguir un plasma muy denso.* Debido a la pequeña divergencia del campo  $B$  provocada por la geometría del equipo, la zona de resonancia ECR es muy pequeña, realmente es un volumen con forma de disco muy fino de alrededor de 1 mm donde los electrones son realmente acelerados. Sin embargo este volumen es suficiente para mantener la descarga y es la región donde se produce este calentamiento ECR.

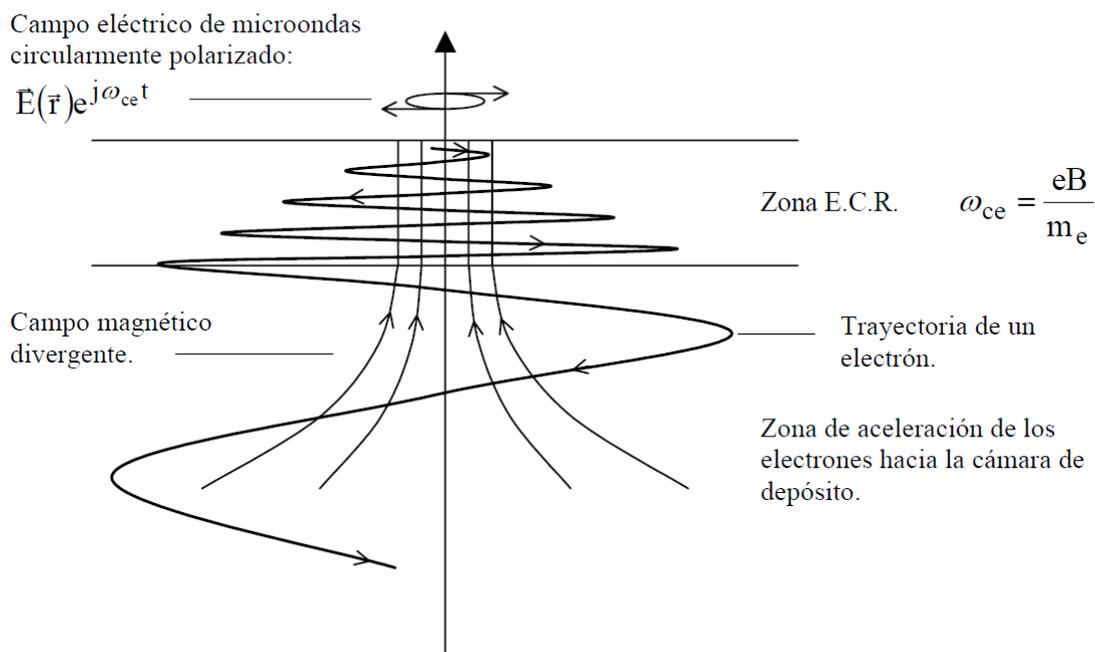


Figura 2.5 Movimiento del electrón en la zona de ECR tras acoplar el campo de microondas  $E(r)$  con el campo magnético  $B$ . Se observa que en la zona ECR la frecuencia de giro es constante, pero el radio aumenta, lo que se traduce en mayor energía cinética previa a las colisiones. Adaptado de ref. 8.

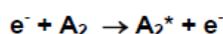
La frecuencia de microondas de 2.45 GHz, de acuerdo con la ecuación correspondiente, requiere un campo magnético del orden de 875 Gauss para provocar la resonancia. Se debe observar que los radios de giro típicos de los electrones son muy reducidos. Por ejemplo, para un electrón que alcance una energía de 5 eV, a la frecuencia de microondas, el radio es de unos 0.1 mm, mientras que un ión de Ar<sup>+</sup> tiene una energía de 20 eV y radio de 4.7 cm.

Ya se ha citado que el campo magnético generado  $B$  es divergente; su intensidad es máxima en la zona ECR y disminuye a medida que nos acercamos al sustrato. Como consecuencia de la interacción entre el momento magnético del electrón y  $B$ , un electrón en presencia de un campo magnético con un gradiente espacial, se ve acelerado hacia la zona donde el campo es menos intenso. Así, los electrones se ven arrastrados hacia el sustrato, creando una diferencia de potencial. Esta diferencia de potencial es responsable de la aceleración de iones al sustrato con una energía del orden de 10 a 15 eV. La técnica ECR permite controlar esta diferencia de potencial de manera independiente ya que se puede polarizar el sustrato en la cámara de reacción para controlar la energía final de llegada de los electrones y los iones. Esta polarización no tiene un efecto sobre la resonancia que se produce de manera independiente en la cámara de activación.

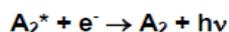
En definitiva, el propósito perseguido es la activación eficiente de los gases previa a su contacto con el sustrato ya que una vez conseguida la disociación y/o

activación de las moléculas de gas, la polimerización o grafitización del depósito se puede dar a temperaturas mucho más bajas en su contacto con la superficie que las necesarias en la pirólisis o la catálisis. En este caso, se busca una activación previa mediante las reacciones homogéneas en fase gas en el seno del plasma, que involucran las especies cargadas y neutras generadas. Esta es la idea clave subyacente dentro del mecanismo completo de reacción y el conjunto de las reacciones químicas que tienen lugar durante la síntesis asistida por plasma.

1. **Excitación** de átomos o moléculas (estados excitados de rotación, vibración o electrónico):



2. **Recombinación radiativa**: En el proceso de desexcitación las especies pueden emitir radiación (se utiliza a veces como medio de detección):



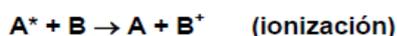
3. **Ionización**:



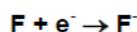
4. **Procesos de excitación "Penning"**: Especies en estado excitado con energía muy alta pueden a su vez excitar o ionizar otras especies, p.e.:



ó



5. **Captura de electrones**: Supone una pérdida total de la energía del  $e^-$  que es capturado cuando el átomo tiene una afinidad electrónica elevada (plasmas electronegativos):



6. **Disociación de moléculas**: Puede ser de varios tipos, p.e.:



y también

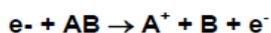


Figura 2.6. Mecanismos típicos de colisiones inelásticas en plasmas. Son reacciones que pueden tener lugar entre electrones, iones, especies excitadas, radicales o neutras dependiendo del proceso químico. La disociación puede involucrar especies neutras exclusivamente.

Los mecanismos de activación y disociación de las moléculas de hidrocarburo en fase gas mediante ECR, comunes también a otros plasmas, han sido recogidos en diferentes publicaciones.<sup>1</sup> La figura 2.6 muestra un *esquema genérico* simplificado de los tipos de reacción en fase gas presentes en el seno del plasma, previas a la llegada de las especies a los sustratos de interés. Nótese la referencia a las colisiones inelásticas es decir, aquellas que provocan transferencia o cambios de energía.

Los mecanismos exactos de reacción que tienen lugar durante la activación del plasma y dan lugar a cada especie son muy complejos de conocer, aunque se han realizado y se siguen realizando numerosos esfuerzos en cuanto a la simulación de los procesos<sup>10-19</sup> y a la medición y detección de las especies presentes en diferentes condiciones y tecnologías de plasma.<sup>20-22</sup> Para el depósito de grafeno se pueden utilizar distintos gases precursores como fuente de C, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub>, aunque existen otras posibilidades. A partir de estos precursores hidrocarbonados se genera gran cantidad de H atómico. La introducción adicional de H<sub>2</sub>, se ha llevado a cabo a lo largo del trabajo debido a que juega un papel fundamental en la estabilización de la fase gráfrica y se relaciona su presencia con la estructura final del depósito. Otro gas diluyente habitual es el Ar, que también se ha utilizado en los inicios de este trabajo y en ocasiones facilita la ignición del plasma ECR. Independientemente de cuáles sean los mecanismos químicos exactos que dan lugar a las especies que forman las capas finales de grafeno, estas especies involucradas se encuentran obligatoriamente entre las que se incluyen en las tablas siguientes. Se mencionan las especies, además de los e<sup>-</sup>, generadas a partir de mezclas de los gases utilizados en este trabajo, Ar, H<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, - se incluye también el CH<sub>4</sub><sup>-</sup> y a través de los mecanismos de reacción mencionados. No se hace referencia al grado de excitación de las especies.

Tabla 2.1. Especies generadas a partir de mezclas de H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

Molecules	Ions	Radicals
H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	H
CH <sub>4</sub>	C <sup>+</sup> , CH <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C, CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		

Tabla 2.2. Especies generadas a partir de mezclas de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Molecules	Ions	Radicals
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sup>+</sup> , CH <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sup>+</sup>	H C, CH, CH <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sup>+</sup> , C <sub>8</sub> H <sup>+</sup> , C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> , C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H, C <sub>6</sub> H, C <sub>8</sub> H, C <sub>10</sub> H, C <sub>12</sub> H C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> , C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> , C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> , C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup> , C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	

Tabla 2.3. Especies generadas añadiendo Ar a la mezcla de gas.

Molecules	Ions	Radicals
Ar, Ar <sup>*</sup>	ArH <sup>+</sup> , Ar <sup>+</sup>	

Se debe recordar nuevamente que los mecanismos de activación de plasma solo son una parte pequeña o inicial del mecanismo completo de síntesis. Las especies activadas son el resultado del grupo de *reacciones homogéneas* –en fase gas- del mecanismo de reacción total. A partir de las especies en fase gas, posteriormente, tienen lugar las *reacciones heterogéneas* en la superficie del sustrato, que dan lugar al depósito. A lo largo de la exposición de los resultados experimentales se hace referencia a los mecanismos y reacciones químicas heterogéneas *concretas* más probables y el papel de las especies químicas involucradas.

### 2.2.3 Metodología y pasos del proceso de síntesis

Desde un punto de vista metodológico, durante el proceso, es necesario optimizar toda una serie de pasos para depositar grafeno sobre los sustratos dieléctricos. Este es el trabajo fundamental realizado a lo largo de esta tesis y que ha conducido a procesos óptimos. Para ello, se ha estudiado el espacio de parámetros, seleccionando y modificando los parámetros críticos, comparando todas las muestras sintetizadas en cada una de las variaciones introducidas, afinando así todos y cada uno de los pasos del proceso. Esto ha implicado la caracterización exhaustiva de todas y cada una de las muestras obtenidas siguiendo una metodología iterativa entre la síntesis y la caracterización de las muestras.

El procedimiento completo de síntesis incluye normalmente una serie de pasos preparatorios preliminares a la síntesis propiamente dicha. Igualmente, una vez finalizada la síntesis, se deben dar unos pasos finales hasta obtener las muestras. En este trabajo, la síntesis propiamente dicha se ha dividido en dos pasos, **nuclación y crecimiento**. El proceso detallado se muestra en la figura 2.7.

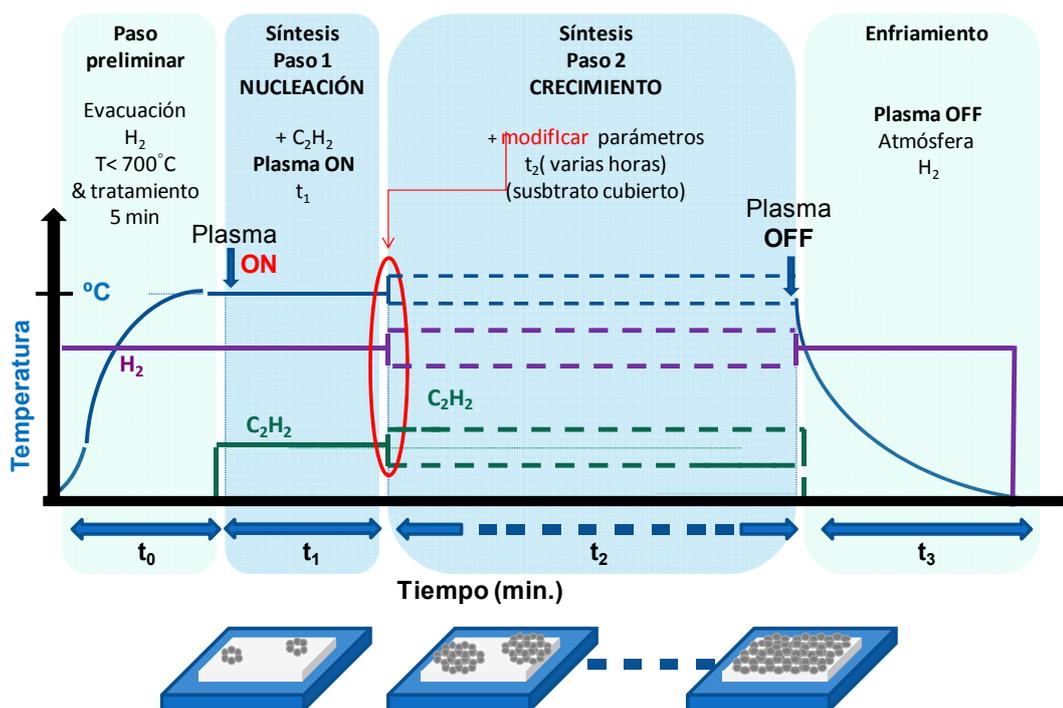


Figura 2.7. Etapas del proceso de síntesis de grafeno mediante ECR-CVD.

Los parámetros de un proceso de síntesis se pueden dividir conceptualmente en “discretos” -plasma elegido y su frecuencia (ECR), precursores, sustrato o número de pasos del proceso- y por otro lado los parámetros que se pueden modificar de modo “continuo” -tiempo, temperatura, flujo de gas, presión parcial y total. La potencia de plasma se puede considerar otro parámetro termoquímico que se puede modificar de modo continuo. Es un parámetro clave que influye directamente en la cantidad de especies activadas disponibles para la síntesis, es decir, la presión efectiva del proceso. De hecho, en muchos experimentos realizados mediante PE-CVD, la mezcla de gases inicial actúa como gas diluyente o portador de las especies involucradas en la síntesis; el ejemplo típico es la mezcla de  $CH_4/H_2$  completamente inerte a baja y media temperatura, si no se aplica el plasma. Por lo tanto, existe una interdependencia entre la potencia y la presión real del experimento que influye en la eficiencia del proceso.

En este trabajo, para cada prueba de síntesis los diferentes parámetros (tiempo (t), temperatura (T) y presiones parciales de acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) y finalmente hidrógeno (H<sub>2</sub>) (P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></sub> y P<sub>H<sub>2</sub></sub>)) son seleccionados al comienzo del proceso para la **nucleación** (t<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>, P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></sub> y P<sub>H<sub>2</sub></sub>) de semillas gráficas de alta calidad y, posteriormente, durante la etapa de **crecimiento** de la capa a partir de estas semillas (t<sub>2</sub>, T<sub>2</sub>, P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></sub> y P<sub>H<sub>2</sub></sub>). Los cambios discretos más significativos se relacionan con la presencia o no de un gas diluyente u otro (H<sub>2</sub> o Ar) y el sustrato concreto (sílice fundida, cuarzo o oblea de Si con óxido nativo). Finalmente, en los procesos dirigidos al depósito de una capa continua se aplica un tratamiento de recocido en UHV con el que se ha comprobado que se mejoran las propiedades finales de las capas.

El procedimiento detallado comprende los siguientes pasos:

- Introducción de las muestras en la cámara de reacción y evacuación de la cámara hasta 10<sup>-5</sup> mbar. Se ha fijado como presión base máxima un valor de 7.4·10<sup>-5</sup> mbar como adecuado para continuar con el procedimiento.
- Pasos preliminares: Introducción del gas diluyente y calentamiento (t<sub>0</sub>, figura 2.7).
  - Introducción de H<sub>2</sub> a P<sub>H<sub>2</sub></sub>= 5.4 ·10<sup>-2</sup> mbar (flujo típico de H<sub>2</sub>=55 sccm). Se ha estudiado el efecto de los gases diluyentes (Ar o H<sub>2</sub>) en experimentos de nucleación sobre sustrato de sílice fundida. Se ha fijado el H<sub>2</sub> como el más adecuado para la síntesis. No se ha evaluado aisladamente el efecto de la presión de H<sub>2</sub> utilizada en este paso preliminar de calentamiento. Así, durante cada experimento se ha seleccionado el mismo valor (P<sub>H<sub>2</sub></sub>) que se quisiera evaluar en el paso siguiente- síntesis- o que se hubiera seleccionado ya como fijo.
  - Selección de la temperatura de calentamiento T<sub>1</sub>, cuyo aumento normalmente supone unos 40-60 min (t<sub>0</sub>, figura 2.7) hasta estabilizarse. En cada experimento se ha seleccionado el valor de temperatura de calentamiento que se estuviera evaluando (T<sub>1</sub>) en el paso siguiente de síntesis o que se hubiera seleccionado ya como fijo. Se ha variado sistemáticamente la T<sub>1</sub> entre 550°C-700°C en los diferentes sustratos. Se ha fijado un valor de 675°C como óptimo sobre los sustratos de sílice fundida y 650°C en cuarzo y oblea de Si/SiOx.
  - Tratamiento del sustrato manteniendo la temperatura T<sub>1</sub> en la atmósfera correspondiente (Ar o H<sub>2</sub>) durante unos pocos minutos (5 min) previo al inicio de la síntesis.
  - Polarización del portamuestras y el sustrato con un potencial positivo (50V) si la propia autopolarización del plasma no es positiva. Para verificar la tensión se utiliza un polímetro entre portamuestras y tierra.

- Encendido de la fuente del electroimán para generar el campo magnético **B**.
- Paso 1 de síntesis (NUCLEACIÓN): Introducción del gas de síntesis y encendido del plasma ( $t_1$ , figura 2.7). La optimización de este paso de nucleación ha implicado la variación sistemática de los parámetros  $P_1H_2$ ,  $T_1$  citados anteriormente y de  $P_1C_2H_2$ ,  $t_1$ . La potencia del plasma también se ha estudiado en el caso de la oblea de Si.
  - Introducción de acetileno con una presión típica de  $P_1C_2H_2 = 10^{-4}$  mbar con un flujo óptimo de 0.25 sccm para los sustratos de sílice y cuarzo. En el caso de la oblea se ha optimizado un valor de 0.5 sccm. El flujo de  $H_2$  se ha evaluado entre 15 y 55 sccm, considerando 55 sccm como valor óptimo seleccionado en el calentamiento. La temperatura  $T_1$  se ha evaluado entre 550°C y 700°C, considerando óptimo un valor de 675°C sobre los sustratos de sílice fundida y 650°C en cuarzo y oblea de Si/SiOx. El flujo de acetileno se ha mantenido fijo en 0.25 sccm en los sustratos de sílice y cuarzo, aunque se ha variado para la oblea desde 0.5 a 0.88 sccm.
  - Encendido de la fuente de microondas (100-200 W) La potencia de microondas se ha fijado en 100 W en los sustratos de sílice y cuarzo aunque se ha evaluado su valor entre 100 W y 200W en la oblea, seleccionando finalmente 200W para acelerar el proceso. Tras la activación de la fuente de microondas, se debe mantener un tiempo de nucleación  $t_1$  de 5 min. Este parámetro también ha sido optimizado y seleccionado sobre sustratos de sílice y cuarzo evaluando tiempos entre 5 y 30 min. Se ha mantenido fijo en 5 min sobre la oblea.
- Paso 2 de síntesis (CRECIMIENTO): Modificación de las condiciones de síntesis,  $T_2$  o  $P_2C_2H_2$  ( $t_2$ , figura 2.7). Estos parámetros se han estudiado sistemáticamente.
  - Para sustratos de sílice se ha optimizado el proceso seleccionando una  $T_2$  de 650°C, variando 25°C. La optimización de este paso ha supuesto la variación sistemática de la temperatura  $T_2$  entre 650°C y 575°C.
  - Para sustratos de cuarzo y oblea de Si se debe modificar la presión parcial de acetileno ( $P_2C_2H_2$ ) debido a su escasa relevancia en la presión total de la cámara en un rango de  $0.1-0.9 \cdot 10^{-4}$  mbar, (20-25 %). Se ha optimizado un valor flujo de 0.20 sccm para sustratos de cuarzo y de 0.40 sccm para la oblea de Si, de manteniéndolo estable durante varias horas, hasta que el sustrato está totalmente cubierto.
- Enfriamiento: finalización del proceso de síntesis.

- Se disminuye a 0 W la potencia de la fuente de MW sin apagar completamente para permitir su refrigeración.
- Se apaga el sistema de calentamiento.
- Se corta el flujo de precursor ( $P_2C_2H_2$ ), enfriando la muestra en hidrogeno ( $P_2H_2$ ) durante 40 min ( $t_3$ , Figura 2.7) lo que previene la posible oxidación de la capa.
- Finalmente, se recomienda un tratamiento térmico, en UHV para desorber especies químicas que se enlazan presumiblemente en las juntas de grano de la capa y para mejorar la coalescencia de los dominios.

## 2.3 Técnicas de Caracterización del Plasma

La técnica básica utilizada para la caracterización del plasma es la Espectroscopía de Emisión Óptica (OES) utilizada para el estudio de la composición del plasma en algunos procesos de síntesis.<sup>23</sup>

La técnica OES analiza la luz emitida por el plasma en la región del UV-Vis-NIR durante el proceso de síntesis. La luz emitida se debe exclusivamente a procesos de desexcitación radiativa (ver figura 2.6) de especies atómicas y moleculares que han sido excitadas previamente por colisiones con electrones. Por este motivo, solo se detecta información de una parte muy pequeña (menor del 10%) de las especies presentes, ya que una gran cantidad no sufren este tipo de procesos de emisión. Aún así, su utilidad está demostrada ya que se recoge información de especies que juegan un papel importante. La elevada sensibilidad de la OES permite detectar especies incluso en baja concentración, átomos y/o moléculas, así como iones atómicos y moleculares, que forman parte del plasma y que, mediante reacciones químicas y procesos de interacción con la superficie, juegan un papel determinante en muchas de las propiedades del material objeto de síntesis y estudio.

Una característica importante de la OES es que proporciona información de manera no destructiva, sin necesidad de alterar el plasma. Además de sensible, es una técnica selectiva y lineal dentro de un amplio rango de longitudes de onda e intensidades luminosas, por lo que es capaz de dar una respuesta proporcional a la concentración de las especies detectadas en el plasma. Sin embargo, está limitada por la gran dificultad de determinar la concentración absoluta de las especies, ya que una parte de las moléculas de una misma especie pueden estar excitadas y sufrir procesos de desexcitación radiativa, pero no tienen por qué ser todas las presentes. Existe una forma de realizar un análisis más cuantitativo a partir de estudios de *actinometría*, aunque no se han realizado en este trabajo (normalmente es muy compleja).<sup>24</sup> Por tanto, en general, la espectroscopía de emisión nos da acceso sólo a variaciones de las concentraciones relativas de *especies excitadas* del plasma en función de los parámetros de la descarga (presión, potencia, flujo de gases) ya que las intensidades de emisión son proporcionales a las concentraciones de las especies excitadas.

La técnica OES, como muchas otras técnicas de espectroscopía, utiliza monocromadores capaces de discriminar las distintas longitudes de onda de la radiación que se está analizando (Figura 2.8 (a)). Los monocromadores constan de un elemento dispersor o separador (red de difracción, D en la figura 2.8 (a)) y de un conjunto de espejos y rendijas utilizados para modificar la dirección y sección del haz de luz. La resolución teórica (R) de una red de difracción como la utilizada en este trabajo, es decir, su capacidad para separar diferentes longitudes de onda en componentes muy próximas, definida como anchura espectral, es del orden de los 0.1 nm (debido al límite de difracción). La región espectral de longitudes de onda de

interés está en el rango (200 nm-1100 nm). Esta es la resolución máxima de la red de difracción, aunque la resolución del monocromador está también limitada por factores como la anchura de las rendijas utilizadas y la distancia focal. La anchura de las rendijas determina la resolución del monocromador y la sensibilidad de la medida ya que la sección del haz de luz que penetra en el monocromador disminuye al estrecharse la rendija, lo cual hace que sea menor la intensidad de luz que llega al detector.

El equipo utilizado en el ICMM para los estudios de OES consiste en un monocromador (EGG & Princeton Applied Research 1235) con un montaje óptico del tipo Czerny-Turner de 0.275 m donde está incluida la red de difracción holográfica cuadrada de 6.8 cm de lado (con apertura óptica  $f/3.8$ ) y 1200 surcos/mm. Las rendijas de entrada de la luz al monocromador pueden variar entre 10  $\mu\text{m}$  y 3 mm, siendo 25  $\mu\text{m}$  la anchura de las rendijas empleadas. El monocromador tiene una resolución espectral de 0.1 nm. La luz procedente del plasma se registra a través de una ventana de cuarzo del reactor y mediante una fibra óptica colocada perpendicularmente a la parte central del plasma. Las medidas se realizan 5 minutos después de la ignición del plasma. El detector utilizado para captar la luz del plasma es del tipo no intensificado (unintensified EGG & Princeton Applied Research 1453A) y está constituido por un conjunto de 1024 fotodiodos de silicio de unos 25  $\mu\text{m}$  de ancho por 2.5 mm de alto, con lo que la anchura del detector es de 25 mm y su respuesta espectral va desde los 200 nm hasta los 1100 nm. La salida del detector se gestiona a través de un módulo convertidor de señales (EGG & Princeton Applied Research 1471A) para su control y adquisición de datos mediante PC.

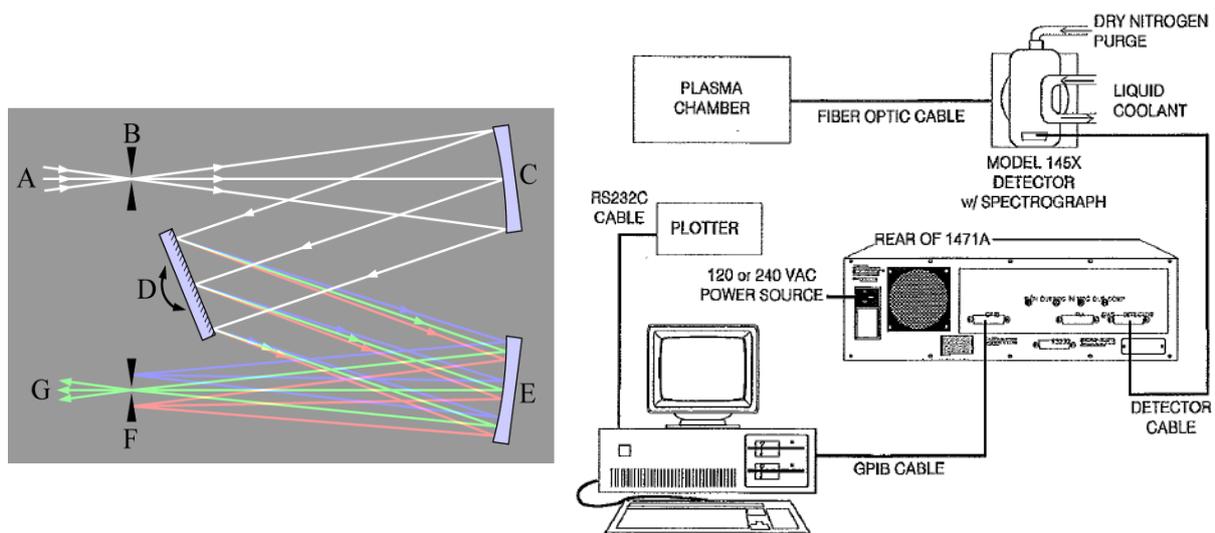


Figura 2.8. (a) Monocromador tipo Czerny-Turner. Fuente luminosa (A), ranura de entrada (B), espejo colimador (C), red de difracción (D), recogida por otro espejo (E) la luz obtenida es convergente, ranura de salida (F), detector (G). (b) Esquema del Equipo de OES del ICMM. El módulo del detector incluye el monocromador.

La aplicación de la OES al análisis de las diferentes descargas, requiere del conocimiento previo de las transiciones radiativas características de cada una de los gases (Ar, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) presentes en la mezcla considerada, ya que habitualmente se dan solapamientos entre líneas radiativas que de este modo se pueden discriminar.<sup>25-33</sup>

## **2.4 Caracterización de los depósitos grafénicos**

### **2.4.1 Espectroscopía Raman**

La espectroscopía Raman se considera una línea prioritaria de investigación dentro del área de los nuevos nanomateriales basados en carbono, y ocupa un lugar fundamental dentro del estudio del grafeno. Es una técnica ideal, rápida y no destructiva. Se fundamenta en el hecho de que cuando un haz monocromático de luz láser (normalmente visible o NIR) incide sobre una muestra, se da un proceso de dispersión inelástica en el que la luz interactúa con las vibraciones y fonones de la muestra, con el resultado de una pérdida o ganancia de energía que puede ser medida. Esta magnitud viene dada por el desplazamiento Raman, esto es, el corrimiento en energía o en frecuencia entre el haz incidente y la luz dispersada, proporciona información sobre las vibraciones moleculares, los fonones y otras posibles excitaciones en la muestra. Su utilización ha sido determinante para el desarrollo de este trabajo y en este apartado se ha tratado como parte integral del desarrollo experimental. Sin embargo, el enfoque adoptado es eminentemente diagnóstico, por lo que no entramos en el detalle en los aspectos teóricos del efecto Raman, las vibraciones moleculares, la teoría de grupos o la representación del material en el espacio recíproco. La información ampliada sobre estos temas se puede encontrar en detalle en las referencias.<sup>34-36</sup>

La espectroscopía Raman en el grafeno permite caracterizar el número y orientación de las capas, la calidad y el tipo de bordes de las láminas y todo tipo de perturbaciones de la red debidas a tensiones, dopado, desorden o grupos químicos funcionales adheridos. Las vibraciones moleculares (fonones de la red) de las monocapas de grafeno incluyen tres modos de vibración denominados acústicos (A) y otros tres modos denominados ópticos (O). A su vez se dividen en modos perpendiculares al plano o fuera de plano (Z) y modos de vibración en el plano longitudinales (L) o transversales (T).

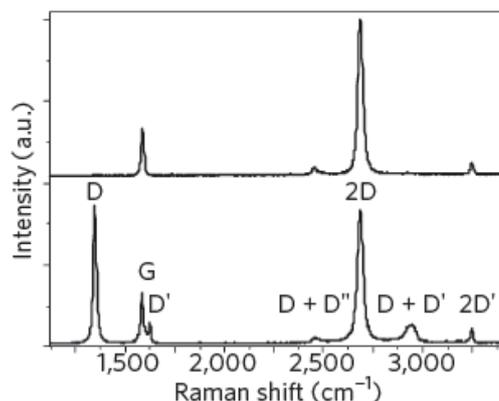


Figura 2.9 Espectro Raman del grafeno (sup.) y del grafeno con defectos (inf.). Adaptado de ref.37.

El modo de vibración fonónico denominado E<sub>2g</sub> es activo en Raman siendo una vibración óptica en el plano de la red de carbono (TO, LO). Este modo da lugar a la banda G (1582 cm<sup>-1</sup>) en el espectro Raman de grafeno. En el espectro de las muestras de grafeno se observan sin embargo otras características. En primer lugar, existe una banda normalmente más intensa denominada 2D o G', que aparece alrededor de 2700 cm<sup>-1</sup>. Esta banda 2D es más intensa que la banda G en grafeno, pero menos intensa en grafito. Para determinar el origen de esta banda, es necesario primero hacer referencia a una tercera banda D (1350 cm<sup>-1</sup>). La banda D en principio es debida a las vibraciones de anillos aromáticos y en el caso del grafeno requiere un defecto para ser activa. Procede de un modo TO y es un proceso activado por lo que se conoce como "doble resonancia". Los procesos de doble resonancia que se generan mediante la espectroscopía Raman dan lugar a otro pico denominado D' alrededor de 1620 cm<sup>-1</sup> y también son producto de la existencia de defectos en la red.<sup>37</sup> En relación a estos dos picos activados por defectos, existen otros dos, que son los sobretonos de estos, denominados 2D y 2D' y que se encuentran aproximadamente al doble de frecuencia. Debido al fenómeno que origina los picos 2D y 2D', basado en un proceso donde se satisface la conservación del momento de dos fonones con vectores de onda opuestos, no se necesitan defectos para su activación y por lo tanto están siempre presentes. Tanto la banda D como la 2D tienen un comportamiento dispersivo y su frecuencia de vibración depende de la energía del laser utilizado.<sup>36</sup> En el caso del pico D su frecuencia aumenta linealmente con la energía del laser a razón de 50 cm<sup>-1</sup>/eV. En el caso del pico 2D el aumento es más o menos el doble. Existe también una banda a 2450 cm<sup>-1</sup> cuyo origen se está debatiendo. Se suele asignar a una combinación entre el pico D y otro pico denominado D'', alrededor de 1100 cm<sup>-1</sup>, que se observa en muestras con defectos cuando se utiliza un laser dentro del visible. La banda se indica como D+D''. La figura 2.9 muestra el espectro Raman de grafeno y los cambios que experimenta en presencia de defectos.

Uno de los objetivos primarios de la caracterización mediante Raman es la determinación del número de capas de grafeno. Las diferencias fundamentales que existen entre los espectros de una monocapa de grafeno y dos o más capas se observan en la relación de intensidad entre los picos G y 2D, la anchura (FWHM) de 2D y en la aparición de otras vibraciones como el modo de cizalla (C) o los modos de respiración de las capas (LBMs) debidos a movimientos relativos entre los planos de grafeno. Cuando se caracteriza una monocapa de grafeno la banda 2D muestra una forma lorentziana simétrica con una anchura a media altura FWHM de  $\sim 24 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>38</sup> La intensidad relativa 2D/G suele ser mayor de 2 en las muestras con muy baja densidad de defectos. La figura 2.10 muestra el espectro Raman de grafeno de una capa y dos capas.

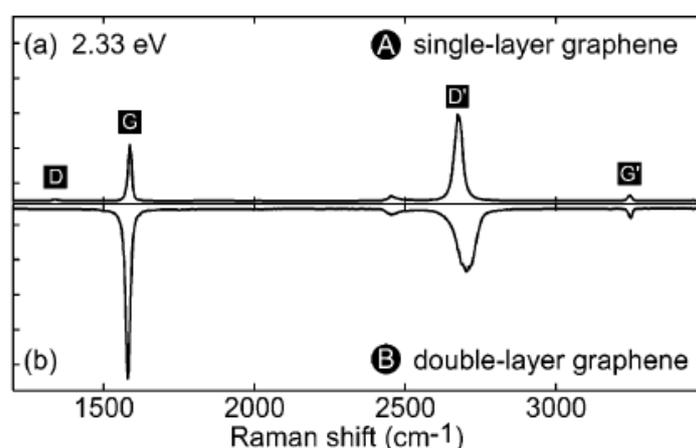


Figura 2.10 (a) Espectro Raman del grafeno monocapa y (b) de dos capas invertido. Adaptado de ref.39.

Si la muestra a caracterizar se trata de una doble capa en el caso de que la muestra este orientada según un apilamiento AB (Bernal Stacking), propio del grafito, se produce un cambio significativo en la forma e intensidad del pico.<sup>40</sup> Para el caso de una bicapa la banda 2D se puede dividir en cuatro componentes con una frecuencia creciente dentro de la banda, 2D1B, 2D1A, 2D2A, 2D2B donde 2D1A, 2D2A tienen una intensidad mayor. La anchura total de la banda 2D aumenta por encima de  $40 \text{ cm}^{-1}$ . Su intensidad es similar a la de la banda G. El centro del pico también se desplaza a frecuencias un poco mayores en relación al caso de una monocapa. Existen también referencias a la caracterización de grafeno de tres capas.<sup>36</sup> La separación en términos energéticos de estos modos es muy pequeña, aunque realizando un ajuste de las bandas se observa la necesidad de hasta seis lorentzianas de una anchura de  $24 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que la anchura total del pico 2D es superior al caso de una doble capa, como se observa en la figura 2.11.

El modo C es un modo de baja frecuencia ( $\sim 42 \text{ cm}^{-1}$ ) con simetría E2g. Por lo tanto la ausencia del pico C debería ser la evidencia más directa de la existencia de una

monocapa, aunque la ausencia de un pico no debe ser un criterio primario para la determinación del número de capas. Por otro lado, la posición del centro de pico de C depende del número de capas ( $\sim 31 \text{ cm}^{-1}$  para una doble capa) lo que se puede utilizar para su determinación. Una limitación a la hora de detectar el pico C es que su posición está por debajo de la frecuencia de corte de los filtros (notch y edge) de muchos espectrómetros. Este problema se solucionó por primera vez combinando un filtro BraggGrate con un monocromador simple, adquiriendo el espectro Raman de varias muestras con un número variable de capas (N). Incluso se ha publicado una relación analítica donde el pico C se desplaza a frecuencias crecientes con el número de capas en el caso de apilamiento AB, típico del grafito. Como ya se ha citado, los modos RBMs de las muestras de grafeno de varias capas también se pueden observar a bajas frecuencias en el rango  $80\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>37</sup>

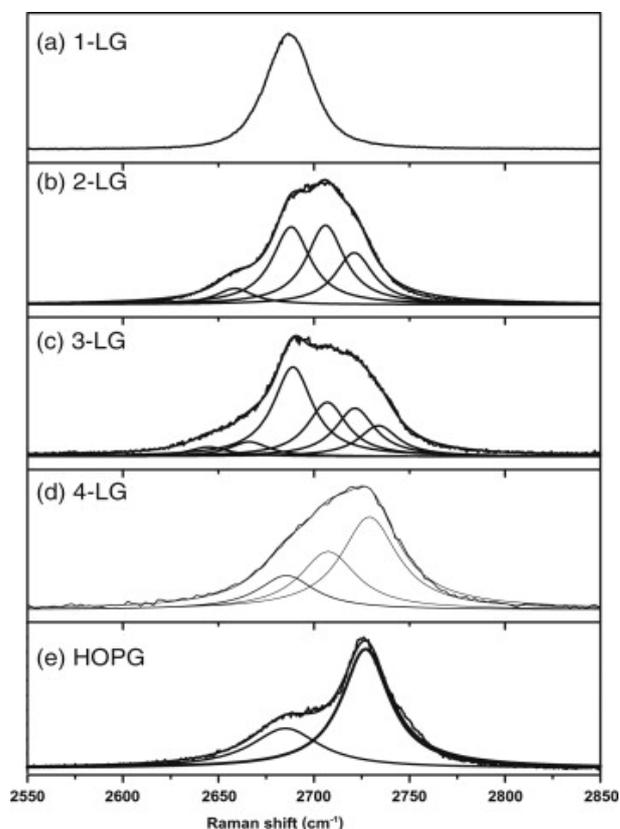


Figura 2.11 Anchura de la banda 2D medida con laser de 2.41 eV (a) 1-LG, (b) 2-LG, (c) 3-LG, (d) 4-LG, (e) HOPG. Adaptado de ref.36.

No todas las muestras de grafeno que se sintetizan tienen un apilamiento ordenado AB. Por ejemplo, las muestras crecidas mediante deposición química en fase vapor (CVD) o por segregación de carbono. En este caso se habla de carbono o grafeno turbostrático, cuya representación se ha mostrado en la figura 1.5 del capítulo anterior. En algunas orientaciones el resultado del apilamiento desordenado es que el

espectro Raman mostrará un pico 2D con similares características al caso de una monocapa, en cuanto a su anchura e intensidad. Por lo tanto se debe ser cuidadoso al caracterizar el pico 2D y no asignarlo erróneamente a una muestra monocapa cuando puede ser el resultado de un apilamiento desordenado.

También existen referencias de caracterizaciones de zonas donde el grafeno presenta pliegues formados por el solapamiento de la propia monocapa sobre sí misma. La caracterización de los pliegues y las zonas de grafeno basal muestran que aunque el pico 2D tiene características similares, existe un desplazamiento a mayor frecuencia en las zonas de solapamiento.<sup>38</sup>

La caracterización de la naturaleza de los defectos dentro de la red, es fundamental para conocer las características de las muestras de grafeno. La activación de los picos D y D' es habitual en el caso de encontrar defectos en la red. Para cuantificar la cantidad de defectos la primera estrategia es comparar la relación de intensidades D/G. Esta relación aumenta con el número de defectos. Por otro lado todos los picos se ensanchan y si el número de defectos es muy grande, G y D' se solapan en un solo pico que suele aparecer a  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Estas relaciones se han desarrollado a través de datos empíricos.<sup>41-42</sup> Se han buscado relaciones entre D/G y el tamaño de nanocristales o nanodominios de grafeno. También para determinar la distancia media entre defectos. En principio, para un nanocristal sin defectos internos la intensidad del pico G es proporcional a su área ( $L_a^2$ ), donde  $L_a$  es la longitud del borde de grano y la intensidad del pico D proporcional a toda la longitud del borde  $L_a$ , por lo que  $D/G \sim 1/L_a$ . En el caso de una muestra donde se quiere tener una indicación de la distancia media entre defectos de diversa naturaleza LD con una longitud de onda de muestreo láser  $\lambda$  se obtiene la relación  $D/G \sim C(\lambda)/(LD^2)$ .<sup>43</sup>

Se han desarrollado trabajos experimentales donde se ha observado una relación entre las intensidades de los picos D y D' a la hora de caracterizar la naturaleza de los defectos asociados a estas bandas.<sup>44</sup> Mediante la caracterización de diferentes muestras preparadas expresamente para su estudio se ha encontrado que la relación D/D' tiene valores relacionados con el tipo de defecto mayoritario. La relación tiene un máximo ( $\sim 13$ ) para defectos asociados a estructura  $sp^3$ , decreciendo a valores alrededor de ( $\sim 7$ ) para defectos generados por vacantes hasta alcanzar un mínimo alrededor de ( $\sim 3.5$ ) en el caso de las fronteras de grano o bordes.

A lo largo de este trabajo se han utilizado dos equipos de espectroscopía Raman. Inicialmente se han realizado análisis preliminares mediante un equipo Raman de sobremesa portátil no confocal. El equipo se encuentra en los laboratorios del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, figura 2.12 (a). Se trata de un analizador EZRaman-N de ENWAVE Optronics. Está formado por un láser de Nd:YAG de 532 nm, acoplado mediante un monocromador a una cámara CCD enfriada mediante

dispositivo termoelectrónico. Está provisto de un microscopio LEICA DM 300 con varios objetivos de x4, x10, x20 y x50.

Para el análisis detallado de las muestras de mayor calidad y de menor espesor se ha utilizado un microscopio Raman Confocal de Alta resolución que se encuentra en los laboratorios del Servicio Científico-Técnico del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) de Madrid, figura 2.12 (b). Se trata de un equipo de la marca WITEC modelo Alpha300 RA. Está formado por un laser de Nd:YAG de 532 nm y un objetivo de x100 con el que el punto de enfoque es de unos 700 nm. Para minimizar el calentamiento se ha utilizado una potencia de 0.7 mW con un tiempo de integración de 1 segundo.

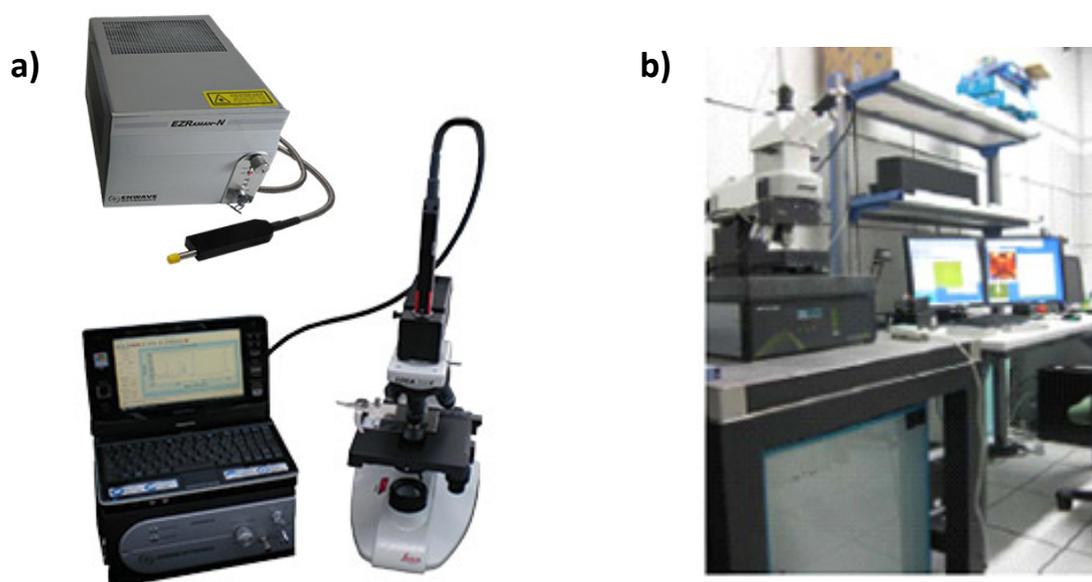


Figura 2.12. (a) Equipo Raman del laboratorio del ICMM. (b) Microscopio Raman Confocal del ICV.

#### 2.4.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos- X (XPS)

La espectroscopía XPS (siglas en Inglés de X- Ray Photoelectron Spectroscopy) también conocida como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) es una técnica de análisis químico utilizada para obtener información sobre la composición química de la superficie de las muestras. La técnica es extremadamente sensible a la superficie de la muestra siendo la profundidad de análisis inferior a los 3 nm.<sup>45</sup> La información que se puede extraer incluye la identificación de los elementos presentes de un modo cualitativo, el estado de oxidación y los enlaces formados. También se puede extraer información semi cuantitativa aproximada de la composición elemental.

El fundamento de la técnica se basa en el efecto fotoeléctrico descrito teóricamente por Albert Einstein en 1905.<sup>46</sup> Se utiliza un haz de rayos X monocromático, con una energía determinada, típicamente la correspondientes a la emisión del Al K $\alpha$  (1486.6 eV) o Mg K $\alpha$  (1253.6 eV), para iluminar y ionizar la muestra, excitando los electrones de los orbitales internos de los átomos presentes. Estos electrones excitados abandonan la muestra con una determinada energía cinética ( $KE$ ), que depende de la energía de ligadura ( $BE$ ) que tienen en el átomo correspondiente, según la relación del efecto fotoeléctrico:

$$KE = h\nu - BE - \phi$$

donde  $h\nu$  representa la energía de los fotones incidentes y  $\phi$  es un factor denominado función de trabajo del material, al que en su caso hay que añadir la función de trabajo del propio analizador.<sup>47-48</sup> La  $BE$  es característica de los elementos presentes.<sup>49-50</sup> Los análisis se realizan en un ambiente de UHV con una presión base alrededor de  $10^{-10}$  mbar con objeto de desorber las capas adheridas sobre la muestra y facilitar que los electrones de la muestra lleguen al espectrómetro, que de otro modo pueden ser atrapados por las moléculas del ambiente. Una vez los electrones llegan al espectrómetro, se mide su  $KE$  y se muestra en un espectro típico donde se pueden observar los picos correspondientes a los elementos presentes y su estado químico. Utilizando la relación del efecto fotoeléctrico se puede representar también su  $BE$ . A partir de los factores de sensibilidad correspondientes se puede realizar adicionalmente estimaciones de la cantidad de cada elemento, es decir, el análisis semi cuantitativo.<sup>51</sup> Para el estudio del estado químico es necesario que la superficie sea conductora, ya que las muestras no conductoras pueden sufrir un efecto de carga que desplaza los picos de su posición normal.<sup>52</sup>

En este trabajo se ha utilizado un instrumento situado en el Servicio de Espectroscopía de Fotoelectrones del CITIUS (Universidad de Sevilla). Se trata de un equipo de la marca SPECS equipado con una analizador PHOIBOS 150 9MCD y una fuente de rayos X Al K $\alpha$  (1486.6 eV) operando a 12.5 kV y 250 W. La presión de la cámara durante los análisis ha sido de  $3 \times 10^{-10}$  mbar. La adquisición de los electrones se ha realizado con una energía de paso en el espectrómetro de 40 eV (resolución de 1.0 eV). Los espectros, tanto generales como detallados para cada elemento, se han adquirido tras calentar las muestras a 150°C. Las intensidades de los picos se han calculado extrayendo el ruido de fondo utilizando los programas de tratamiento de datos CasaXPS y UNIFIT-2009. Las relaciones de concentraciones se han derivado a partir de las secciones transversales de las bases de datos del NIST.<sup>53</sup>

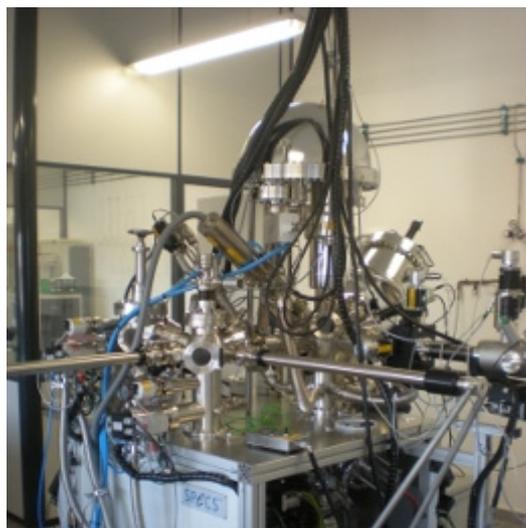


Figura 2.13. Equipo XPS SPECS PHOIBOS 150 situado en el CITIUS (US).

### 2.4.3 Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM)

La microscopía AFM (siglas en inglés de Atomic Force Microscopy) es una técnica utilizada habitualmente para obtener imágenes de la superficie con resolución nanométrica, a partir de las cuales se puede evaluar la morfología, el espesor y las dimensiones del grafeno depositado y los diferentes parámetros de rugosidad de la muestra y el sustrato. Tiene una ventaja diferencial con otras técnicas de microscopía en el sentido de que la muestra no tiene que ser conductora para ser observada con detalle (p. ej. como en SEM o STM) y que la información obtenida es estrictamente superficial.

Existen fundamentalmente dos modos de trabajo; modo de contacto y modo dinámico. El fundamento de la técnica en el modo de contacto recuerda al de un perfilómetro tradicional. Para obtener las imágenes se pone en contacto una punta de Si o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , con un diámetro de contacto de entre 10-15 nm con la muestra, y se mueven relativamente escaneando la superficie. Según se muestra en la Figura 2.14 (a), la punta está posicionada en el borde de una palanquilla o lámina flexible (cantiléver). La flexión de la palanquilla al contacto con la muestra en movimiento se monitoriza con un láser que, por reflexión sobre el borde de la palanquilla, transmite los valores locales del perfil superficial a un fotodiodo detector. En el modo dinámico, la punta oscila a la frecuencia de resonancia de la palanquilla; la amplitud de oscilación varía al rastrear la superficie lo que se utiliza en este caso como señal en el fotodiodo, en vez de la flexión. A su vez, el fotodiodo convierte esa información óptica en una señal eléctrica que se envía al sistema de procesamiento informático. Simultáneamente, el

sistema mueve la muestra verticalmente mediante el escáner piezoeléctrico (PZT), corrigiendo los valores de flexión o amplitud de oscilación del cantilever y obteniendo en cada punto el valor del perfil del relieve de la superficie. Tras el escaneo de la superficie, el resultado es un mapa tridimensional de la región observada (ventana de observación).<sup>54-55</sup>

Junto con el perfil 3D de la superficie, con el AFM se pueden realizar otro tipo de medidas. En el modo dinámico se pueden obtener imágenes de contraste de fase, atribuido a diferencias en la disipación de energía en cada punto de la superficie durante la adquisición,<sup>56</sup> que puede revelar diferentes propiedades mecánicas o eléctricas locales.<sup>57-60</sup> En el modo de contacto también se puede adquirir información adicional. Monitorizando la torsión de la palanquilla, se pueden obtener las fuerzas de fricción, o de contacto lateral, con la superficie. Este tipo de señal es particularmente interesante en el caso del grafeno y otros materiales bidimensionales,<sup>61</sup> ya que presentan unos coeficientes de fricción muy bajos y diferentes a los sustratos soporte. Este tipo de medidas se ha utilizado en esta tesis para localizar los copos de grafeno, diferenciar entre zonas del sustrato cubiertas y no cubiertas con grafeno y como indicación del número de capas en depósitos multicapa. Este método ha permitido revelar la estructura interna de los granos de grafeno, que queda enmascarada en las imágenes de topografía debido a la rugosidad superficial. Las imágenes de fuerza lateral también pueden revelar la periodicidad atómica del grafeno depositado.

Aumentando la fuerza de contacto, también se puede llegar a barrer el recubrimiento como en un experimento de desgaste. Estas medidas han permitido conocer el espesor de algunas capas y estudiar la morfología, la rugosidad o la erosión del sustrato tras el depósito. Tras los estudios de desgaste, la punta se contamina con el material retirado y se debe cambiar en caso de volver a hacer imagen.<sup>62-63</sup>

Existen otros modos de trabajo del AFM que no se han utilizado en este trabajo, aunque pueden ser de gran interés para el estudio del grafeno, siendo interesante conocer las posibilidades que ofrece la técnica.<sup>64-66</sup>

Las imágenes en el rango nanométrico y demás medidas de rugosidad y fricción se han llevado a cabo en el ICMM utilizando un Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM), modelo Cervantes de Nanotec Electrónica a temperatura ambiente y el software de control, adquisición y tratamiento de datos que incluye el equipo. En la Figura 2.14 (b) se muestra una fotografía del microscopio utilizado.<sup>67</sup>

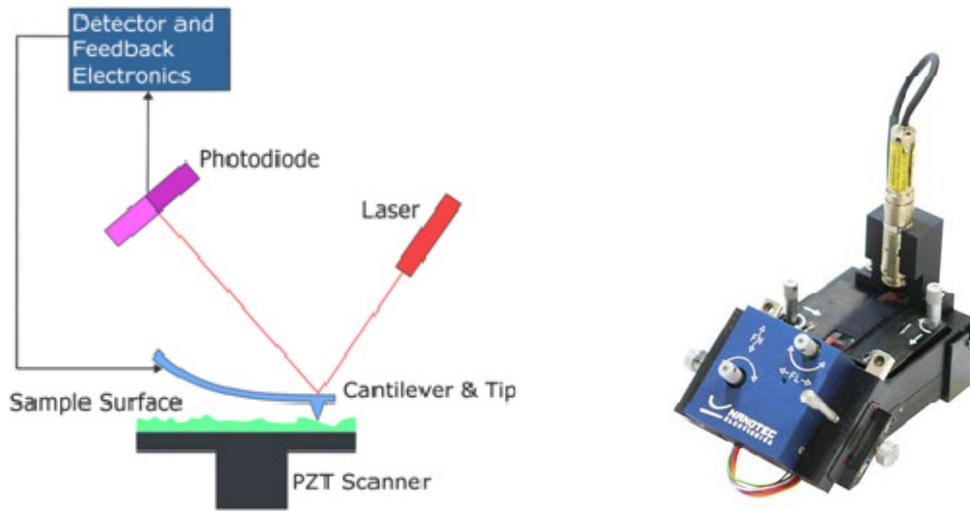


Figura 2.14 (a) Representación esquemática del Microscopio de Fuerzas Atómicas. (b) Equipo de AFM, modelo Cervantes de NANOTEC.

Se han utilizado los dos modos diferentes de operación, el modo dinámico excitando la punta a su frecuencia de resonancia (~75 kHz) para la adquisición simultánea de imágenes de fase y topografía y el modo de contacto para la adquisición simultánea de imágenes topográficas y de fuerzas laterales.

#### 2.4.4 Medida de resistencia de hoja

El sistema de medida de resistencia de hoja permite obtener la resistencia y resistividad de las capas de grafeno continuas depositadas. La figura 2.15 (a) muestra la geometría del ensayo. Se trata de una configuración de cuatro electrodos en línea separados por una misma distancia ( $s = 1\text{mm}$ ). Para cada valor de la corriente aplicada a través de los electrodos externos, el equipo nos da la medida de la correspondiente caída de voltaje entre los electrodos internos como se observa en la figura 2.15 (a). El instrumento permite realizar las medidas de resistividad y resistencia de hoja eliminando las contribuciones de las resistencias de cableado y de contacto y de los potenciales de contacto.<sup>68-69</sup> Para ello, el equipo lleva asociado una fuente de alimentación de corriente constante y controlable que se puede variar entre 10 nA y 10 mA, y se puede aplicar en los dos sentidos de la corriente sin mover los electrodos, lo que permite eliminar las contribuciones mencionadas.<sup>70</sup> Las variables comunes al experimento son principalmente la corriente aplicada a través de los electrodos y la presión de contacto de las puntas. En este trabajo las medidas se han realizado

aplicando desde 0.01 hasta 1  $\mu\text{A}$ , normalmente en 4 puntos situados en diferentes posiciones o rotando la muestra. Respecto a la presión utilizada, se ha seleccionado la correspondiente a 50 gr., entre los valores mínimo y máximo de carga disponibles en el equipo (entre 20 y 100 gr). Durante el proceso de medida también se ha tenido en cuenta la posible degradación temporal de los recubrimientos tomando medidas distintos días. En este tipo de recubrimientos no se ha observado una influencia destacable en las medidas. La medida es reproducible también en el tiempo.

La obtención de los valores de resistividad de la lámina o resistencia de hoja se realiza mediante un ajuste lineal de los valores del potencial ( $V(V.)$ ) medido entre los electrodos internos obtenido para los diferentes valores de la corriente aplicada ( $I(A.)$ ), entre los electrodos externos, utilizando las siguientes expresiones<sup>69</sup>:

$$I(A.) = \frac{C \left( \frac{a}{d}; \frac{d}{s} \right) \cdot t(cm)}{\rho} V(V.)$$

Donde el espesor de la capa,  $t$ , viene expresado en cm, de forma que el resultado de la resistividad,  $\rho$ , resulta en  $\Omega \cdot \text{cm}$ . En la ecuación anterior, el coeficiente  $C$ , es un factor numérico de corrección dependiente de las dimensiones y geometría de la muestra (ver ref. 69). Para muestras rectangulares los factores  $a$  y  $d$  representan los lados de la lámina. El factor  $s$  representa la distancia entre cada uno de los electrodos equidistantes. Reorganizando la ecuación se puede extraer la relación para la expresión de  $\rho$ :

$$\rho(\Omega \text{cm}) = \left( C \left( \frac{a}{d}; \frac{d}{s} \right) \cdot t(cm) \right) \frac{V(V.)}{I(A.)}$$

Finalmente, la expresión de la resistencia cuadrada  $R_{\text{cuadrada}} = R_{\square}$  viene dada por:

$$R_{\square} = \frac{\rho(\Omega \text{cm})}{t(cm)} = \left( C \left( \frac{a}{d}; \frac{d}{s} \right) \right) \frac{V(V.)}{I(A.)}$$

Se trata de un valor independiente del espesor, de gran utilidad para la comparación directa de diferentes muestras.

Las medidas de resistencia de hoja de grafeno se han llevado a cabo en el ICMM utilizando un equipo marca JANDEL modelo RMS2 que dispone de un sistema de cuatro puntas alineadas de acuerdo con la configuración de la figura 2.15 (a). La figura 2.15 (b) ofrece una fotografía de conjunto.

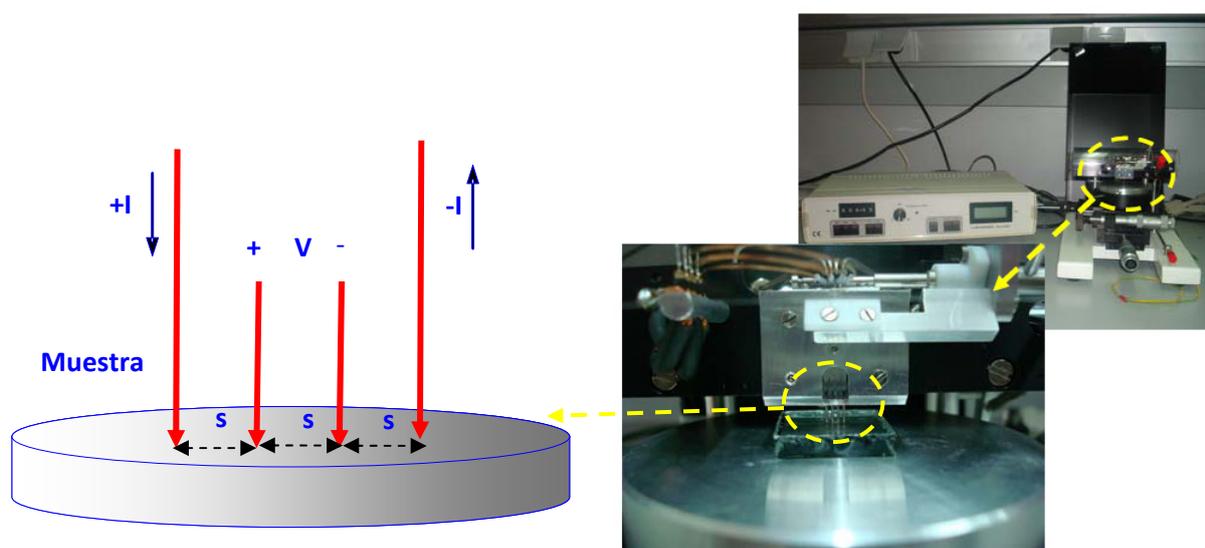


Figura 2.15 (a) Esquema de la medida de resistencia de hoja. (b) Fotografías del equipo de cuatro puntas con un detalle de la configuración de la medida.

#### 2.4.5 Espectrofotometría UV-Vis-NIR

La espectrofotometría se ha utilizado para obtener los valores de transmitancia óptica de las capas de grafeno sobre sustrato transparente en el rango de luz ultravioleta, visible e infrarrojo cercano, utilizando un espectrofotómetro provisto de esfera integradora. El sistema posee un haz de luz dividido en dos partes. Inicialmente se toma como referencia la señal de los haces sin interponer la muestra en la entrada de la esfera integradora de luz (lado muestra, figura 2.16). Posteriormente se sitúa la muestra en el camino de uno de los haces de luz y se compara la medida con la referencia anterior. La diferencia de las dos medidas nos da la transmitancia o

absorbancia de la muestra. En el caso de utilizar un sustrato transparente como en el caso del grafeno, se puede tomar la referencia inicial con el sustrato sin grafeno situado en la esfera (lado muestra), para eliminar la componente especular del sustrato y su absorbancia. La esfera utiliza un  $\text{BaSO}_4$  como material totalmente reflectante para que toda la señal quede confinada en la esfera.

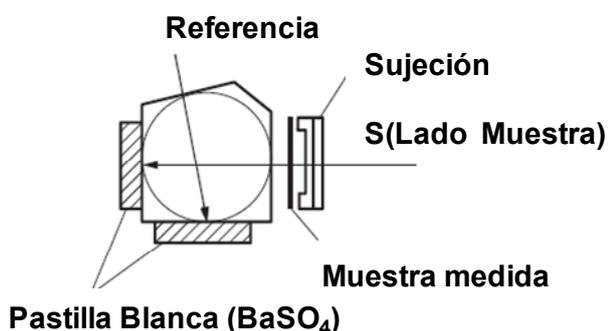


Figura 2.16 (a) Configuración de la esfera integradora para la medida de la transmitancia. (b) Espectrofotómetro SHIMADZU SolidSpec- 3700, perteneciente al ICMM.

La figura 2.16 muestra una fotografía del espectrofotómetro UV-VIS-NIR de la marca SHIMADZU modelo SolidSpec – 3700 utilizado en el ICMM, cuyas características son<sup>71</sup>:

- Rango de medidas; 175 a 3300 nm ( $57.140$  a  $3.030$   $\text{cm}^{-1}$ ). Utiliza tres sensores para tres rangos diferentes de longitudes de onda (PMT de 175 a 1000 nm, PbS entre 1000 y 3000 nm y InGaAs entre 800 y 1500 nm).
- Reproducibilidad en longitud de onda: mejor de 0.04 nm (en UV y visible), autocalibrado.

La ventana de observación en las medidas de transmitancia en el caso de las muestras de grafeno está en el rango entre 240 nm y 2000 nm. Se han realizado las medidas con una resolución en longitud de onda de 2nm y con un tiempo de adquisición en cada punto de 0.5 segundos.

### 2.4.6 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas se basa en la obtención de iones a partir de moléculas en estado gaseoso. Una vez se han obtenido los iones, se separan de acuerdo con su masa y su carga y se analizan mediante un dispositivo adecuado (un cuadrupolo de masas en este caso). El espectro de masas representa en consecuencia un parámetro, la corriente, relacionada con la abundancia de los diferentes tipos de iones en función de la relación masa/carga de cada uno de ellos.

En este trabajo, la espectrometría de masas se ha utilizado para evaluar *ex situ*, la naturaleza de las moléculas gaseosas desorbidas de la superficie de las capas de grafeno continuas. No se ha utilizado durante la síntesis. Tras su depósito, se evalúa la conductividad de la muestra y se somete a un calentamiento en una cámara de UHV donde simultáneamente se realiza la espectrometría. La figura 2.17(a) muestra el esquema de un analizador. La figura 2.17(b) muestra el montaje en la cámara de UHV.

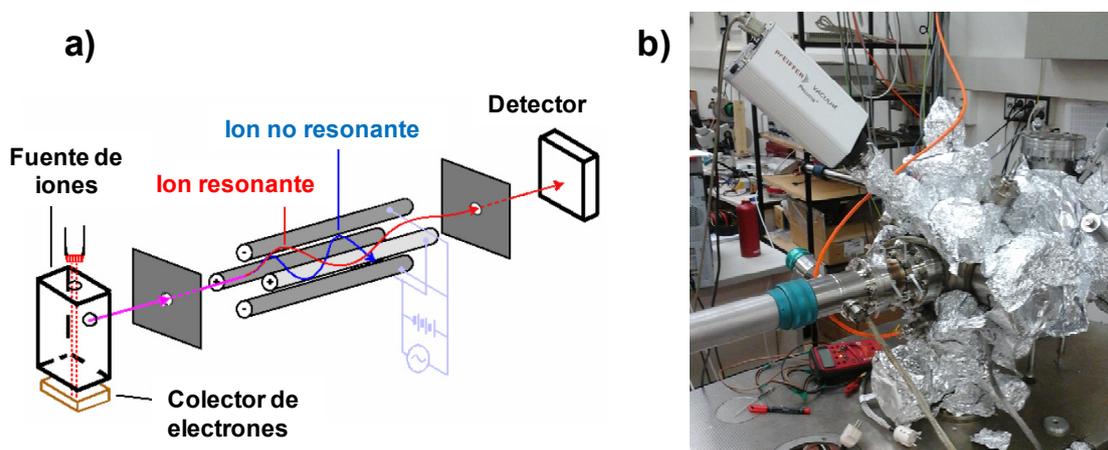


Figura 2.17 (a) Esquema de un analizador de masas cuadrupolar. (b) Espectrómetro de masas acoplado a una cámara de UHV en los laboratorios del ICMM.

El calentamiento de la muestra se lleva a cabo mediante un haz de electrones. Las moléculas desorbidas, son ionizadas mediante un filamento de Ytrio (mecanismo de impacto electrónico, fuente de iones fig. 2.17(a)). A continuación, los iones generados son dirigidos hacia el centro del cuadrupolo de masas, que actúa como un filtro variable. El analizador cuadrupolar está formado por cuatro barras metálicas, rectas y paralelas. Sobre estas barras, por pares alternos, se aplica un potencial constante  $V$  y uno alterno de radiofrecuencia variable que influye en el movimiento lateral de los iones dependiendo de su relación carga/masa. Para cada rango o valor de frecuencia en cada paso del filtro, solamente un determinado tipo de ion resonante (con relación carga/masa determinada) alcanza el detector. Los restantes iones chocan con las varillas del cuadrupolo. De esta manera, se comporta como un filtro. Los iones

resonantes en cada paso alcanzan el detector, caja de faraday, donde se obtiene directamente la corriente iónica.

El analizador de masas utilizado en este trabajo es de la marca PFEIFFER VACUUM Modelo Prisma™ QME 200 y está instalado en una cámara de UHV. El rango de adquisición está entre 1...200 uma. El detector es del tipo caja de faraday con un límite de detección de  $2 \cdot 10^{-12}$  mbar. La presión y temperatura máxima de trabajo está en  $10^{-4}$  mbar y 150°C respectivamente.

## 2.5 Métodos Teóricos para determinar los Mecanismos de Reacción

Se han realizado simulaciones atomísticas de primeros principios de algunos procesos químicos analizados durante el desarrollo de la tesis. Mediante estas simulaciones *ab initio*, energías totales, fuerzas y tensiones han sido minimizadas (simultáneamente para la estructura y la red cristalina) utilizando el formalismo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), a través de su implementación en el paquete QUANTUM EXPRESSO.<sup>72</sup> Para introducir las fuerzas dispersivas se ha adoptado una corrección de van der Waals perturbativa con el objeto de chequear el efecto de las interacciones de larga distancia en las diferentes configuraciones analizadas.<sup>73-74</sup> Para introducir los efectos de intercambio y correlación se ha empleado una parametrización basada en la aproximación generalizada del gradiente de la densidad (GGA)<sup>75</sup> y se ha utilizado pseudopotenciales con corrección relativista para modelizar las interacciones ion-electrón.<sup>76</sup> Las energías de activación y los estados de transición se han calculado mediante la aproximación "Climbing-image Nudged Elastic Band" (CI-NEB)<sup>77</sup> también implementada en el paquete QUANTUM EXPRESSO. Dentro de este formalismo, tanto para el estado inicial, como para los estados imagen intermedios y estado final se permite su relajación y optimización estructural completa. La superficie [11-20] de cuarzo se ha modelizado como una geometría repetida en forma de bloque (slab): (i) un bloque de cinco capas atómicas de cuarzo (pasivadas por H en su parte inferior) con una distancia mínima de 25 Å de vacío entre celdas de simulación adyacentes a lo largo del eje perpendicular a la superficie; así como (ii) se han usado unas condiciones de contorno completamente periódicas representando una superficie infinita con una estequiometría perfectamente balanceada para evitar efectos de polarización de la superficie. En todos los procesos de relajación las dos capas inferiores se mantuvieron fijas para dar cuenta del efecto de volumen cristalino. Todas las zonas de Brillouin fueron estudiadas mediante unas rejillas óptimas del tipo Monkhorst-Pack<sup>78</sup>, garantizando una convergencia completa en energía y densidad electrónica. Se han repetido algunos de los cálculos incluyendo una capa de cuarzo física extra sin encontrar variaciones significativas en la energía total.

## 2.6 Referencias

1. Albella, J. M., Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones. Ed. CSIC: Madrid, España, 2003.
2. Pierson, H. O., In *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) (Second Edition)*, William Andrew Publishing: Norwich, NY, 1999; pp 185-216.
3. Morosanu, C. E., *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*. Elsevier: 1990.
4. Sherman, A., *Chemical Vapor Deposition for Microelectronics*. Noyes Publications, 1982.
5. Liu, H.; Dandy, D. S., In *Diamond Chemical Vapor Deposition*, William Andrew Publishing: Park Ridge, NJ, 1995; pp 1-7.
6. Szekely, J.; Apelian, D., *Plasma Processing and Synthesis of Materials*. M.R.S. Series: North Holland, 1984; Vol. 30.
7. Lieberman, M. A.; Lichtenberg, A. J., *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. 2005.
8. Hernández-Muñoz, M. J. Estudio de Películas Aislantes de Silicio, Oxígeno y Nitrógeno Depositadas por Plasma ECR-CVD. UAM, Madrid, 1998.
9. Asmussen, J., *Handbook of Plasma Processing Technology*, Chapter 11: Electron Cyclotron Resonance Microwave Discharges For Etching and Thin Film Deposition. Noyes Publications: N.J. U.S.A, 1990.
10. Yoon, S. F.; Tan, K. H.; Rusli; Ahn, J., Modeling and analysis of the electron cyclotron resonance diamond-like carbon deposition process. *Journal of Applied Physics* **2002**, *91* (3), 1634-1639.
11. Matyash, K.; Schneider, R.; Bergmann, A.; Jacob, W.; Fantz, U.; Pecher, P., Modeling of hydrocarbon species in ECR methane plasmas. *Journal of Nuclear Materials* **2003**, *313–316*, 434-438.
12. Janev, R. K.; Reiter, D., Collision processes of CH<sub>y</sub> and CH<sub>y</sub><sup>+</sup> hydrocarbons with plasma electrons and protons. *Physics of Plasmas* **2002**, *9* (9), 4071-4081.
13. Cavallotti, C.; Masi, M.; Carrà, S., Modeling Plasma-Assisted Deposition of Diamond-Like Carbon Films. *Journal of The Electrochemical Society* **1998**, *145* (12), 4332-4341.
14. Mao, M.; Bogaerts, A., Investigating the plasma chemistry for the synthesis of carbon nanotubes/nanofibres in an inductively coupled plasma enhanced CVD system: the effect of different gas mixtures. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2010**, *43* (20), 205201.
15. Gordillo-Vázquez, F. J.; Camero, M.; Gómez-Aleixandre, C., Spectroscopic measurements of the electron temperature in low pressure radiofrequency Ar/H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> plasmas used for the synthesis of nanocarbon structures. *Plasma Sources Science and Technology* **2006**, *15* (1), 42.
16. Albella, J. M.; Gordillo Vázquez, F. J., Influence of the pressure and power on the non-equilibrium plasma chemistry of C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> and CH<sub>4</sub> affecting the

- synthesis of nanodiamond thin films from CH<sub>2</sub> (1%)/H<sub>2</sub>/Ar-rich plasmas. *Plasma Sources Science and Technology* **2004**, *57*, 50-57.
17. Albella, J. M.; Gordillo Vázquez, F. J., Distinct nonequilibrium plasma chemistry of C<sub>2</sub> affecting the synthesis of nanodiamond thin films from C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/(1%)/H<sub>2</sub>/Ar-rich plasmas. **2003**.
  18. Gordillo-Vázquez, F. J.; Albella, J. M., A quasianalytic kinetic model for nonequilibrium C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (1%)/H<sub>2</sub>/Ar RF plasmas of interest in nanocrystalline diamond growth. *Plasma Sources Science and Technology* **2002**, *11* (4), 498.
  19. Gordillo-Vázquez, F. J.; Gómez-Aleixandre, C.; Albella, J. M., Influence of the excitation frequency on CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasmas for diamond film deposition: electron energy distribution function and atomic hydrogen concentration. *Plasma Sources Science and Technology* **2001**, *10* (1), 99.
  20. Yoon, S. F.; Tan, K. H.; Rusli, J.; Ahn; Huang, Q. F., Effect of microwave power on diamond-like carbon films deposited using electron cyclotron resonance chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials* **2000**, *9* (12), 2024-2030.
  21. Bogdanowicz, R.; Golunski, L.; Sobaszek, M., Spatial characterization of H<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> dissociation level in microwave ECR plasma source by fibre-optic OES. *The European Physical Journal Special Topics* **2013**, *222* (9), 2223-2232.
  22. Camero, M.; Gordillo-Vázquez, F. J.; Gómez-Aleixandre, C., Low-Pressure PECVD of Nanoparticles in Carbon Thin Films from Ar/H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Plasmas: Synthesis of Films and Analysis of the Electron Energy Distribution Function. *Chemical Vapor Deposition* **2007**, *13* (6-7), 326-334.
  23. Thorne, A.; Litzén, U.; Johansson, S., *SpectroPhysics*. Springer-Verlag: Berlin, 1999.
  24. Coburn, J. W.; Chen, M., Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density. *Journal of Applied Physics* **1980**, *51* (6), 3134-3136.
  25. Clay, K. J.; Speakman, S. P.; Amaratunga, G. A. J.; Silva, S. R. P., Characterization of a-C:H:N deposition from CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> rf plasmas using optical emission spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **1996**, *79* (9), 7227-7233.
  26. Heintze, M.; Magureanu, M.; Kettlitz, M., Mechanism of C<sub>2</sub> hydrocarbon formation from methane in a pulsed microwave plasma. *Journal of Applied Physics* **2002**, *92* (12), 7022-7031.
  27. Gómez-Aleixandre, C.; Sánchez, O.; Albella, J. M., Influence of the discharge frequency (35 kHz and 13.56 MHz) on the composition of plasma enhanced chemical vapor deposition a-C:H films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1993**, *11* (1), 143-146.
  28. Fedoseev, D. V.; Varnin, V. P.; Deryagin, B. V., Synthesis of Diamond in Its Thermodynamic Metastability Region. *Russian Chemical Reviews* **1984**, *53* (5), 435.
  29. Muranaka, Y.; Yamashita, H.; Sato, K.; Miyadera, H., The role of hydrogen in diamond synthesis using a microwave plasma in a CO/H<sub>2</sub> system. *Journal of Applied Physics* **1990**, *67* (10), 6247-6254.

30. ANGUS, J. C.; HAYMAN, C. C., Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases. *Science* **1988**, *241* (4868), 913-921.
31. Cheshire, R. C.; Graham, W. G.; Morrow, T.; Kornas, V.; Döbele, H. F.; Donnelly, K.; Dowling, D. P.; O'Brien, T. P., Correlation of molecular hydrogen dissociation and the film quality of diamondlike carbon in plasma enhanced chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* **1995**, *66* (23), 3152-3154.
32. Bogaerts, A.; Gijbels, R.; Vlcek, J., Modeling of glow discharge optical emission spectrometry: Calculation of the argon atomic optical emission spectrum. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **1998**, *53* (11), 1517-1526.
33. Liu, H.; Frenkel, A. C.; Kim, J. G.; Park, R. M., Growth of zinc blende-GaN on  $\beta$ -SiC coated (001) Si by molecular beam epitaxy using a radio frequency plasma discharge, nitrogen free-radical source. *Journal of Applied Physics* **1993**, *74* (10), 6124-6127.
34. Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C., *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. McGraw-Hill: New York, USA, 1955.
35. Smith, E.; Dent, G., *Modern Raman Spectroscopy-A Practical Approach*. John Wiley & Sons: Chichester, UK, 2004.
36. Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports* **2009**, *473* (5-6), 51-87.
37. Ferrari, A. C.; Basko, D. M., Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat Nano* **2013**, *8* (4), 235-246.
38. Ni, Z.; Wang, Y.; Yu, T.; You, Y.; Shen, Z., Reduction of Fermi velocity in folded graphene observed by resonance Raman spectroscopy. *Physical Review B* **2008**, *77* (23), 235403.
39. Graf, D.; Molitor, F.; Ensslin, K.; Stampfer, C.; Jungen, A.; Hierold, C.; Wirtz, L., Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene. *Nano Letters* **2007**, *7* (2), 238-242.
40. Ferrari, A. C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* **2007**, *143* (1-2), 47-57.
41. Ferrari, A. C.; Robertson, J., Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B* **2001**, *64* (7), 075414.
42. Tuinstra, F.; Koenig, J. L., Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics* **1970**, *53* (3), 1126-1130.
43. Lucchese, M. M.; Stavale, F.; Ferreira, E. H. M.; Vilani, C.; Moutinho, M. V. O.; Capaz, R. B.; Achete, C. A.; Jorio, A., Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon* **2010**, *48* (5), 1592-1597.
44. Eckmann, A.; Felten, A.; Mishchenko, A.; Britnell, L.; Krupke, R.; Novoselov, K. S.; Casiraghi, C., Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Letters* **2012**, *12* (8), 3925-3930.

45. Briggs, D.; Seah, M. P., "Practical Surface Analysis, 2nd edn., vol I, Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy". John Wiley & Sons: New York, USA, 1990.
46. Einstein, A., Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik* **1905**, 322 (6), 132-148.
47. Wild, R. K.; Flewitt, P. E. K., "Physical Methods for Material Characterization". I.O.P Publishing. : 2001.
48. Seah, M. P., XPS reference procedure for the accurate intensity calibration of electron spectrometers— results of a BCR intercomparison co-sponsored by the VAMAS SCA TWA. *Surface and Interface Analysis* **1993**, 20 (3), 243-266.
49. Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D., "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy". Perkin-Elmer Corp.: Eden Prairie, USA, 1992.
50. Watts, J. F.; Wolstenholme, J., "An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES". Wiley & Sons.: 2003.
51. Seah, M. P.; Gilmore, I. S.; Spencer, S. J., Quantitative XPS: I. Analysis of X-ray photoelectron intensities from elemental data in a digital photoelectron database. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2001**, 120 (1–3), 93-111.
52. Kelly, M. A., "Analysing Insulators with XPS and AES" in: D.Briggs, J. T. Grant (Eds.) *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. IM Publications: Chichester, 2003; p 191-210.
53. <http://srdata.nist.gov/xps/>.
54. García, R.; Pérez, R., Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface Science Reports* **2002**, 47 (6), 197-301.
55. Wiesendanger, R., "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications". Cambridge University Press: Cambridge, 1994.
56. Filleter, T.; McChesney, J. L.; Bostwick, A.; Rotenberg, E.; Emtsev, K. V.; Seyller, T.; Horn, K.; Bennewitz, R., Friction and Dissipation in Epitaxial Graphene Films. *Physical Review Letters* **2009**, 102 (8), 086102.
57. García García, R.; Tamayo de Miguel, F. J., Effects of elastic and inelastic interactions on phase contrast images in tapping-mode scanning force microscopy. *Applied Physics Letters* **1997**, 71, 2394-2396.
58. Garcia, R.; Magerle, R.; Perez, R., Nanoscale compositional mapping with gentle forces. *Nat Mater* **2007**, 6 (6), 405-411.
59. Sadewasser, S.; Lux-Steiner, M. C., Correct Height Measurement in Noncontact Atomic Force Microscopy. *Physical Review Letters* **2003**, 91 (26), 266101.
60. Palacios-Lidón, E.; Munuera, C.; Ocal, C.; Colchero, J., Contrast inversion in non-contact Dynamic Scanning Force Microscopy: What is high and what is low? *Ultramicroscopy* **2010**, 110 (7), 789-800.
61. Lee, C.; Li, Q.; Kalb, W.; Liu, X.-Z.; Berger, H.; Carpick, R. W.; Hone, J., Frictional Characteristics of Atomically Thin Sheets. *Science* **2010**, 328 (5974), 76-80.

62. Cappella, B.; Dietler, G., Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports* **1999**, *34* (1), 1-104.
63. Butt, H.-J.; Cappella, B.; Kappl, M., Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports* **2005**, *59* (1), 1-152.
64. Kazakova, O.; Panchal, V.; Burnett, T., Epitaxial Graphene and Graphene-Based Devices Studied by Electrical Scanning Probe Microscopy. *Crystals* **2013**, *3* (1), 191.
65. Filleter, T.; Emtsev, K. V.; Seyller, T.; Bennewitz, R., Local work function measurements of epitaxial graphene. *Applied Physics Letters* **2008**, *93* (13), 133117.
66. Ziegler, D.; Gava, P.; Güttinger, J.; Molitor, F.; Wirtz, L.; Lazzeri, M.; Saitta, A. M.; Stemmer, A.; Mauri, F.; Stampfer, C., Variations in the work function of doped single- and few-layer graphene assessed by Kelvin probe force microscopy and density functional theory. *Physical Review B* **2011**, *83* (23), 235434.
67. Horcas, I.; Fernández, R.; Gómez-Rodríguez, J. M.; Colchero, J.; Gómez-Herrero, J.; Baro, A. M., WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments* **2007**, *78* (1), 013705.
68. Valdes, L. B., Resistivity Measurements on Germanium for Transistors. *Proceedings of the IRE* **1954**, *42* (2), 420-427.
69. Smits, F. M., Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. *Bell System Technical Journal* **1958**, *37* (3), 711-718.
70. <http://four-point-probes.com/checking-the-validity-of-a-four-point-probe-measurement-by-reversing-the-input-current/>.
71. <https://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Spectroscopy/C101-E101D.pdf>.
72. Paolo, G.; Stefano, B.; Nicola, B.; Matteo, C.; Roberto, C.; Carlo, C.; Davide, C.; Guido, L. C.; Matteo, C.; Ismaila, D.; Andrea Dal, C.; Stefano de, G.; Stefano, F.; Guido, F.; Ralph, G.; Uwe, G.; Christos, G.; Anton, K.; Michele, L.; Layla, M.-S.; Nicola, M.; Francesco, M.; Riccardo, M.; Stefano, P.; Alfredo, P.; Lorenzo, P.; Carlo, S.; Sandro, S.; Gabriele, S.; Ari, P. S.; Alexander, S.; Paolo, U.; Renata, M. W., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, *21* (39), 395502.
73. Barone, V.; Casarin, M.; Forrer, D.; Pavone, M.; Sambi, M.; Vittadini, A., Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases. *Journal of Computational Chemistry* **2009**, *30* (6), 934-939.
74. Grimme, S., Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry* **2006**, *27* (15), 1787-1799.
75. Zhang, Y.; Yang, W., Comment on "Generalized Gradient Approximation Made Simple". *Physical Review Letters* **1998**, *80* (4), 890-890.

76. Vanderbilt, D., Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B* **1990**, 41 (11), 7892-7895.
77. Berne, B. J.; Cicotti, G.; Coker, D., *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* World Scientific Publishing Company: Singapore, 1998.
78. Monkhorst, H. J.; Pack, J. D., Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B* **1976**, 13 (12), 5188-5192.

### 3. SÍNTESIS DE GRAFENO SOBRE SÍLICE FUNDIDA A PARTIR DE MEZCLAS DE Ar/H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

#### 3.1 Introducción

En este capítulo se presenta el estudio de la síntesis de grafeno sobre sílice fundida mediante ECR-CVD a partir de mezclas de Ar/H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> a baja temperatura, entre 400°C y 650°C, siguiendo la metodología explicada en el capítulo anterior.

En el caso de los sustratos transparentes, como la sílice fundida, las aplicaciones son variadas. El grafeno puede actuar como capa protectora contra la corrosión<sup>1</sup> de los propios componentes de sílice y vidrio. Se ha demostrado su utilidad como recubrimiento biocompatible potenciador de la proliferación celular, convirtiéndolo así en un componente novedoso para su utilización en laboratorios biológicos e ingeniería tisular.<sup>2</sup> El grafeno se ha utilizado también como electrodo transparente combinando su transparencia con la del sustrato<sup>3</sup> o como recubrimiento resistivo capaz de calentar el sustrato funcionando este como dispositivo antihielo o antivaho.<sup>4</sup> En combinación con otros materiales en forma de lámina delgada puede actuar como elemento funcional en pantallas termocrómicas o ventanas inteligentes.<sup>5</sup>

Los antecedentes de síntesis directa de grafeno sobre sílice fundida a los que se ha hecho referencia<sup>1-5</sup> en el párrafo anterior, se enmarcan en el campo de la pirólisis de los precursores a alta temperatura. En términos generales, se puede hablar de unos resultados notables pero susceptibles de mejora en cuanto a transparencia (desde un 80%) y resistencia de hoja (entre 1 y 10 kΩ).<sup>3-8</sup>

Con el objetivo de depositar a baja temperatura, salvaguardando la estabilidad de los sustratos, diversos grupos han aplicado sobre sílice y vidrio nuevos protocolos basados en plasma, PE-CVD. Los primeros resultados han mostrado el depósito de multicapas, de 2 a 10 capas, lo que se podría definir más acertadamente como capas ultra delgadas de grafito, con estructura gráfica pero con muchas fronteras de grano y tamaños de dominio nanométrico (entre 2-30 nm), cerca del límite del carbono amorfo.<sup>9-11</sup> Mediante RF-CVD remoto, a 550°C con CH<sub>4</sub> como precursor, se han depositado capas con transmitancia óptica entre 85-92% y resistencias de hoja mayores de 7kΩ·sq<sup>-1</sup>.<sup>10</sup> Se ha utilizado también la técnica de ECR-CVD a partir de mezclas de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> para acelerar el proceso, pero con resultados finales similares a los citados, transmitancia entre 94% y 82% y resistencias de hoja entre 20 y 6 kΩ·sq<sup>-1</sup>.<sup>11</sup> A pesar de que estos resultados distan de los valores límite teóricos de resistencia, son mejores que los conseguidos mediante otras rutas químicas, como la reducción de óxido de grafeno, por poner un ejemplo. Aparentemente, a baja temperatura la movilidad de las especies precursoras sobre el sustrato disminuye provocando una alta

densidad de nucleación de dominios gráfiticos y limitando el tamaño de grano. El desafío a baja temperatura (entre 400°C y 650°C) es, por tanto, sintetizar grafeno con tamaño de dominio adecuado, respetando así la integridad del sustrato.

Antes del inicio de esta tesis no se habían reportado referencias bibliográficas previas donde se haya utilizado el  $C_2H_2$  como precursor para la síntesis de grafeno mediante PE-CVD. Sin embargo, simultáneamente al desarrollo de esta tesis, se han publicado nuevos estudios donde se evalúan sistemas similares. Un ejemplo es el estudio del  $C_2H_2$  como precursor en la formación de compuestos aromáticos sobre SiC, PAHs (de las siglas en Inglés, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons).<sup>12</sup> Su selección se puede justificar por dos motivos. El  $C_2H_2$  se puede utilizar para depositar recubrimientos a baja temperatura mediante la activación térmica de la molécula, sin plasma, ya que se vuelve reactiva a partir de 400°C. A este respecto se han publicado datos sobre las reacciones de deshidrogenación, polimerización y grafitización del  $C_2H_2$  a partir de 400°C y la ruptura parcial o total del enlace de carbono a partir de 600°C sobre superficies basadas en Si.<sup>13-15</sup> Además, el plasma generado a partir de  $C_2H_2$  está formado por gran cantidad de dímeros con contenido en hidrógeno variable, más favorables a la difusión de los monómeros que normalmente se generan en el plasma a partir de otros precursores como el  $CH_4$ .<sup>16-18</sup> La mayor difusión y movilidad superficial de las moléculas puede ser una ventaja a la hora de aumentar el tamaño de grano del grafeno resultante.

Se han mantenido fijos en todos los crecimientos sobre sílice fundida los siguientes parámetros “discretos”: el plasma elegido y su frecuencia (ECR), la configuración eléctrica o polarización del sustrato, el gas precursor ( $C_2H_2$ ) y el número de pasos del proceso. En este contexto, se han revisado los trabajos previos realizados en el laboratorio con el mismo instrumento utilizando mezclas de Ar/ $CH_4$  donde se discuten los efectos que tiene la configuración eléctrica del sistema de crecimiento r-ECR-CVD sobre la microestructura de las capas depositadas.<sup>19-20</sup> En estos estudios, la polarización negativa del sustrato se ha utilizado para la deposición de láminas delgadas mediante ECR-CVD, con el propósito de aumentar la nucleación de la capa. Los iones positivos generados en el plasma, fundamentalmente de  $Ar^+$ , bombardean la superficie produciendo una densificación del material, un aumento de la grafitización, es decir, un aumento de la cantidad de material con hibridación  $sp^2$  o carácter fullerénico y la eliminación simultánea de H atrapado en la muestra. En los estados iniciales de este trabajo, también se han realizado pruebas en este sentido, con la intención de depositar material gráfitico o grafeno a temperatura ambiente, polarizando el sustrato negativamente llegando a los 200V - 300V. Sin embargo, los resultados han mostrado que la grafitización es muy localizada, de corto alcance, y que el H permanece en la capa, aunque en menor medida, en la misma línea que los trabajos previos realizados. En la figura 3.1 se incluye el espectro Raman adquirido sobre un depósito a -300V de polarización. En vista de estos resultados preliminares,

se ha optado desde el principio por una polarización positiva del sustrato, para así apantallar los iones que se pudieran generar y se ha ido incrementando la temperatura, ya que una polarización positiva genera, por sí misma, capas de carácter polimérico.<sup>19</sup> De este modo, la activación del sustrato también es menor, aspecto que beneficia la síntesis de grafeno, ya que una gran activación induce una gran densidad de nucleación que es lo que normalmente se intenta evitar, cuando lo que se persigue son dominios de gran tamaño.

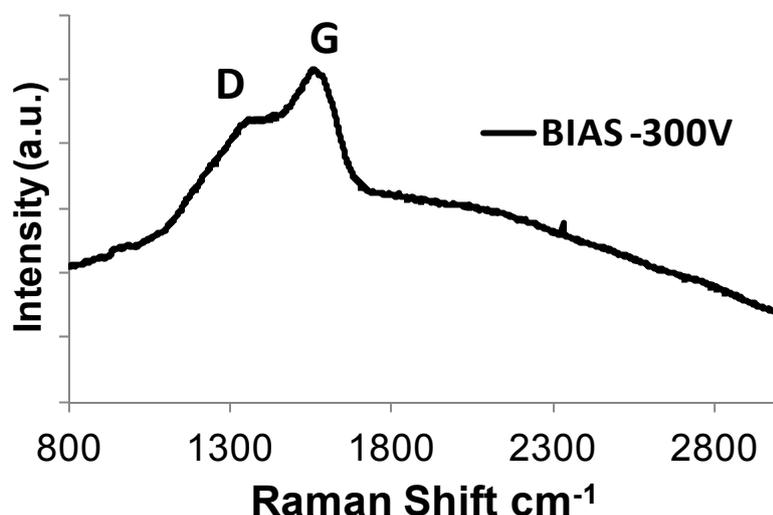


Figura 3.1. Espectro Raman adquirido sobre un depósito de carbono realizado a temperatura ambiente con una polarización del sustrato de -300V.

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, la síntesis consta de dos pasos, **nucleación y crecimiento**. En este capítulo, se describe el estudio y optimización del primer paso de **nucleación** y de los parámetros que intervienen. Entre ellos se evalúa el efecto de la presencia o ausencia de Ar y/o H<sub>2</sub> en la mezcla como parámetro discreto de la síntesis y el flujo y la presión parcial y total de gas, el tiempo y la temperatura, como parámetros variables de modo continuo. Durante el estudio, las diferentes variables (tiempo (t), temperatura (T) y presiones parciales de acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) e hidrógeno (H<sub>2</sub>) (P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></sub> y P<sub>H<sub>2</sub></sub>)) han sido optimizadas para la nucleación de semillas gráficas de alta calidad dando como resultado una combinación óptima de valores para estos parámetros que denominamos (t<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>, P<sub>1</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/P<sub>1</sub>H<sub>2</sub>). A partir de estas semillas, se realiza la síntesis, completando la etapa de crecimiento y definiendo la

combinación de parámetros óptimos ( $t_2$ ,  $T_2$ ,  $P_2C_2H_2/P_2H_2$ ). Se han depositado capas de grafeno de tamaños de grano crecientes y se han conseguido láminas continuas para ser caracterizadas desde el punto de vista estructural y funcional. Finalmente, se ha estudiado el efecto de aplicar un tratamiento térmico de recocido sobre las propiedades finales de las capas.

### **3.2 Nucleación de semillas gráficas**

En el primer paso de la síntesis es fundamental depositar pequeños núcleos de grafeno de una calidad máxima, es decir, semillas con una estructura completamente  $sp^2$  y de espesor monoatómico. De este modo, posteriormente, el sistema de semillas nucleadas puede utilizarse como base de una plantilla de crecimiento de una capa completamente cristalina y continua en el segundo paso de la síntesis. En este apartado, se presenta el estudio previo necesario para depositar estas nanoestructuras de grafeno. La investigación se centra en analizar el efecto de la temperatura y la mezcla de gases,  $C_2H_2$  con los diluyentes Ar y  $H_2$ , en el fenómeno de grafitización del material.

#### **3.2.1 Caracterización del sustrato**

El primer paso previo a la nucleación sobre la sílice es la caracterización del propio sustrato y el estado de la superficie. Se han utilizado sustratos de sílice fundida del proveedor University Wafer Inc. (USA). El grosor de la oblea en forma de disco de 76.2 mm de diámetro es de 500  $\mu m$ , pulido por ambas caras. Se han cortado muestras de un tamaño de entre 0.5 y 1 cm de lado para realizar todas las pruebas de síntesis.

La figura 3.2 muestra la caracterización de la superficie mediante AFM (figura 3.2 (a, b)) y la estructura mediante Raman (figura 3.3 (c)). La rugosidad media está en el rango de los 0.3 nm. Al ser un sustrato amorfo no se observan unos picos Raman bien definidos. Sin embargo se pueden asignar las bandas a las diferentes vibraciones del enlace Si-O. El espectro incluye una serie de vibraciones de los silicatos con una banda dominante aproximadamente a 440  $cm^{-1}$  correspondiente a los modos de "bending" o de movimiento tijera del enlace Si-O. La región espectral entre 1400 y 450  $cm^{-1}$  contiene una serie de bandas estando las más claras centradas aproximadamente en 1057 y 796  $cm^{-1}$  que se atribuyen a los modos de tensión del enlace Si-O.<sup>21</sup>

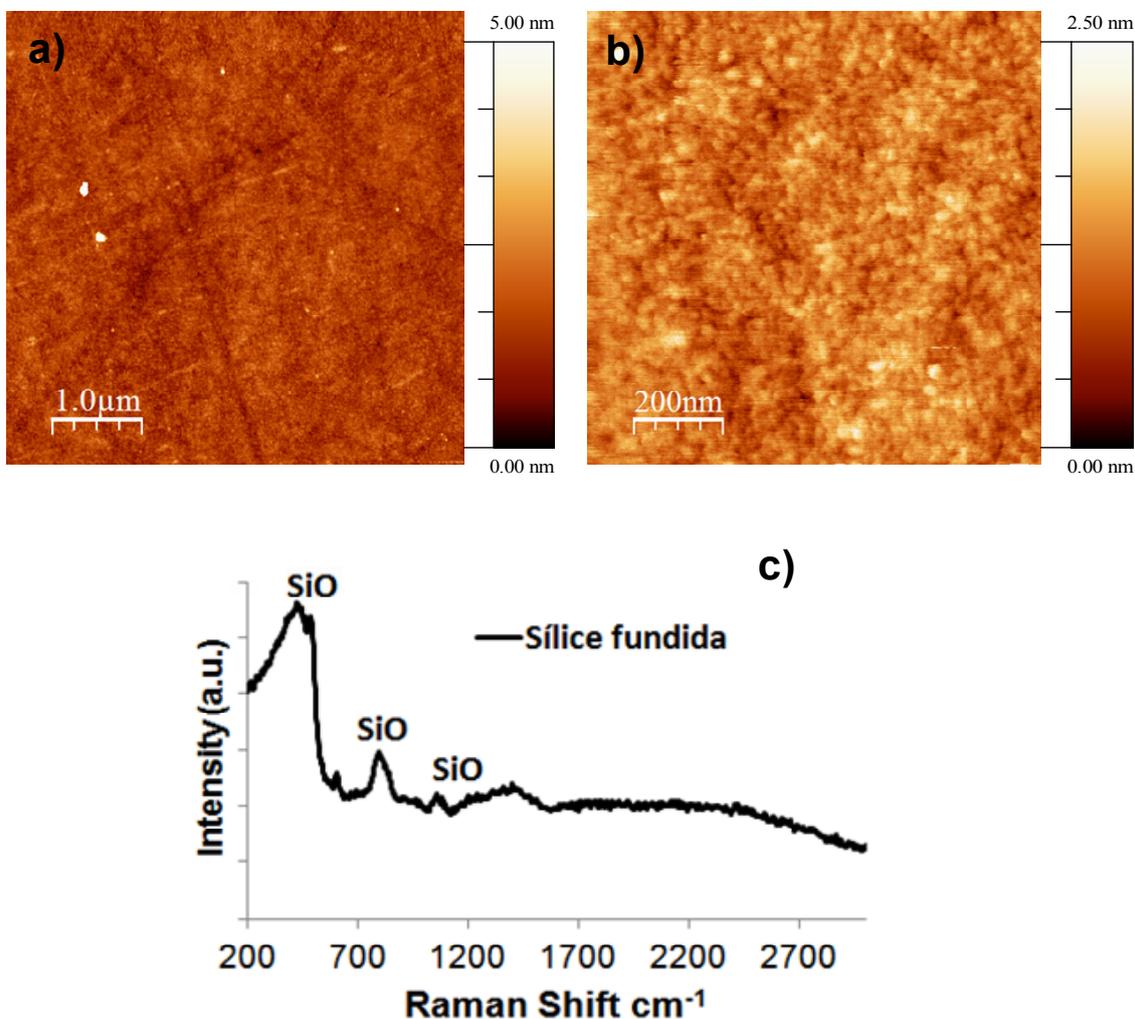


Figura 3.2. (a, b) Imágenes de topografía AFM de la superficie de sílice fundida. El valor de rms es de 0.3-0.4nm en (a). Para áreas menores,  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  baja a 0.25nm en (b). (c) Espectro Raman del sustrato de sílice fundida.

### 3.2.2 Nucleación a partir de la mezcla Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

La tabla 3.1 muestra los experimentos de nucleación realizados sobre sílice fundida a 40W de potencia de plasma. Se muestran como ejemplo los experimentos que han dado como resultado una cantidad suficiente de núcleos grafíticos, susceptibles de poder detectarse y caracterizarse mediante espectroscopía Raman. Se han evaluado diferentes flujos y presiones parciales de acetileno, y la influencia de la

temperatura con el flujo de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mínimo manteniendo constantes todos los demás parámetros salvo el tiempo de nucleación en el caso de la temperatura más baja, 400°C, debido a que el proceso se ralentiza de una manera muy pronunciada. La selección del rango de temperatura estudiado ha dependido de las temperaturas de disociación térmica (450°C) y craqueo (600°C) de la molécula de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> señalados en la introducción.

Tabla 3.1 Experimentos realizados mediante mezcla de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Potencia 40W.

Exp.	CALENTAMIENTO			NUCLEACIÓN			
	Ar (sccm)/ P(mbar)	T (°C)	t <sub>0</sub> (min)	Ar:C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	T <sup>a</sup> (°C)	P <sub>T</sub> (mbar)	t <sub>1</sub> (min)
ECR C2H2G5	35/ 6,3·10 <sup>-3</sup>	550	60+ 5	35:0.4	550	6,3·10 <sup>-3</sup>	6
ECR C2H2G6		550		35:0.6	550		6
ECR C2H2G2		400		35:0.25	400		12
ECR C2H2G7		550			550		6
ECR C2H2G32		650			650		6

Las figuras 3.3 y 3.4 muestran los espectros Raman correspondientes a los experimentos realizados. Los espectros se han analizado siguiendo el modelo de tres etapas para el análisis de la estructura y del tamaño de grano de los materiales de carbono.<sup>22</sup> Se detecta material grafitico o parcialmente grafitico en todos los casos. Es importante recordar aquí que la espectroscopía Raman visible utilizada es muy sensible a la estructura sp<sup>2</sup> respecto a la sp<sup>3</sup> (entre 50 y 230 veces más sensible)<sup>22</sup> y el espectro está dominado en este caso por la señal que proviene de esta forma sp<sup>2</sup> de hibridación.<sup>23</sup>

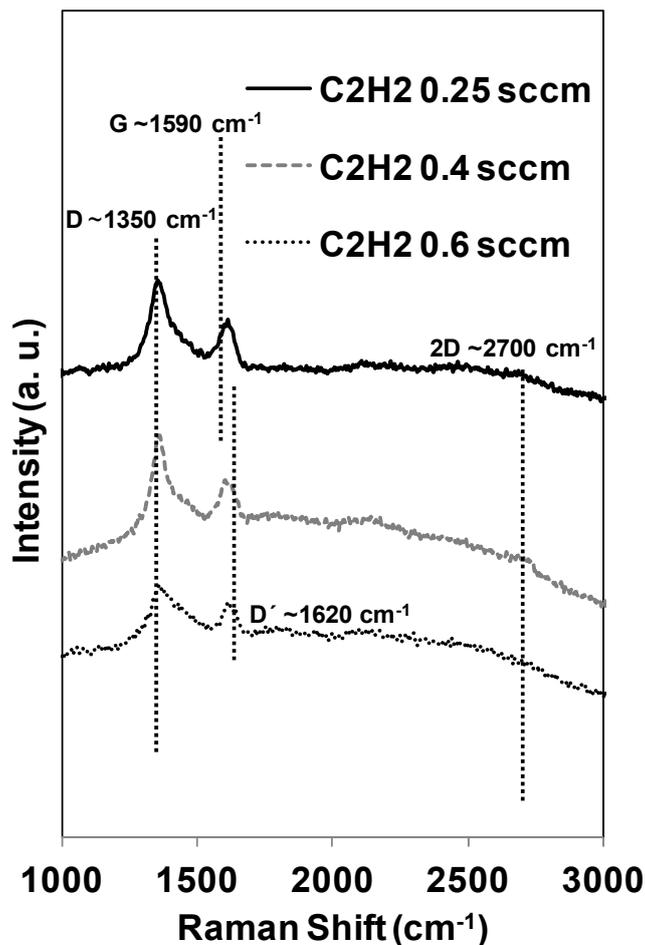


Figura 3.3. Espectros Raman de nanoestructuras de carbono sobre sílice fundida depositadas con diferente flujo de  $C_2H_2$  a  $550^\circ C$ .

En la figura 3.3 se han incluido los resultados del depósito para flujos de acetileno de 0.60 a 0.25 sccm, realizados a una temperatura intermedia de  $550^\circ C$ . Se observa de manera general que al disminuir el flujo de acetileno los picos D y G se estrechan, tabla 3.2, indicando una disminución del carácter amorfo del material. El pico D a  $1350\text{ cm}^{-1}$  está relacionado con los modos de vibración de anillos aromáticos  $sp^2$  fundamentalmente y el pico G, entre  $1590$  y  $1620\text{ cm}^{-1}$ , está relacionado con la vibración de tensión de los enlaces entre pares de átomos de C situados tanto en anillos como en cadenas poliméricas.<sup>24</sup> En este caso las contribuciones de los picos G y D' se solapan en un solo pico centrado alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

En la figura 3.4 se han incluido los resultados Raman del depósito a diferentes temperaturas entre  $400^\circ C$  y  $650^\circ C$  con el flujo constante (0.25 sccm) de  $C_2H_2$ . En el espectro correspondiente a la nucleación a  $400^\circ C$  se observan de nuevo las dos bandas típicas de carbono D y G relacionadas con enlaces  $sp^2$ , en material amorfo o nanocristalino.

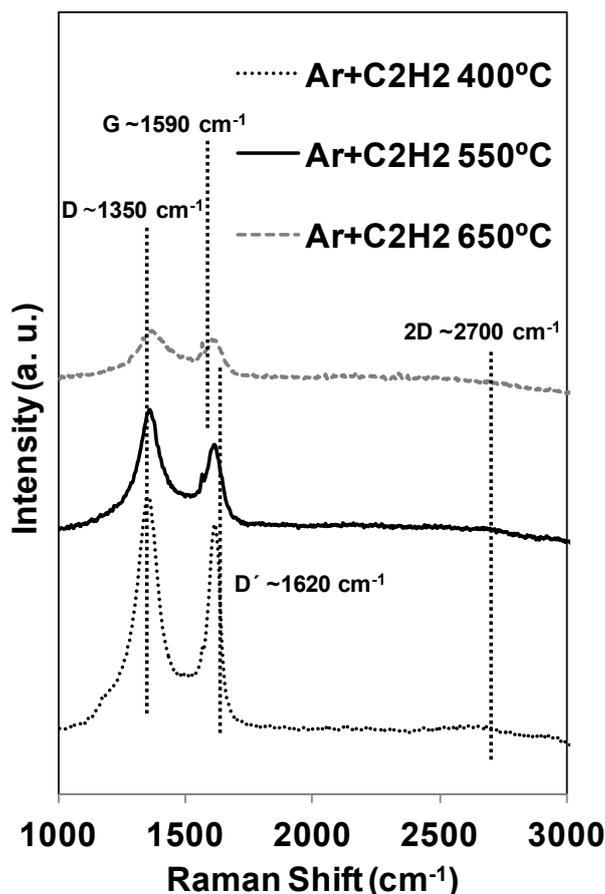


Figura 3.4. Espectros Raman de nanoestructuras de carbono sobre sílice fundida depositadas a diferentes temperaturas y flujo constante de  $C_2H_2$  (0.25 sccm).

Se observa una relación de las intensidades de los picos  $I(D)/I(G)$  muy cercana a la unidad lo que, de acuerdo con los modelos en ref. [22], indica la existencia de clústeres de estructura  $sp^2$  de tamaño entre 1-2 nm, que se interpretaría como carbono desordenado. Las anchuras de los dos picos medidas a media altura FWHM (FWHM, de las siglas en inglés Full Width at Half Máximo) son  $\sim 100\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 50\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La FWHM (D) se relaciona con la distribución de clústeres de diferentes dimensiones y una distribución más ancha de tamaños origina un ensanchamiento de los picos, lo que se define según algunos autores como *desorden topológico*.<sup>23</sup> La FWHM (G), se relaciona con el *desorden estructural*, surgido de las variaciones en los *ángulos y distancias de los enlaces  $sp^2$*  entre pares de átomos. La tabla 3.2 muestra las posiciones y anchuras de los picos D y G para cada uno de los experimentos. En este caso correspondiente a una nucleación a  $400^\circ\text{C}$ , FWHM (G) es menor que FWHM (D) y también menor que la FWHM (G) correspondiente procesos de nucleación a más temperatura incluidos en la misma figura 3.4 y la tabla 3.2. Esta disminución de la anchura del pico G a medida que se baja la temperatura de

nucleación puede ser consecuencia de la permanencia de cierta cantidad de H en la estructura. El H disminuye el desorden estructural local, relajando las tensiones de los enlaces y las distancias, aunque el desorden denominado topológico, es decir, la distribución de clústeres es considerable según la FWHM (D).<sup>23</sup> Este tipo de espectro es muy habitual en DLCs (siglas en Inglés de Diamond Like Carbon) de carácter polimérico, de longitud de cadena corta, (PLCH, de las siglas en Inglés de Polymer Like Carbon Hydrogenated films) con contenidos de H entre el 25 % y el 30% aproximadamente. La posición del pico G ligeramente por encima de  $1600\text{ cm}^{-1}$  igualmente sugiere, en este caso, el carácter parcialmente polimérico del material. Es importante recordar que los espectros han sido adquiridos con un láser visible de 532 nm. En estas frecuencias es muy difícil evaluar el contenido de H, que normalmente aparece como una gran luminiscencia en el espectro. Un ejemplo de una muestra con un grado alto de luminiscencia -e hidrogeno atrapado- se representa en la figura 3.1 mostrada anteriormente, donde el espectro del carbono se encuentra superpuesto a una gran banda curvada que ocupa todo el rango espectral. El experimento estaba realizado a temperatura ambiente. En este caso, con el aumento de temperatura y la disminución del H atrapado, no se ha detectado una gran cantidad de luminiscencia.

Tabla 3.2 Posiciones y anchuras de los picos D y G para los experimentos de nucleación en Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Exp.	Nucleación a partir de Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>					
	T(°C)	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	Pos. D (cm <sup>-1</sup> )	FWHM D(cm <sup>-1</sup> )	Pos, G(cm <sup>-1</sup> )	FWHM G(cm <sup>-1</sup> )
ECR C2H2G5	550	35:0.4	1354	76	1598	64
ECR C2H2G6	550	35:0.6	1354	130	1606	66
ECR C2H2G2	400	35:0.25	1344	100	1610	50
ECR C2H2G7	550		1352	72	1608	60
ECR C2H2G32	650		1362	95	1600	72

A la vista de los espectros Raman registrados para la nucleación a 400°C, puede concluirse que la estructura de estos clústeres puede tener una contribución importante de enlaces en forma de anillos aromáticos sp<sup>2</sup> y la probable existencia de H retenido procedente del hidrocarburo. Además, la amplia distribución de tamaños de clúster que se extrae del FWHM (D) sugiere una importante contribución de enlaces sp<sup>3</sup> debido a la funcionalización mediante H. La posición del pico D a  $1344\text{ cm}^{-1}$  también apunta a una funcionalización sp<sup>3</sup> mediante H ya que se acerca a la vibración por ejemplo tipo diamante ( $1330\text{ cm}^{-1}$ ).

El aumento de la temperatura de nucleación a 550°C se refleja en los valores de los parámetros del espectro Raman, tal y como es aparente en la tabla 3.2. La relación de intensidades de los picos  $I(D)/I(G)$  supera a la unidad mostrando la existencia de clústeres de estructura  $sp^2$  de tamaño cercano a 2 nm.<sup>25</sup> Parece disminuir la cantidad de CH de la muestra ya que la FWHM (G) aumenta y el centro del pico (D) se posiciona a  $1352\text{ cm}^{-1}$ . Como ya se ha comentado, el aumento de la anchura G indica un mayor desorden estructural local. Debido a la probable disminución de la cantidad de H en esta muestra con el aumento de temperatura, el material se reorganiza mediante nuevos enlaces entre átomos de C, aunque sean más distorsionados. La FWHM (D) se mantiene en  $72\text{ cm}^{-1}$  y con ella la distribución de clústeres  $sp^2$  de diferentes dimensiones. En conclusión el aumento de temperatura ha causado la eliminación de gran parte de H, sin conseguir con ello que el material se organice de una manera eficiente, ya que se detecta un alto desorden estructural. En definitiva, el material sigue siendo fundamentalmente desordenado. Esta tendencia es similar a la observada en la figura 3.3 cuando se prueba la síntesis con un aumento de flujo de  $C_2H_2$ . En el experimento realizado con un flujo de 0.6 sccm, se observa un gran aumento del desorden topológico con una FWHM (D) =  $130\text{ cm}^{-1}$ .

El sucesivo aumento de temperatura a 650°C confirma la tendencia discutida, según se observa en el espectro Raman. Tanto el desorden topológico como estructural del material parecen mantenerse incluso aumentar, por lo que se concluye que el material depositado es todavía muy desordenado. El simple aumento de temperatura induce un aumento en la velocidad de reacción, aunque como resultado final se mantenga una estructura desordenada.

Este resultado a 650°C también se puede relacionar con la interacción de las moléculas de  $C_2H_2$  con la superficie de la sílice. Se ha comentado anteriormente que la molécula sufre la ruptura del enlace triple  $C\equiv C$  a partir de 600°C. La ruptura puede producir la formación de monómeros, CH o C, que tienen menos movilidad superficial que los dímeros hidrogenados y se unen a la superficie con mayor facilidad debido a su mayor energía de adsorción.<sup>26</sup> De la misma manera también se puede producir una ruptura parcial del enlace triple, pasando a un enlace  $C=C$  deshidrogenado, que puede pegarse con facilidad a la superficie si esta contiene átomos de Si con enlaces insaturados (“dangling bonds”) formando un doble enlace tipo SiC. En ese caso la hibridación del dímero cambiaría de un enlace de carbono en estado  $sp$  típico de la molécula de acetileno, a un estado  $sp^2$ . En ambos casos son moléculas muy reactivas, insaturadas. Esta reactividad parece provocar una gran cantidad de clústeres muy pequeños, con una mezcla de enlaces  $sp^2$  y otras hibridaciones provocando un grado importante de desorden.

Como se ha mencionado anteriormente la diferencia, por otro lado lógica, entre el plasma ECR de  $C_2H_2$  y de  $CH_4$ , es el mayor contenido de dímeros del primero

respecto a la mayor cantidad de monómeros del segundo. Para probar este supuesto se realizaron experimentos de medida de la composición del plasma mediante OES, como muestra la figura 3.5. Se presenta el espectro de la mezcla de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> utilizada y su comparación con un espectro adquirido a partir de una mezcla de Ar/CH<sub>4</sub> en la misma cámara de proceso. El espectro OES muestra una serie de picos asociados a las diferentes especies del plasma que sufren procesos de desexcitación radiativa. En los dos espectros de la figura 3.5 se detectan varias series de líneas situadas en los intervalos comprendidos entre los 395-430 nm, los 590-610 nm y los 680-705 nm, respectivamente correspondientes al Ar.<sup>27</sup> La tabla 3.3 incluye las correspondientes emisiones para cada tipo de especie.<sup>27-35</sup> Por otra parte, en el espectro correspondiente a la mezcla Ar/CH<sub>4</sub> se observan líneas de emisión pertenecientes al H<sub>2</sub> y al H. Las líneas situadas a 486 nm y 656 nm corresponden a las transiciones H<sub>β</sub> y H<sub>α</sub> de la serie de Balmer del hidrógeno atómico, respectivamente (tanto el H<sub>2</sub> como el CH<sub>4</sub> se disocian en el plasma, para dar lugar a átomos de hidrógeno en estado fundamental y excitado), mientras que las bandas situadas entre 570-640 nm se atribuyen a transiciones entre estados electrónicos excitados de H<sub>2</sub>.<sup>28-29</sup> También se observan dos líneas de emisión situadas a 388 nm y 421 nm asociadas a transiciones procedentes de estados excitados de especies CH, procedentes del hidrocarburo.<sup>28, 30</sup>

En el caso de la mezcla de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, el pico situado a 388 nm, indudablemente atribuido al radical CH no se detecta. Además la contribución de la línea cercana a 421 nm (también asociada a las especies CH) es muy débil, lo que implica que efectivamente en el plasma no predominan estas especies. Tampoco se detecta en el espectro del C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ninguna línea procedente de especies de H<sub>2</sub>, siendo la línea correspondiente al H mucho mayor en el plasma con contenido en CH<sub>4</sub>. Sin embargo, en la zona alrededor de 516 nm (tradicionalmente asociada a especies C<sub>2</sub>) surge claramente un pico que junto con la aparición de los picos alrededor de 470 nm y 560 nm (también atribuidos a especies C<sub>2</sub>)<sup>36</sup> indica el alto contenido de estas especies excitadas en el plasma.

Tabla 3.3 Asignaciones entre picos de emisión óptica y especies correspondientes

Longitud de onda (nm)	Especie excitada
395-430, 590-610, 680-705	Ar*
570-640, 710-770	H <sub>2</sub>
486, 656	H <sub>β</sub> , H <sub>α</sub>
388, 421	CH
460, 516, 560	C <sub>2</sub>

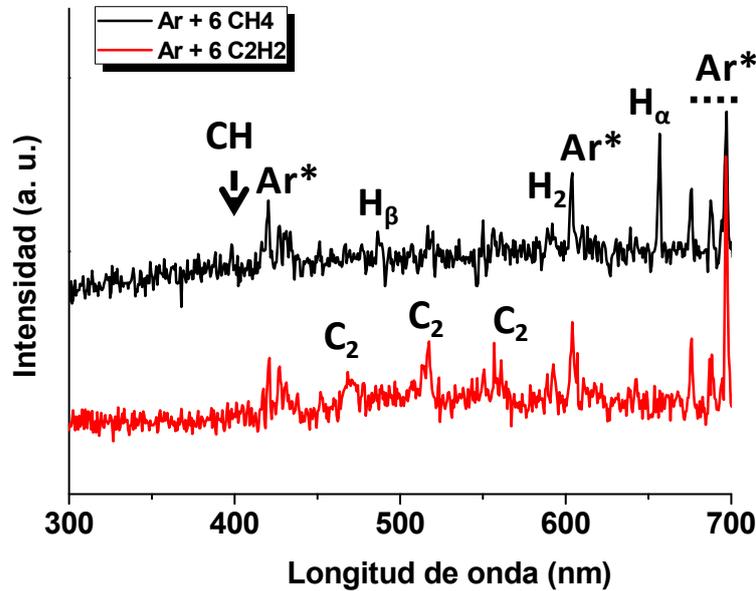


Figura 3.5. Espectro OES de la atmósfera de deposición con mezclas de Ar/CH $_4$  y Ar/C $_2$ H $_2$  en las condiciones de flujo correspondientes.

A partir de los experimentos de nucleación realizados sobre sílice fundida con mezcla de Ar/C $_2$ H $_2$  pueden deducirse las siguientes conclusiones:

- A baja temperatura, 400°C, existe todavía H atrapado en la estructura.
- El flujo de precursor se debe mantener lo más bajo posible ya que un aumento por sí solo induce desorden en la estructura del material depositado.
- A mayor temperatura el H disminuye, mediante posibles mecanismos de abstracción o desorción, pero se genera un mayor desorden estructural en el depósito aunque la composición sea fundamentalmente de carbono.
- El material depositado es desordenado en todos los casos, por lo que esta mezcla de gas no parece apropiada para nuclear las semillas gráficas.

### 3.2.3 Nucleación a partir de la mezcla $H_2/C_2H_2$

En este apartado se realiza el estudio de la nucleación de grafeno sobre sílice fundida a partir de la mezcla de  $H_2/C_2H_2$ . La decisión de introducir  $H_2$  y evaluar su influencia se fundamenta en la idea de que en un plasma activado a partir de mezclas con  $H_2$  se genera una gran cantidad de hidrógeno atómico (H), como se comprobará posteriormente mediante OES. Al H se le atribuye la facultad de evitar el depósito de carbono amorfo en procesos activados mediante plasma, si las demás variables y condiciones de proceso son adecuadas. De hecho, en la síntesis de diamante mediante PE-CVD la alta concentración de H en el gas parece ser un factor necesario para conseguir capas muy cristalinas. En este caso no existe interés en depositar material tipo diamante. Sin embargo, eventualmente, en ciertos procesos realizados mediante ECR-CVD dirigidos al depósito de diamante, también se han encontrado depósitos de grafito muy cristalino en condiciones de alta dilución de H. La nucleación de grafito o de diamante parecen ser procesos competitivos en algunos casos ya que existe una influencia importante de otros parámetros más allá de la cantidad de H, como el acabado superficial de los sustratos o la composición de la mezcla de gas.<sup>37</sup>

El eje central del estudio es la evaluación del efecto del  $H_2$  en la nucleación. Para ello, se estudiarán diferentes concentraciones de  $H_2$  en la mezcla y su efecto combinado con la temperatura. A lo largo del estudio, se muestran los experimentos realizados en atmósfera de  $H_2/C_2H_2$  sobre sílice fundida a una potencia de plasma moderada (100 W). En este caso, ha sido necesario aumentar la potencia de plasma de 40W hasta 100W para estabilizar el sistema instrumental con alta concentración de  $H_2$ , una vez se ha eliminado el Ar de la mezcla. Se muestran exclusivamente los experimentos que han dado como resultado la nucleación de una cantidad suficiente de carbono, susceptible de poder caracterizarse mediante espectroscopía Raman. El valor del flujo de acetileno se ha fijado al valor más bajo posible tras evaluar este parámetro en el bloque de experimentos anterior bajo atmósfera de Ar/  $C_2H_2$ .

Los experimentos se han dividido en tres bloques. En primer lugar, se evalúa la influencia en la nucleación de la concentración de  $H_2$  en la mezcla a 550°C. Esta temperatura es superior a la de deshidrogenación térmica del  $C_2H_2$  (450°C) e inferior a la disociación del enlace triple  $C\equiv C$ , 600°C, señaladas en la introducción. Los experimentos se han caracterizado de manera sistemática mediante espectroscopía Raman, ver figura 3.6. La tabla 3.4 recoge las condiciones de los experimentos realizados aumentando la concentración de  $H_2$  en la mezcla a 550°C.

Tabla 3.4 Experimentos realizados mediante la mezcla de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Flujo variable de H<sub>2</sub>. Potencia **100W**.

Exp.	CALENTAMIENTO			NUCLEACIÓN			
	Ar (sccm)/ P(mbar)	T (°C)	t <sub>0</sub> (min)	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	T <sup>a</sup> (°C)	P <sub>T</sub> (mbar)	t <sub>1</sub> (min)
ECR C2H2G28	35/ 6,3·10 <sup>-3</sup>	550	60+ 5	15:0.25	550	1,6·10 <sup>-2</sup>	60
ECR C2H2G30				25:0.25		2,2·10 <sup>-2</sup>	60
ECR C2H2G31B				35:0.25		3,4·10 <sup>-2</sup>	60
ECR C2H2G31D				35:0.25		3,4·10 <sup>-2</sup>	120

Una primera diferencia a tener en cuenta respecto a la nucleación a partir de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, es el tiempo de nucleación necesario para obtener una cantidad apreciable y detectable de núcleos. En el caso anterior, los tiempos oscilaban entre 6 y 12 minutos. En este caso de mezcla H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, los tiempos finales necesarios han sido mayores, mostrándose los experimentos realizados durante 60 minutos. La figura 3.6 muestra los espectros Raman correspondientes a los experimentos realizados con diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>. El flujo de gas se ha variado entre 15 sccm y 35 sccm. En primer lugar, se observa que la intensidad general de los espectros disminuye con el aumento de la cantidad de H<sub>2</sub> introducido. El espectro Raman inicial, con una dilución de 15 sccm, muestra una estructura del depósito similar a la de grafito nanocristalino.<sup>24</sup> Se observan los picos D y G en sus respectivas posiciones y aparece desdoblado el pico D', atribuido principalmente a una gran cantidad de defectos. La tabla 3.5 muestra las posiciones y anchuras de los picos D, G y 2D para cada uno de los experimentos. En este caso es muy probable que los picos D y D' aparezcan principalmente por una gran cantidad de bordes de grano aunque la presencia del H no se puede descartar totalmente.<sup>38</sup>

Tabla 3.5 Posiciones y anchuras de los picos D G y 2D para los experimentos de nucleación en H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Exp.	Nucleación a partir de H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> a 550°C					
	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	Pos. D (cm <sup>-1</sup> )	FWHM D(cm <sup>-1</sup> )	Pos, G(cm <sup>-1</sup> )	FWHM G(cm <sup>-1</sup> )	Pos. 2D (cm <sup>-1</sup> )
ECR C2H2G28	15:0.25	1352	38	1598	50	2688
ECR C2H2G30	25:0.25	1348	34	1590	36	2696
ECR C2H2G31B	35:0.25	1346	30	1596	26	2694

Los picos son muy estrechos, aspecto este atribuido sin duda a un material muy cristalino y se observa con total nitidez el pico 2D, sobretono del pico D, relacionado con el grafito, y materiales con estructura  $sp^2$ . El pico 2D no suele aparecer de manera tan definida en materiales amorfos aunque si aparece en muestras de grafeno con gran cantidad de defectos.<sup>39</sup> En cualquier caso, la anchura de los picos D y G no muestran un desorden estructural ni topológico notable, siendo el grado de orden claramente mayor en relación con los experimentos realizados sin  $H_2$  y con Ar discutidos en el apartado anterior. La aparición del pico 2D es otra evidencia de la mayor calidad cristalina de esta muestra aunque el tamaño de los dominios sigue siendo nm, lo que influye en la aparición de los picos de defectos.

En los siguientes experimentos realizados con una dilución de 25 sccm y 35 sccm, se va mejorando esta cristalinidad con un estrechamiento todavía mayor de los picos D y G, aunque la aparición del pico D' es muy evidente y el pico D muy pronunciado. Los tamaños de grano, por tanto, son muy pequeños. Siguiendo el razonamiento utilizado anteriormente, la relación de picos  $I(D)/I(G)$  indica un tamaño de grano inferior a 10 nm aunque de calidad cristalina similar al nanografito, exclusivamente  $sp^2$ . No se observa desorden estructural ya que el pico G es muy estrecho y tampoco desorden topológico con un pico D muy estrecho.

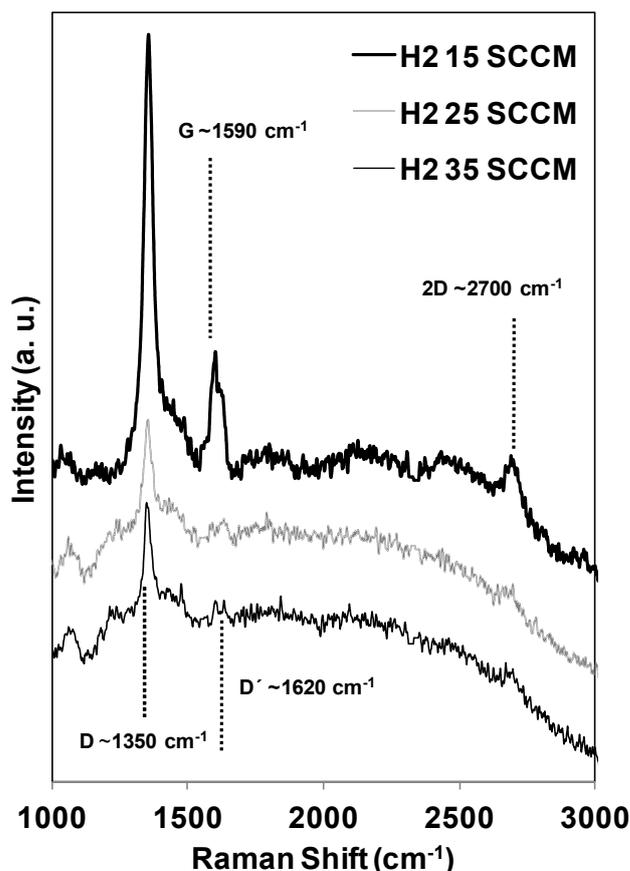


Figura 3.6. Espectros Raman de nanocapas de carbono sobre sílice fundida depositadas con la mezcla  $H_2/C_2H_2$  a  $550^\circ C$ , variando el flujo de  $H_2$ .

Este resultado indicaría una gran cantidad de dominios de tamaños similares. Para la muestra depositada a 35 sccm, la relación de picos I(2D)/I(G) es muy cercana a la unidad, lo que da una idea de que los núcleos están formados por muy pocas capas. Idealmente, cuando la relación I(2D)/I(G) es igual a la unidad, se interpreta que el espesor es de dos capas de grafeno.

Tras analizar los espectros Raman, se ha seleccionado la muestra más cristalina y con mayor dilución, 35 sccm, para estudiar su morfología. Se ha estudiado la distribución y tamaño de los núcleos gráfiticos sobre la superficie de la sílice fundida mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM). Es importante señalar que debido al carácter aislante de la superficie no se han podido aplicar otras técnicas de microscopía como efecto túnel (STM) o microscopía electrónica (SEM). La figura 3.7 muestra el estudio mediante AFM de la superficie de la sílice fundida antes de depositar, figura 3.7 (a), y tras el depósito con la dilución de H<sub>2</sub> de 35 sccm, figuras 3.7 (b)-(d). Se incluye en la figura 3.7 (a) la rugosidad de la sílice.

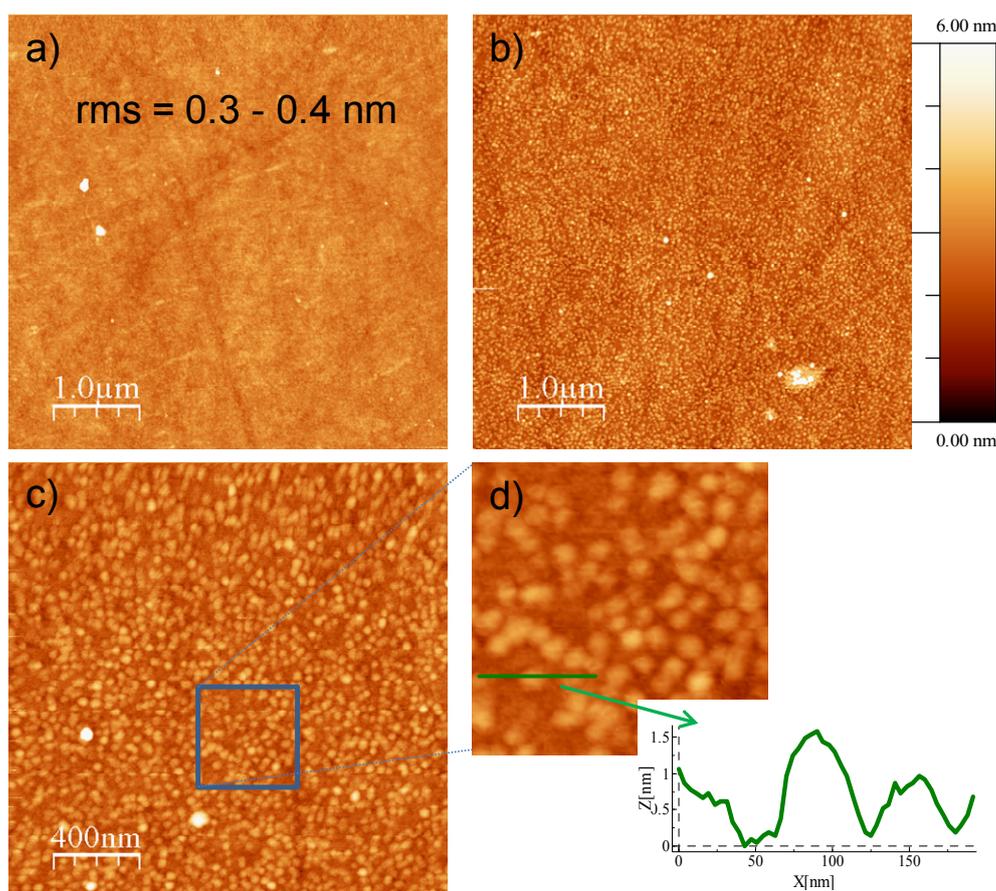


Figura 3.7. (a) Imagen AFM de la topografía de la sílice fundida indicando su rugosidad. (b), (c) y (d) Imágenes a resolución creciente de la superficie de la muestra depositada con mezcla de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y 35 sccm de H<sub>2</sub>. El perfil en d) muestra el espesor típico de los núcleos depositados.

La imagen de la figura 3.7 (b), muestra una alta densidad de nucleación, necesaria en este caso para estudiar la estructura mediante espectroscopía Raman. Se observa en los sucesivos aumentos mostrados en las figuras 3.7 (c) y (d) que la distribución de tamaños de los núcleos es muy estrecha, siendo los núcleos de tamaños similares, siguiendo la tendencia de lo mostrado en los espectros Raman. El tamaño medio lateral de los núcleos observados está cercano a los 30 nm, aunque puede estar muy influenciado por el diámetro de la punta de la sonda de AFM. En el recuadro incluido en la figura 3.7 (d) se observa un perfil tipo representativo de uno de los núcleos, mostrando su espesor. En principio, el valor observado de 1.5 nm de altura, corresponde a una altura mayor que la esperable, ya que el objetivo final es el depósito de monocapas de grafeno. El grado de recubrimiento de la superficie mostrado en las imágenes está alrededor del 50%. A la vista del espesor de los núcleos, se ha realizado un experimento durante un tiempo más largo, de 120 min, para evaluar la evolución del tamaño con el tiempo. La figura 3.8 muestra las imágenes de AFM realizadas sobre esta muestra depositada durante 120 min.

Con este tiempo de depósito, se ha completado una capa continua de carbono como se observa en la figura 3.8 (a). La figura 3.8 (b) muestra el barrido realizado mediante AFM eliminando la capa en un área suficiente para medir su espesor. En la imagen se observa un perfil realizado sobre la capa y la zona barrida que indica que el espesor de la capa depositada es superior a los tres nm. Por otro lado, en las figuras 3.8(c) y 3.8 (d) realizada sobre la capa, se observa en algunos casos el crecimiento de láminas gráficas o de grafeno enrolladas (flecha azul), indicación clara de que en estas condiciones se está favoreciendo un crecimiento vertical de los núcleos gráficos.

En el siguiente bloque de experimentos, se evalúa la influencia de la temperatura en este proceso de alta dilución de H<sub>2</sub>. La tabla 3.6 muestra los parámetros de la serie de experimentos realizados variando la temperatura con atmósfera y dilución de H<sub>2</sub> fijada en 35 sccm. Inicialmente se ha realizado un barrido de temperatura desde 550°C hasta 750°C, siendo esta última temperatura muy superior a la disociación del enlace triple C≡C, 600°C. La figura 3.9 (a) muestra los espectros Raman realizados sobre cada una de las muestras. Es evidente que al aumentar la temperatura manteniendo los demás parámetros fijos, el material depositado se vuelve más desordenado. La tabla 3.7 muestra las posiciones y anchuras de los picos D, G y relación 2D/G para cada uno de los experimentos. Los picos D y G son más anchos y la relación 2D/G es menor. No se ha considerado necesario realizar un análisis más exhaustivo ya que esta modificación por sí sola no mejora la estructura de los granos nucleados aunque se ha constatado que el aumento de temperatura favorece la nucleación, es decir, aumenta la velocidad de depósito siendo este menos cristalino.

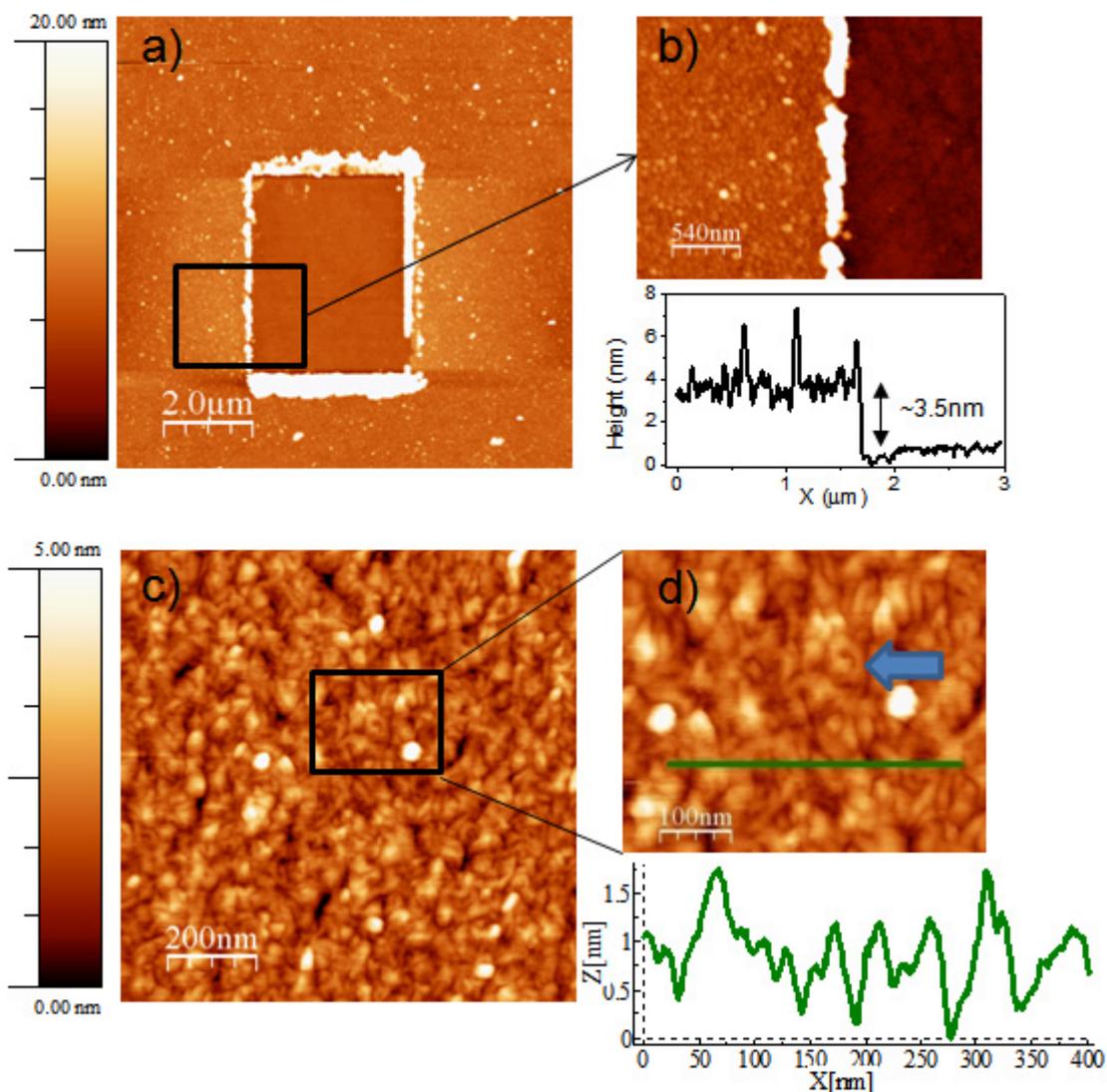


Figura 3.8. Imágenes AFM a resolución creciente de la topografía de la muestra depositada con 35 sccm de  $H_2$  y 120 min. (a) Imagen de topografía general donde se ha barrido la zona central para la medida del espesor. (b) Medida del espesor de la capa depositada. (c) Imagen AFM de topografía mostrando la estructura de la capa. (d) Imagen de detalle mostrando el aparente crecimiento vertical de la estructura y perfil de rugosidad.

Tabla 3.6 Experimentos realizados variando  $T^a$  con la mezcla de  $H_2/C_2H_2$ . Flujo de  $H_2$  de 35 sccm.

Exp.	CALENTAMIENTO			NUCLEACIÓN			
	Ar (sccm)/ P(mbar)	T (°C)	$t_0$ (min)	$H_2:C_2H_2$ (sccm)	$T^a$ (°C)	$P_T$ (mbar)	$t_1$ (min)
ECR C2H2G31D	35/ $6,3 \cdot 10^{-3}$	550	60+ 5	35:0.25	550	$3,4 \cdot 10^{-2}$	120
ECR C2H2G31E		600			600		
ECR C2H2G36B		650			650		
ECR C2H2G31F		750			750		

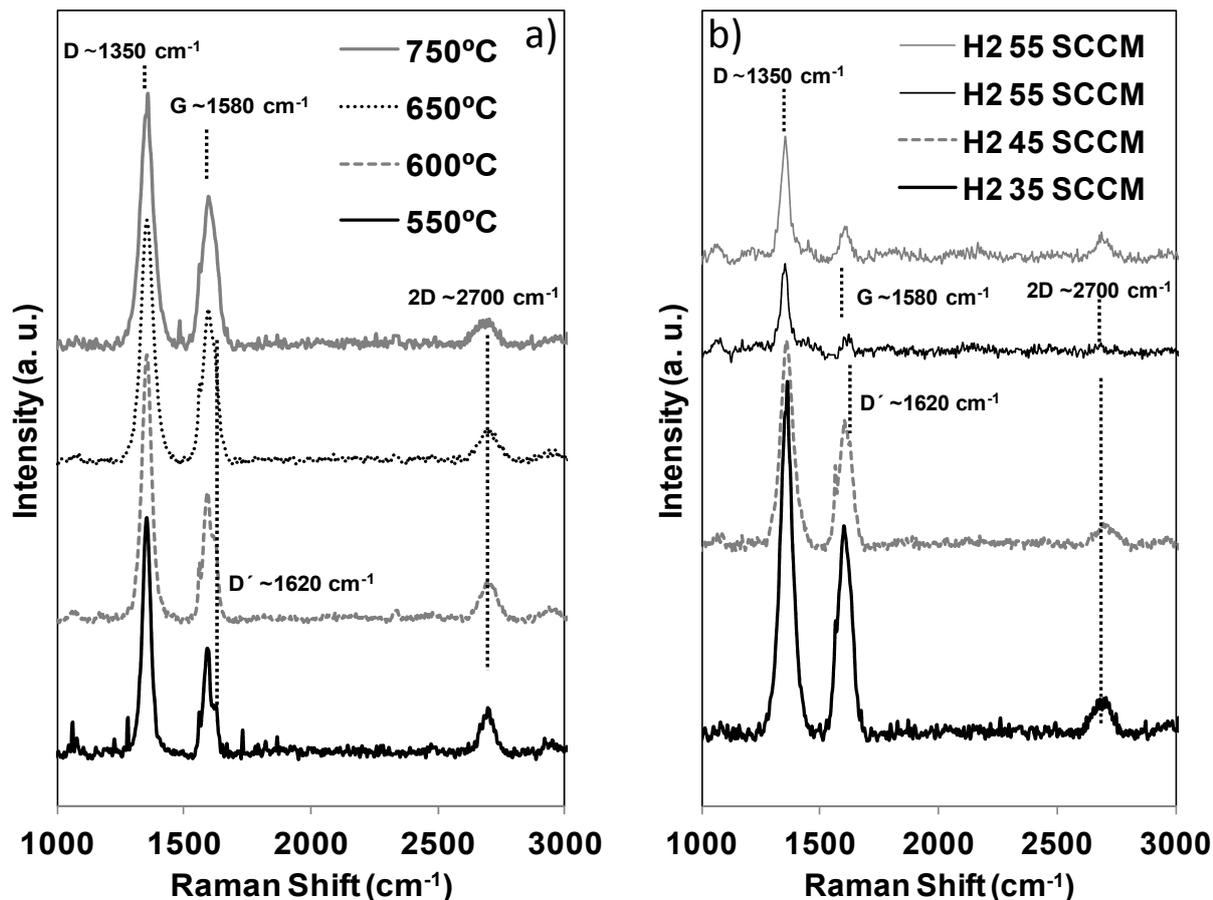


Figura 3.9. (a) Espectros Raman de nanocapas de carbono sobre sílice fundida depositadas con la mezcla  $H_2/C_2H_2$  y  $H_2$  35 sccm entre 550°C y 750°C. (b) Espectros Raman de nanocapas de carbono sobre sílice fundida depositadas con la mezcla  $H_2/C_2H_2$  y 700°C variando el flujo de  $H_2$  entre 35 sccm y 55 sccm. El espectro en gris a 55 sccm corresponde a un tiempo de depósito de 180 min.

Tabla 3.7 Posiciones y anchuras de los picos D G y relación 2D/G para los experimentos de nucleación en  $H_2 = 35$  sccm

Exp.	Nucleación a partir de $H_2 = 35$ sccm					
	T (°C)	Pos. D (cm <sup>-1</sup> )	FWHM D (cm <sup>-1</sup> )	Pos. G (cm <sup>-1</sup> )	FWHM G (cm <sup>-1</sup> )	2D/G
ECR C2H2G31D	550	1352	38	1590	50	0.5
ECR C2H2G31E	600	1352	48	1594	60	0.27
ECR C2H2G36B	650	1354	60	1594	66	0.18
ECR C2H2G31F	750	1356	68	1596	68	0.15

En los siguientes experimentos se ha seleccionado una temperatura de 700°C para estudiar de nuevo el efecto combinado de la variación de la concentración de H<sub>2</sub>, tabla 3.8, siendo esta temperatura superior a la de deshidrogenación térmica del C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (450°C) y la disociación del enlace triple C≡C, 600°C señalados en la introducción. Los experimentos de nucleación se han caracterizado nuevamente de manera sistemática mediante espectroscopía Raman y posteriormente se ha realizado el estudio mediante AFM de la muestra más cristalina.

Tabla 3.8 Experimentos realizados mediante la mezcla de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Flujo variable de H<sub>2</sub>. Potencia **100W**.

Exp.	CALENTAMIENTO			NUCLEACIÓN			
	Ar (sccm)/ P(mbar)	T (°C)	t <sub>0</sub> (min)	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	T <sup>a</sup> (°C)	P <sub>T</sub> (mbar)	t <sub>1</sub> (min)
ECR C2H2G41	35/ 6,3·10 <sup>-3</sup>	700	60+5	35:0.25	700	3,4·10 <sup>-2</sup>	120
ECR C2H2G42				45:0.25		4,6·10 <sup>-2</sup>	
ECR C2H2G43c2				55:0.25		5,4·10 <sup>-2</sup>	
ECR C2H2G43c3				55:0.25		5,4·10 <sup>-2</sup>	180

La figura 3.9 (b) muestra los espectros Raman para las muestras depositadas con diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>. El flujo de H<sub>2</sub> se ha variado finalmente entre 35 sccm y 55 sccm. Hemos encontrado que, un aumento del H<sub>2</sub> por encima de este último valor evita el crecimiento en los tiempos establecidos. La tabla 3.9 muestra las posiciones y anchuras de los picos D, G y 2D para cada uno de los experimentos.

Tabla 3.9 Posiciones y anchuras de los picos D G y relación 2D/G para los experimentos a 700°C

Exp.	Nucleación a 700°C					
	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	Pos. D (cm <sup>-1</sup> )	FWHM D(cm <sup>-1</sup> )	Pos, G(cm <sup>-1</sup> )	FWHM G(cm <sup>-1</sup> )	2D/G
ECR C2H2G41	35:0.25	1356	64	1594	66	0.15
ECR C2H2G42	45:0.25	1352	64	1596	60	0.38
ECR C2H2G43c2	55:0.25	1350	36	1598	48	0.6
ECR C2H2G43c3	55:0.25	1350	40	1596	50	0.95

En primer lugar, la figura 3.9 (b) muestra que la intensidad general de los espectros disminuye nuevamente con el aumento de la cantidad de H<sub>2</sub> introducido. En el caso de la dilución a 55 sccm, se han realizado dos pruebas a tiempos crecientes de

120 min y 180 min. El espectro Raman inicial a 700°C con una dilución de 35 sccm, muestra una estructura muy parecida a la de grafito nanocristalino, con un grado de orden ligeramente inferior en relación con los experimentos realizados a 550°C aunque se observa con total nitidez el pico 2D, sobretono del pico D, relacionado con el grafito, y materiales con estructura  $sp^2$ . En los siguientes experimentos realizados con una dilución de  $H_2$  creciente de 45 sccm y 55 sccm, se va mejorando esta cristalinidad con un estrechamiento de los picos D y G, sobre todo en el último caso, aunque la aparición del pico D' no es evidente, existiendo un cierto solapamiento de los picos G y D'. Al igual que el pico D, este pico D' se relaciona con una cantidad importante de defectos. En este caso su solapamiento con el pico G da cuenta de algún tipo de distorsión en la red  $sp^2$ , aunque la intensidad de los picos es muy pequeña para hacer una valoración exhaustiva. Siguiendo el razonamiento utilizado en el apartado anterior, la relación de picos  $I(D)/I(G)$  indicaría un tamaño de grano inferior a 10 nm aunque de calidad cristalina similar al nanografito, completamente  $sp^2$ . Los tamaños de grano indicados, por tanto, son muy pequeños. No se observa desorden estructural notable ya que el pico G es muy estrecho y tampoco desorden topológico con un pico D muy estrecho, como se puede ver en la tabla 3.9. Este último resultado indicaría nuevamente una gran cantidad de dominios de tamaños similares. Para la muestra depositada a 55 sccm, la relación de picos  $I(2D)/I(G)$  es muy cercana a la unidad, lo que da una idea de que el número de capas de los núcleos debe ser pequeño, cercano a dos capas de grafeno.

Siguiendo el procedimiento anterior, se ha comprobado la estructura de los núcleos gráfiticos mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) de la superficie depositada en las muestras más cristalinas. La figura 3.10 presenta las imágenes obtenidas por AFM de la muestra tras un tiempo de depósito de 120 min, con la dilución de  $H_2$  de 55 sccm.

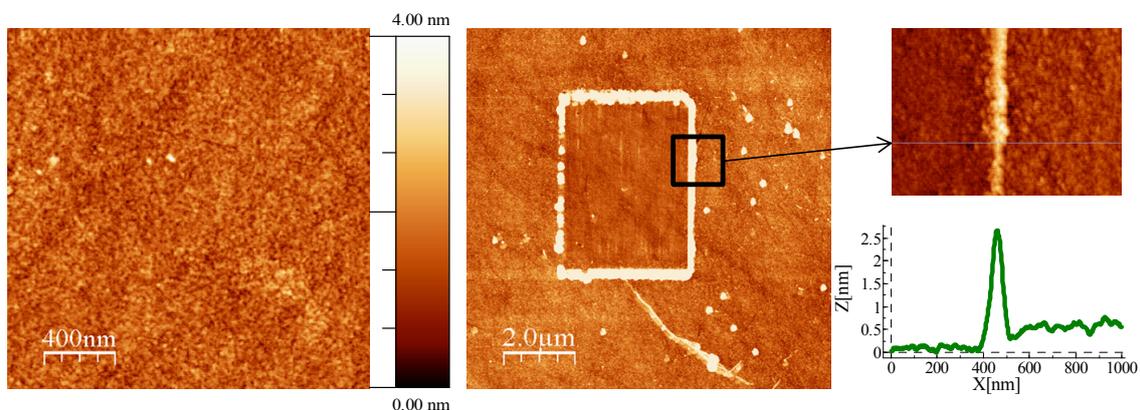


Figura 3.10. Imágenes AFM de la topografía de la muestra depositada con  $H_2$  55 sccm y 120 min. La imagen central muestra el material depositado tras un barrido. La imagen a la derecha muestra el perfil entre las zonas barrida y no barrida con la punta de AFM.

En este primer caso ha sido muy complicado evaluar el tamaño de los dominios ya que, efectivamente, parecen tener un espesor monoatómico y no se detectan con claridad. La imagen izquierda de la figura 3.10 no muestra evidencias del depósito. Tras realizar un barrido de la superficie, en la imagen central de la figura 3.10 si se muestra la existencia de material depositado. En el perfil realizado sobre el borde de la zona barrida en la figura de la derecha se observa que de espesor de la muestra está por debajo de los 0.5 nm de espesor. Nuevamente, con la intención de evaluar la evolución de los dominios, se ha aumentado el tiempo de depósito, en este caso hasta 180 min. La figura 3.11 muestra el estudio mediante AFM de la muestra realizada con 55 sccm de H<sub>2</sub> y 180 min de depósito.

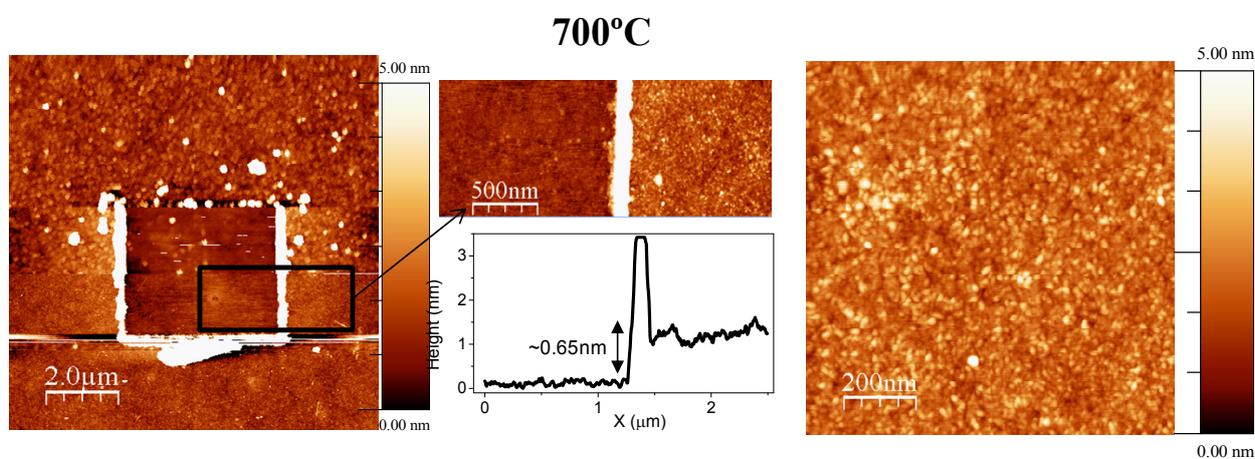


Figura 3.11. Imágenes AFM de la topografía de la muestra depositada con H<sub>2</sub> 55 sccm y 180 min. La imagen central muestra el espesor de la capa tras un barrido. La imagen a la derecha muestra el crecimiento, con granos más pequeños y sin una evidencia clara de la dirección de crecimiento.

Con este tiempo de depósito, el film presenta una estructura continua. Tras realizar de nuevo un barrido de la capa mostrado en la figura 3.11 izquierda, se ha medido el espesor mediante un perfil donde observa que el espesor de la capa es muy inferior a un nm. No es posible evaluar el tamaño lateral de los dominios con claridad, aunque en la imagen de la derecha de la figura 3.11, se vislumbra una estructura de granos nanométricos grafiticos o de grafeno de tamaño inferior a los depósitos realizados a 550°C en la figura 3.7, indicación también de una mayor densidad de nucleación que a temperatura inferior. En este caso, no se puede discutir la dirección de crecimiento mediante AFM, ya que mantiene su espesor por debajo de un nm aunque se observa la coalescencia de los dominios.

La figura 3.12 muestra el espectro OES de la mezcla de gas estudiada, donde se evidencia la presencia de H en la atmósfera. Se ha incluido también el espectro OES de la mezcla con Ar a modo de comparación. La tabla 3.10 incluye las correspondientes emisiones para cada tipo de especie.<sup>27-35</sup> Se observa la presencia del pico de H en 656

nm posición correspondiente a la transición  $H_{\alpha}$  y en su posición en 486 correspondiente a la transiciones  $H_{\beta}$  de la serie de Balmer del hidrógeno atómico. Es importante señalar que la presión crece de una manera importante con la dilución y esto repercute en el camino libre medio recorrido por los electrones del plasma y en su energía para la disociación. Es posible por este motivo que a mayor presión de  $H_2$  no se consiga la mayor cantidad de H, pasado un cierto umbral. El mismo razonamiento es válido para las especies de C involucradas en el crecimiento. En el espectro OES también se observan con claridad los picos correspondientes a las especies  $C_2$  e incluso mucho más claro es el pico correspondiente al CH, que también se detecta en este caso. Desde el inicio se ha defendido la utilización de  $C_2H_2$  como precursor de dímeros. Sin embargo, a alta temperatura y en dilución de  $H_2$ , puede existir una concentración final de monómeros importante que repercuta o participe sensiblemente en la nucleación y crecimiento.

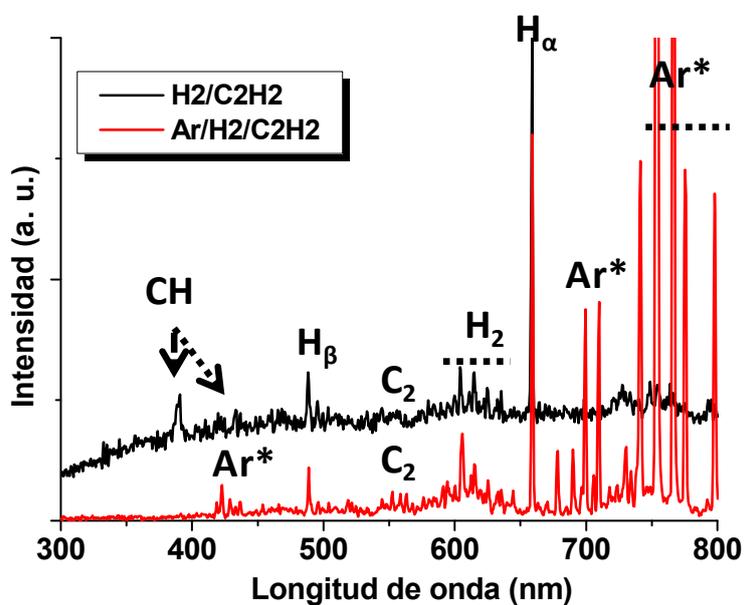


Figura 3.12. Espectros OES adquiridos sobre mezclas de  $H_2/C_2H_2$  en comparación con  $Ar/H_2/C_2H_2$ .

Tabla 3.10 Asignaciones entre picos de emisión óptica y especies correspondientes

Longitud de onda (nm)	Especie excitada
395-430, 590-610, 680-705	$Ar^*$
570-640, 710-770	$H_2$
486, 656	$H_{\beta}, H_{\alpha}$
388, 421	CH
460, 516, 560	$C_2$

Las conclusiones que se pueden extraer de este apartado sobre el control de la nucleación, son las siguientes:

- El hidrógeno tiene una función beneficiosa en la cristalización del material a una temperatura moderada.
- Al aumentar la cantidad de H<sub>2</sub> molecular en la mezcla, se aumenta la cantidad de H atómico del plasma lo que tiene un efecto positivo sobre la mejor cristalización del material depositado.
- El aumento de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> tiene el efecto contrario, disminuyendo la cristalinidad del depósito, por lo que la estructura cristalina depende finalmente de la relación de especies H/C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> que existe en la atmósfera.
- Si la relación es adecuada, en ciertos rangos (0.25 sccm de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y 55 sccm de H<sub>2</sub> a 700°C) crece material totalmente cristalino. Fuera de ese rango, si existe mucho H o poco C, la capa no crece o es más amorfa.
- En relación con las temperaturas de nucleación exploradas, 550°C y 700°C, en el primer caso hay una menor densidad de nucleación que en el segundo. A 550 °C se favorece la acumulación de radicales en los puntos nucleados, aumentando simultáneamente el espesor y tamaño lateral de los núcleos e incluso puede modificarse su orientación favoreciendo el crecimiento vertical en vez de horizontal. En el segundo caso a 700°C hay una mayor tendencia a nuclear; con el aumento de la temperatura aumenta la velocidad de reacción a expensas de una mayor nucleación ralentizando, al menos, el crecimiento vertical de la capa.
- La alta densidad de nucleación puede, a partir de 600°C, deberse a la baja movilidad de los posibles monómeros generados en el plasma o mediante la disociación térmica del C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, que pueden contribuir al crecimiento una capa con un tamaño de grano medio inferior a 10 nm.
- La temperatura posibilita el control del espesor de los núcleos. A menor temperatura, 550°C, se favorece un mayor espesor de los núcleos en los estados iniciales, y el crecimiento tanto horizontal como vertical de la capa. A mayor temperatura, 700°C, se promueve el crecimiento horizontal de la capa aunque con un menor tamaño de grano.

Para explicar la dependencia observada con la temperatura, se puede conjeturar la influencia sinérgica que puede tener el H con la temperatura. Según publicaciones recientes, a baja temperatura el H ataca mucho más eficientemente al grafeno monocapa (con un máximo a 450°C y decreciendo el efecto con la temperatura hasta 700°C)<sup>40-41</sup> que a capas más gruesas. El ataque tiene lugar de forma

preferente en los bordes de grano que en plano basal. Este efecto tiene una base “topológica” pues la rugosidad del sustrato tiene mayor influencia sobre la topografía de un grafeno monocapa que en capas más gruesas, lo que ofrece deformaciones locales más reactivas en los copos más delgados. Es por esta razón por la que en una atmósfera de H resultaría muy difícil estabilizar monocapas de grafeno a temperaturas de alrededor de 500°C, siendo más estables las bicapas o el grafito. Sin embargo, a alta temperatura alrededor de 700°C quizás es posible estabilizar la monocapa, sin perder el efecto de ataque sobre el carbono amorfo o insaturado, al tiempo que las capas gruesas también son estables. En este caso entran en juego los demás parámetros superficiales como la química superficial.

En los ejemplos de capa continua realizados en este capítulo para observar la evolución de la nucleación descritos, se ha constatado como el aumento del tiempo de depósito no conduce a un crecimiento sustancial del tamaño de grano. Las capas finales tienen un tamaño de grano muy pequeño a pesar de tener una gran calidad gráfica. Por lo tanto, se hace necesaria la estrategia de crecimiento en dos etapas que conduzca al aumento del tamaño de grano.

### **3.3 Síntesis completa: Nucleación y crecimiento**

En este apartado se realiza el estudio de la síntesis completa de capa continua de grafeno sobre sustratos de sílice fundida. Se ha seleccionado la mezcla de  $H_2/C_2H_2$  debido a la calidad estructural de los núcleos depositados, según se ha demostrado en el apartado anterior. Como se expuso en el capítulo anterior (figura 2.7), el proceso de dos pasos se basa en una modificación de alguno de los parámetros en el segundo paso de crecimiento. Existen dos opciones para influir en el crecimiento. Se puede modificar temperatura,  $T_2$ , o se puede modificar la presión, relación  $P_2C_2H_2/P_2H_2$ , manteniendo posteriormente estables los parámetros durante varias horas ( $t_2$ , figura 2.7), hasta que el sustrato está totalmente cubierto. En este caso, se va a modificar la temperatura del proceso,  $T_2$ , manteniendo la atmósfera fija. De este modo se comprueba la viabilidad del procedimiento y se evalúa la influencia de la temperatura sobre las propiedades de la capa.

Finalmente, se ha estudiado el efecto de aplicar un tratamiento térmico de recocido sobre las propiedades finales de las capas.

#### **3.3.1 Influencia de la Temperatura**

La tabla 3.11 muestra los parámetros correspondientes a los experimentos realizados en dos pasos sobre sílice fundida. Siguiendo lo observado en el proceso de nucleación del epígrafe anterior, las temperaturas de trabajo elegidas tanto en la primera fase como en la segunda fase están en el rango de altas temperaturas

estudiado en el apartado anterior, con la intención de disminuir al máximo el espesor de la capa. Sin embargo, se incluye un ejemplo de síntesis con crecimiento por debajo de 600°C, para confirmar la tendencia observada en el efecto de la temperatura.

Tabla 3.11. Experimentos del proceso de dos pasos sobre sílice fundida a partir de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Exp.	CALENTA.	NUCLEACIÓN			CRECIMIENTO			PROPIEDADES	
	H <sub>2</sub> (sccm)/ P(mbar) 60 + 5 min	T <sub>1</sub> (°C)	t <sub>1</sub> (min)	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	T <sub>2</sub> (°C)	P <sub>T</sub> (mbar)	t <sub>2</sub> (min)	T(%) (550nm)	R (kΩ/sq)
ECRC2H2 T15 100W	30/ 3,4·10 <sup>-2</sup>	700	30	55:0.25	650	5,4·10 <sup>-2</sup>	240	---	---
ECRC2H2 T16 100W		675			240		---	---	
ECRC2H2 T20 100W		675			175		---	---	
ECRC2H2 T25 100W		625			300		---	---	
ECRC2H2 T26 100W		675	20		300		95	2	

Como se observa en la tabla 3.11, se han adoptado unos tiempos de nucleación inferiores (30') a los utilizados en el apartado de nucleación (60'-120'). El motivo es obviamente disminuir la densidad de nucleación para maximizar el aumento del tamaño de grano durante la segunda fase del proceso. No se ha caracterizado el paso de nucleación de manera aislada debido a la ya discutida dificultad de detectar estas nanoestructuras mediante espectroscopía Raman y AFM si no se deposita en un tiempo suficiente, que es superior a los 30 minutos utilizados aquí para nuclear. Tanto el tiempo inicial de duración de la segunda fase, t<sub>2</sub>, como la temperatura utilizada en esta fase se han ajustado de manera que haya un crecimiento apreciable que permita la evaluación de las condiciones del depósito en este paso. En principio, una disminución de temperatura, implica una menor velocidad de depósito y eventualmente la anulación del mismo. Sin embargo la existencia de semillas ayuda a que se produzca el crecimiento si la variación de temperatura, en relación con la primera fase del proceso, es limitada. Aquí se describen sólo los experimentos donde se ha ajustado la variación de temperatura para permitir un crecimiento apreciable. Los parámetros de la concentración de gas y la relación de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> han sido adoptados de los resultados de la optimización descrita en epígrafes anteriores para depositar capas de la máxima calidad gráfica. El flujo de H<sub>2</sub> se ha mantenido constante en 55 sccm al igual que el flujo de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en 0.25 sccm. La potencia de plasma es 100W.

La figura 3.13 muestra los espectros Raman correspondientes a las muestras descritas en la tabla 3.11. En primer lugar, se observa como los ajustes de temperatura en el segundo paso no han evitado el depósito ya que los espectros aparecen con claridad suficiente, aunque la intensidad general de los espectros es muy pequeña. Se observan con claridad los picos D, G, D' y 2D en sus respectivas posiciones. La tabla 3.12 muestra las posiciones y anchuras de los picos D, G y 2D para cada uno de los experimentos. Los picos son muy estrechos en todos los casos dando cuenta de un material muy cristalino, a pesar de la existencia de los picos de defectos D y D'. Los espectros son muy similares a los publicados en los estudios relativos a la generación de defectos en grafeno.<sup>38</sup> En este caso, el estudio combinado mediante AFM es fundamental para evaluar el depósito. La figura 3.14 muestra las imágenes de AFM realizadas sobre las mismas muestras. Como se observa en este caso, los picos de defectos observados mediante espectroscopía Raman se pueden relacionar fundamentalmente con los bordes de dominio que se observan en las imágenes AFM. En cualquier caso, la anchura de los picos D y G no muestran un desorden estructural apreciable.

La diferencia fundamental con los procesos de nucleación realizados en el apartado anterior es la relación de picos  $I(D)/I(G)$ . Siguiendo el razonamiento utilizado anteriormente, la relación de picos  $I(D)/I(G)$  indica en este caso un tamaño de grano superior a los obtenidos en el apartado anterior. En los procesos de nucleación expuestos, la relación  $I(D)/I(G)$  es siempre superior a 2 y normalmente llega a alcanzar valores entre 3 y 4. En estos experimentos se acerca a la unidad en alguno de los casos como se observa en la tabla 3.12 y en la figura 3.13. Por otro lado existen diferencias con la temperatura. En el experimento realizado a 700°C-650°C, el pico D es mayor y la relación  $I(D)/I(G)$  aumenta. También se observa como la relación  $I(2D)/I(G)$  es mayor de 2 con un pico G muy pequeño. Este espectro parece ser más propio de grafeno monocapa. Sin embargo, en la imagen de AFM de la figura 3.14, correspondiente se observa que el depósito es heterogéneo, combinando zonas de diferente tamaño de grano, lo que se podría corresponder con esa relación  $I(D)/I(G)$  tan intensa. Por otro lado el perfil medio realizado sobre los núcleos de mayor tamaño muestra un espesor inferior a un nm típico de grafeno monocapa. En el experimento realizado a 675°C-650°C,  $I(2D)/I(G)$  también es cercano a 2 sin embargo al disminuir la temperatura a 625°C-575°C disminuye su valor como si el espectro correspondiera a un mayor número de capas. El perfil medio realizado sobre las muestras, debajo de cada imagen en la figura 3.14 indica que la disminución de temperatura provoca un aumento progresivo del espesor de los dominios superando los 2 nm a 575°C.

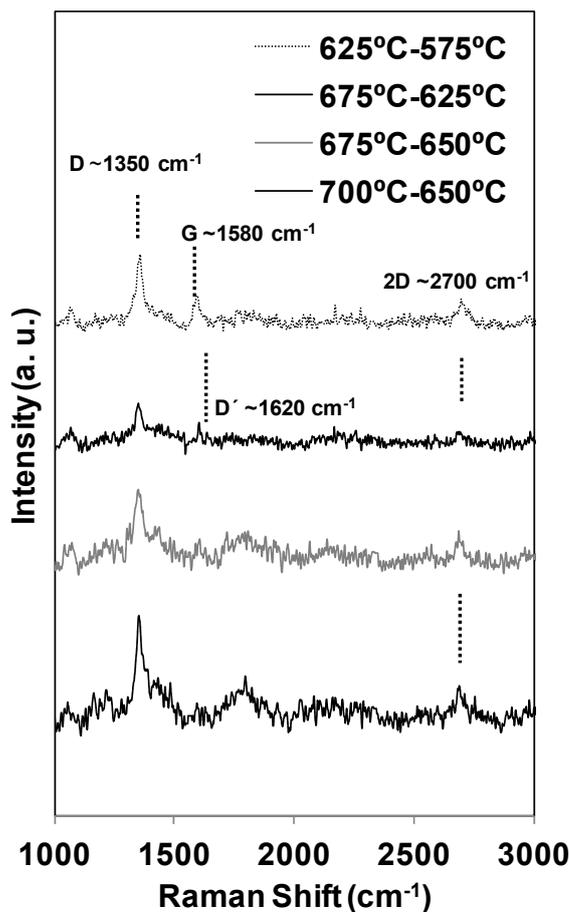


Figura 3.13. Espectros Raman de las muestras depositadas en dos pasos sobre sílice fundida a diferentes temperaturas.

Tabla 3.12 Posiciones y anchuras de los picos D y G y relación 2D/G para los experimentos en dos pasos

Exp.	Nucleación a 55 sccm H <sub>2</sub>					
	T <sub>1</sub> : T <sub>2</sub> (°C)	FWHM D(cm <sup>-1</sup> )	D/G	Pos, G(cm <sup>-1</sup> )	FWHM G(cm <sup>-1</sup> )	2D/G
ECRC2H2 T15 100W	700 : 650	30	3	1594	17	2
ECRC2H2 T16 100W	675 : 650	30	2	1596	15	2
ECRC2H2 T20 100W	675 : 625	28	1.2	1596	16	1
ECRC2H2 T25 100W	625 : 575	30	1.5	1586	26	1

Nuevamente, los resultados parecen tener la misma tendencia que en los experimentos de nucleación donde un aumento de temperatura permite una disminución del espesor mínimo que se puede depositar, siendo necesaria una

temperatura igual o superior a 650°C para depositar núcleos de grafeno mayoritariamente monocapa. De todos modos, en el caso de la sílice se ha detectado un aparente deterioro de la superficie a 700°C en algunas zonas, como se observa en la imagen de AFM correspondiente de la figura 3.14. A esta temperatura podría empezar a producirse cierto grado de reblandecimiento superficial que actúa aumentando la interacción local con el precursor favoreciendo la nucleación. Sin embargo la integridad en volumen no se ve afectada, ya que los sustratos no sufren pandeo.

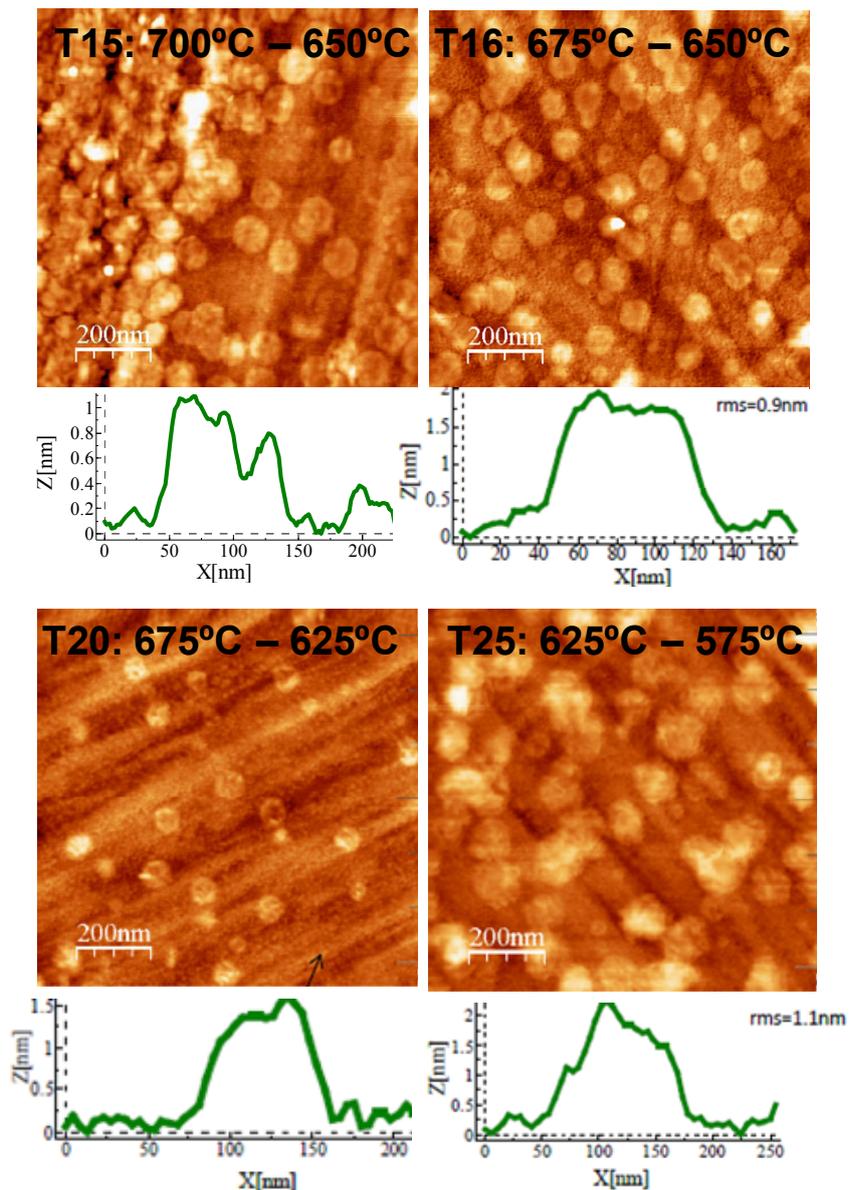


Figura 3.14. Imágenes de AFM de las muestras depositadas en dos pasos con variación de temperatura y perfiles de espesor medio de los núcleos de las muestras correspondientes.

### 3.3.2 Síntesis de capa continua

Siguiendo el mismo procedimiento y aumentando el tiempo de proceso se ha depositado una capa continua de grafeno sobre sílice fundida. Se ha seleccionado una temperatura intermedia 675°C-650°C para depositar la capa ya que la sílice aparece aparentemente deteriorada a mayor temperatura. La continuidad de la capa de grafeno se ha confirmado mediante medidas de cuatro puntas alineadas. Se ha aplicado una corriente continua variando su valor de 1 a 100  $\mu\text{A}$  y en ambos sentidos. Tras aplicar la relación correspondiente, como se explicó en el capítulo 2, la resistencia de hoja media inicial de la capa es de 4.3  $\text{k}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ . Tras realizar las medidas de resistencia y con objeto de mejorar este valor, se ha aplicado a la muestra un recocido a 650°C en una cámara de HV durante 3 horas. La figura 3.15 (a) muestra una imagen AFM de la superficie inicial y la figura 3.15 (b) el espectro Raman tras depositar la capa y posteriormente tras aplicar el tratamiento de recocido. La capa de grafeno presenta una transmitancia óptica en el visible e IR cercano superior a **95%** y una resistencia de hoja de **2  $\text{k}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$** , tras aplicar el tratamiento térmico de recocido (3h a 650°C). El espectro Raman inicial de la figura 3.15 (b) muestra que la relación  $I(2D)/I(G)$  es inferior a 1, lo que corresponde a varias capas de grafeno. Tras el recocido el pico D disminuye lo que puede ser indicativo de la desorción de ciertas especies, muy probablemente  $\text{H-H}_2$  atrapado que permanece en la estructura. En la figura 3.15 (c) y (d) se observan las fotografías realizadas sobre la sílice de partida y la muestra de sílice con la capa de grafeno depositada, como prueba de la transparencia. En la muestra con grafeno se observa contraste entre el centro y los bordes inferiores donde no hay capa.

Los valores de transparencia y resistencia de hoja obtenidos en este trabajo mejoran a los publicados recientemente para capas de grafeno depositadas a alta temperatura sobre sílice mediante pirólisis en cuanto a la combinación de transparencia (desde el 80% hasta el 95%) y resistencia de hoja (entre 1 y 10  $\text{k}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ ).<sup>3-8</sup> Respecto a otros protocolos basados en plasma, mediante RF-CVD a 550°C con  $\text{CH}_4$  como precursor, se han depositado capas con transmitancia óptica entre 85-92% y resistencias de hoja mayores de 7 $\text{k}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ .<sup>10</sup> Se ha utilizado también la técnica de ECR-CVD a partir de mezclas de  $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_4$  con resultados similares a los citados, transmitancia entre 94% y 82% y resistencias de hoja entre 20 y 6  $\text{k}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ .<sup>11</sup> Esta mejora conseguida se relaciona con el aumento del tamaño de grano y la síntesis de una capa continua en vez de dominios aislados. A la vista de la comparación, los resultados son más que aceptables en el contexto de los procesos de síntesis directa y, además, a una temperatura de 650°C muy atractiva para su implementación en procesos industriales.

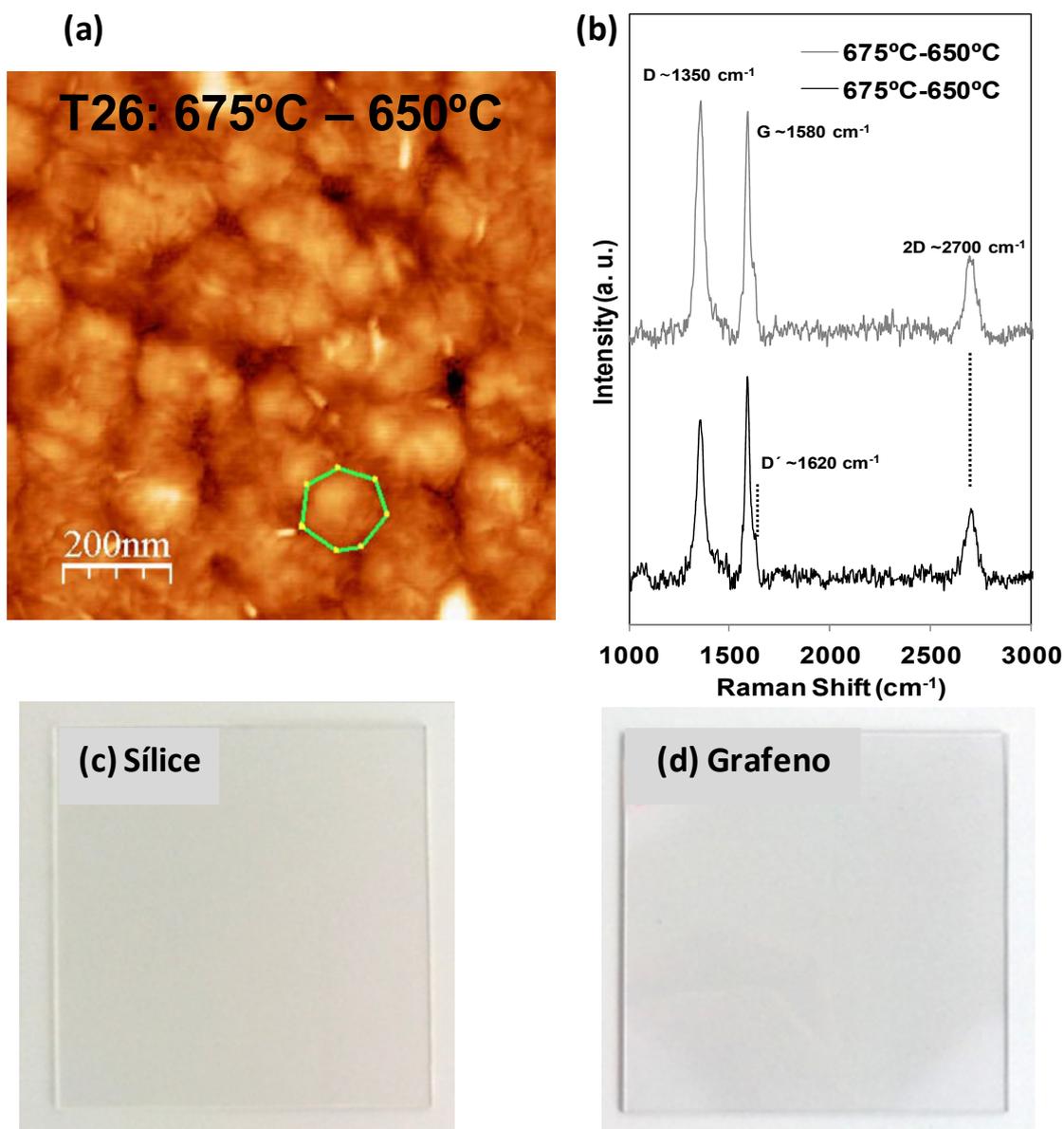


Figura 3.15 (a) Imagen de AFM de una capa continua de grafeno sobre sílice. (b) Espectro Raman correspondiente a la capa tras el depósito (gris) y tras un tratamiento térmico (negro). (c) Imagen de la sílice previa al depósito. (d) Sílice tras el depósito.

Del mismo modo, los resultados obtenidos mejoran ampliamente los valores habituales de resistencia publicados utilizando grafeno exfoliado mediante el método de Hummers<sup>42</sup> o similares, u óxido de grafeno reducido mediante métodos escalables (normalmente entre  $10^3$  y  $10 \text{ k}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ ).<sup>43-44</sup> Normalmente estos métodos están dirigidos a sustratos flexibles y se realizan a baja temperatura, menor de 200°C. Existen sin embargo algunas excepciones. Por ejemplo, se han publicado valores de  $850 \text{ }\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$  y transmitancia del 80% para capas formadas de óxido de grafeno reducido hasta 800°C

manipulado mediante métodos complejos.<sup>45</sup> En otro caso, utilizando técnicas de ensamblado tipo Langmuir-Blodgett para óxido de grafeno de tamaño de grano ultralargo (200  $\mu\text{m}$ ) y temperaturas de reducción de 1100°C se ha publicado una resistencia final de 500  $\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$  con una transmitancia del 90%.<sup>46</sup> Estos procesos son muy complejos y las altas temperaturas juegan de nuevo un papel fundamental aunque según los autores se pueden implementar para la producción en masa.

La comparación de los resultados presentados con las capas de grafeno depositadas mediante CCVD (proceso catalítico) se debe contextualizar. Es muy importante tener presente que el proceso de transferencia mediante la eliminación del catalizador de la capa de grafeno es un proceso complicado y engorroso.<sup>47-48</sup> Su escalado a nivel industrial genera residuos y es extremadamente complicado evitar la generación de nuevos defectos o prevenir la contaminación química. Los valores absolutos publicados mediante CCVD muestran cifras un orden de magnitud por debajo de los citados aquí.<sup>49</sup> Se han publicado capas de grafeno con una transparencia del 96% y una resistencia de hoja de 219  $\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$  utilizando técnicas complejas de transferencia<sup>50</sup>, e incluso con una resistencia inferior, llegando a los 50  $\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$  con una transparencia del 90%, en procesos escalados incluida la transferencia a sustratos flexibles (PET), para grafeno de varias capas superpuestas.<sup>51</sup>

El proceso presentado en este capítulo tiene fortalezas como las moderadas temperaturas utilizadas, obtención directa sin transferencia y cierta sencillez comparando con otros procesos. También presenta debilidades ya que la tecnología de plasma es cara aunque es muy habitual en los procesos industriales.

### 3.4 Conclusiones

- Se han sintetizado capas de grafeno continuas con una transmitancia óptica en el visible e IR cercano superior a **95%** y una resistencia de hoja de **2  $\text{k}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$** .
- Se han puesto en contexto los valores de transmitancia y resistencia de hoja de las láminas continuas (benchmarking), teniendo en cuenta las ventajas e inconvenientes del proceso, y se ha evidenciado que están a la cabeza de los datos publicados.
- Siguiendo la hipótesis inicial, se confirma que la estrategia de dos pasos - nucleación y crecimiento- favorece el aumento del tamaño de grano, superando los 250 nm, y permite el depósito de capas continuas de grafeno de espesor nanométrico (<2nm).
- Se ha demostrado en el estudio de nucleación que el  $\text{H}_2$  favorece la cristalización del depósito grafénico en el rango de T estudiado, entre los 550°C y los 700°C, mientras que este efecto no se observa con Ar.

- A partir del estudio de nucleación con  $H_2/C_2H_2$  se concluye que la temperatura aumenta la velocidad de reacción a expensas de una mayor densidad de núcleos más pequeños.
- La alta densidad de nucleación se ha relacionado con la formación de monómeros y su baja movilidad. A alta temperatura se favorece su reactividad con el sustrato.
- La cristalinidad del depósito de grafeno depende de la relación de especies  $H/C_xH_y$  que existe en la atmósfera a cada temperatura. Si la relación es adecuada, crece material totalmente cristalino  $sp^2$ . Si el balance no es adecuado y existe mucho H o poco C la capa no crece o es más amorfa. El efecto del H sobre la cristalinidad del depósito permanece a alta temperatura aunque es necesaria una mayor concentración. Por tanto, la relación  $H/C_xH_y$  adecuada depende de la temperatura.
- La temperatura, influye en el espesor mínimo que es posible depositar en atmósfera de  $H_2/C_2H_2$ . El intervalo 650°C-700°C, facilita la disminución del espesor de los núcleos grafíticos iniciales y el de las capas continuas depositadas en el proceso de dos pasos, si el sustrato mantiene su integridad. Si la temperatura disminuye, en el intervalo 550°C-600°C, también se favorece el aumento lateral del grano aunque con un aumento simultáneo del espesor de la capa.
- El efecto de la temperatura en el espesor se ha analizado combinada con el efecto de la presencia de H, más reactivo a 450°C-550°C, lo que dificulta la estabilización de monocapa. Este hecho puede tener una base “topográfica”. La rugosidad del sustrato tiene mayor influencia sobre la reactividad de un grafeno monocapa que sobre un grafeno multicapa en todo el rango de temperatura. Este efecto es mayor al disminuir temperatura donde el H es más reactivo con el carbono. Por lo tanto a baja temperatura y con sustrato rugoso no se deposita monocapa.
- Se ha detectado una bajada muy considerable de la resistividad de la capa continua depositada tras el recocido en HV. Se ha conjeturado que existe cierta cantidad de H atrapado en la estructura que se elimina aplicando el tratamiento térmico, provocando una conversión de grafeno funcionalizado  $sp^3$  a estructura  $sp^2$ . Este fenómeno se confirma en el siguiente capítulo –síntesis sobre cuarzo- donde se monitoriza la desorción de especies mediante espectrometría de masas.
- Un aumento de temperatura más allá del umbral máximo utilizado, 700°C, puede provocar un ataque, daño o activación excesiva de la superficie de la sílice fundida.
- El proceso de síntesis es muy atractivo y compatible con procesos industriales para ciertas aplicaciones donde se requiera un sustrato transparente y rígido.

### 3.5 Referencias

1. Wang, B.; Cunning, B. V.; Park, S.-Y.; Huang, M.; Kim, J.-Y.; Ruoff, R. S., Graphene Coatings as Barrier Layers to Prevent the Water-Induced Corrosion of Silicate Glass. *ACS Nano* **2016**, *10* (11), 9794-9800.
2. Chen, Y.; Sun, J.; Gao, J.; Du, F.; Han, Q.; Nie, Y.; Chen, Z.; Bachmatiuk, A.; Priydarshi, M. K.; Ma, D.; Song, X.; Wu, X.; Xiong, C.; Rümmele, M. H.; Ding, F.; Zhang, Y.; Liu, Z., Growing Uniform Graphene Disks and Films on Molten Glass for Heating Devices and Cell Culture. *Advanced Materials* **2015**, *27* (47), 7839-7846.
3. Sun, J.; Chen, Y.; Priydarshi, M. K.; Gao, T.; Song, X.; Zhang, Y.; Liu, Z., Graphene Glass from Direct CVD Routes: Production and Applications. *Advanced Materials* **2016**, *28* (46), 10333-10339.
4. Chen, Z.; Guan, B.; Chen, X.-d.; Zeng, Q.; Lin, L.; Wang, R.; Priydarshi, M. K.; Sun, J.; Zhang, Z.; Wei, T.; Li, J.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Liu, Z., Fast and uniform growth of graphene glass using confined-flow chemical vapor deposition and its unique applications. *Nano Research* **2016**, *9* (10), 3048-3055.
5. Sun, J.; Chen, Y.; Priydarshi, M. K.; Chen, Z.; Bachmatiuk, A.; Zou, Z.; Chen, Z.; Song, X.; Gao, Y.; Rümmele, M. H.; Zhang, Y.; Liu, Z., Direct Chemical Vapor Deposition-Derived Graphene Glasses Targeting Wide Ranged Applications. *Nano Letters* **2015**, *15* (9), 5846-5854.
6. Liu, Q.; Gong, Y.; Wang, T.; Chan, W.-L.; Wu, J., Metal-catalyst-free and controllable growth of high-quality monolayer and AB-stacked bilayer graphene on silicon dioxide. *Carbon* **2016**, *96*, 203-211.
7. Chen, J.; Wen, Y.; Guo, Y.; Wu, B.; Huang, L.; Xue, Y.; Geng, D.; Wang, D.; Yu, G.; Liu, Y., Oxygen-Aided Synthesis of Polycrystalline Graphene on Silicon Dioxide Substrates. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (44), 17548-17551.
8. Xu, S. C.; Man, B. Y.; Jiang, S. Z.; Chen, C. S.; Yang, C.; Liu, M.; Gao, X. G.; Sun, Z. C.; Zhang, C., Direct synthesis of graphene on SiO<sub>2</sub> substrates by chemical vapor deposition. *CrystEngComm* **2013**, *15* (10), 1840-1844.
9. Alexander, M.; Roumen, V.; Koen, S.; Alexander, V.; Liang, Z.; Gustaaf Van, T.; Annick, V.; Chris Van, H., Synthesis of few-layer graphene via microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition. *Nanotechnology* **2008**, *19* (30), 305604.
10. Zhang, L.; Shi, Z.; Wang, Y.; Yang, R.; Shi, D.; Zhang, G., Catalyst-free growth of nanographene films on various substrates. *Nano Research* **2011**, *4* (3), 315-321.
11. Medina, H.; Lin, Y.-C.; Jin, C.; Lu, C.-C.; Yeh, C.-H.; Huang, K.-P.; Suenaga, K.; Robertson, J.; Chiu, P.-W., Metal-Free Growth of Nanographene on Silicon Oxides for Transparent Conducting Applications. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22* (10), 2123-2128.
12. Zhao, T. Q.; Li, Q.; Liu, B. S.; Gover, R. K. E.; Sarre, P. J.; Cheung, A. S. C., Laboratory astrochemistry: catalytic conversion of acetylene to polycyclic aromatic hydrocarbons over SiC grains. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (5), 3489-3496.

13. Nishijima M; Yoshinobu J; Tsuda H, The adsorption and thermal decomposition of acetylene on Si(100) and vicinal Si(100) 9°. *Surf. Sci.* **1987**, *192*, 383.
14. Cullis C F; Franklin N H, The Pyrolysis of acetylene at temperatures from 500 to 1000 °C. *Proc. R. Soc. A.* **1964**, *280*, 139.
15. Muñoz R; Munuera C; Martínez J I, Low temperature metal free growth of graphene on insulating substrates by plasma assisted chemical vapor deposition. *2D Materials* **2017**, *4*, 015009.
16. Muñoz R; Gómez-Aleixandre C, Review of CVD Synthesis of Graphene. *Chem. Vap. Dep.* **2013**, *19*, 297.
17. Riikonen S; Krasheninnikov A V; Halonen L, The role of Stable and Mobile Carbon Adspecies in Copper-Promoted Graphene Growth. *J. Phys. Chem. C.* **2012**, *116*, 5802.
18. Zhang J; Wang Z; Niu T, Elementary Process for CVD Graphene on Cu(110): Size-selective Carbon Clusters. *Sci. Reports* **2014**, *4*, 4431.
19. Buijnsters, J. G.; Camero, M.; Vázquez, L.; Agulló-Rueda, F.; Gómez-Aleixandre, C.; Albella, J. M., DC substrate bias effects on the physical properties of hydrogenated amorphous carbon films grown by plasma-assisted chemical vapour deposition. *Vacuum* **2007**, *81* (11), 1412-1415.
20. Buijnsters, J. G.; Camero, M.; Gago, R.; Landa-Canovas, A. R.; Gómez-Aleixandre, C.; Jiménez, I., Direct spectroscopic evidence of self-formed C60 inclusions in fullerenelike hydrogenated carbon films. *Applied Physics Letters* **2008**, *92* (14), 141920.
21. Colomban, P.; Tournie, A.; Bellot-Gurlet, L., Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide. *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, *37* (8), 841-852.
22. Ferrari, A. C.; Robertson, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* **2000**, *61* (20), 14095-14107.
23. Casiraghi, C.; Ferrari, A. C.; Robertson, J., Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B* **2005**, *72* (8), 085401.
24. Ferrari, A. C.; Basko, D. M., Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat Nano* **2013**, *8* (4), 235-246.
25. Ferrari, A. C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* **2007**, *143* (1), 47-57.
26. Zeigarnik, A. V.; Valdés-Pérez, R. E.; Myatkovskaya, O. N., C-C Bond Scission in Ethane Hydrogenolysis. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (45), 10578-10587.
27. Bogaerts, A.; Gijbels, R.; Vlcek, J., Modeling of glow discharge optical emission spectrometry: Calculation of the argon atomic optical emission spectrum. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **1998**, *53* (11), 1517-1526.

28. Clay, K. J.; Speakman, S. P.; Amaratunga, G. A. J.; Silva, S. R. P., Characterization of a-C:H:N deposition from CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> rf plasmas using optical emission spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **1996**, *79* (9), 7227-7233.
29. Heintze, M.; Magureanu, M.; Kettlitz, M., Mechanism of C<sub>2</sub> hydrocarbon formation from methane in a pulsed microwave plasma. *Journal of Applied Physics* **2002**, *92* (12), 7022-7031.
30. Gómez-Aleixandre, C.; Sánchez, O.; Albella, J. M., Influence of the discharge frequency (35 kHz and 13.56 MHz) on the composition of plasma enhanced chemical vapor deposition a-C:H films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1993**, *11* (1), 143-146.
31. Fedoseev, D. V.; Varnin, V. P.; Deryagin, B. V., Synthesis of Diamond in Its Thermodynamic Metastability Region. *Russian Chemical Reviews* **1984**, *53* (5), 435.
32. Muranaka, Y.; Yamashita, H.; Sato, K.; Miyadera, H., The role of hydrogen in diamond synthesis using a microwave plasma in a CO/H<sub>2</sub> system. *Journal of Applied Physics* **1990**, *67* (10), 6247-6254.
33. ANGUS, J. C.; HAYMAN, C. C., Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases. *Science* **1988**, *241* (4868), 913-921.
34. Cheshire, R. C.; Graham, W. G.; Morrow, T.; Kornas, V.; Döbele, H. F.; Donnelly, K.; Dowling, D. P.; O'Brien, T. P., Correlation of molecular hydrogen dissociation and the film quality of diamondlike carbon in plasma enhanced chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* **1995**, *66* (23), 3152-3154.
35. Liu, H.; Frenkel, A. C.; Kim, J. G.; Park, R. M., Growth of zinc blende-GaN on  $\beta$ -SiC coated (001) Si by molecular beam epitaxy using a radio frequency plasma discharge, nitrogen free-radical source. *Journal of Applied Physics* **1993**, *74* (10), 6124-6127.
36. Pearse, R. W. B. a. G., A.G., "The Identification of Molecular Spectra" 2nd Ed., Chapman & Hall Ltd: London, 1950.
37. Eddy, C. R.; Sartwell, B. D.; Youchison, D. L., Diamond thin film growth on silicon at temperatures between 500 and 600 °C using an electron cyclotron resonance microwave plasma source. *Surface and Coatings Technology* **1991**, *48* (1), 69-79.
38. Eckmann, A.; Felten, A.; Mishchenko, A.; Britnell, L.; Krupke, R.; Novoselov, K. S.; Casiraghi, C., Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Letters* **2012**, *12* (8), 3925-3930.
39. Lucchese, M. M.; Stavale, F.; Ferreira, E. H. M.; Vilani, C.; Moutinho, M. V. O.; Capaz, R. B.; Achete, C. A.; Jorio, A., Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon* **2010**, *48* (5), 1592-1597.
40. Yang, R.; Zhang, L.; Wang, Y.; Shi, Z.; Shi, D.; Gao, H.; Wang, E.; Zhang, G., An Anisotropic Etching Effect in the Graphene Basal Plane. *Advanced Materials* **2010**, *22* (36), 4014-4019.
41. Diankov, G.; Neumann, M.; Goldhaber-Gordon, D., Extreme Monolayer-Selectivity of Hydrogen-Plasma Reactions with Graphene. *ACS Nano* **2013**, *7* (2), 1324-1332.

42. Hummers, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (6), 1339-1339.
43. Yun, J.-M.; Jung, C.-H.; Noh, Y.-J.; Jeon, Y.-J.; Kim, S.-S.; Kim, D.-Y.; Na, S.-I., Morphological, optical, and electrical investigations of solution-processed reduced graphene oxide and its application to transparent electrodes in organic solar cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *21* (Supplement C), 877-883.
44. De, S.; Coleman, J. N., Are There Fundamental Limitations on the Sheet Resistance and Transmittance of Thin Graphene Films? *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2713-2720.
45. Kim, S. H.; Yu, Y.; Li, Y. Z.; Xu, T.; Zhi, J. F., A hybrid reduction procedure for preparing flexible transparent graphene films with improved electrical properties. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (35), 18306-18313.
46. Zheng, Q.; Ip, W. H.; Lin, X.; Yousefi, N.; Yeung, K. K.; Li, Z.; Kim, J.-K., Transparent Conductive Films Consisting of Ultralarge Graphene Sheets Produced by Langmuir–Blodgett Assembly. *ACS Nano* **2011**, *5* (7), 6039-6051.
47. Hong, J.-Y.; Shin, Y. C.; Zubair, A.; Mao, Y.; Palacios, T.; Dresselhaus, M. S.; Kim, S. H.; Kong, J., A Rational Strategy for Graphene Transfer on Substrates with Rough Features. *Advanced Materials* **2016**, *28* (12), 2382-2392.
48. Zhang, G.; Güell, A. G.; Kirkman, P. M.; Lazenby, R. A.; Miller, T. S.; Unwin, P. R., Versatile Polymer-Free Graphene Transfer Method and Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (12), 8008-8016.
49. López-Naranjo, E. J.; González-Ortiz, L. J.; Apátiga, L. M.; Rivera-Muñoz, E. M.; Manzano-Ramírez, A., Transparent Electrodes: A Review of the Use of Carbon-Based Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials* **2016**, *2016*, 12.
50. Cai, C.; Jia, F.; Li, A.; Huang, F.; Xu, Z.; Qiu, L.; Chen, Y.; Fei, G.; Wang, M., Crackless transfer of large-area graphene films for superior-performance transparent electrodes. *Carbon* **2016**, *98* (Supplement C), 457-462.
51. Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Ri Kim, H.; Song, Y. I.; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Ozyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H.; Iijima, S., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nano* **2010**, *5* (8), 574-578.

## 4. SÍNTESIS DE GRAFENO SOBRE CUARZO A PARTIR DE MEZCLAS DE H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

### 4.1 Introducción

En este capítulo se estudia el proceso de nucleación y crecimiento de grafeno sobre cuarzo a partir de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

La motivación en clave tecnológica para utilizar el cuarzo, monocristal de SiO<sub>2</sub>, se fundamenta en las mismas aplicaciones potenciales que en el caso de la sílice. Se trata de un sustrato transparente y rígido que en combinación con la capa de grafeno conductora y transparente puede ser utilizado en aplicaciones variadas, como ya se expuso en el capítulo anterior.<sup>1-7</sup> El motivo principal para utilizar el cuarzo en este trabajo está más enfocado a evaluar si su menor rugosidad en relación con la sílice fundida, conduce a mejores depósitos en síntesis realizadas por encima de 650°C. En los experimentos de dos pasos realizados sobre la sílice se observó que para una temperatura de 700°C la nucleación era muy heterogénea. La superficie del sustrato parecía empezar a sufrir cierto grado de reblandecimiento superficial -o ataque- que actúa aumentando la interacción -o rugosidad- local con el precursor favoreciendo la nucleación. En estas mismas pruebas se observó que entre 700°C y 650 °C se nucleaba grafeno monocapa como parte de ese recubrimiento heterogéneo en muchos puntos del sustrato de sílice. Dada la importancia de nuclear grafeno monocapa, es de interés evaluar la estabilidad del cuarzo en este rango de temperatura para conocer si es posible depositar grafeno monocapa de una manera regular en todo el sustrato. En principio no es descabellado pensar que un sustrato de cuarzo monocristalino tenga menor rugosidad y mayor estabilidad química que un sustrato amorfo de sílice fundida. Todos estos aspectos se detallan y comparan en el siguiente epígrafe.

Como se expuso anteriormente, el proceso de dos pasos se basa en la modificación de un parámetro de proceso en la segunda fase de la síntesis, esto es, después de la nucleación. Típicamente, se puede modificar la temperatura, T<sub>2</sub>, o se puede modificar la presión, relación P<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, durante el tiempo de duración t<sub>2</sub> de la segunda parte de la síntesis que puede llegar a varias horas (t<sub>2</sub>, figura 2.7), hasta que el sustrato está totalmente cubierto. En este caso del cuarzo, se han realizado varios conjuntos de experimentos. Primero, se ha mantenido la temperatura en el segundo paso y se ha modificado el flujo de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, para así variar la presión parcial de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> frente a la de H<sub>2</sub>, dada su menor incidencia en la presión total del experimento (55 sccm de H<sub>2</sub> frente a 0.25 de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Segundo, se ha variado también la temperatura, estudiando su efecto sinérgico con la variación de P<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>H<sub>2</sub> hasta llegar a su valor óptimo.

Finalmente, se ha estudiado el efecto de aplicar un tratamiento térmico de recocido ex situ en UHV sobre las propiedades finales de las capas.

## 4.2 Síntesis completa: Nucleación y crecimiento a partir de $H_2/C_2H_2$

### 4.2.1 Caracterización del sustrato

El paso previo a la síntesis sobre cuarzo es la caracterización del propio sustrato y el estado de la superficie. Se han utilizado sustratos de cuarzo, con corte en la dirección "X-CUT" que corresponde a la orientación (11-20) del proveedor University Wafer Inc. (USA). El grosor del wafer en forma de disco de 76.2 mm de diámetro es de 500  $\mu\text{m}$ , pulido por ambas caras. Se han cortado muestras de un tamaño de entre 0.5 y 1 cm de lado para realizar todas las pruebas de síntesis. La figura 4.1 muestra la caracterización de la superficie mediante AFM (figura 4.1 (a, b)) y la estructura mediante Raman (figura 4.1 (c)). La rugosidad media está en el rango de los 0.32 nm, aunque en la imagen local de la figura 4.1 (b) disminuye a 0.15 nm. Al ser un sustrato cristalino se observan unos picos Raman definidos. Se pueden asignar las bandas a las diferentes vibraciones del enlace Si-O. Los picos por debajo de  $400\text{ cm}^{-1}$ , claros pero menos intensos, se asignan los modos de torsión y "bending" o movimiento tijera del enlace Si-O. El pico dominante aproximadamente a  $466\text{ cm}^{-1}$  corresponde a modos combinados de tensión y variación del ángulo de enlace (movimiento tijera). La región espectral por encima de  $600\text{ cm}^{-1}$  contiene una serie de bandas estando las más claras centradas aproximadamente en 694 y  $1198\text{ cm}^{-1}$  que se atribuyen a los modos de tensión del enlace Si-O.<sup>8</sup>

Tras evaluar los resultados de la caracterización del cuarzo y compararlos con la sílice fundida del capítulo anterior (ver la figura 3.2), se observa que la superficie tiene un aspecto muy diferente, mostrando el cuarzo una superficie más ondulada aunque con menor rugosidad local, que realmente disminuye considerablemente desde los 0.25 nm de la sílice hasta los 0.15 nm del cuarzo.

Dado que existe una diferencia sustancial de rugosidad local entre los dos sustratos, se han tomado inicialmente los valores óptimos de temperatura máxima, concentración de gas, relación de  $H_2/C_2H_2$  y potencia de plasma del capítulo anterior. En un principio, los resultados experimentales sobre la sílice fundida indican de manera general, que es más adecuado trabajar en el rango alto de temperatura,  $650^\circ\text{C}$ - $700^\circ\text{C}$ , para depositar grafeno monocapa. Se establece la hipótesis inicial de que con un sustrato menos rugoso como el cuarzo, los parámetros como temperatura, presión parcial de  $C_2H_2$  o tiempo de nucleación se pueden mantener en los mismos valores que con la sílice, o incluso se pueden aumentar, obteniendo quizás núcleos más delgados y con menos densidad. Por todo ello, se van a estudiar en el siguiente

apartado los tiempos de nucleación ( $t_1$ ) y crecimiento ( $t_2$ ) iniciando el estudio con los mismos valores que en los experimentos sobre sílice y un valor máximo de temperatura de 700°C.

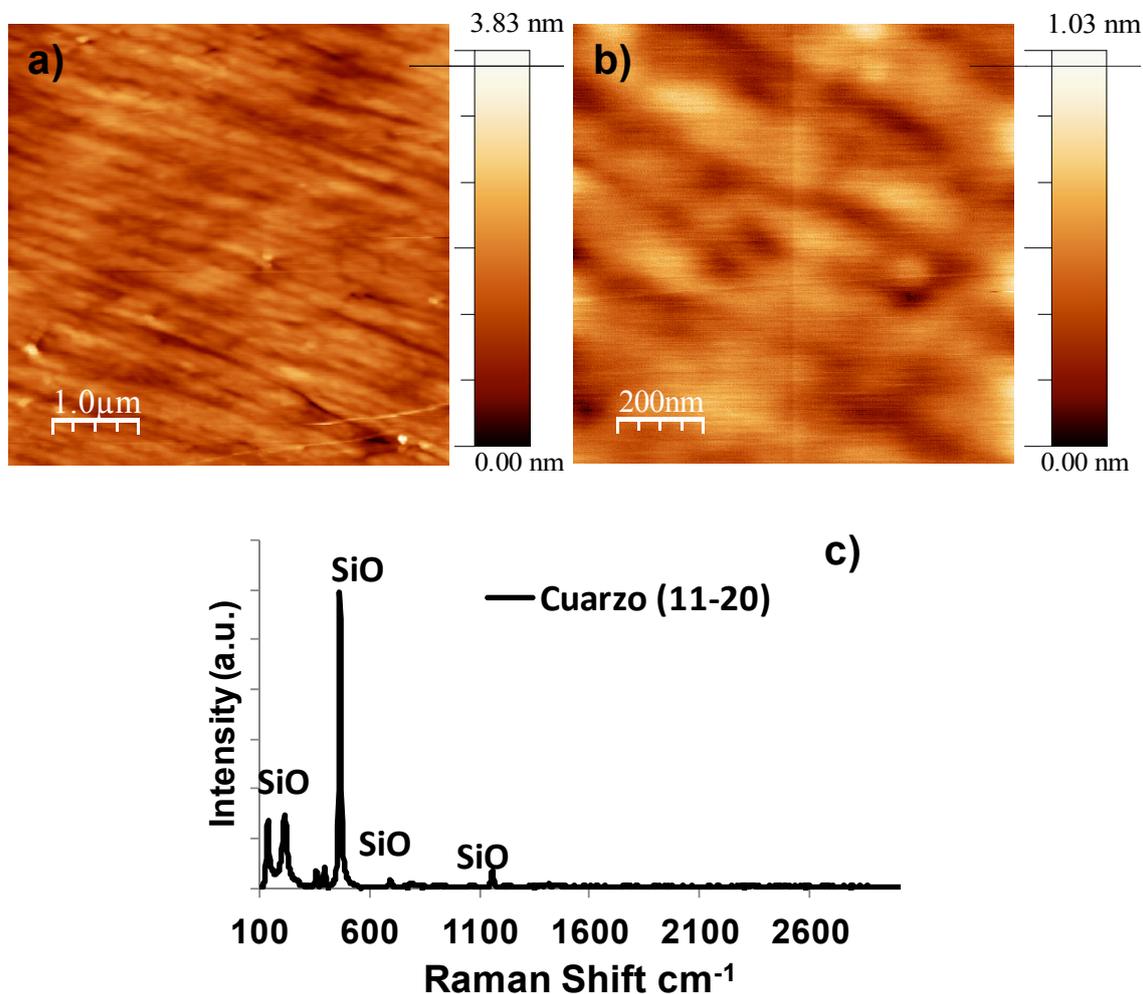


Figura 4.1. (a, b) Imágenes de topografía AFM de la superficie de cuarzo. El valor de rms es de 0.32nm en (a). Para áreas menores,  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  baja a 0.15nm en (b). (c) Espectro Raman del sustrato de cuarzo.

#### 4.2.2 Influencia de los tiempos de nucleación $t_1$ y crecimiento $t_2$

La tabla 4.1 recoge los experimentos realizados en dos pasos sobre cuarzo a 700°C, temperatura constante. Los parámetros que se han evaluado en este primer bloque de experimentos han sido el tiempo de nucleación ( $t_1$ ) y el tiempo de crecimiento ( $t_2$ ).

Tabla 4.1. Experimentos del proceso de dos pasos sobre cuarzo a partir de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Exp.	CALENTA.	NUCLEACIÓN			CRECIMIENTO		
	H <sub>2</sub> (sccm)/ P(mbar) 60 + 5	T (°C)	t <sub>1</sub> (min)	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	P <sub>T</sub> (mbar)	t <sub>2</sub> (min)	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)
ECRC2H2 AC4	55/ 5,4·10 <sup>-2</sup>	700	30	55:0.25	5,4·10 <sup>-2</sup>	240	55:0.22
ECRC2H2 AC15			10			300	55:0.20
ECRC2H2 AC16			5			300	
ECRC2H2 AC17B+ 6H			5			480	

Se ha realizado una primera prueba con t<sub>1</sub>=30 min y t<sub>2</sub>=240 min. Este experimento guarda bastante similitud con el realizado sobre sílice fundida a 700°C-650°C por lo que se realiza una breve comparación de los dos sustratos. La figura 4.2 recoge la comparación de los sustratos de sílice fundida y cuarzo en condiciones de depósito comparables, aunque en el primer caso se ha mantenido constante la presión y en el segundo caso la temperatura (ver las condiciones en el pie de la figura 4.2). La imagen de AFM mostrada en la figura 4.2 (a) presenta la superficie de la sílice con una nucleación no homogénea, presumiblemente debido a la falta de estabilidad, la activación excesiva o el reblandecimiento local de la superficie. La imagen de AFM tomada sobre el cuarzo de la figura 4.2 (c) no muestra esta heterogeneidad. Se han realizado los correspondientes perfiles de la rugosidad de la superficie de las muestras, figuras 4.2 (b) y (d) donde se confirma también una mayor rugosidad de la sílice respecto al cuarzo tras el depósito en sus valores pico-valle (1 nm de la sílice frente a 0.6 nm del cuarzo) siendo sus rugosidades iniciales (rms) de la sílice, 0.25 nm y cuarzo 0.15 nm. Una mayor rugosidad puede influir en una mayor nucleación observada en la sílice, aunque no explica por sí sola la heterogeneidad vista en la imagen 4.2 (a) que nosotros atribuimos a algún tipo de modificación debida a la temperatura. Por lo tanto, aparentemente el cuarzo parece soportar mejor la temperatura utilizada en la síntesis durante el tiempo de proceso utilizado en esta prueba. Este matiz del “tiempo de proceso” es importante como se demuestra más adelante en experimentos de mayor duración donde la estabilidad del cuarzo se ve comprometida. En la imagen sobre cuarzo de la figura 4.2 (c) también se observa una densidad de nucleación más elevada de la deseada. La superficie muestra una distribución de tamaños de grano, donde se observan granos más grandes de tamaño alrededor de 100 nm junto con granos más pequeños de unos 50 nm. Este crecimiento bimodal en principio debe estar relacionado con el ajuste de presión P<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> del paso de crecimiento. En este caso

se ha disminuido el flujo de  $C_2H_2$  de 0.25 a 0.22 sccm y esto puede resultar insuficiente, provocando una nucleación secundaria que acompaña al crecimiento en el borde de los núcleos depositados en el primer paso. Esto es una indicación clara para reajustar y optimizar los parámetros, tanto el tiempo de nucleación  $t_1$ , como la presión  $P_{C_2H_2}$ .

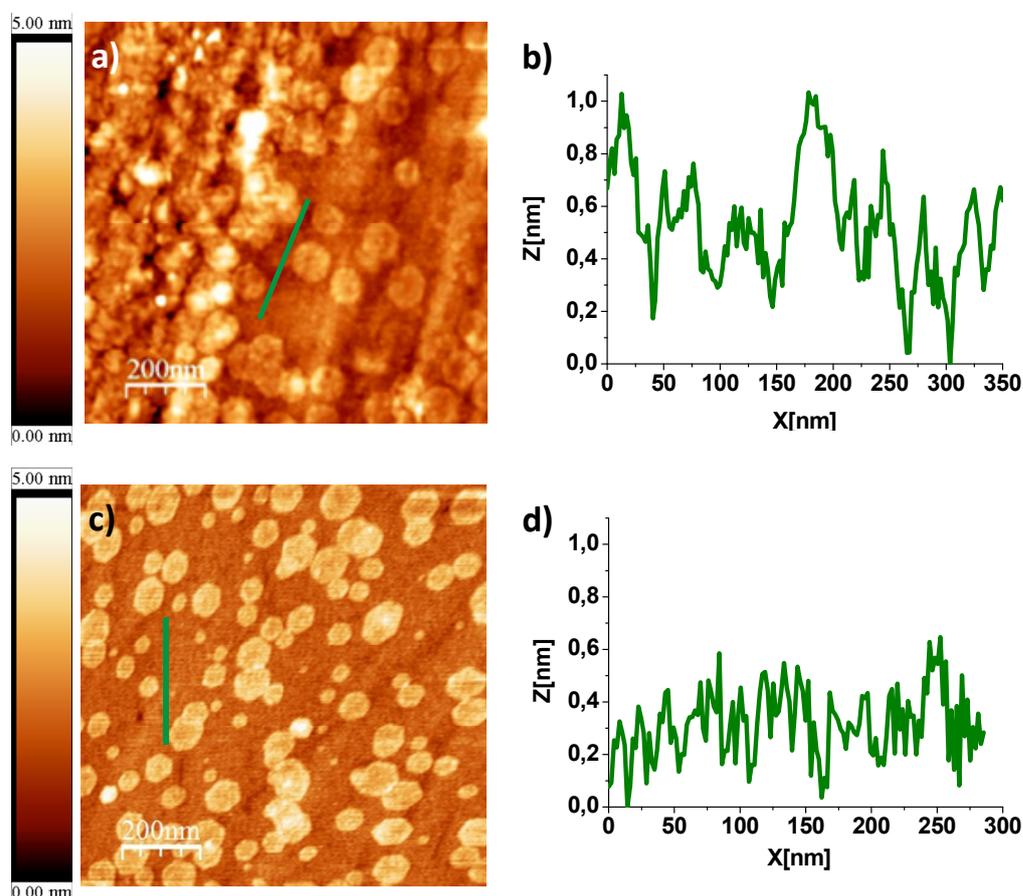


Figura 4.2. (a, b) Grafeno sobre sílice fundida,  $T_1=700^\circ\text{C}$ ,  $T_2=650^\circ\text{C}$   $H_2 / C_2H_2 = 55/0.25$ . (c, d) Grafeno sobre cuarzo,  $T = 700^\circ\text{C}$ ,  $H_2 / C_2H_2 = 55/0.25:0.22$  (sccm). En los dos casos,  $P_T = 5.4 \times 10^{-2}$  mbar:  $P = 100$  W.  $t_1 = 30$  min,  $t_2 = 120$  min.

Como se observa en la tabla 4.1, se ha seguido este razonamiento y se han ido adoptando unos tiempos de nucleación  $t_1$  inferiores (hasta llegar a 5') a los utilizados anteriormente (30'). El motivo es disminuir la densidad de nucleación para aumentar el tamaño de grano al máximo en el segundo paso del proceso. También se ha disminuido la presión parcial de  $C_2H_2$  hasta 0.20 sccm en el segundo paso para evitar la nucleación secundaria. En principio, la disminución de la presión parcial de  $C_2H_2$  en el crecimiento implica una menor velocidad de depósito y eventualmente la anulación del mismo. Sin embargo, en estos experimentos se ha ajustado la variación de presión parcial de  $C_2H_2$  de manera suficiente para permitir la nucleación. El flujo de  $H_2$  se ha mantenido constante en 55 sccm.

Se ha disminuido  $t_1$ , evaluando dos tiempos de 5 y 10 min como se observa en la tabla 4.1. Se ha aumentado  $t_2=300$  min, para compensar la disminución de  $t_1$  y de la presión de  $C_2H_2$ . La figura 4.3 muestra las imágenes de AFM de la síntesis sobre cuarzo donde se observa la influencia de  $t_1$  en la densidad de nucleación. Los datos presentados confirman que la densidad de nucleación disminuye proporcionalmente con  $t_1$ , siguiendo una relación casi lineal. La densidad de puntos observados a partir de varias imágenes son 30 copos/ $\mu m^2$  y 14 copos/ $\mu m^2$  para 10 min y 5 min, respectivamente. La distribución de tamaños de grano es muy similar en los dos casos, lo que es previsible con un mismo  $t_2$ . La distribución de tamaños de dominio mostrado en la figura 4.3 (c) es bastante amplia, aunque centrada en ciertos valores, lo que es indicativo de que no se ha neutralizado totalmente la nucleación secundaria pero se ha minimizado en gran medida.

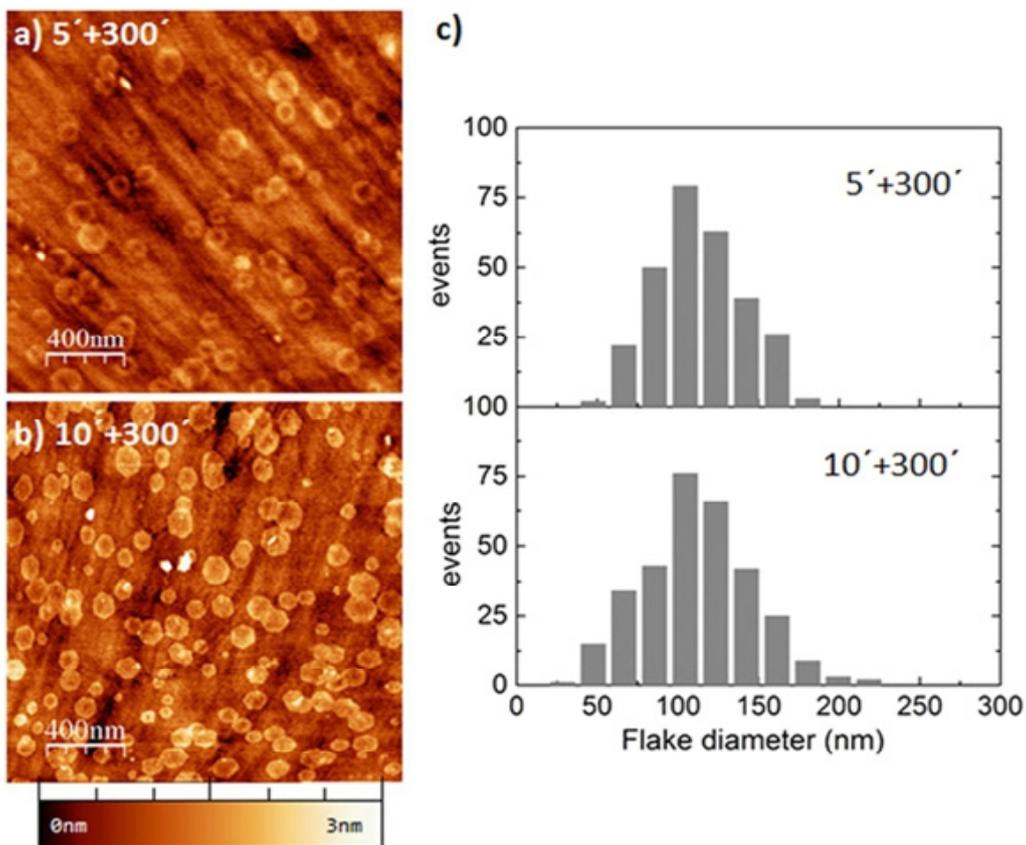


Figura 4.3. Grafeno sobre cuarzo a  $T = 700^{\circ}C$ .  $H_2 / C_2H_2 = 55/0.25:0.20$  (sccm),  $P_T = 5.4 \times 10^{-2}$  mbar:  $P = 100$  W. (a, b) imágenes AFM de topografía para diferentes tiempos de nucleación  $t_1=5$  min y 10 min,  $t_2=300$  min. (c) Histogramas de tamaños de dominio.

Tras confirmar con estos experimentos previos la habilidad de aumentar el tamaño de grano mediante la modificación de presiones a temperatura constante, se ha acometido el crecimiento sistemático de capas continuas. La figura 4.4 muestra el crecimiento para un  $t_1=5$  min y  $t_2=8$  h cuyos parámetros de proceso están incluidos en la tabla 4.1. En la imagen de topografía AFM de la figura 4.4(a), se observa que los dominios de grafeno depositados no se definen con demasiada claridad, pareciendo estar embebidos en la superficie del cuarzo. La imagen de fuerza lateral de la figura 4.4 (b), muestra con mayor claridad que efectivamente se han crecido dominios de tamaño superior a los 400 nm en algunos casos, mostrados con un contraste más oscuro. Sin embargo, junto con el crecimiento del tamaño, en la imagen de fuerza lateral de la figura 4.4 (b), se observa que los dominios en muchos casos muestran una estructura interna con forma escalonada recordando las terrazas atómicas en algunos casos y con formas más irregulares de apariencia amorfa en otros puntos. Esta estructura se relaciona con el crecimiento de multicapas de grafeno. Las capas son normalmente concéntricas, con bordes muy definidos en la capa que más ha crecido lateralmente y no necesariamente tan definidos en las capas de menor tamaño, por lo que en algunos puntos pudiera tratarse de carbono amorfo. La capa más extensa, de mayor tamaño y con forma hexagonal parece estar expuesta al exterior cubriendo las demás. El análisis de la imagen de topografía de la figura 4.4(a) confirma que estas capas menos extensas están embebidas en el sustrato, en el centro de algunos dominios aparecen zonas de un contraste muy oscuro (puntos negros) como el que se muestra en el centro inferior de la imagen. En el siguiente apartado se estudia en profundidad la superficie del cuarzo tras el crecimiento para entender el fenómeno observado.

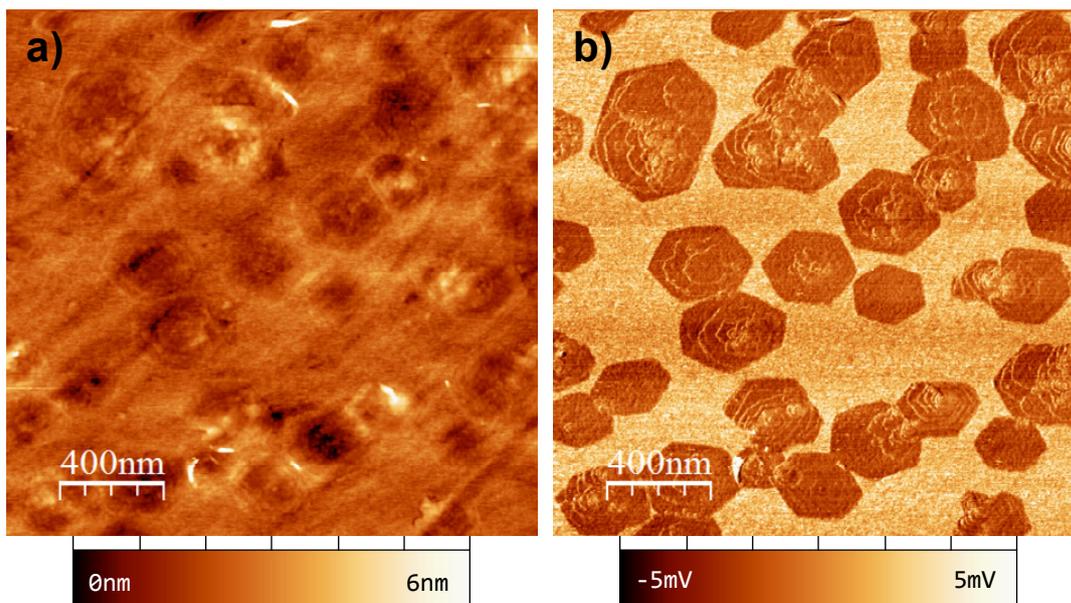


Figura 4.4. Imágenes de AFM en topografía (a) y fuerza lateral (b) de la muestra con  $t_2=8$ h.

### **4.2.3 Estudio morfológico de la superficie del cuarzo**

Se han realizado un estudio pormenorizado de la superficie de la muestra de cuarzo tras el depósito, para evaluar estos dos aspectos, la generación de multicapas y las zonas de contraste más oscuro observados en la figura 4.4. El estudio se basa en la eliminación del grafeno depositado y posterior análisis para evaluar el estado de la superficie. La eliminación se consigue aumentando la fuerza de contacto de la punta del microscopio AFM hasta que los dominios de grafeno son literalmente barridos de la superficie, del mismo modo que se ha realizado para las medidas de espesor de las capas en capítulos anteriores.

La figura 4.5 muestra el estudio de la superficie de la muestra antes y después del barrido, en un área similar a la mostrada en la figura 4.4. Las figuras 4.5 (a) y (b) corresponden a las imágenes de topografía y fuerza lateral iniciales. Las figuras 4.5 (e) y (f) muestran las correspondientes imágenes tras el barrido. Los dominios de grafeno son identificados en un contraste más oscuro, correspondiente a una menor fricción con la punta. Se observa que la fricción con la punta aumenta cuando los depósitos de grafeno son eliminados. Esta forma de relacionar un contraste más oscuro con una menor fricción, se apoya en el fundamento de la medida. Cuando la punta del microscopio AFM comienza a moverse sobre la muestra, la palanquilla (cantiléver) sufre mayor torsión cuanto mayor es la fricción con la superficie. La torsión produce en el detector un aumento del voltaje positivo y se representa con un color claro (ver figura 4.4 (b)). Cuando la fricción es menor, baja el voltaje y el color es más oscuro. Recientemente se han publicado estudios comparando los valores de los coeficientes de fricción de grafeno sobre sustrato de SiO<sub>2</sub> –con un valor típico por debajo de 0.2- con la fricción del propio sustrato, con un coeficiente por encima de 0.6.<sup>9</sup> Las propiedades lubricantes del grafeno, o incluso anteriormente del grafito, son bien conocidas y están bien fundamentadas en su estructura sp<sup>2</sup>. Si se tiene en cuenta que el plano basal del grafeno sin defectos es muy estable químicamente, es muy difícil el ataque en el plano basal, se puede entender que se favorezca el deslizamiento frente a la adhesión de material bajo fricción. También es mecánicamente muy estable por lo que la erosión del plano basal es muy complicada. Además cuando existen varias capas pueden sufrir deslizamiento entre planos debido a las fuerzas débiles de Van der Waals que mantienen unidos los planos.

En la figura 4.5 (f) se observa, por el contraste comparado con la figura 4.5 (b), que efectivamente se ha eliminado el material depositado. Las figuras 4.5 (c, d) corresponden a un perfil realizado sobre un hexágono monocapa (c) y uno multicapa (d), antes (en negro) y después (azul) del barrido que han sido destacados con un borde en las imágenes. Los perfiles muestran una profundidad de ataque que alcanza los 2 nm en el depósito monocapa y cercano a los 3 nm en el multicapa y con una dimensión lateral proporcional al diámetro del dominio. En el perfil (c) se observa que

el dominio monocapa se adapta a la superficie. En el caso del dominio multicapa (d) existe una diferencia entre el perfil inicial en negro y el final en azul, siendo esta la evidencia más clara de la existencia de varias capas de grafeno en los dominios que presentan estructuras internas.

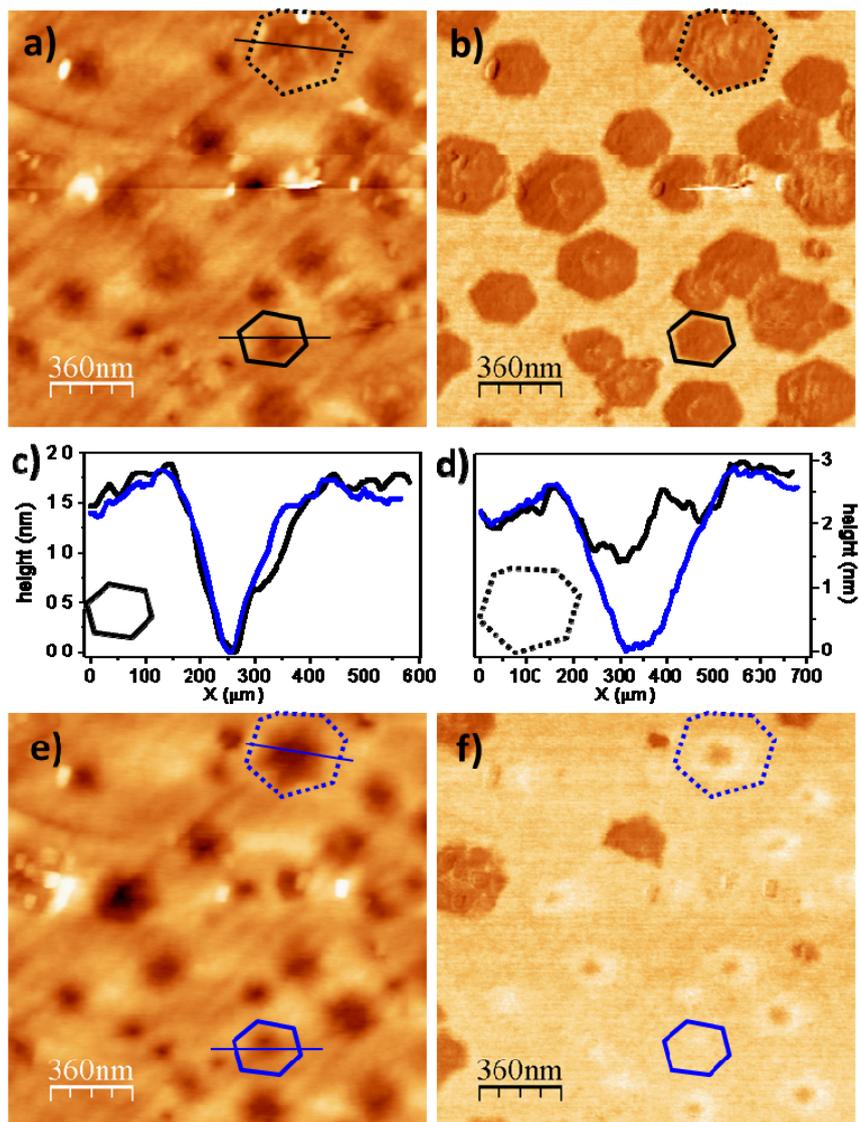


Figura 4.5 Imágenes AFM simultáneas de topografía (a, e) y fuerza lateral (b, d) antes (a, b) y después (e, f) el barrido de los dominio de grafeno con la punta. Escala de color: a), e) 5 nm, f) 90 mV.

A la vista de los resultados obtenidos en este primer bloque de experimentos, se confirma que aunque inicialmente el cuarzo no presentaba una erosión aparente en las primeras pruebas (ver figura 4.2), al intentar aumentar el tamaño de grano a 700°C y con ello el tiempo de proceso, sufre una erosión. Cuanto más tiempo se necesita para la síntesis, más se deteriora el sustrato. La erosión no es un efecto deseado por lo que se ha diseñado una estrategia para intentar corregirla. Parece obvio que realizando experimentos más cortos la erosión sería menor, pero el tamaño de grano

sería más pequeño del deseado. Por ello, de manera similar al caso de la sílice, se va a estudiar el efecto que puede tener una ligera disminución de la temperatura en este tipo de sustrato. Se debe recordar que una disminución de temperatura puede repercutir no solo en el sustrato sino en el espesor de la capa, aunque la menor rugosidad del cuarzo puede jugar a favor del depósito de capas más delgadas.

#### 4.2.4 Influencia de la temperatura

En el siguiente bloque de experimentos se ha realizado un estudio de la influencia de la temperatura en el proceso combinado de crecimiento de grafeno y de ataque del sustrato. La tabla 4.2, recoge los experimentos realizados disminuyendo progresiva y ligeramente la temperatura y aumentando progresivamente el  $t_2$ , ya que al disminuir la temperatura sin modificar los demás parámetros disminuye la velocidad de crecimiento y el tamaño de los dominios como se demuestra en las figuras siguientes. La temperatura se ha disminuido ligeramente hasta 650°C, ya que es probable que una disminución mayor reproduzca los resultados anteriores sobre sílice donde se ha observado la dificultad de depositar grafeno monocapa por debajo de este valor.

Tabla 4.2. Experimentos del proceso de dos pasos sobre cuarzo a partir de  $H_2/C_2H_2$  a diferente  $T^a$ .

Exp.	CALENTA.	NUCLEACIÓN			CRECIMIENTO			PROPIEDADES	
	H <sub>2</sub> (sccm)/ P(mbar) 60' + 5'	T (°C)	t <sub>1</sub> (min)	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	P <sub>T</sub> (mbar)	t <sub>2</sub> (min)	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	T(%) (550nm)	R (kΩ/sq)
ECRC2H2 AD14B	55/ 5,4·10 <sup>-2</sup>	700	5	55:0.25	5,4·10 <sup>-2</sup>	480	55:0.20	---	---
ECRC2H2 AD15		680				500		---	---
ECRC2H2 AD16		665				520		---	---
ECRC2H2 AD17		650				540		---	---
ECRC2H2 AC21		650				720		92	0.9

La figura 4.6 muestra las imágenes de AFM en topografía, columna izquierda, y fuerza lateral, columna derecha, para cada una de las temperaturas evaluadas en los experimentos incluidos en la tabla 4.2. Las imágenes de topografía muestran que al disminuir ligeramente la temperatura la morfología de la superficie es menos rugosa. En las figuras 4.6 (a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>) correspondientes a una temperatura de síntesis de 700°C, se observa cómo los dominios con un mayor contraste de altura en topografía corresponden a dominios multicapa en la imagen de fricción con una estructura de hexágonos concéntricos bien definida en muchos puntos. Se observan pocos puntos

con un contraste correspondiente a grafeno monocapa. También se observa como muchos de los núcleos se han unido presentando en algunas zonas una unión o “junta de grano” en forma de líneas de contraste blanco que se salen de la propia escala de la figura. Este fenómeno se discute más adelante donde se relacionará con la orientación de los dominios y la alineación de las fronteras de cada dominio. En las figuras 4.6 (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>), correspondientes a una temperatura de síntesis de 680°C, se observa con claridad un menor contraste topográfico. La densidad de nucleación ha disminuido con claridad. Siguen existiendo numerosos granos con una nucleación correspondiente a varias capas, confirmándose esta tendencia en la imagen de fricción. Sin embargo, son más numerosos los dominios con una estructura regular plana lo que se puede relacionar con grafeno monocapa. Se observa que los puntos donde se ha depositado grafeno monocapa apenas tienen contraste topográfico. En la imagen de la figura 4.6 (b<sub>1</sub>) se vuelven a observar (en el cuadrante superior derecho) unos puntos negros en el centro de algunos dominios que en el epígrafe anterior ya se han relacionado con el ataque del sustrato. Este efecto de ataque no se ha podido observar en la muestra anterior, seguramente por la gran cantidad de material depositado. La figura 4.6 (c<sub>1</sub>) muestra la imagen de topografía AFM de la síntesis a 665°C donde se confirma la tendencia progresiva a disminuir el contraste topográfico de la muestra depositada al disminuir la temperatura. La relación entre dominios monocapa y multicapa es ligeramente mayor que en el crecimiento a 680°C aunque no se observa una diferencia clara comparando las figuras 4.6 (b<sub>2</sub>, c<sub>2</sub>). Tampoco se observa con claridad una densidad de nucleación menor. Lo más notable en comparación con el crecimiento a 680°C es que a 665°C es la ausencia de puntos de contraste más oscuro, o puntos negros en la imagen, es decir, el ataque del sustrato no es tan aparente en la figura 4.6 (c<sub>1</sub>) como en la figura 4.6 (b<sub>1</sub>). Las figuras 4.6 (d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>) muestran finalmente el depósito realizado a 650°C. La densidad de nucleación ha disminuido respecto a las anteriores manteniéndose el tamaño de grano debido al aumento del tiempo de crecimiento como se plasma en la tabla 4.2. La imagen de topografía apenas muestra puntos de contraste. Sí se observan algunas zonas claras correspondientes a dominios multicapa aunque no aparece ningún punto de ataque del sustrato. La imagen de fricción correspondiente presenta una superficie cubierta mayoritariamente de dominios monocapa. Es importante señalar que a 650°C los cristales de grafeno siguen embebidos en el sustrato, como se observa en la imagen de topografía, figura 4.6 (d<sub>1</sub>) donde no existe a penas ningún contraste de altura entre el centro de los dominios y el sustrato lo que indica que todavía existe cierto grado de ataque o al menos de reconstrucción del mismo durante la síntesis.

En conclusión, la ligera disminución de la temperatura resulta en una mayor densidad de grafeno monocapa y un menor ataque al sustrato que son los objetivos buscados. Este análisis se complementa con un estudio químico y estructural en el siguiente apartado.

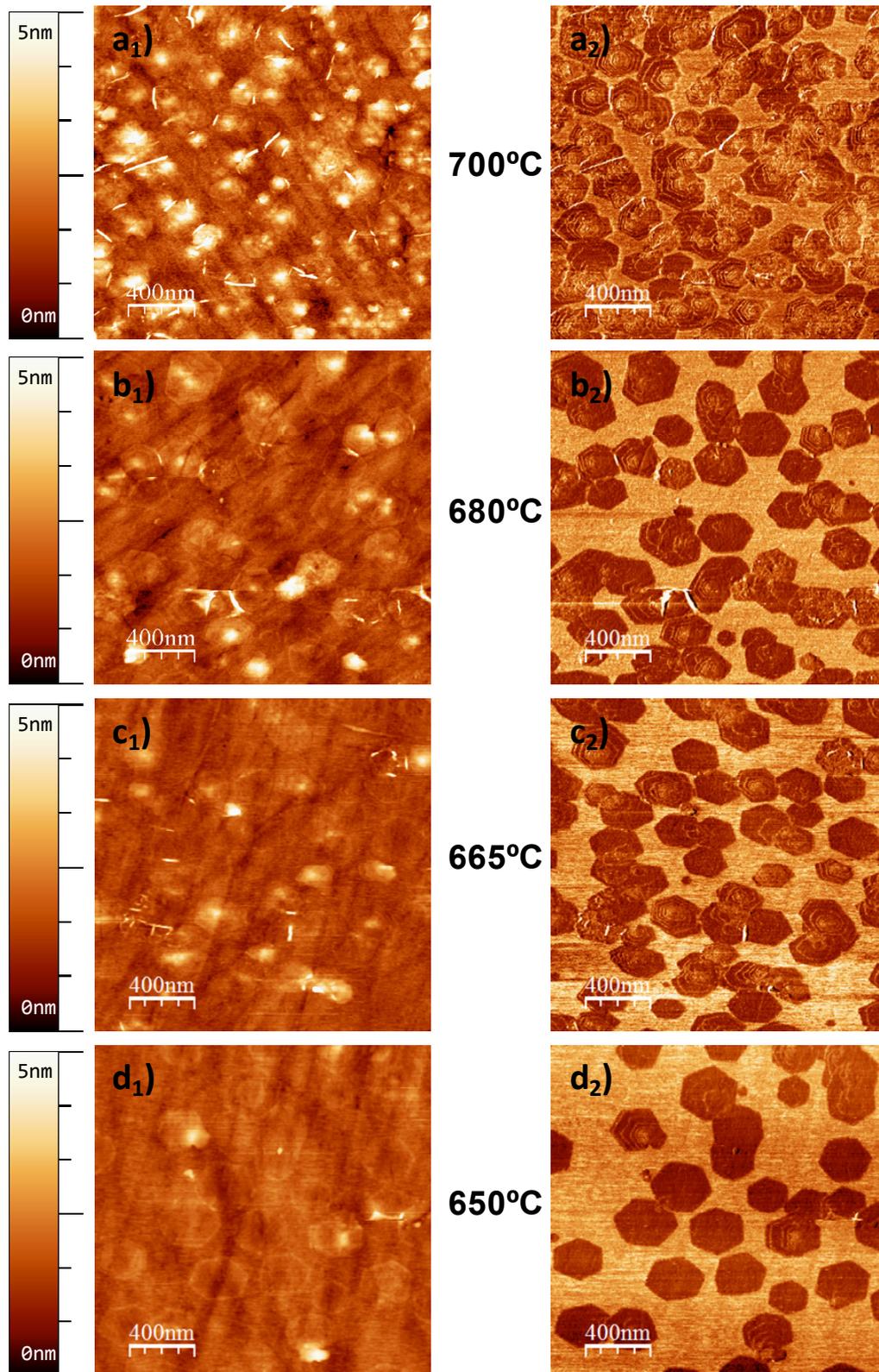


Figura 4.6. Grafeno sobre cuarzo. Imágenes de topografía (columna izquierda) y fuerza lateral (columna derecha).  $H_2/C_2H_2$  55/0.25:0.20 (sccm),  $P_T = 5.4 \times 10^{-2}$  mbar;  $P = 100$  W. Escala de color: (a-d) 5nm; fuerza lateral a) 4mV; b) 25 mV; c) 5mV; d) 10mV.

#### 4.2.5 Estudio químico composicional del grafeno y la superficie del cuarzo

Se ha realizado el estudio mediante espectroscopía Raman de dos muestras crecidas a 700°C y 650°C, de las cuatro estudiadas en el apartado anterior, para confirmar los efectos de la morfología observada sobre la estructura, el espesor o número de capas de los núcleos depositados.

La figura 4.7 muestra los resultados del estudio combinando las imágenes de microscopía AFM y los espectros Raman de las muestras. La imagen 4.7 (a), ampliación de la figura 4.6 (a<sub>2</sub>), muestra la imagen AFM de fuerza lateral a 700°C donde se observa un depósito muy heterogéneo. Se observan granos o dominios que están formados por varias capas, más de cinco capas en algunos puntos. Es importante notar que en algunos de estos dominios existen capas internas que tienen los bordes de grano paralelos a la capa más externa. Esto puede ser indicación de que el material depositado sea en parte grafito con un apilamiento ordenado, en vez de capas de grafeno turbostrático. Este tipo de estructuras son similares a las descritas en algunas publicaciones que tratan el tema del crecimiento de grafeno multicapa en CVD catalítico, donde se les denominan pirámides invertidas (IWC, de sus siglas en Inglés, Inverted Wedding Cake).<sup>10-12</sup> Junto con las estructuras citadas también se observan en algunas zonas la formación de clústeres sin un patrón geométrico reconocible (por ejemplo, en la esquina superior derecha de la imagen 4.7 (a)). Disminuyendo la temperatura a 650°C, en la figura 4.7 (b), ampliación de la figura 4.6 (d<sub>2</sub>), se observa fundamentalmente grafeno monocapa, aunque todavía existen puntos multicapa, como en la esquina superior izquierda de la imagen. Los dominios muestran una estructura hexagonal casi perfecta, lo que hace pensar en que se trata de monocristales. Los dominios depositados no tienen una orientación preferencial, es decir, los bordes exteriores no son paralelos entre sí en la mayoría de los casos.

La figura 4.7 (c) muestra el estudio de periodicidad atómica realizado sobre un dominio monocapa. A partir de la imagen de fricción superior de la figura 4.7(c), se ha realizado en el centro de la figura otra imagen zoom de resolución atómica también en modo fricción, imagen inferior, donde se observa la periodicidad de la red de grafeno y la coincidencia de las tres direcciones de periodicidad (perpendiculares a las líneas negras) con las tres direcciones de crecimiento de los bordes del dominio (siendo estos paralelos a las líneas negras). La imagen de puntos inferior derecha, representa la transformada de Fourier de la imagen. Cada par de puntos –unidos imaginariamente por una línea que atraviese el centro de la imagen- marcan una dirección de periodicidad de la red. La equidistancia de los puntos al centro de la imagen y el ángulo formado por las líneas imaginarias (60°) indica que la superficie corresponde a un material completamente periódico e isotrópico, como es el grafeno. Es importante señalar que en este tipo de imágenes de AFM en modo fricción no se llegan a observar las posiciones atómicas. Lo que realmente se observa es la distancia entre el centro de

dos hexágonos adyacentes de la red de grafeno.<sup>13</sup> El análisis mediante espectroscopía Raman de las muestras depositadas a 650°C y 700°C incluido en la figura 4.7 confirma las conclusiones obtenidas a partir de las imágenes de AFM. Se han extraído los mapas de composición a partir de las intensidades integradas de los picos Raman característicos, G ( $\sim 1595\text{ cm}^{-1}$ ) y 2D ( $\sim 2704\text{ cm}^{-1}$ ). Es particularmente interesante para poder comparar las muestras la relación de intensidades  $I(2D)/I(G)$ , mostrada en la figura 4.7 (d-e). Esta relación junto con la anchura (FWHM) del pico 2D se utiliza para determinar el número de capas. El valor medio medido para la muestra depositada a 700°C es  $I(2D)/I(G) < 1$  y para la muestra depositada a 650°C  $I(2D)/I(G) > 3$ .

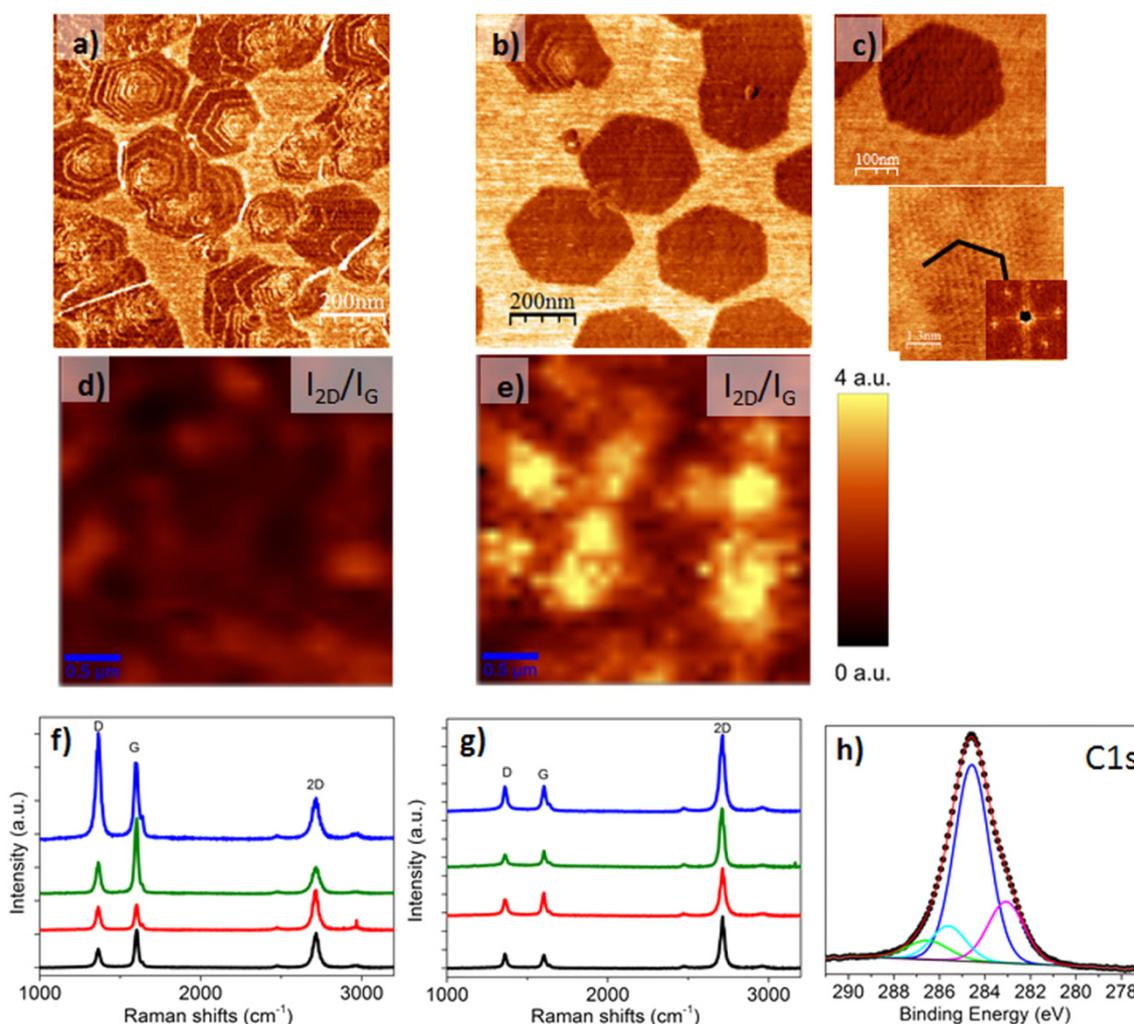
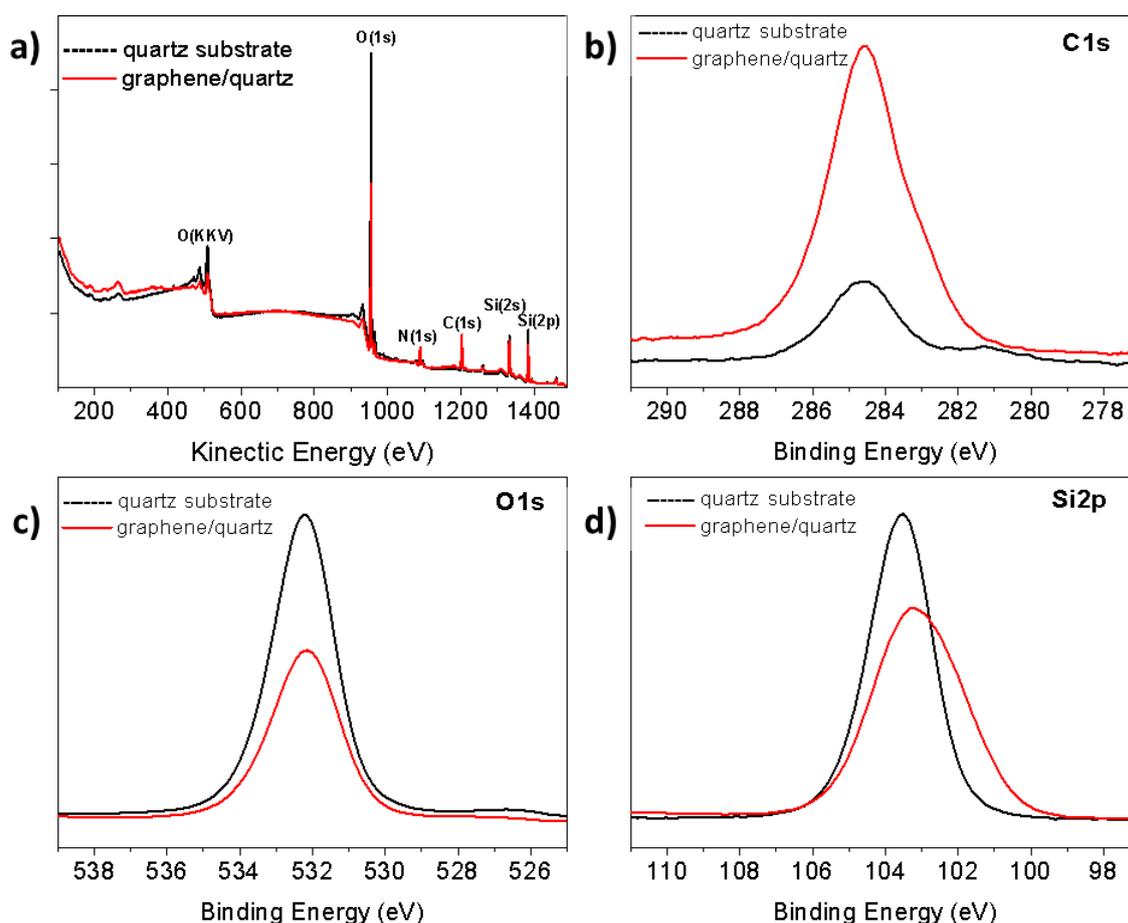


Figura 4.7. Grafeno sobre cuarzo  $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2 = 55/0.25/0.20$  (sccm),  $P_T = 5.4 \times 10^{-2}$  mbar:  $P=100\text{ W}$ ,  $t_1=5\text{ min}$ . Imágenes AFM de fuerza lateral sobre las muestras crecidas (a) 700°C,  $t_2=8\text{ h}$  y (b) 650°C,  $t_2=9\text{ h}$ . (c) Imagen de alta resolución de fuerza lateral sobre un dominio aislado depositado a 650°C. La imagen inferior muestra la periodicidad atómica del dominio y la transformada de Fourier. (d, e) Mapeo mediante espectroscopía Raman de la relación de intensidades  $I(2D)/I(G)$ . (f, g) Espectros Raman individuales. (h) Espectro XPS de alta resolución del nivel interno 1s del C (puntos negros) sobre la muestra depositada a 650°C. La asignación de picos se discute en el texto principal. Escala de color: (a) 4mV; (b) 10mV; (c) 7mV.

En las figuras 4.7 (f, g) se muestran varios análisis puntuales sobre las muestras donde se confirman las relaciones de intensidades de los picos mencionadas. Respecto a la anchura del pico 2D se han medido valores de  $40 \text{ cm}^{-1}$  y  $30 \text{ cm}^{-1}$  para las muestras depositadas a  $700^\circ\text{C}$  y  $650^\circ\text{C}$ , respectivamente. Los valores descritos para las muestras depositadas a  $650^\circ\text{C}$  corresponden a grafeno monocapa de alta calidad.<sup>14</sup> Los valores típicos de anchura del pico Raman 2D de grafeno monocapa de alta calidad suelen estar del orden de  $25\text{-}29 \text{ cm}^{-1}$  una vez transferido sobre oblea con óxido térmico Si/SiO<sub>2</sub><sup>15-16</sup> (recientemente se ha publicado un valor mínimo de  $17 \text{ cm}^{-1}$  para grafeno CVD transferido sobre h-BN).<sup>17</sup> Los valores obtenidos para la muestra depositada a  $650^\circ\text{C}$  son comparables, con la ventaja adicional de que la temperatura de crecimiento en este caso es mucho más baja que en los procesos catalíticos estándar.<sup>15</sup> El pico D, asociado a defectos, también aparece en los espectros, aunque en este caso se asigna a la presencia de los bordes de grano, fundamentalmente.<sup>18-19</sup>

Tras observar los resultados del estudio combinado mediante Raman y AFM, se ha realizado el análisis superficial de la muestra depositada a  $650^\circ\text{C}$  mediante espectroscopía XPS. El objetivo es evaluar la composición de la intercara entre el grafeno y el sustrato, tras observar que los dominios siguen embebidos en el sustrato a  $650^\circ\text{C}$ . En primer lugar se ha realizado un espectro general de la muestra depositada y de un sustrato de cuarzo sin depositar identificando los elementos presentes, fundamentalmente Si, O y C, figura 4.8 (a). En el sustrato de cuarzo sin depositar se detecta una cierta cantidad de C identificado como carbono adventicio, que siempre aparece en el análisis XPS de casi cualquier muestra. Para analizar el resultado de la muestra depositada, se debe tener en cuenta que se trata de una muestra sub monocapa con un área inferior a una capa de grafeno, como se observaba en las imágenes anteriores en las figuras 4.6 y 4.7. El espectro general realizado sobre la superficie de cuarzo con grafeno de la figura 4.8 (a) muestra fundamentalmente una reducción de la cantidad de oxígeno y silicio respecto a la referencia, más pronunciadamente del primero. Este resultado evidencia la influencia del área de muestra cubierto por grafeno. Sin embargo, se ha realizado un análisis semi cuantitativo de cada elemento y se observa con mucha claridad que la relación de concentraciones atómicas entre O y Si disminuye de forma importante. Los valores incluidos en la tabla inferior de la figura 4.8, indican que para el sustrato de cuarzo sin depositar la relación O/Si es cercana a 2 (56%/32%), mientras que tras realizar el depósito es cercana a la unidad (37%/33%).



		Position (eV)	FWHM (eV)	Area	At%
Quartz substrate	C1s	284.57	2.765	10200.8	11.112
	O1s	532.57	2.436	151581.9	56.357
	Si2p	103.57	2.327	24397	32.53
Graphene/quartz	C1s	284.32	2.659	18966.9	23.778
	O1s	532.32	2.349	88552.9	37.89
	Si2p	103.32	3.074	21582.4	33.118

Figura 4.8 (a) Espectro general XPS sobre el sustrato de cuarzo (negro) y sobre el sustrato depositado a 650°C (rojo), medidos en las mismas condiciones. (b-d) Espectros detallados del C1s, O1s y Si2p. La tabla inferior incluye el centro de pico, los valores cuantificados de FWHM el área integrada y el % atómico de cada elemento.

Se ha realizado un estudio pormenorizado de la química de la superficie, después de depositar grafeno, adquiriendo los espectros detallados de cada elemento y utilizando

técnicas de análisis y deconvolución de picos XPS. Se ha analizado la forma de línea del pico C 1s, mostrado en la figura 4.7 (h), donde resulta aparente que el pico dominante es el correspondiente a la componente de C-sp<sup>2</sup> (284.6 eV, en azul), confirmando la estructura grafénica de los dominios. Los picos posicionados a mayores energías de enlace se han asignado a C-H (285.6 eV, en verde), probablemente debido a los bordes terminados en H y C-O (286.5 eV, cian). A menor energía, se observa una contribución a 283 eV en magenta, que se puede relacionar con remanentes de la síntesis (ej. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Si a 282.5 eV) o la interacción del carbono depositado con el sustrato de cuarzo (SiC, C(1s) a 282.5-283.5 eV). Para comprobar la posible formación del SiC, se ha medido y analizado el pico Si 2p, detallado en la figura 4.8 (d). A partir de este análisis, se puede descartar la formación de SiC (100.6 eV), ya que el pico aparece en la posición correspondiente a óxido con mezcla de SiO y SiO<sub>2</sub> (103 eV). El pico de O 1s, también aparece en la posición del óxido (532 eV).<sup>20</sup> Por lo tanto, si está presente, esta interacción debe corresponder a átomos de Si con baja coordinación, sin la nucleación de SiC.

En conclusión, tras el depósito, el sustrato de cuarzo se reduce, aunque no se puede descartar la eliminación simultánea de Si en algunos de los experimentos realizados ya que en algunos puntos la profundidad de ataque alcanza casi los 3 nm. No parece que exista ni una interacción fuerte con el sustrato ni la formación de SiC. Puede conjeturarse, sin embargo, que el Si podría estar funcionalizado con H bajo el grafeno depositado. El efecto de la atmósfera utilizada sobre el sustrato se estudia en el apartado siguiente que trata de los mecanismos de reacción durante la síntesis, centrandó la discusión en la interacción del sustrato con el H presente en la atmósfera reductora del crecimiento.

#### **4.2.6 Síntesis de capa continua**

Finalmente, se ha realizado una nueva síntesis aumentando el tiempo de crecimiento a 12 horas para depositar una capa continua, manteniendo los parámetros seleccionados (tabla 4.2) y una temperatura de 650°C que proporciona un mejor control sobre el espesor. La figura 4.9 muestra la caracterización morfológica mediante AFM de la muestra depositada, confirmando la continuidad de la muestra. La continuidad también se ha confirmado mediante medidas de cuatro puntas en línea, con un resultado para la resistencia de hoja de 3.4 kΩ·sq<sup>-1</sup>. Las figuras 4.9 (a) y (b) muestran la morfología de la capa depositada donde se pueden observar dos tendencias diferentes cuando los dominios llegan a tocarse para formar la capa continua.

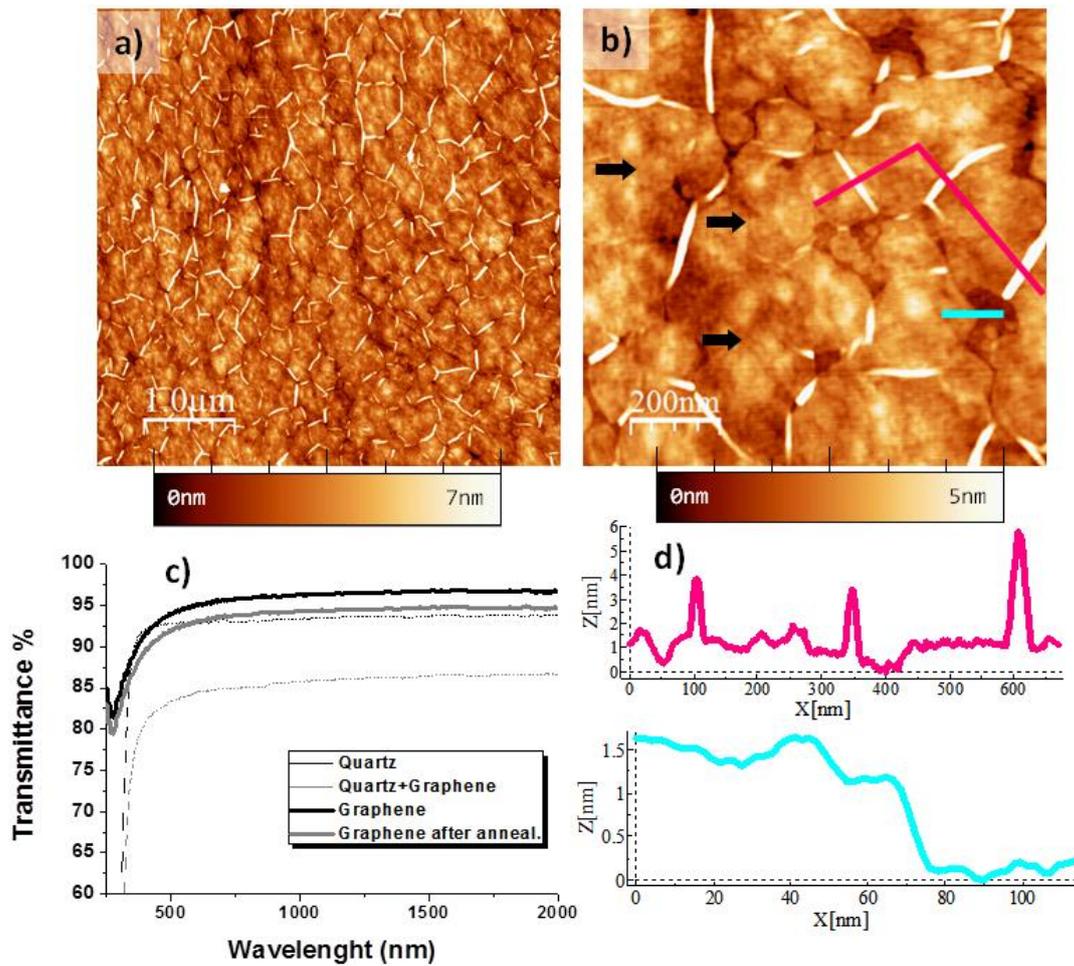


Figura 4.9. (a, b) Imágenes AFM de topografía de la capa continua depositada.  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2 = 55/0.25:0.20$  (sccm),  $P_T = 5.4 \times 10^{-2}$  mbar:  $P = 100$  W.  $t_1 = 5$  min  $t_2 = 12$  horas. Las flechas en negro en (b) muestran la coalescencia suave de los dominios. (c) Espectros de Transmitancia antes (95%) y después (92%) de un tratamiento de recido. (d) Perfiles tomados en las líneas correspondientes tras la coalescencia (rosa) y el espesor de la capa (azul claro).

Los dominios hexagonales que presumiblemente tienen la misma orientación en la mayoría de las ocasiones generan una unión muy suave, donde es muy difícil visualizar el borde de grano, como se observa en los puntos indicados con las flechas negras en la figura 4.9 (b). De este modo los cristales iniciales pueden formar un monocristal de mayor tamaño, incluso aunque existiera una mayor densidad de nucleación.<sup>21-26</sup>

Sin embargo, las imágenes muestran que en numerosos puntos la unión es muy disruptiva, en altura y en anchura, provocándose defectos lineales como se observa en el perfil en rosa realizado en la figura 4.9 (b) y mostrado en (d). Estas irregularidades indican una acumulación de las especies crecidas en los bordes de muchos dominios. Este comportamiento final es similar al observado en el crecimiento vertical de grafeno.<sup>27</sup> La acumulación de material en las zonas de unión indica que el proceso de

nucleación y crecimiento no es autolimitante, aunque el plano basal correspondiente a los núcleos depositados no sufre acumulación de material. Esta acumulación de material en los bordes de grano puede inducir una pérdida de transparencia en el material. De hecho, el valor de transmitancia de la muestra depositada está en torno al 95% como se observa en la figura 4.9 (c), en contra de lo esperable para un grafeno prístino que es del 97% para un grafeno monocapa.

Con objeto de mejorar las propiedades eléctricas, se ha realizado un tratamiento térmico de recocido a 600°C sobre esta muestra continua en una cámara de UHV equipada con un espectrómetro de masas. Simultáneamente al recocido, se han adquirido mediante espectrometría de masas una serie de espectros para evaluar la posible desorción de moléculas de la superficie de la muestra debido al calentamiento. La figura 4.10 (a) muestra un espectro de masas adquirido a 600°C donde se observa la desorción de H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> junto con una mayor cantidad de H<sub>2</sub> o H. La figura 4.9 (c) anterior, muestra el espectro de transmitancia tras la desorción, donde se observa que tras el tratamiento disminuye en torno al 92%. Las figuras 4.10 (c) y (d) muestran la superficie de la muestra antes y después de la desorción. Se observa en los correspondientes perfiles, que la altura de los defectos lineales es menor después del tratamiento. Sin embargo, el cambio más notable sobre la muestra es la disminución de la resistencia de hoja pasando de 3.4 kΩ·sq<sup>-1</sup> a 900 Ω·sq<sup>-1</sup>, siendo éstos valores medios de los medidos en diferentes puntos de la muestra.

En principio, tras el tratamiento se ha puesto en evidencia que en las zonas de acumulación existe una cantidad de H a tener en cuenta que se puede eliminar mediante un recocido. No se puede descartar que también exista cierta cantidad de H en algunos puntos de la superficie del plano basal, aunque es mucho menos probable. La eliminación del H puede estar seguida de una conversión de ciertos puntos con estructura sp<sup>3</sup> debida a la funcionalización con H a estructura sp<sup>2</sup>, es decir, se produce una grafitización que lleva consigo una mejora de la conductividad. La figura 4.10 (b) muestra los espectros Raman de la muestra antes (rojo) y después (negro) del tratamiento térmico. El espectro Raman inicial muestra que la relación I(2D)/I(G) es superior a 1, lo que corresponde mayoritariamente a grafeno monocapa. Tras el recocido, el pico D disminuye y el pico G aumenta lo que se relaciona con la desorción de, muy probablemente, el H-H<sub>2</sub> atrapado que permanecía en la estructura tal y como se detecta en el espectrómetro de masas. Otro detalle importante que refuerza esta hipótesis es, como se ha señalado anteriormente, el espectro de transmitancia adquirido tras el tratamiento incluido en la figura 4.9(c). Se observa en su comparación con el espectro previo que la transmitancia ha disminuido del 95% al 92%, relacionado esto con la mayor absorción de luz en un carbono tipo grafeno con estructura sp<sup>2</sup> frente a un carbono tipo diamante con estructura sp<sup>3</sup>. Procesos de conversión muy similares han sido ya descritos en la síntesis de grafeno hidrogenado “grafano”.<sup>28</sup> En el grafano, cada átomo de C se une con otros 3 C y un cuarto H, presentando cada átomo

de C una hibridación  $sp^3$ . Este estado de hibridación es similar a la de los átomos de C que forman la estructura de diamante, que como es sabido es totalmente aislante y muy transparente. En el caso del grafeno hidrogenado “grafano” la hibridación  $sp^3$  le confiere al material un carácter aislante y transparente como en el caso del diamante. Al realizar el tratamiento térmico, se desorben los hidrógenos dejando atrás una estructura  $sp^2$ , grafeno, recuperando los caminos conductores del material y disminuyendo así la resistencia de hoja. También disminuye -o desaparece- el gap óptico convirtiéndose el material en menos transparente, aunque debido a su espesor atómico deja pasar gran cantidad de luz.

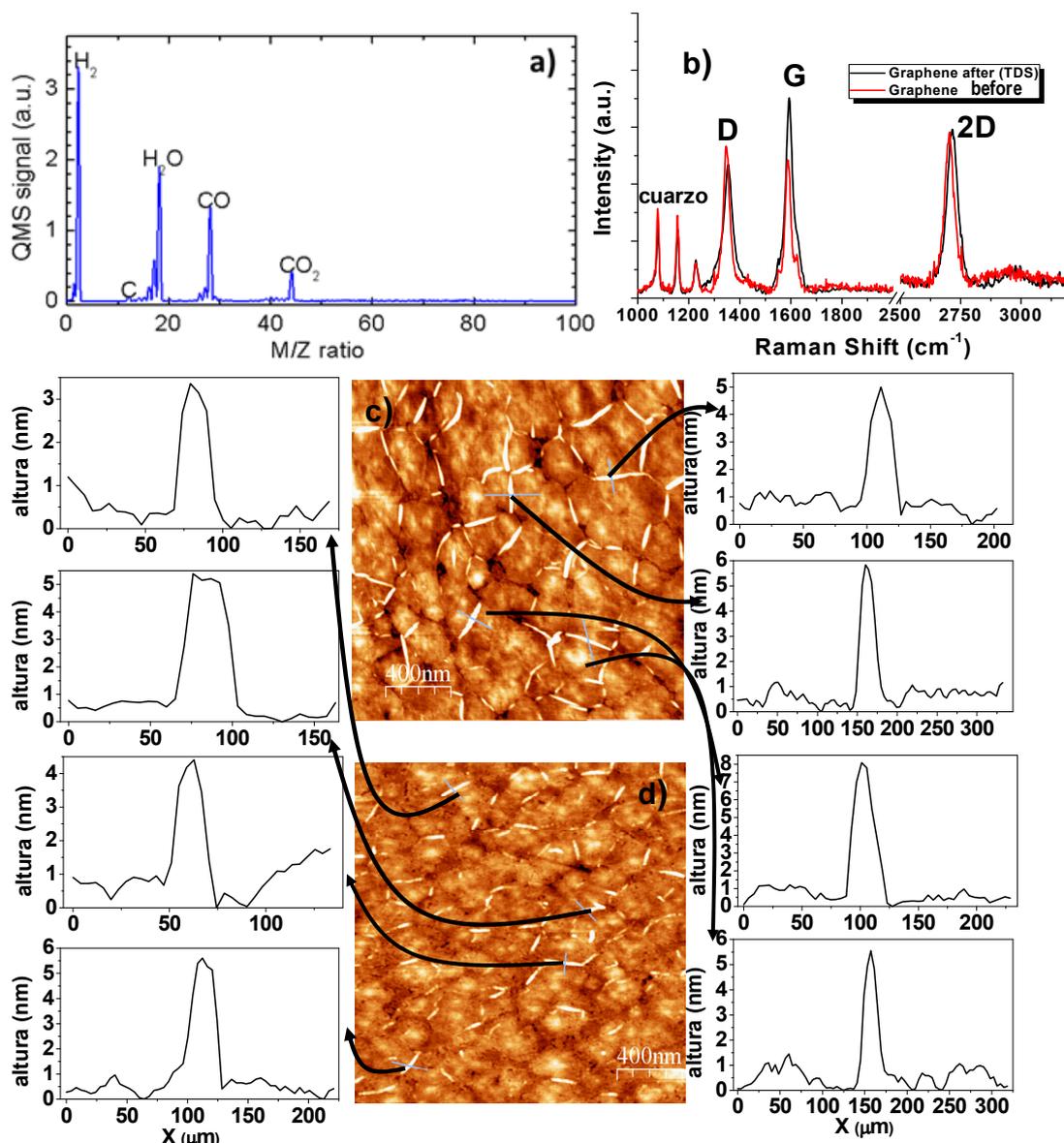


Figura 4.10. (a) Espectro adquirido mediante espectrometría de masas a partir de la desorción de la muestra continua. El recocido se ha realizado a 600°C en UHV. (b) Espectro Raman antes y después de la desorción de la muestra. Imágenes de topografía AFM adquiridas antes (c) y después (d) del recocido.

Los valores de resistencia de hoja obtenidos en este capítulo mejoran a los obtenidos en el sustrato de sílice fundida notablemente siendo la **resistencia de hoja final de  $900 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$**  y la **transparencia del 92%**. Esta mejora se relaciona con el aumento del tamaño de grano respecto a la sílice y la eliminación en UHV de mayor cantidad de H atrapado. En este caso la transparencia se ve comprometida por la acumulación de material en los bordes de grano, lo que aumenta el espesor efectivo de la capa. También en comparación con la sílice se debe señalar la posibilidad de que en ese caso permanezca algo de H remanente que mantenga la alta transparencia (95%) comprometiendo en alguna medida la resistencia final ( $2 \text{ k}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ ). El contexto en el que se deben evaluar los resultados es también el mismo que en el caso de la sílice. Los resultados publicados mediante pirólisis arrojan valores de transparencia entre 80% y 95% y resistencia de hoja entre 1 y  $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ .<sup>1, 3-5, 30-31</sup> Respecto a otros protocolos basados en plasma donde se han depositado capas con transmitancia óptica entre 85-92% y resistencias de hoja mayores de  $7 \text{ k}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$  existe una evidente mejora de la conductancia,<sup>6</sup> incluida la técnica de ECR-CVD a partir de mezclas de Ar/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> con resultados similares a los citados, transmitancia entre 94% y 82% y resistencias de hoja entre 20 y  $6 \text{ k}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ .<sup>7</sup>

A la vista de la comparación, los resultados son sobresalientes en el contexto de los procesos de síntesis directa y, además, a una temperatura de 650°C muy atractiva para su implementación en procesos industriales.

Del mismo modo, los resultados obtenidos exhiben valores menores que los reportados habitualmente para capas formadas a partir de grafeno exfoliado mediante el método de Hummers<sup>32</sup> o similares (normalmente entre  $10^3$  y  $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ )<sup>29, 33</sup> dirigidos a sustratos flexibles y que se realizan a temperatura menor de 200°C. Existen sin embargo algunas excepciones con valores cercanos al obtenido sobre el cuarzo en cuanto a la resistencia de hoja. Por ejemplo, se han publicado valores de  $850 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$  y transmitancia del 80% para capas de óxido de grafeno reducido a 800°C.<sup>34</sup> En otro caso, utilizando técnicas de ensamblado tipo Langmuir-Blodgett para óxido de grafeno de tamaño de grano ultra-largo (200  $\mu\text{m}$ ) y temperaturas de reducción de 1100°C se ha publicado una resistencia final de  $500 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$  con una transmitancia del 90%.<sup>35</sup> Son procesos muy complejos y la temperatura es mucho más alta que en nuestro método aunque, según los autores, se pueden escalar para la producción en masa.

La comparación de los resultados obtenidos con las capas de grafeno depositadas mediante CCVD (proceso catalítico) se debe contextualizar como en el capítulo anterior. Sin embargo, en este estudio sobre el cuarzo el valor final de resistencia se encuentra en el mismo orden de magnitud que en muchos procesos catalíticos y sin tener que transferir la capa. Se debe tener presente que el proceso de transferencia mediante la eliminación del catalizador es un proceso complicado,

engorroso y que genera residuos y contaminación del grafeno.<sup>36-37</sup> Ciertamente, los valores absolutos publicados mediante CCVD son mejores a los conseguidos en este capítulo. Los datos óptimos publicados muestran valores un orden de magnitud por debajo de los citados aquí.<sup>38</sup> Se han publicado capas de grafeno con una transparencia del 96% y una resistencia de hoja de  $219 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$  utilizando técnicas complejas de transferencia<sup>39</sup>, e incluso valores de  $50 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$  con una transparencia del 90% en procesos escalados incluida la transferencia a sustratos flexibles (PET), para grafeno de varias capas superpuestas.<sup>40</sup>

El proceso presentado en este capítulo mantiene las fortalezas citadas en el capítulo anterior, temperatura de proceso intermedia, obtención directa sin transferencia y sencillez, comparando con otros procesos. También tiene debilidades, el sustrato de cuarzo es más caro que el de sílice fundida y la tecnología de plasma es cara, aunque muy implementada en los procesos industriales. La “figura de mérito” final de las capas es mejor en este caso que en el capítulo anterior y está entre las mejores que se han publicado.

### 4.3 Mecanismos de reacción durante la síntesis

El proceso de síntesis directa de grafeno sobre materiales dieléctricos o aislantes es complejo. Durante la síntesis aparecen acoplados diferentes fenómenos y mecanismos químicos, tanto en fase gas como en la superficie del sólido.

En primer lugar, se producen una serie de reacciones homogéneas en el seno del plasma extremadamente complejas que se han expuesto de manera general en el capítulo 2. Como resultado de este grupo de reacciones se generan lo que se puede denominar “especies útiles” dentro del plasma. Son las especies reactivas que contribuyen al crecimiento de la capa y que en este caso también evitan las fases no deseadas o amorfas. De modo general, las especies que contribuyen al crecimiento son las  $C_xH_y$  ( $x=1...4$ ;  $y=0...4$ , en mayor medida) y las especies que contribuyen a evitar el material desordenado son principalmente el H y  $H_2$ , este último en mucha menor medida.

Tras las reacciones químicas homogéneas en el gas, tiene lugar la síntesis. El transporte de los reactivos tiene lugar mediante convección forzada a baja presión. La dinámica a *nivel molecular* de las reacciones heterogéneas que tienen lugar tras la activación en el plasma, en la superficie del sustrato sigue siendo motivo de debate. En la figura 4.11 se representan las posibles rutas de nucleación y crecimiento.

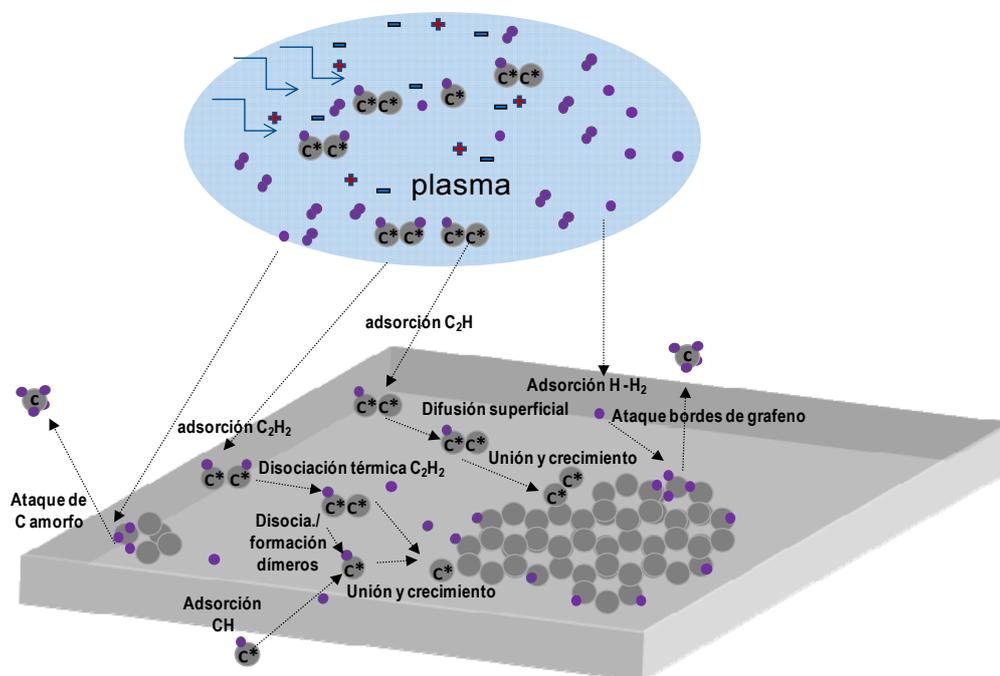


Figura 4.11 Dinámica de crecimiento del grafeno mediante ECR-CVD. Átomos de carbono en gris y de hidrógeno en morado. Caso del  $C_2H_2+H_2$ .

En la superficie pueden producirse diferentes procesos químicos tras la adsorción de radicales  $C_xH_y$ , como la difusión de las especies, previa a la nucleación.<sup>41</sup> También pueden existir fenómenos adicionales de disociación térmica, más probables con la temperatura.<sup>42</sup> En el caso del  $C_2H_2$  ya se han presentado los datos de deshidrogenación a partir de 400°C y ruptura parcial o total del enlace  $C\equiv C$  a 600°C a lo largo de la exposición de los resultados.<sup>43-45</sup> Para que se produzca la nucleación, los potenciales químicos deben ser los adecuados, y para ello la presión y temperatura debe seleccionarse de manera precisa.<sup>46</sup> Una vez se produce la adsorción, el proceso continua con la *polimerización* de cadenas cortas alifáticas y formación de los correspondientes *anillos aromáticos* o núcleos gráficos (uniones C-C), a partir de los cuales continua el crecimiento de la capa.<sup>47</sup> Estas reacciones están promovidas por las especies disociadas, como  $C_2H_y$  o  $CH_x$ ,<sup>48-49</sup> radicales que pueden formar cadenas poliméricas o compuestos aromáticos dependiendo de la temperatura del sustrato, favoreciendo la grafitización al aumentar la temperatura.<sup>50-51</sup> La grafitización se favorece con la inclusión de H y  $H_2$ , que estabiliza las fases cristalinas evitando el carbono amorfo (carbonización). La figura 4.12 presenta en conjunto los mecanismos

químicos de formación probables a partir de dímeros o monómeros así como las rutas de síntesis más probables (flechas azules).

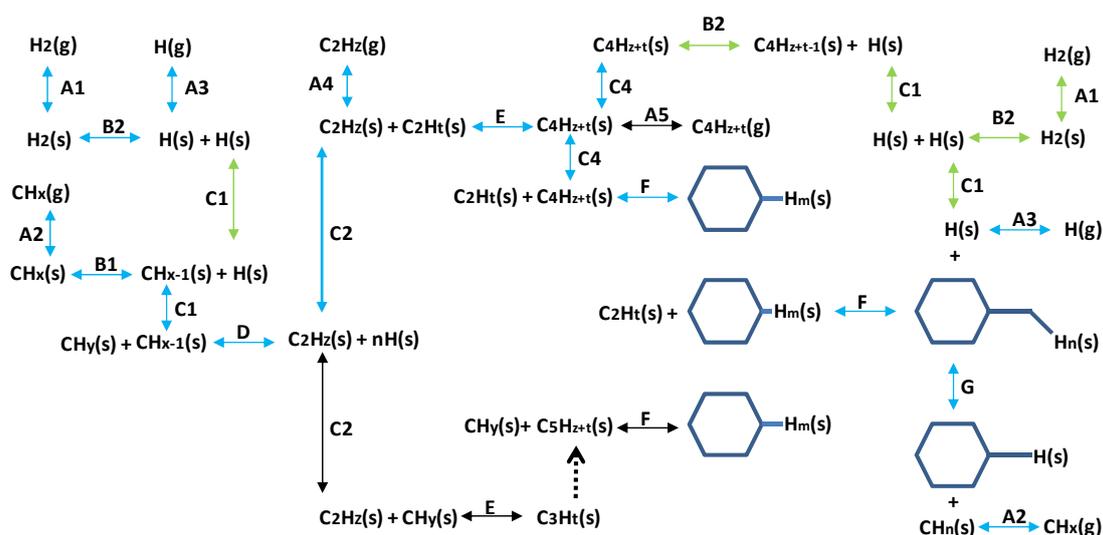


Figura 4.12 Mecanismo de reacción. El mecanismo más probable se representa con flechas azules y  $z$ ,  $t$  y  $m=0\dots5$ . Reacción A: adsorción-desorción. B: deshidrogenación-hidrogenación. C: difusión superficial, más favorable para los dímeros. D: dimerización con deshidrogenación simultánea- craqueo. Los dímeros con H no son estables a muy alta temperatura. E: polimerización- craqueo. F: aromatización-descomposición. G: descomposición de aromáticos o material con defectos-amorfo por ataque con H.

Una vez disociadas las especies en la descarga se producen los fenómenos de adsorción (reacciones A).<sup>52</sup> Posteriormente y dependiendo de la temperatura, pueden suceder fenómenos de difusión, disociación o deshidrogenación, ataque o polimerización (reacciones B, C, D).<sup>53-54</sup> El momento preciso en el que el precursor está totalmente deshidrogenado es desconocido. Según los cálculos realizados mediante la teoría del funcional de densidad (DFT)<sup>46, 48, 55</sup> la deshidrogenación se produce fácilmente hasta el CH,  $C_2H$ , siendo éste el paso limitante.<sup>48-49</sup> Estos monómeros forman dímeros y los dímeros tetrámeros, cadenas alifáticas que finalmente polimerizan o se rompen, hasta grafitizar (reacciones tipo D, E y F) (con flecha azul) de la figura 4.12. Otro tipo de reacciones de formación de trímeros o tetrámeros (reacción E y F con flecha negra) resultado de la incorporación de carbono átomo por átomo también se han estudiado, pero los resultados arrojan unas barreras de activación superiores a la formación de dímeros y su difusión, por lo que son menos probables

aunque pueden suceder y de hecho parecen suceder en la síntesis directa.<sup>56-57</sup> También se ha comprobado la habilidad del H para estabilizar fases cristalinas, grafeno o diamante dependiendo del proceso, mediante ataque o funcionalización de especies superficiales no cristalinas o clústeres y su posterior desorción (reacciones tipo G y A2).

Es muy difícil conocer si existe o no un radical concreto como único precursor del material depositado. Esta discusión sobre el mecanismo atómico de formación de grafeno a partir del precursor gaseoso se ha enfocado desde un punto de vista teórico, habida cuenta de la dificultad práctica que conlleva su estudio. La mayor parte de los cálculos se han realizado sobre metales, dada la relativa novedad de los procesos de síntesis directa sobre sustratos dieléctricos o aislantes. En este contexto, se ha propuesto la formación a partir de dímeros de nano-arcos de carbono de hasta diez unidades.<sup>47</sup> A partir de estas cadenas se forman especies tipo Y.<sup>50</sup> La acumulación lateral de carbono, finalmente da paso a especies aromáticas. Se ha propuesto la especie C<sub>21</sub> como estable.<sup>51</sup> En diferentes estudios combinados con STM<sup>58</sup> se han encontrado como especies intermedias clústeres, dímeros, rectángulos de carbono y cadenas. Los datos de STM verifican la formación de dímeros del tipo C<sub>2</sub>H<sub>x+y</sub> y cadenas y rectángulos formados a través de CH. Un estudio experimental reciente mediante STM a baja temperatura sugiere que los clústeres vistos en la superficie corresponden a la especie C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> como mayoritaria previa a la formación de grafeno.<sup>59</sup>

Se ha observado en los experimentos realizados que en algunas ocasiones el grafeno tiene una fracción de dominios multicapa en el centro del dominio. Se ha sugerido que estas pequeñas áreas multicapa se pueden producir debido a la influencia de la naturaleza, composición y morfología de los centros de nucleación, que son claves en las primeras etapas de síntesis. Este efecto se torna evidencia cuando en un mismo sustrato y durante el mismo proceso se nuclean diferentes espesores dependiendo de cada punto. También se ha documentado que la velocidad de crecimiento de los depósitos multicapa es diferente en cada capa siendo mucho mayor en la primera capa.<sup>60-61</sup>

Más allá del mecanismo de crecimiento, ha quedado de manifiesto que existen procesos químicos fundamentales para definir la estructura del material depositado, como el papel que juega el H estabilizando las fases cristalinas, mediante la abstracción de especies de la superficie a través de la saturación del C o el H y la desorción de los productos como H<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>...

Hasta este momento no se ha discutido la interacción química del gas con el sustrato durante el proceso pero las evidencias experimentales encontradas en este capítulo requieren claramente su inclusión.

Durante la síntesis, se ha constatado un grado de ataque y reducción del sustrato no despreciable. Mediante espectroscopía XPS se ha detectado una reducción

importante del O superficial. Para el sustrato de cuarzo sin depositar la relación O/Si es cercana a 2 (56%/32%), mientras que tras realizar el depósito es cercana a la unidad (37%/33%). Este proceso de reducción puede estar acompañado de un ataque del Si en menor medida con la correspondiente formación de especies volátiles del tipo  $\text{SiH}_x$ . Por esta razón se han realizado una serie de cálculos teóricos y simulaciones adicionales que modelan el proceso de reducción del cuarzo mediante ataque. Se ha simulado computacionalmente la cara (11-20) del cuarzo (X-cut), que es la que está siendo utilizada para la síntesis. Sin embargo, es necesario tener en cuenta la rugosidad del cuarzo, por lo que no se puede interpretar con total seguridad que la superficie expuesta a la síntesis reproduce un monocristal preparado. Se han evaluado en estos cálculos las energías de activación para los caminos de reacción más probables. La figura 4.13 muestra el conjunto de cálculos del proceso de reducción. El panel (a) de la figura 4.13 muestra la superficie del cuarzo con cuatro grupos hidroxilo por celda unidad.<sup>62</sup> Se observa la protonación de los átomos de O mediante H sin barrera energética y la liberación de la molécula de vapor de agua con una moderadamente baja energía de activación (0.74/0.82 eV). Una vez que las moléculas de agua se liberan, la superficie sufre una ligera reconstrucción, panel (b). En el panel (c) se observa como los oxígenos quedan nuevamente expuestos, produciéndose una nueva hidroxilación que induce la ruptura de los enlaces Si-O hacia la formación de nuevos enlaces Si-Si que igualmente son pasivados por H, dejando dos grupos OH terminales que son nuevamente protonados con H, y produciendo así una nueva liberación de vapor de agua también con baja energía de activación (0.78/0.87 eV). En este punto la superficie está ya muy reducida y enriquecida en Si pasivado con H (panel d). La pasivación es más probable que el ataque del Si desde el punto de vista energético. Las barreras de activación para atacar posteriormente el Si de la superficie son de 2.56 eV para el Si-Si y de 1.18 eV para liberar  $\text{SiH}_2$  lo que es mucho menos probable que en el caso del O (0.74-0.87 eV). Sin embargo, la energía para liberar  $\text{SiH}_3$ , es mucho más reducida: 0.36 eV, por lo que este proceso tiene cierta probabilidad de ocurrir (panel e), aunque está limitado por los procesos previos ya que la protonación del Si tiene una barrera energética (0.38/0.24) mayor que en el caso del O, que se pasiva sin barrera. En conclusión, es más fácil formar OH de la superficie que  $\text{SiH}_x$  inicialmente, aunque posteriormente es más sencillo liberar  $\text{SiH}_3$  que vapor de agua. En el proceso real se deben liberar los dos tipos de moléculas con diferentes cantidades de H. Tampoco se puede descartar la formación de otras especies volátiles que en condiciones de síntesis térmica suelen aparecer a temperatura muy superior a la utilizada, como SiO e incluso cierto grado de reducción carbotérmica con la liberación de CO, aunque estos procesos no se han simulado en presencia de plasma.<sup>63-66</sup>

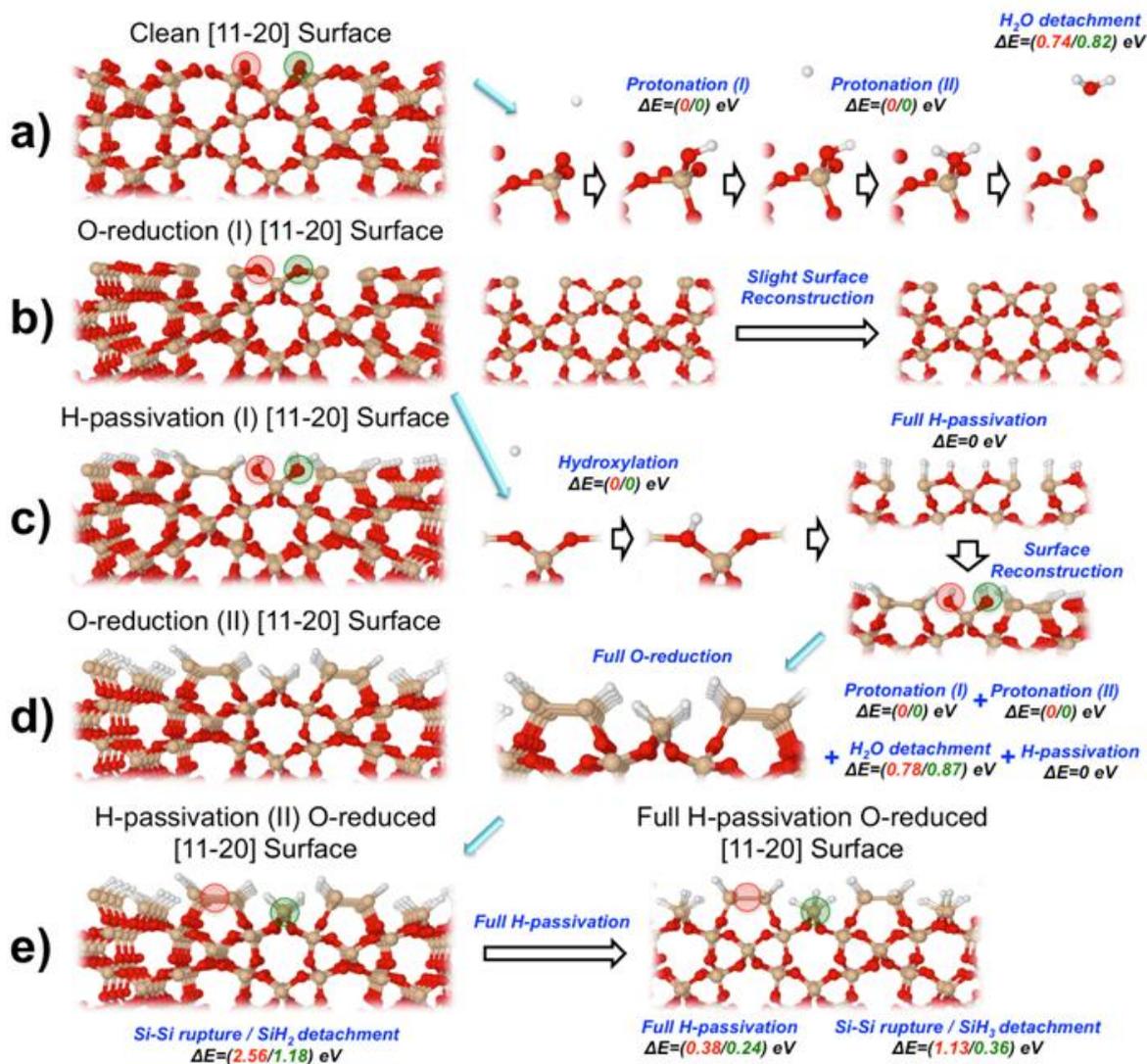


Figura 4.13. Mecanismos de reducción y ataque de la superficie [11-20] del cuarzo mediante H.

Ha quedado demostrado, mediante análisis superficial que en el rango de temperatura estudiado que existe un ataque al sustrato, con la eliminación mayoritaria del oxígeno. No se descarta el ataque al Si, ya que se ha comprobado mediante cálculos teóricos, que es energéticamente favorable la desorción de especies  $SiH_3$  respecto a las especies OH,  $H_2O$ .<sup>67</sup> También se ha estudiado mediante XPS si existe una interacción considerable con el sustrato, lo que restaría propiedades a la capa. Se ha concluido que puede existir una interacción leve con el Si, que por otro lado debería estar pasivado mediante la intercalación del H, aunque esto último no se ha podido demostrar de manera analítica.<sup>68-70</sup> Sin embargo, debido a la atmósfera de síntesis, es muy probable que la superficie de cuarzo este pasivada con H, así como se ha demostrado la presencia de H mediante espectrometría de masas, para los bordes de grano donde se acumula material.<sup>71-72</sup>

## 4.4 Conclusiones

Las conclusiones que pueden derivarse del estudio del crecimiento de grafeno sobre cuarzo, mediante el proceso en dos pasos, pueden resumirse en lo siguiente:

- Se han sintetizado capas de grafeno continuas con una transmitancia óptica en el visible e IR cercano superior a **92%** y una resistencia de hoja de **900  $\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$** . Estos valores se han puesto en contexto y se encuentran a la cabeza de los datos publicados, superando a los obtenidos sobre sílice fundida.
- La estrategia de dos pasos -nucleación y crecimiento- favorece el aumento del tamaño de grano superando los 500 nm en grafeno monocapa sobre cuarzo. El proceso no es autolimitante y se acumula material en los bordes de grano.
- Sobre cuarzo, se ha demostrado que el hidrógeno favorece la cristalización del depósito grafénico, entre los 650°C y los 700°C.
- Se confirma sobre cuarzo que existe una interrelación clave entre la temperatura utilizada y la relación de presiones. Para una temperatura dada (650°C) el ajuste de presión debe ser exquisito, con flujos  $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2 = 55/0.25:0.20$  y con ello la relación de especies  $\text{H}/\text{C}_x\text{H}_y$ , si se quiere depositar grafeno monocapa.
- Se puede concluir que en el proceso existe un mecanismo competitivo entre depósito de grafeno a partir de  $\text{C}_x\text{H}_y$  y el control que ejerce el H para evitar el depósito de material desordenado. Es más correcto hablar de “evitar” que de “atacar” ya que en atmósfera de H no se deposita carbono amorfo en ningún momento.
- A 700°C se ha detectado mediante AFM una erosión notable del sustrato. Este proceso es dependiente del tiempo, por ello no se ha detectado en los ensayos iniciales donde la síntesis se desarrollaba con mayor rapidez.
- Con la elección de cuarzo como sustrato se intentaba evitar la degradación a alta temperatura observada en la sílice fundida. A este respecto se concluye que la erosión en el cuarzo es resultado de un efecto químico mientras que en la sílice parece serlo de una acción químico-térmica. Por esta causa, en el cuarzo se ha podido controlar la densidad de nucleación, mientras en la sílice no parecía posible controlarla a 700°C.
- Se ha detectado una bajada muy considerable de la resistividad de la capa continua depositada tras el recocido en UHV. Se ha demostrado mediante espectrometría de masas ex situ que existe cierta cantidad de H atrapado en la estructura que se

elimina aplicando el tratamiento térmico, dejando atrás una conversión de grafeno funcionalizado  $sp^3$  a estructura  $sp^2$ .

- Se ha demostrado mediante espectroscopía XPS que la erosión del sustrato observada mediante microscopía AFM se corresponde con una reducción de la cantidad de oxígeno del sustrato, en relación al Silicio.
- Los cálculos teóricos muestran la gran probabilidad con la que se puede reducir el sustrato con H atómico, formando vapor de agua.
- No se han simulado otros procesos de eliminación de material como la carboreducción (con emisión de CO) o la eliminación de compuestos con contenido en silicio (SiO) debido a la baja temperatura de proceso, sin embargo, no se pueden descartar totalmente.
- No se ha podido demostrar si la superficie del sustrato queda pasivada con H, como se muestra en alguna de las etapas de los cálculos teóricos. Sin embargo mediante XPS se ha concluido que no existe una interacción notable entre el sustrato y el grafeno, ni formación de SiC, lo que indicaría la posibilidad de que el Si estuviera funcionalizado con H.
- El proceso de síntesis es muy atractivo, ya que se elimina la transferencia, y es compatible con procesos industriales.

## 4.5 Referencias

1. Chen, J.; Wen, Y.; Guo, Y.; Wu, B.; Huang, L.; Xue, Y.; Geng, D.; Wang, D.; Yu, G.; Liu, Y., Oxygen-Aided Synthesis of Polycrystalline Graphene on Silicon Dioxide Substrates. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (44), 17548-17551.
2. Chen, J.; Guo, Y.; Jiang, L.; Xu, Z.; Huang, L.; Xue, Y.; Geng, D.; Wu, B.; Hu, W.; Yu, G.; Liu, Y., Near-Equilibrium Chemical Vapor Deposition of High-Quality Single-Crystal Graphene Directly on Various Dielectric Substrates. *Advanced Materials* **2014**, *26* (9), 1348-1353.
3. Sun, J.; Chen, Y.; Priydarshi, M. K.; Chen, Z.; Bachmatiuk, A.; Zou, Z.; Chen, Z.; Song, X.; Gao, Y.; Rummeli, M. H.; Zhang, Y.; Liu, Z., Direct Chemical Vapor Deposition-Derived Graphene Glasses Targeting Wide Ranged Applications. *Nano Letters* **2015**, *15* (9), 5846-5854.
4. Chen, Z.; Guan, B.; Chen, X.-d.; Zeng, Q.; Lin, L.; Wang, R.; Priydarshi, M. K.; Sun, J.; Zhang, Z.; Wei, T.; Li, J.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Liu, Z., Fast and uniform growth of graphene glass using confined-flow chemical vapor deposition and its unique applications. *Nano Research* **2016**, *9* (10), 3048-3055.
5. Sun, J.; Chen, Y.; Priydarshi, M. K.; Gao, T.; Song, X.; Zhang, Y.; Liu, Z., Graphene Glass from Direct CVD Routes: Production and Applications. *Advanced Materials* **2016**, *28* (46), 10333-10339.
6. Zhang, L.; Shi, Z.; Wang, Y.; Yang, R.; Shi, D.; Zhang, G., Catalyst-free growth of nanographene films on various substrates. *Nano Research* **2011**, *4* (3), 315-321.
7. Medina, H.; Lin, Y.-C.; Jin, C.; Lu, C.-C.; Yeh, C.-H.; Huang, K.-P.; Suenaga, K.; Robertson, J.; Chiu, P.-W., Metal-Free Growth of Nanographene on Silicon Oxides for Transparent Conducting Applications. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22* (10), 2123-2128.
8. Kingma, K. J.; Hemley, R. J., Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. *American Mineralogist* **1994**, *79* (3-4), 269-273.
9. Berman, D.; Erdemir, A.; Sumant, A. V., Graphene: a new emerging lubricant. *Materials Today* **2014**, *17* (1), 31-42.
10. Zhang, X.; Wang, L.; Xin, J.; Yakobson, B. I.; Ding, F., Role of Hydrogen in Graphene Chemical Vapor Deposition Growth on a Copper Surface. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (8), 3040-3047.
11. Li, Q.; Chou, H.; Zhong, J.-H.; Liu, J.-Y.; Dolocan, A.; Zhang, J.; Zhou, Y.; Ruoff, R. S.; Chen, S.; Cai, W., Growth of Adlayer Graphene on Cu Studied by Carbon Isotope Labeling. *Nano Letters* **2013**, *13* (2), 486-490.
12. Fang, W.; Hsu, A. L.; Caudillo, R.; Song, Y.; Birdwell, A. G.; Zakar, E.; Kalbac, M.; Dubey, M.; Palacios, T.; Dresselhaus, M. S.; Araujo, P. T.; Kong, J., Rapid Identification of Stacking Orientation in Isotopically Labeled Chemical-Vapor Grown Bilayer Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Letters* **2013**, *13* (4), 1541-1548.

13. Almeida, C. M.; Carozo, V.; Prioli, R.; Achete, C. A., Identification of graphene crystallographic orientation by atomic force microscopy. *Journal of Applied Physics* **2011**, *110* (8), 086101.
14. Cançado, L. G.; Jorio, A.; Ferreira, E. H. M.; Stavale, F.; Achete, C. A.; Capaz, R. B.; Moutinho, M. V. O.; Lombardo, A.; Kulmala, T. S.; Ferrari, A. C., Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Letters* **2011**, *11* (8), 3190-3196.
15. Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports* **2009**, *473* (5), 51-87.
16. Miseikis, V.; Convertino, D.; Mishra, N.; Gemmi, M.; Mashoff, T.; Heun, S.; Haghighian, N.; Bisio, F.; Canepa, M.; Piazza, V.; Coletti, C., Rapid CVD growth of millimetre-sized single crystal graphene using a cold-wall reactor. *2D Materials* **2015**, *2* (1), 014006.
17. Banszerus, L.; Schmitz, M.; Engels, S.; Dauber, J.; Oellers, M.; Haupt, F.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Beschoten, B.; Stampfer, C., Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper. *Science Advances* **2015**, *1* (6).
18. Eckmann, A.; Felten, A.; Mishchenko, A.; Britnell, L.; Krupke, R.; Novoselov, K. S.; Casiraghi, C., Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Letters* **2012**, *12* (8), 3925-3930.
19. Eckmann, A.; Felten, A.; Verzhbitskiy, I.; Davey, R.; Casiraghi, C., Raman study on defective graphene: Effect of the excitation energy, type, and amount of defects. *Physical Review B* **2013**, *88* (3), 035426.
20. Nguyen, T. P.; Lefrant, S., XPS study of SiO thin films and SiO-metal interfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1989**, *1* (31), 5197.
21. Lee, J.-H.; Lee, E. K.; Joo, W.-J.; Jang, Y.; Kim, B.-S.; Lim, J. Y.; Choi, S.-H.; Ahn, S. J.; Ahn, J. R.; Park, M.-H.; Yang, C.-W.; Choi, B. L.; Hwang, S.-W.; Whang, D., Wafer-Scale Growth of Single-Crystal Monolayer Graphene on Reusable Hydrogen-Terminated Germanium. *Science* **2014**, *344* (6181), 286-289.
22. Strupinski, W.; Grodecki, K.; Wyszomolek, A.; Stepniewski, R.; Szkopek, T.; Gaskell, P. E.; Grüneis, A.; Haberer, D.; Bozek, R.; Krupka, J.; Baranowski, J. M., Graphene Epitaxy by Chemical Vapor Deposition on SiC. *Nano Letters* **2011**, *11* (4), 1786-1791.
23. Nguyen, V. L.; Lee, Y. H., Towards Wafer-Scale Monocrystalline Graphene Growth and Characterization. *Small* **2015**, *11* (29), 3512-3528.
24. Yang, W.; Chen, G.; Shi, Z.; Liu, C.-C.; Zhang, L.; Xie, G.; Cheng, M.; Wang, D.; Yang, R.; Shi, D.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Zhang, G., Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride. **2013**, *12*, 792.
25. Tang, S.; Wang, H.; Zhang, Y.; Li, A.; Xie, H.; Liu, X.; Liu, L.; Li, T.; Huang, F.; Xie, X.; Jiang, M., Precisely aligned graphene grown on hexagonal boron nitride by catalyst free chemical vapor deposition. **2013**, *3*, 2666.
26. Zhang, L.; Shi, Z.; Liu, D.; Yang, R.; Shi, D.; Zhang, G., Vapour-phase graphene epitaxy at low temperatures. *Nano Research* **2012**, *5* (4), 258-264.

27. Bo, Z.; Yang, Y.; Chen, J.; Yu, K.; Yan, J.; Cen, K., Plasma-enhanced chemical vapor deposition synthesis of vertically oriented graphene nanosheets. *Nanoscale* **2013**, *5* (12), 5180-5204.
28. Elias, D. C.; Nair, R. R.; Mohiuddin, T. M. G.; Morozov, S. V.; Blake, P.; Halsall, M. P.; Ferrari, A. C.; Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S., Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science* **2009**, *323* (5914), 610-613.
29. De, S.; Coleman, J. N., Are There Fundamental Limitations on the Sheet Resistance and Transmittance of Thin Graphene Films? *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2713-2720.
30. Liu, Q.; Gong, Y.; Wang, T.; Chan, W.-L.; Wu, J., Metal-catalyst-free and controllable growth of high-quality monolayer and AB-stacked bilayer graphene on silicon dioxide. *Carbon* **2016**, *96*, 203-211.
31. Xu, S. C.; Man, B. Y.; Jiang, S. Z.; Chen, C. S.; Yang, C.; Liu, M.; Gao, X. G.; Sun, Z. C.; Zhang, C., Direct synthesis of graphene on SiO<sub>2</sub> substrates by chemical vapor deposition. *CrystEngComm* **2013**, *15* (10), 1840-1844.
32. Hummers, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (6), 1339-1339.
33. Yun, J.-M.; Jung, C.-H.; Noh, Y.-J.; Jeon, Y.-J.; Kim, S.-S.; Kim, D.-Y.; Na, S.-I., Morphological, optical, and electrical investigations of solution-processed reduced graphene oxide and its application to transparent electrodes in organic solar cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *21* (Supplement C), 877-883.
34. Kim, S. H.; Yu, Y.; Li, Y. Z.; Xu, T.; Zhi, J. F., A hybrid reduction procedure for preparing flexible transparent graphene films with improved electrical properties. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (35), 18306-18313.
35. Zheng, Q.; Ip, W. H.; Lin, X.; Yousefi, N.; Yeung, K. K.; Li, Z.; Kim, J.-K., Transparent Conductive Films Consisting of Ultralarge Graphene Sheets Produced by Langmuir–Blodgett Assembly. *ACS Nano* **2011**, *5* (7), 6039-6051.
36. Hong, J.-Y.; Shin, Y. C.; Zubair, A.; Mao, Y.; Palacios, T.; Dresselhaus, M. S.; Kim, S. H.; Kong, J., A Rational Strategy for Graphene Transfer on Substrates with Rough Features. *Advanced Materials* **2016**, *28* (12), 2382-2392.
37. Zhang, G.; Güell, A. G.; Kirkman, P. M.; Lazenby, R. A.; Miller, T. S.; Unwin, P. R., Versatile Polymer-Free Graphene Transfer Method and Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8* (12), 8008-8016.
38. López-Naranjo, E. J.; González-Ortiz, L. J.; Apátiga, L. M.; Rivera-Muñoz, E. M.; Manzano-Ramírez, A., Transparent Electrodes: A Review of the Use of Carbon-Based Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials* **2016**, *2016*, 12.
39. Cai, C.; Jia, F.; Li, A.; Huang, F.; Xu, Z.; Qiu, L.; Chen, Y.; Fei, G.; Wang, M., Crackless transfer of large-area graphene films for superior-performance transparent electrodes. *Carbon* **2016**, *98* (Supplement C), 457-462.
40. Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Ri Kim, H.; Song, Y. I.; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Ozyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H.; Iijima, S.,

- Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nano* **2010**, *5* (8), 574-578.
41. Pierson, H. O., In *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) (Second Edition)*, William Andrew Publishing: Norwich, NY, 1999; pp 185-216.
  42. Morosanu, C. E., *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*. Elsevier: 1990.
  43. Nishijima M; Yoshinobu J; Tsuda H, The adsorption and thermal decomposition of acetylene on Si(100) and vicinal Si(100) 9°. *Surf. Sci.* **1987**, *192*, 383.
  44. Cullis C F; Franklin N H, The Pyrolysis of acetylene at temperatures from 500 to 1000 °C. *Proc. R. Soc. A.* **1964**, *280*, 139.
  45. Muñoz R; Munuera C; Martínez JI; Azpeitia J; Gómez-Aleixandre, C; García-Hernández M; Low temperature metal free growth of graphene on insulating substrates by plasma assisted chemical vapor deposition. *2D Materials* **2017**, *4*, 015009.
  46. Zhang, W.; Wu, P.; Li, Z.; Yang, J., First-Principles Thermodynamics of Graphene Growth on Cu Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (36), 17782-17787.
  47. Wesep, R. G. V.; Chen, H.; Zhu, W.; Zhang, Z., Communication: Stable carbon nanoarches in the initial stages of epitaxial growth of graphene on Cu(111). *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134* (17), 171105.
  48. Galea, N. M.; Knapp, D.; Ziegler, T., Density functional theory studies of methane dissociation on anode catalysts in solid-oxide fuel cells: Suggestions for coke reduction. *Journal of Catalysis* **2007**, *247* (1), 20-33.
  49. Blaylock, D. W.; Ogura, T.; Green, W. H.; Beran, G. J. O., Computational Investigation of Thermochemistry and Kinetics of Steam Methane Reforming on Ni(111) under Realistic Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (12), 4898-4908.
  50. Li, Y.; Li, M.; Wang, T.; Bai, F.; Yu, Y.-X., DFT study on the atomic-scale nucleation path of graphene growth on the Cu(111) surface. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (11), 5213-5220.
  51. Yuan, Q.; Gao, J.; Shu, H.; Zhao, J.; Chen, X.; Ding, F., Magic Carbon Clusters in the Chemical Vapor Deposition Growth of Graphene. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (6), 2970-2975.
  52. Albella, J. M., Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones. Ed. CSIC: Madrid, España, 2003.
  53. Sherman, A., Chemical Vapor Deposition for Microelectronics. Noyes Publications, 1982.
  54. Liu, H.; Dandy, D. S., In *Diamond Chemical Vapor Deposition*, William Andrew Publishing: Park Ridge, NJ, 1995; pp 1-7.
  55. Au, C.-T.; Ng, C.-F.; Liao, M.-S., Methane Dissociation and Syngas Formation on Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, and Au: A Theoretical Study. *Journal of Catalysis* **1999**, *185* (1), 12-22.

56. Riikonen, S.; Krasheninnikov, A. V.; Halonen, L.; Nieminen, R. M., The Role of Stable and Mobile Carbon Adspecies in Copper-Promoted Graphene Growth. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (9), 5802-5809.
57. Communication: Coalescence of carbon atoms on Cu (111) surface: Emergence of a stable bridging-metal structure motif. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *133* (7), 071101.
58. Niu, T.; Zhou, M.; Zhang, J.; Feng, Y.; Chen, W., Growth Intermediates for CVD Graphene on Cu(111): Carbon Clusters and Defective Graphene. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (22), 8409-8414.
59. Zhang, J.; Wang, Z.; Niu, T.; Wang, S.; Li, Z.; Chen, W., Elementary Process for CVD Graphene on Cu(110): Size-selective Carbon Clusters. **2014**, *4*, 4431.
60. Liu, W.; Li, H.; Xu, C.; Khatami, Y.; Banerjee, K., Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition. *Carbon* **2011**, *49* (13), 4122-4130.
61. Li, X.; Magnuson, C. W.; Venugopal, A.; An, J.; Suk, J. W.; Han, B.; Borysiak, M.; Cai, W.; Velamakanni, A.; Zhu, Y.; Fu, L.; Vogel, E. M.; Voelkl, E.; Colombo, L.; Ruoff, R. S., Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process. *Nano Letters* **2010**, *10* (11), 4328-4334.
62. Koretsky, C. M.; Sverjensky, D. A.; Sahai, N., A model of surface site types on oxide and silicate minerals based on crystal chemistry; implications for site types and densities, multi-site adsorption, surface infrared spectroscopy, and dissolution kinetics. *American Journal of Science* **1998**, *298* (5), 349-438.
63. Wei, J.; Li, K.-Z.; Li, H.-J.; Fu, Q.-G.; Zhang, L., Growth and morphology of one-dimensional SiC nanostructures without catalyst assistant. *Materials Chemistry and Physics* **2006**, *95* (1), 140-144.
64. Gundiah, G.; Madhav, G. V.; Govindaraj, A.; Seikh, M. M.; Rao, C. N. R., Synthesis and characterization of silicon carbide, silicon oxynitride and silicon nitride nanowires. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12* (5), 1606-1611.
65. Bootsma, G. A.; Knippenberg, W. F.; Verspui, G., Growth of SiC whiskers in the system SiO<sub>2</sub>-C-H<sub>2</sub>nucleated by iron. *Journal of Crystal Growth* **1971**, *11* (3), 297-309.
66. Lee, K.-H.; Seo, W.-S.; Lee, Y.; Lee, M.-H.; Song, S.-J.; Sigmund, W., Growth of SiC-C nanocables on SiO<sub>2</sub> films derived by gaseous composition control using Ti. *Journal of Crystal Growth* **2005**, *281* (2), 556-562.
67. King, S. W.; Tanaka, S.; Davis, R. F.; Nemanich, R. J., Hydrogen desorption from hydrogen fluoride and remote hydrogen plasma cleaned silicon carbide (0001) surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2015**, *33* (5), 05E105.
68. Takuya, I.; Jian, S.; Nozomu, K.; Takuo, C.; Masashi, A.; Manoharan, M.; Hiroshi, M., Hydrogen intercalation: An approach to eliminate silicon dioxide substrate doping to graphene. *Applied Physics Express* **2015**, *8* (1), 015101.

69. Bernhardt, J.; Schardt, J.; Starke, U.; Heinz, K., Epitaxially ideal oxide–semiconductor interfaces: Silicate adlayers on hexagonal (0001) and (0001) SiC surfaces. *Applied Physics Letters* **1999**, *74* (8), 1084-1086.
70. Lin, Y.-P.; Ksari, Y.; Themlin, J.-M., Hydrogenation of the buffer-layer graphene on 6H-SiC (0001): A possible route for the engineering of graphene-based devices. *Nano Research* **2015**, *8* (3), 839-850.
71. Sieber, N.; Seyller, T.; Graupner, R.; Ley, L.; Mikalo, R.; Hoffmann, P.; Batchelor, D. R.; Schmeißer, D., PES and LEED study of hydrogen- and oxygen-terminated 6H-SiC(0 0 0 1) and (0001) surfaces. *Applied Surface Science* **2001**, *184* (1), 278-283.
72. Riedl, C. Epitaxial Graphene on Silicon Carbide Surfaces: Growth, Characterization, Doping and Hydrogen Intercalation. Thesis, **2010**.

## **5. SÍNTESIS DE GRAFENO SOBRE OBLEA (SiO<sub>x</sub> NATIVO) A PARTIR DE MEZCLAS DE H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.**

### **5.1 Introducción**

En este capítulo se estudia el proceso de nucleación y crecimiento de grafeno sobre oblea de Si con óxido nativo (Si/SiO<sub>x</sub>) a partir de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. La aplicación de grafeno 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.<sup>1</sup> Dado que la tecnología electrónica basada en Silicio ha resultado ser tan exitosa, es muy interesante explorar si el grafeno se puede integrar como parte de los dispositivos fabricados sobre oblea de Si de una manera directa y limpia, sin necesidad de eliminar los metales propios de los crecimientos catalíticos. En los últimos años se han desarrollado diferentes protocolos para integrar directamente el grafeno sobre las obleas, de manera bastante eficaz. Sin embargo, la principal limitación técnica para transferir este tipo de resultados es que en la mayoría de los casos se requieren temperaturas por encima de los 1000°C, lo que limita la integración del proceso en el sistema completo de fabricación.<sup>2-9</sup> Más allá del problema de la compatibilidad debida a la alta temperatura, o como parte del mismo, se han observado otros efectos no deseados en lo concerniente a la estabilidad de la propia oblea de Si durante la síntesis directa en ese rango de temperatura. La falta de estabilidad hace referencia a la desorción de especies basadas en Si (por ejemplo especies SiO volátiles) desde la superficie del óxido expuesta a la síntesis,<sup>2</sup> o la difusión de Si desde la oblea al óxido a través de la intercara de unión.<sup>3</sup> Estos fenómenos son bien conocidos y se ha demostrado que puede influir negativamente en la capa de grafeno depositado. Este efecto es más pronunciado en obleas con óxidos muy finos (menos de 90 nm) o con óxido nativo<sup>3</sup>, lo que es determinante para las aplicaciones potenciales. Por ejemplo, la tecnología CMOS actual se basa en parte en el depósito de óxidos (dieléctricos que actúan como conexión de puerta en el terminal de un transistor) de pocos nm de espesor.<sup>10</sup> De hecho, un área de investigación muy activa es la aplicación de materiales -en forma de capa delgada muy fina- con una constante dieléctrica (K) muy alta como sustitutos del óxido de Si para su aplicación en el terminal de puerta de los transistores CMOS debido a que con grosor de menos de 3 nm el óxido de Si no actúa correctamente como dieléctrico.<sup>11</sup>

Por lo tanto, la tecnología de plasma PE-CVD a baja temperatura, debe ser considerada como una alternativa para depositar grafeno conservando la integridad del sustrato. Se han publicado algunos resultados con plasma a 650°C sobre óxidos térmicos (250-300 nm),<sup>12-13</sup> con aplicación directa en nanodispositivos,<sup>14</sup> y también sobre óxidos de grosor intermedio.<sup>15</sup> Sin embargo todavía no se ha probado ni

estudiado de manera sistemática sobre obleas con óxido nativo, comprobando simultáneamente la estabilidad del óxido.

En este capítulo de la tesis se realiza este estudio sobre obleas de Si utilizando como punto de partida los resultados de los capítulos anteriores para diseñar el proceso de depósito. Se ha utilizado la estrategia de síntesis de dos pasos, nucleación y crecimiento, desarrollada anteriormente.<sup>12-13, 16</sup> En este caso de la oblea de Si, se ha modificado el flujo de  $C_2H_2$  en el segundo paso de cada síntesis manteniendo constante la temperatura, del mismo modo que en el capítulo anterior. Se han explorado diferentes temperaturas de crecimiento y los mejores resultados se han obtenido para temperaturas menores que las correspondientes a los crecimientos en los sustratos anteriores, debido a la alta densidad de nucleación observada, como se discute a lo largo del capítulo.

## **5.2 Síntesis completa: Nucleación y crecimiento a partir de $H_2/C_2H_2$**

### **5.2.1 Caracterización de los sustratos**

Los sustratos de Si seleccionados inicialmente para realizar el estudio son dos con diferentes características. El primero de ellos es oblea de Si (orientación Si (111)) con óxido nativo, dopada (tipo p) de alta resistividad ( $3000 \Omega \cdot \text{cm}$  según las especificaciones, confirmada mediante medidas de cuatro puntas).<sup>17</sup> El segundo de los sustratos es oblea de Si dopado (tipo  $n^+$ ) y muestra una conductividad elevada ( $0.01-0.02 \Omega \cdot \text{cm}$  según las especificaciones) confirmada cuando se mide a cuatro puntas, a pesar del óxido presente en la superficie. Sin embargo, el interés para depositar grafeno sobre una oblea conductora se justifica por la aplicación comercial de este tipo de sustrato en la fabricación de dispositivos de medida, como por ejemplo las puntas de Si utilizadas en Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)(NANOSENSORS PointProbe Plus®, Silicon-SPM-Sensor).<sup>18</sup> Debido a su baja resistividad, este sustrato no ha permitido evaluar la conductividad de la capa de grafeno de manera aislada mediante la técnica de cuatro puntas, ya que el valor obtenido es el correspondiente a la propia oblea. La conductividad de la capa de grafeno se ha podido evaluar y medir de manera aislada sobre el otro tipo de oblea (orientación Si (111)) con óxido nativo, dopada (tipo p) de alta resistividad.<sup>17</sup> Para que los datos de conductividad sean representativos de las dos obleas se ha seguido la misma dinámica en la variación de los parámetros del proceso en los dos casos, la oblea de alta resistividad y la oblea conductora, cuando se ha realizado el estudio comparativo. De este modo, se ha podido estudiar la síntesis en un sustrato adicional.

La figura 5.1 muestra la caracterización de la superficie de las obleas mediante AFM (figura 5.1 (a,b) y perfiles de rugosidad debajo de la imagen correspondientes a la línea azul) y la estructura mediante Raman (figura 5.1 (c,d)). La rugosidad media está en el rango de los 0.18 nm, para la oblea conductora de la figura 5.1 (a) y 0.19 nm para la oblea resistiva de la figura 5.1 (b). Al ser sustratos cristalinos se observan unos picos Raman muy definidos y delgados. La banda dominante observada a  $520\text{ cm}^{-1}$ , en los espectros de las figuras 5.1 (c) y 5.1 (d) de dos sustratos corresponde a la vibración del enlace Si-Si.<sup>19</sup>

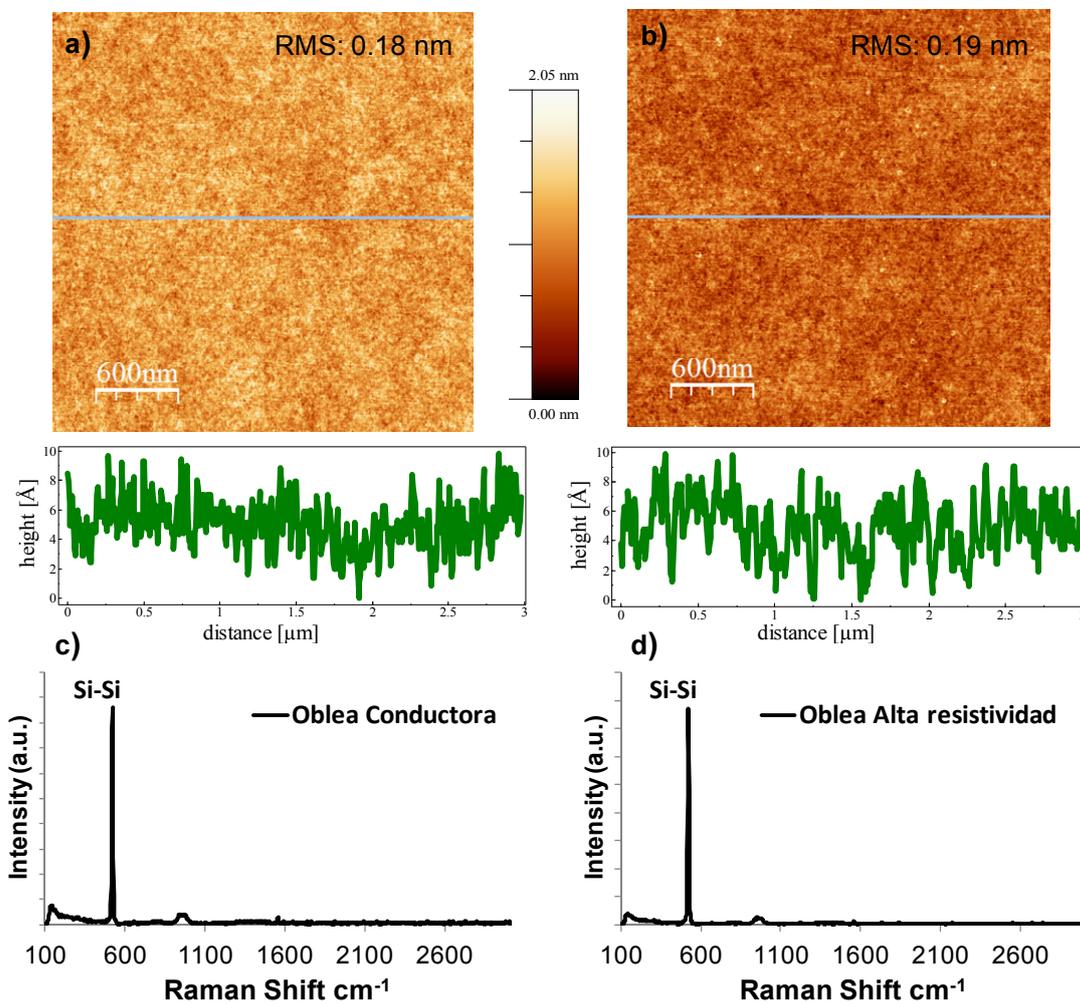


Figura 5.1 (a, b) Imágenes de topografía AFM de la superficie del Si conductor y de alta resistividad respectivamente. Debajo de las imágenes, se incluye un perfil de rugosidad trazado por la línea azul. El valor de rms es de 0.18 nm en (a) y 0.19 nm en (b). (c), (d) Espectros Raman de la oblea conductora y de alta resistividad respectivamente.

### 5.2.2 Influencia de la presión de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> a 650°C

Los valores iniciales de temperatura, concentración de gas y la relación de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> han sido adoptados tras evaluar los resultados del capítulo anterior. En un principio, los resultados sobre cuarzo y sílice indican, de manera general, que es más adecuado trabajar en un rango de temperatura alrededor de 650°C, para depositar capas más delgadas, llegando a depositar grafeno monocapa. También se ha constatado la tendencia a aumentar la densidad de nucleación cuando aumenta la temperatura, aunque se ha podido controlar reajustando los parámetros del proceso.

En este apartado se estudia la influencia de la concentración de gas C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> a la temperatura de 650°C, ya que el sistema químico de la superficie es de la misma naturaleza que en los sustratos anteriores (óxido de Si) pudiendo variar su estructura. Se ha utilizado la oblea de alta resistividad para poder evaluar la conductividad de las capas depositadas. Se ha incrementado la potencia a 200W para investigar si este parámetro influye realmente sobre la velocidad de síntesis, ya que en los capítulos anteriores trabajando a 100W el tiempo necesario para depositar una capa era muy largo (llegando a 12 horas en el cuarzo). La tabla 5.1 muestra los experimentos realizados hasta depositar de una manera controlada una capa continua y del mínimo espesor posible.

Tabla 5.1. Experimentos sobre oblea de alta resistividad a partir de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 650°C.

Exp.	CALENTA.	NUCLEACIÓN			CRECIMIENTO			PROPIEDADES		
	H2 (sccm)/ P(mbar) 60 + 5	P (W)	t <sub>1</sub> (min)	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	P <sub>T</sub> (mbar)	t <sub>2</sub> (min)	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	ESPESOR (nm)	R (kΩ/sq)	
ECRC2H2 5h_T1	50/ 5,4·10 <sup>-2</sup>	200	5	55:0.25	5,4·10 <sup>-2</sup>	300	55:0.20	--	C.A.	
ECRC2H2 5h_T2		100		55:0.25		300	55:0.20	--	C.A.	
ECRC2H2 5h_T3		200		5		55:0.66	300	55:0.56	>50 nm	0.8
ECRC2H2 5h_T4						55:0.58	300	55:0.48	>50 nm	0.8
ECRC2H2 3h_T5						150	55:0.4	2.5	3.4/2.0	
ECRC2H2 3h_T6						150	55:0.42	1.0	C.A	
ECRC2H2 5h_T6						300	55:0.32	6.4	2.0/1.8	
ECRC2H2 3h_T7						150	55:0.38	<1.0	C.A	
ECRC2H2 3h_T8						150	55:0.34	<1.0	C.A	

\*C.A.: Circuito abierto, no se ha depositado una capa continua.

Las primeras pruebas se han realizado con un tiempo de crecimiento de 5 horas teniendo en cuenta el aumento de potencia. En la primera prueba incluida en la tabla 5.1 se han seleccionado los parámetros de concentración de gas utilizados para el cuarzo. En este experimento no se ha depositado material. Se ha realizado un chequeo repitiendo la prueba a 100 W, por si la variación de potencia tuviera un efecto sobre la relación de especies reactivas y atacantes además de afectar el número de especies activadas, y tampoco se ha depositado material de manera detectable. Se ha interpretado que en este tipo de sustrato quizás es necesario trabajar con mayor presión de gas precursor. En la siguiente prueba se ha incrementado drásticamente el flujo de  $C_2H_2$  hasta 0.56 sccm en el crecimiento donde se ha observado el depósito de capas muy gruesas. Se han ido disminuyendo las presiones parciales de  $C_2H_2$  por debajo de 0.48 sccm, ya que incluso con este valor se ha depositado una capa con una rugosidad pico-valle por encima de 50 nm de espesor, con una resistencia de hoja media de  $0.8 \text{ k}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ . La figura 5.2 muestra la imagen de AFM sobre el material depositado y un perfil de rugosidad para la concentración de  $C_2H_2$  citada.

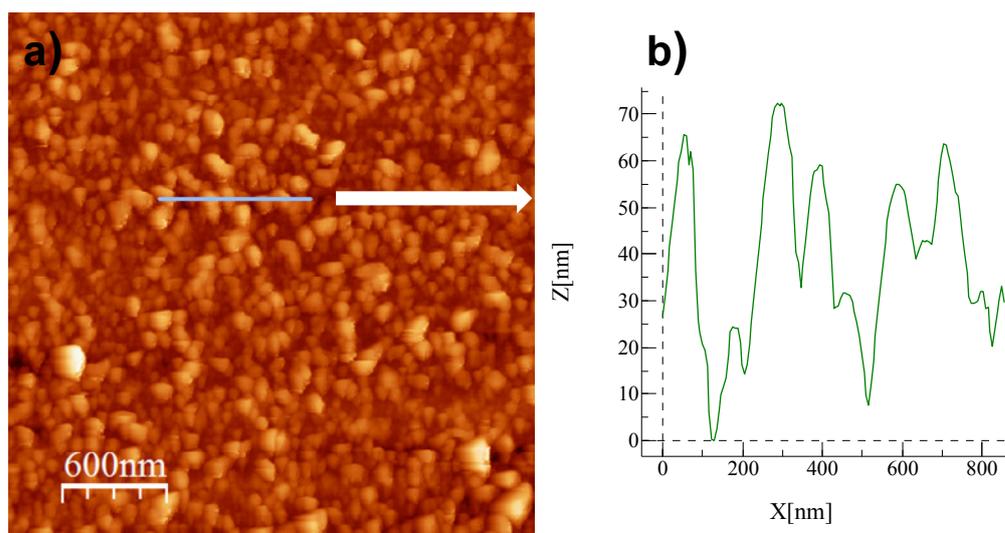


Figura 5.2 (a) Imagen AFM de topografía y (b) Perfil de rugosidad del experimento  $H_2/C_2H_2$  55/0.58:0.48 (sccm),  $P_T = 5.4 \times 10^{-2}$  mbar;  $P = 200 \text{ W}$ . Ver tabla 5.1.

La disminución de las presiones parciales va dirigida a controlar y disminuir la densidad de nucleación. Por la misma razón, se ha tenido que disminuir el tiempo de depósito. Las condiciones finales seleccionadas para la siguiente síntesis corresponden a un tiempo menor (150 min) y presión menor (a partir de 0.4 sccm). En las figuras 5.3 (a) y (b) se muestran la imagen de AFM de la superficie y perfil de espesor tras el barrido de la capa de la muestra depositada con flujo de  $C_2H_2$  de 0.4 sccm en el crecimiento, referencia ECRC2H2 3h T5 en la tabla 5.1. En esta síntesis se ha conseguido depositar una capa continua con un espesor de 2.2 nm y  $3.3 \text{ k}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ , valor

este último que ha disminuido a  $2.0 \text{ k}\Omega\text{-sq}^{-1}$  tras un tratamiento de recocido de 3h a  $650^\circ\text{C}$  (el recocido a temperatura inferior no tiene ningún efecto apreciable).

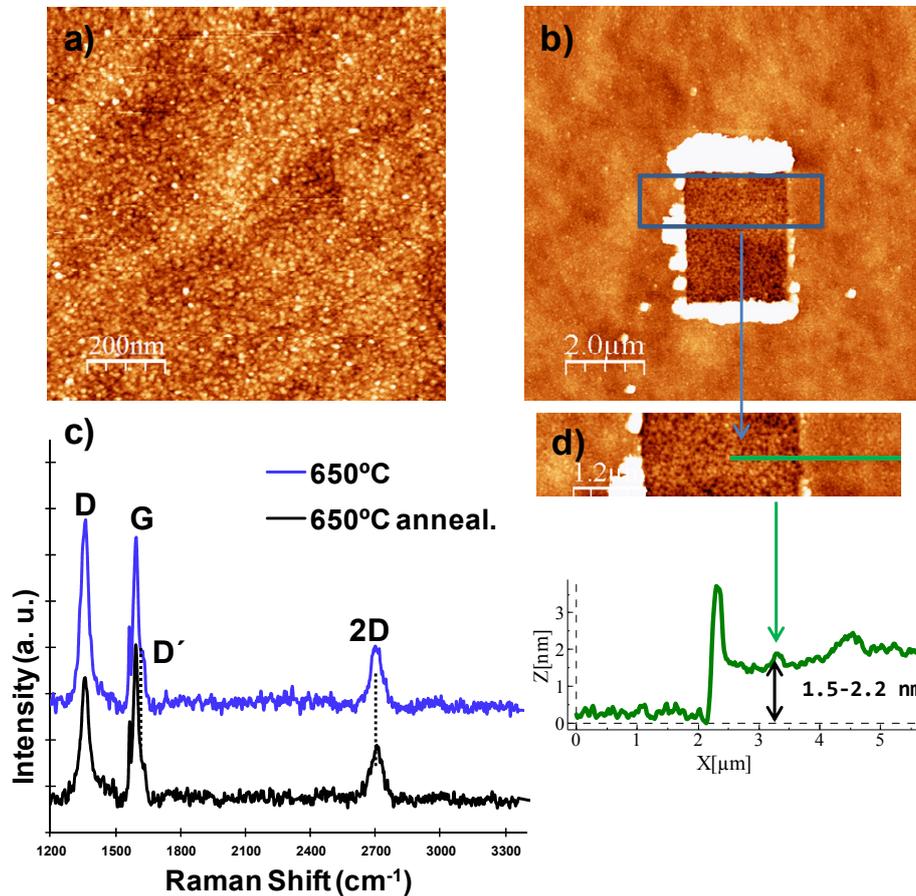


Figura 5.3 (a) Imagen de AFM en topografía de la capa depositada a  $650^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2 = 50/0.5:0.4$  (sccm),  $P_T = 5.4 \times 10^{-2}$  mbar:  $P = 200 \text{ W}$ ,  $t_1 = 5 \text{ min}$   $t_2 = 150 \text{ min}$ . (b) Capa continua en vista general para el estudio del espesor. (c) Espectro Raman correspondiente, antes (línea azul) y después (línea negra) del tratamiento térmico. (d) Perfil correspondiente a la capa de grafeno en (a) y (b).

La figura 5.3 (d) muestra el perfil de espesor donde se puede observar que el grosor esta alrededor de 2.2 nm. La figura 5.3 (c) presenta el espectro Raman realizado sobre la muestra antes del tratamiento térmico (en azul) y después del tratamiento (en negro). Se observan los picos habituales de capas de carbono grafíticas. Debido a la estructura de la capa, el tamaño de grano que se encuentra alrededor de 30 nm y el espesor que correspondería a varias capas de grafeno, es más correcto denominar a este tipo de depósito como capa ultra-fina de carbono grafítico. La relación de intensidades  $I(2D)/I(G)$  es de 0.3-0.4 en los dos espectros y el pico 2D no es completamente simétrico con un FWHM of  $55 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor correspondería a más

de tres capas de grafeno. La diferencia más remarcable está en la relación  $I(D)/I(G)$  después del tratamiento. En la capa crecida la relación  $I(D)/I(G) \approx 1$ , debido a las juntas de grano mayoritariamente. Después del recocido,  $I(D)/I(G)$  disminuye a 0.7. Esto se relaciona con la desorción de H y la conversión a  $sp^2$ , ya discutida a lo largo de la tesis, siendo el H retenido otra fuente de activación de los picos D y D', ya que induce una configuración  $sp^3$  en los átomos de carbono correspondientes. Aunque el tamaño de grano es pequeño, este depósito a  $650^\circ\text{C}$  presenta una resistividad ( $2.0 \text{ k}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ ) y espesor (2.2 nm) muy interesantes para las aplicaciones, mejorando los resultados publicados recientemente.<sup>9</sup> Tras este primer resultado se ha continuado el estudio variando los parámetros intentando controlar la nucleación y aumentar el tamaño de grano.

En la siguiente síntesis, referencia ECRC2H2 3h\_T6, se ha vuelto a disminuir la presión parcial a 0.32 sccm de  $\text{C}_2\text{H}_2$  para disminuir la nucleación y/o el espesor. Sin embargo, la disminución ha sido excesiva y no se ha depositado una capa con continuidad (C.A, circuito abierto). Se ha repetido este experimento aumentando el tiempo, referencia ECRC2H2 5h\_T6, y, efectivamente, se ha constatado un aumento del espesor y la conductividad hasta  $2.0 \text{ k}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$  sin recocido y  $1.8 \text{ k}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$  una vez aplicado el tratamiento térmico. En este caso existe una menor diferencia de valores de resistividad tras el recocido, lo que puede estar relacionado con la morfología y espesor de la capa, alrededor de 6 nm como se observa en las figuras 5.4 (a) y (b), ya que la desorción es más sencilla en superficie y en capas más delgadas como la depositada en el experimento previo.

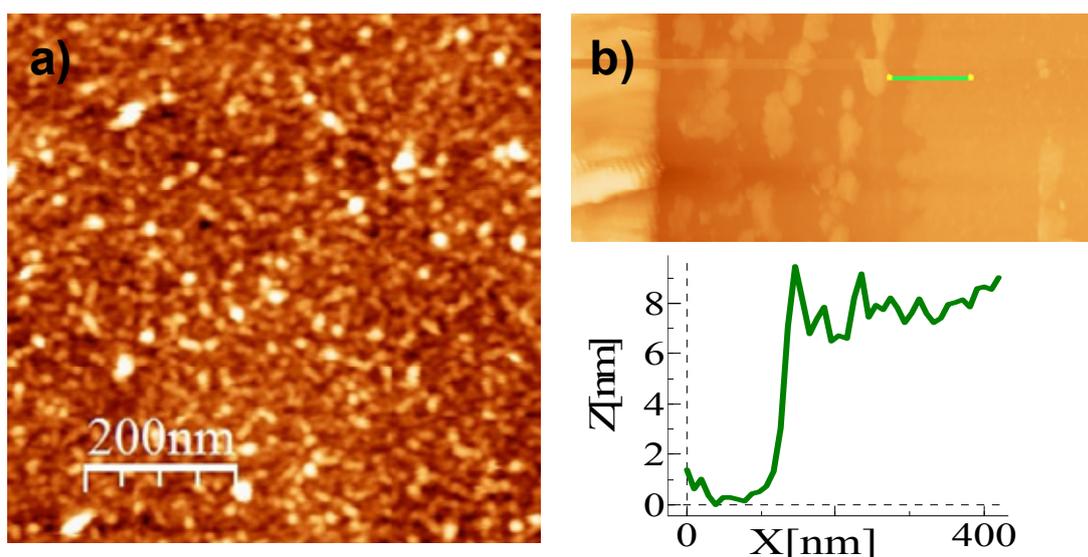


Figura 5.4 (a) Imagen de topografía AFM del depósito sobre oblea de alta resistividad a  $650^\circ\text{C}$ , del proceso 5h\_T6. (b) Perfil de espesor de la muestra (a). Ver condiciones de crecimiento en tabla 5.1.

En los siguientes experimentos se han disminuido las presiones parciales de  $C_2H_2$  en un último intento para disminuir la densidad de nucleación, pero no se ha conseguido. La figura 5.5 muestra las imágenes de topografía AFM y los correspondientes espectros Raman de las pruebas realizadas, incluidas en la tabla 5.1. En las imágenes se observa con claridad que la densidad de nucleación no disminuye como sucedía en los capítulos anteriores dedicados al cuarzo y la sílice fundida. Los espectros Raman tampoco evidencian una deriva hacia una mayor calidad en la grafitación al disminuir la presión, ni una cristalinidad mayor, ya que los picos D y G no se estrechan en ningún momento y el pico 2D desaparece con la cantidad de material.

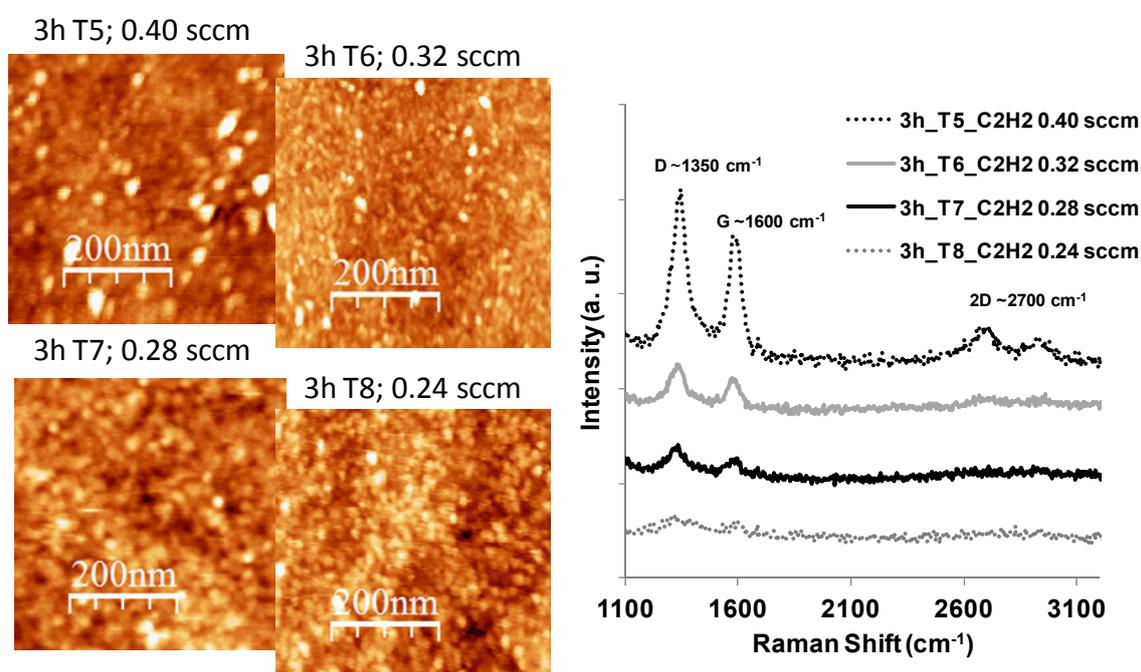


Figura 5.5. Imágenes de topografía AFM (izda.) del depósito sobre oblea de alta resistividad a 650°C, disminuyendo la cantidad de  $C_2H_2$  en la mezcla. Espectros Raman (izda.) correspondientes a cada una de las muestras. Los parámetros de crecimiento se resumen en tabla 5.1.

La conclusión que se puede extraer de los experimentos realizados a 650°C sobre la oblea de alta resistividad es que se produce un depósito gráfitico pero con una alta densidad de nucleación, que no ha sido posible disminuir a valores que permitan un aumento apreciable del tamaño de grano variando las presiones parciales (flujo de  $C_2H_2$ ). Por este motivo, se ha optado por ir disminuyendo la temperatura progresivamente. En el siguiente apartado se presentarán los resultados obtenidos a 600°C.

A partir de la experiencia anterior en otros sustratos, se ha concluido que la disminución de la temperatura puede conducir a una mayor dificultad para controlar el espesor de las capas debido a la interacción con el H, muy activo en el rango de temperatura de 400°C-600°C, lo que dificulta el depósito monocapa. Eventualmente, la disminución de la temperatura puede influir también en las propiedades (conductividad eléctrica, etc....) como se estudia en la parte final de este capítulo. Existe, sin embargo, la posibilidad de que la baja rugosidad intrínseca de la superficie de la oblea, menor que la sílice fundida, permita nuclear capas más delgadas a menor temperatura.

### 5.2.3 Influencia de la presión de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> a 600°C

La tabla 5.2 recoge los experimentos realizados sobre oblea de alta resistividad con una temperatura de proceso de 600°C. En esta serie de experimentos se ha realizado nuevamente el ajuste de las presiones parciales de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Al disminuir la temperatura, el flujo de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> necesario para depositar la misma cantidad de material aumenta, por lo que inicialmente se ha seleccionado un flujo mayor que en el bloque de experimentos anterior a 650°C. El flujo de H<sub>2</sub> se ha mantenido constante. La figura 5.6 recoge las imágenes de AFM realizadas sobre cada uno de los sustratos depositados.

Tabla 5.2. Experimentos sobre oblea de alta resistividad a partir de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 600°C.

Exp.	CALENTA.	NUCLEACIÓN			CRECIMIENTO			
	H <sub>2</sub> (sccm)/ P(mbar) 60 + 5	T (°C)	t <sub>1</sub> (min)	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	P <sub>T</sub> (mbar)	t <sub>2</sub> (min)	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	
ECRC2H2 Si22	50/ 5,4·10 <sup>-2</sup>	600	5	55:0.8	5,4·10 <sup>-2</sup>	150	55:0.66	
ECRC2H2 Si24				55:0.7				55:0.54
ECRC2H2 Si25				55:0.6				55:0.50

El flujo de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> se ha ido disminuyendo progresivamente tras el primer depósito, tanto en el paso de nucleación como el de crecimiento. La imagen 5.6 (a) muestra un depósito con una estructura desordenada donde no se definen bien los núcleos gráficos. Progresivamente, a medida que la presión parcial de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> disminuye, se observa como los núcleos más ordenados y visibles se van definiendo. En la figura 5.6 (b) ya existen una gran cantidad de núcleos bien definidos y pequeños. La gran cantidad de pequeños núcleos se debe, fundamentalmente a que la presión C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> es todavía demasiado alta. Nótese la distribución bimodal que exhiben los tamaños de

núcleo. Esto es, existe una gran cantidad de núcleos más grandes que pueden alcanzar los 50 nm y, adicionalmente, una serie de puntos más pequeños correspondientes a nuevos núcleos aparecidos en el segundo paso de la síntesis que debería limitarse idealmente al crecimiento de los núcleos producidos en la fase de nucleación. Por ello, en el siguiente experimento se ha disminuido nuevamente la presión parcial de  $C_2H_2$  hasta alcanzar un compromiso con unos núcleos más definidos. A pesar de esta reducción de la presión, no se ha conseguido eliminar totalmente la nucleación secundaria, ya que la distribución de tamaños es amplia, como se observa en la figura 5.6 (c). En este último caso se observa que aunque los núcleos de grafeno son claros, la densidad es muy alta, superior a los 100 núcleos/ $\mu m^2$  muy por encima de la deseada.

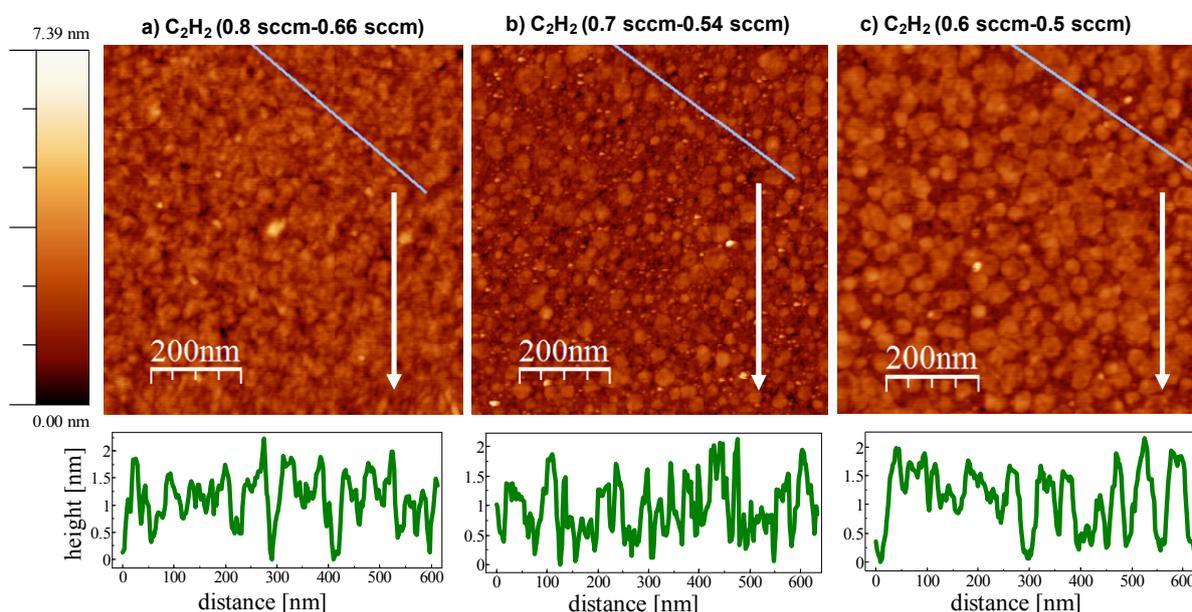


Figura 5.6. Imágenes de AFM en topografía de los experimentos realizados a 600°C. Los parámetros de crecimiento se detallan en la tabla 5.2.

A la vista de estos resultados se puede concluir que, en este tipo de sustrato, existe todavía una interacción muy importante con el precursor a la temperatura de 600°C. Nótese que en los capítulos anteriores relativos al crecimiento sobre sílice y cuarzo, la densidad de nucleación se había conseguido disminuir por debajo de 10 núcleos/ $\mu m^2$ . Ante la imposibilidad de reducir la densidad de nucleación variando las presiones, se ha optado por realizar un conjunto de experimentos disminuyendo de nuevo la temperatura, con la intención de evaluar si su influencia en la densidad de nucleación sobre este sustrato conduce al resultado deseado.

### 5.2.4 Influencia de la temperatura a presión de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> constante

En el siguiente bloque de experimentos se ha realizado un estudio de la influencia de la temperatura manteniendo constante el flujo de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en el proceso de nucleación y crecimiento de grafeno sobre la oblea de alta resistividad. La tabla 5.3 recoge las condiciones utilizadas en los experimentos realizados disminuyendo la temperatura ligeramente hasta 550°C. Se han incluido en la tabla 5.3 los experimentos anteriores realizados a 600°C, en las mismas condiciones iniciales de tiempos y presiones para su comparación. La figura 5.7 recoge la comparación de las imágenes de AFM obtenidas sobre los sustratos depositados en los experimentos de la tabla 5.3. Las imágenes 5.7 (a) y (c) corresponden a experimentos con los mismos parámetros, salvo la temperatura cuya influencia se está evaluando.

Tabla 5.3. Experimentos sobre oblea a partir de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 100W.

Exp.	CALENTA.	NUCLEACIÓN			CRECIMIENTO		
	H <sub>2</sub> (sccm)/ P(mbar) 60 + 5	T (°C)	t <sub>1</sub> (min)	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	P <sub>T</sub> (mbar)	t <sub>2</sub> (min)	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)
ECRC2H2 Si22	50/ 5,4·10 <sup>-2</sup>	600	5	55:0.8	5,4·10 <sup>-2</sup>	150	55:0.66
ECRC2H2 Si24				55:0.7		150	55:0.54
ECRC2H2 Si30		550		55:0.8		150	55:0.66
ECRC2H2 Si31				55:0.88		150	55:0.72
ECRC2H2 Si32				55:0.88		150	55:0.80

Como se observa en las figuras 5.7 (c-e), a 550°C es necesario trabajar a mayor presión parcial de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> que a 600°C, figuras 5.7 (a-b), para depositar el material, ya que al disminuir la temperatura disminuye la velocidad de síntesis no detectándose depósito por debajo de los valores expuestos (ver figura 5.7 (c)). Las figuras 5.7 (b) a 600°C y (e) a 550°C muestran con claridad cómo al disminuir la temperatura se consigue disminuir la densidad de nucleación desde valores superiores a 100 núcleos/μm<sup>2</sup> con 600°C, a valores inferiores a 40 núcleos/μm<sup>2</sup> con 550°C. Sin embargo, se observa que el proceso se ralentiza de manera importante. En la imagen 5.7 (d) para un proceso de 150 min hay un recubrimiento de la superficie inferior al 15 %, aproximadamente. En este caso, la opción más clara para aumentar la velocidad de

depósito es aumentar ligeramente la cantidad de precursor, como se ha realizado en el siguiente experimento mostrado en la figura 5.7 (e).

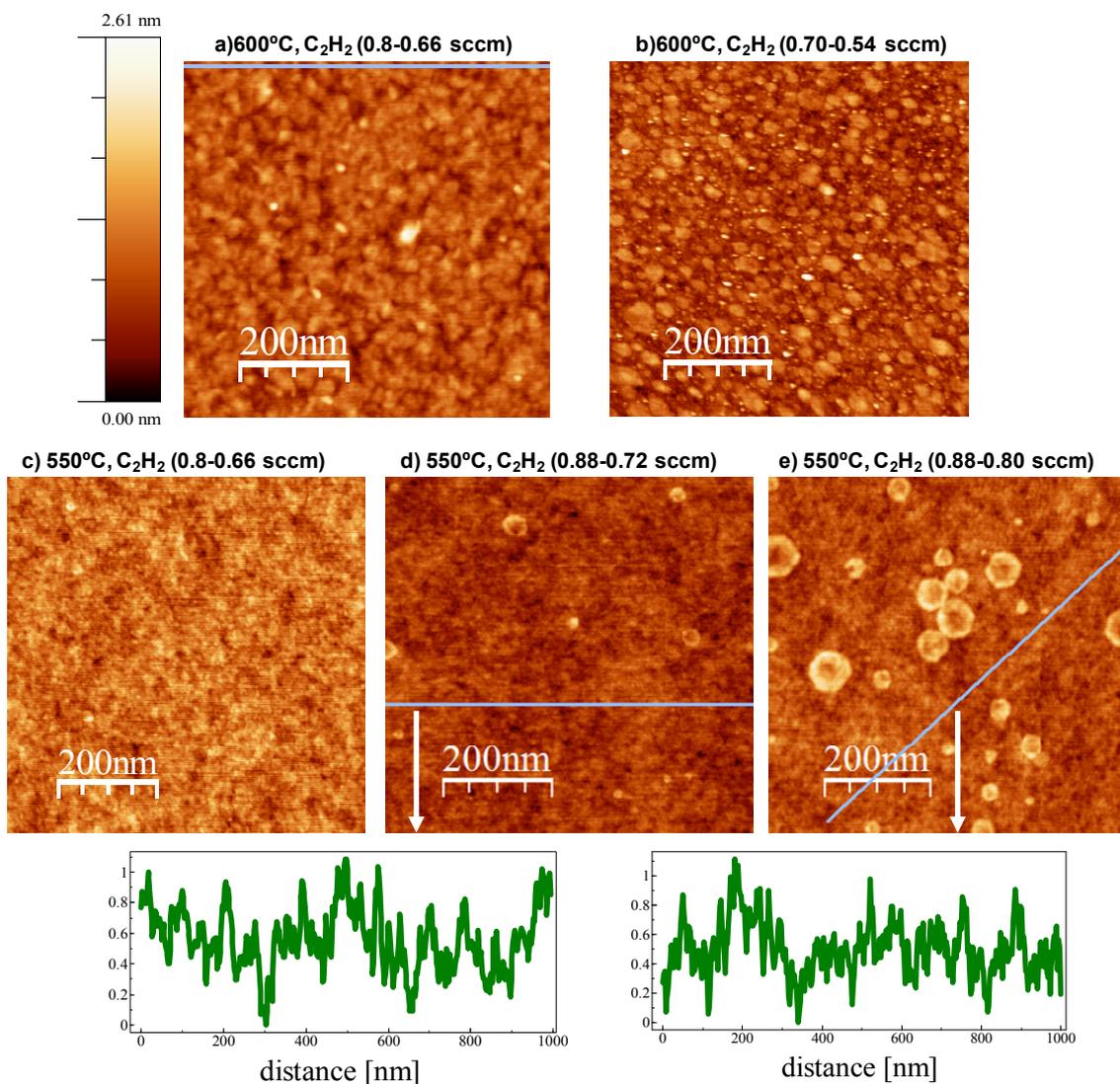


Figura 5.7. Imágenes de topografía AFM. Experimentos realizados a 600°C (a), (b) y a 550°C (c), (d) y (e). Los parámetros de crecimiento se detallan en la tabla 5.3.

Otra opción posible para acelerar el proceso sería aumentar la potencia de plasma. Sin embargo, ya se está trabajando a la máxima potencia. De todos modos, al tratarse de un proceso competitivo entre la nucleación a partir de las especies de precursoras de C y el control del depósito mediante H, en el siguiente apartado se va a verificar el efecto de potencia en la velocidad de depósito. Aunque al aumentar la potencia se aumenta la cantidad de especies activadas, esto no significa que el aumento de cada especie sea exactamente proporcional.

### 5.2.5 Influencia de la potencia de activación de plasma

En el apartado anterior se ha observado como la disminución de la temperatura facilita el control sobre la densidad de nucleación, lo que puede utilizarse para aumentar el tamaño de grano de las capas de grafeno. En este apartado se describe la influencia de la potencia de plasma en la densidad de nucleación y la velocidad de crecimiento. Aunque ya se está trabajando a máxima potencia en el sistema utilizado, es importante conocer el papel de la potencia de plasma. Si a una potencia menor hay diferencias de velocidad, este resultado se puede extrapolar a una potencia mayor. De este modo quizás se puede aumentar la velocidad de crecimiento en otros dispositivos con mayor potencia nominal que el utilizado en este trabajo, lo que aumentaría el valor añadido del proceso en su escalado. Como ya se ha apuntado anteriormente, al aumentar la potencia se aumenta la cantidad de especies activadas, pero esto no significa necesariamente que el aumento de cada especie sea exactamente proporcional.<sup>20-21</sup>

Se han realizado una serie de experimentos para evaluar la cantidad de material depositado disminuyendo la potencia de plasma a 100W. La disminución general de especies activadas puede tener cierto beneficio, ya que también disminuye su interacción con el material que se va depositando a lo largo del proceso. Nos referimos principalmente a las especies hidrogenadas, que en los procesos desarrollados sobre los sustratos anteriores se quedaban funcionalizando el material y que eran eliminadas en su mayor parte tras el tratamiento térmico de recocido. La tabla 5.4 muestra los parámetros experimentales de la serie de experimentos realizados. Se comparan los resultados obtenidos trabajando con potencia de plasma de 100 W con los obtenidos previamente a 200 W.

Tabla 5.4. Experimentos sobre oblea variando la potencia a partir de H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 550°C.

Exp.	CALENTA.	NUCLEACIÓN			CRECIMIENTO		
	H <sub>2</sub> (sccm)/ P(mbar) 60 + 5	P (W)	t <sub>1</sub> (min)	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	P <sub>T</sub> (mbar)	t <sub>2</sub> (min)	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)
ECRC2H2 Si28	50/ 5,4·10 <sup>-2</sup>	100	5	50:0.8	5,4·10 <sup>-2</sup>	150	50:0.66
ECRC2H2 Si29				50:0.8		300	50:0.66
ECRC2H2 Si30		200		50:0.8		150	50:0.66
ECRC2H2 Si31				50:0.88		150	50:0.72
ECRC2H2 Si32				50:0.88		150	50:0.8

La figura 5.8 recoge las imágenes de AFM obtenidas sobre los depósitos realizados en cada experimento. Los depósitos a 100 W se han realizado aumentando

el tiempo de los 150 min iniciales a 300 min ya que en la primera prueba no ha existido depósito como se observa en la figura 5.8 (a). En la segunda prueba a 300 min, figura 5.8 (b), no se ha querido aumentar la concentración de  $C_2H_2$  para poder evaluar así la apariencia y calidad gráfenica del depósito en las condiciones iniciales. Además se parte de la premisa de que a 100 W se desarrolla un proceso más lento, por lo que esto puede quedar patente realizando un proceso más largo a 100W y comparándolo con un proceso más corto a 200W. En la imagen de topografía AFM de la figura 5.8 (b) correspondiente a 300 min se observa que, en las mismas condiciones de flujo de  $C_2H_2$  utilizadas inicialmente a 100W y 150 min (0.8 sccm durante la nucleación y 0.66 sccm durante el crecimiento) si hay depósito. Este resultado se compara con los depósitos previos realizados a 200W presentados en las figuras 5.8 (c), (d) y (e). Las condiciones utilizadas en la figura 5.8 (c) son las mismas que en la 5.8 (b) salvo el aumento de potencia y el tiempo, que se ha disminuido a la mitad, ya que deseamos comprobar si se acelera el proceso. Se observa de una manera evidente que el aumento de potencia por sí mismo y como único parámetro no acelera el depósito. Con los parámetros utilizados en la figura 5.8 (c) no parece, de hecho, que exista depósito. Este comportamiento está relacionado con un aumento relativo del H respecto a las especies precursoras  $C_xH_y$ , cuando se utiliza mayor potencia de plasma. A lo largo de la memoria ya se ha comentado que durante la síntesis existe un equilibrio entre dos procesos simultáneos: el depósito de material y su ataque mediado por el hidrógeno. Si el balance de especies precursoras no es suficiente, el depósito no se produce.

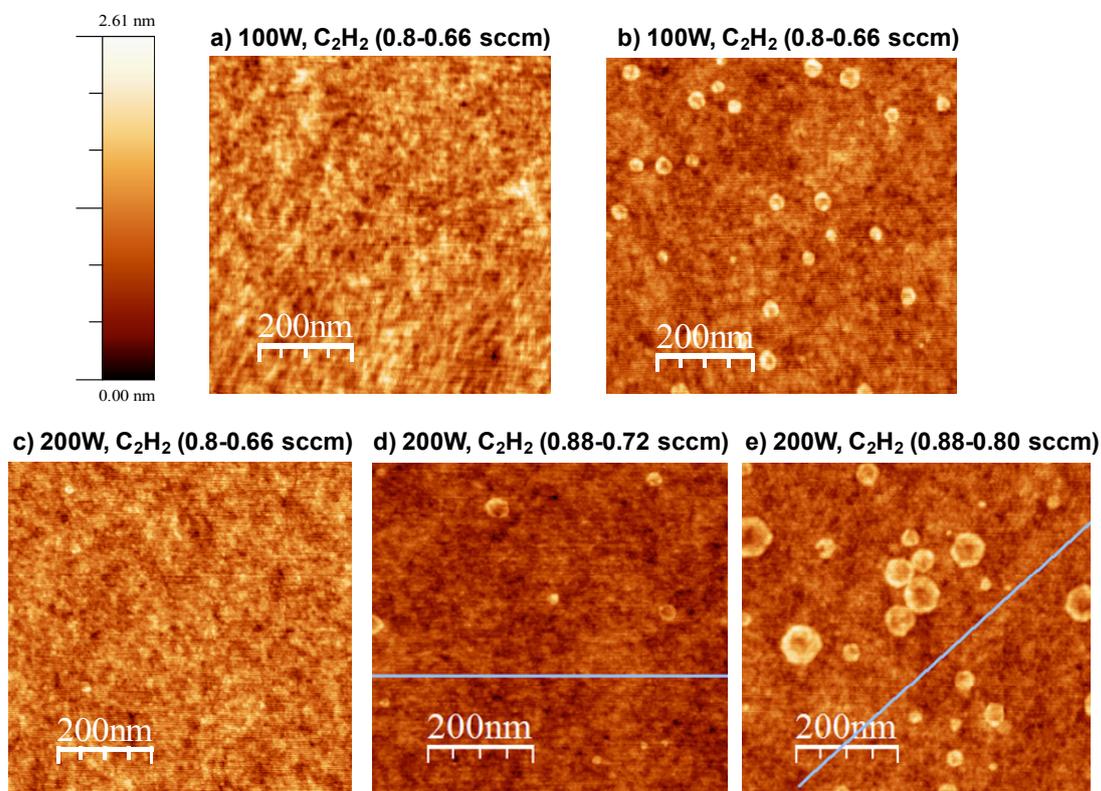


Figura 5.8. Imágenes de topografía AFM. Experimentos realizados a 550°C y diferentes flujos de  $C_2H_2$  100W (a), (b) y a 200W (c), (d), (e).

Al aumentar la potencia, por tanto, es necesario aumentar la concentración y para ello el flujo de  $C_2H_2$  para compensar el aumento de H que se produce. La imagen AFM de la figura 5.8 (d) muestra el depósito correspondiente a un aumento de aproximadamente un 10% de  $C_2H_2$  en los pasos de nucleación y crecimiento. No se debe olvidar que el tiempo de crecimiento es justo la mitad que en el experimento a 100W de la figura 5.8 (b). Se observa que aunque la densidad de nucleación es menor que a 100W el tamaño de los núcleos es similar que en la figura 5.8 (b). En la imagen AFM de la figura 5.8 (e) se ha aumentado otro 10% adicional el flujo de  $C_2H_2$  utilizado en el crecimiento. Se observa en este caso que, en la mitad de tiempo, a 200W se ha depositado grafeno con un tamaño de grano que en muchos puntos es más del doble que a 100W. No se han realizado más experimentos para esclarecer si el aumento de la velocidad depende en mayor medida del aumento de presión o de potencia, pero se observa que la velocidad se ha multiplicado casi por cuatro, lo que era objetivo fundamental de este conjunto de experimentos. Por otro lado, teniendo en cuenta el resultado de la muestra de la figura 5.8 (b), depositado a 100W, se puede concluir que aunque en este caso se hubiera aumentado un 10% la presión parcial de  $C_2H_2$  en el crecimiento, como en el caso anterior a 200W, no hubiéramos podido acelerar el proceso en la misma magnitud, debido a que un aumento de la presión durante la nucleación hubiera conducido a altas densidades de núcleos. La prueba de esto podría estar en los propios experimentos a 200W, donde al realizar esta maniobra se ha conseguido aproximadamente doblar la velocidad y aumentar la densidad de núcleos depositados.

El objetivo último de esta sección era demostrar que una manera de acelerar el proceso es aumentar la potencia, por lo que se decide continuar a 200W el depósito de lámina continua con los parámetros seleccionados en el último experimento incluido en la tabla 5.4 (flujo de  $C_2H_2$  de 0.88 sccm durante la nucleación y 0.8 sccm durante el crecimiento).

### **5.2.6 Síntesis de capa continua**

En el siguiente paso, se ha aumentado el tiempo de crecimiento hasta depositar una capa continua, manteniendo los parámetros seleccionados en el apartado anterior y una temperatura de 550°C. La figura 5.9 (a) muestra la caracterización morfológica mediante AFM de una muestra depositada durante 450 min. Se observa un tamaño de dominio de hasta 300 nm, aunque la capa no se ha completado. La figura 5.9 (b) muestra un perfil de espesor de uno de los dominios depositados. Se observa que el espesor está por debajo de 1 nm, lo que es indicativo de que el material depositado es probablemente monocapa. La figura 5.9 (c) muestra la superficie de una capa continua depositada durante 540 min. Es importante hacer notar que sobre el sustrato de sílice del capítulo inicial no era posible depositar capas tan delgadas a esta temperatura. En este caso de la oblea la rugosidad es menor, lo que seguramente este permitiendo su

depósito. En el caso del cuarzo no se ha depositado a 550°C. Aunque en este caso de la oblea de Si no se observa una acumulación del material depositado en los bordes de cada dominio, como se observaba para la capa continua en el caso del cuarzo, la superficie de la capa no es completamente plana. Se observan ciertos puntos en algunos de los bordes de grano, de contraste más oscuro, que representan zonas donde la unión de dominios, presumiblemente de orientación diferente, no se ha producido adecuadamente. La figura 5.9 (d) presenta el espectro Raman adquirido sobre la capa continua. El espectro muestra los picos típicos del grafeno. La relación de intensidades  $I(2D)/I(G)$  está entre 1 y 2 y el pico 2D muestra una simetría lorentziana con una anchura (FWHM) de  $38\text{ cm}^{-1}$ .

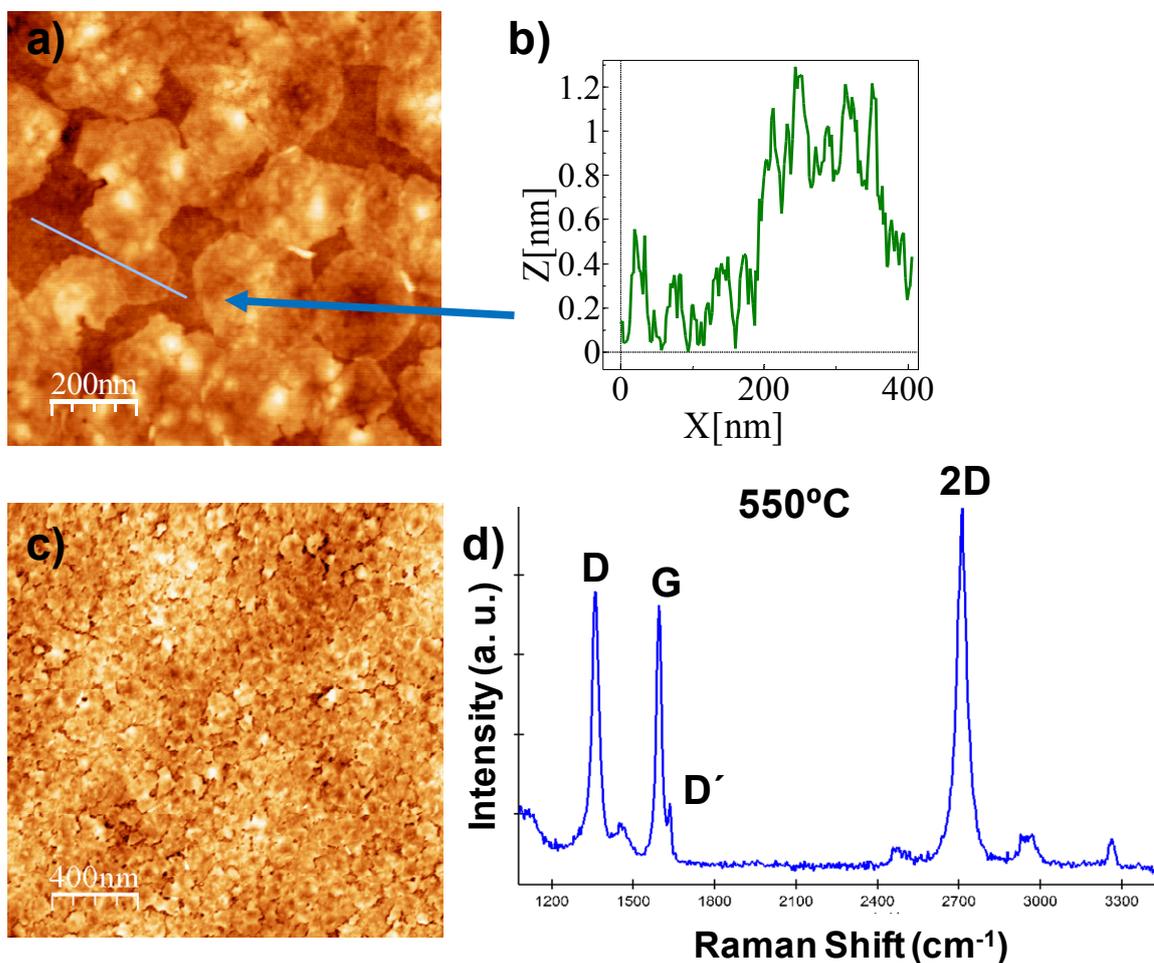


Figura 5.9 (a) Depósito sobre oblea: 550°C,  $H_2/C_2H_2 = 50/0.88:0.80$  (sccm),  $P_T = 5.4 \times 10^{-2}$  mbar:  $P = 200$  W,  $t_1 = 5$  min  $t_2 = 7,5$ h. (b) Perfil de espesor de la muestra (a). (c) Depósito continuo sobre oblea:  $t_2 = 9$ h y mismas condiciones que (a). (d) Espectro Raman sobre la muestra (a).

La relación de intensidades  $I(D)/I(G) \approx 1$  es bastante alta, aunque esperada debido a la gran densidad de bordes de grano. Junto con los bordes de grano, otra fuente de

activación de los picos D y D' puede ser una cantidad no despreciable de H que puede permanecer funcionalizando los bordes de grano que no están conectados adecuadamente. En esos átomos de carbono la hibridación correspondiente inducida sería  $sp^3$ .

La continuidad de la capa de la figura 5.9 (c) se ha confirmado mediante medidas de cuatro puntos. La resistencia de hoja media tiene un valor de  $15 \text{ k}\Omega\text{-sq}^{-1}$ . Este valor disminuye a  $8 \text{ k}\Omega\text{-sq}^{-1}$  después de un recocido de tres horas a  $650^\circ\text{C}$  en un nivel de vacío de  $10^{-6}$  mbar. Este valor es muy alto y debe estar relacionado con los aspectos discutidos, es decir, alta densidad de fronteras de grano y unión incompleta de dominios orientados aleatoriamente. La disminución de la resistencia con el tratamiento térmico se relaciona con la desorción de H de las fronteras de grano y la conversión de la hibridación  $sp^3$  a  $sp^2$ , ya demostrada previamente.<sup>16, 22-23</sup> De todos modos es importante señalar que la resistencia de hoja final es menor que las publicadas recientemente en otros trabajos desarrollados a baja temperatura.<sup>13</sup>

En la siguiente sección se realiza el estudio del depósito sobre oblea conductora con óxido nativo, debido a su interés en las aplicaciones mencionadas al inicio de este capítulo.

### 5.2.7 Capa continua sobre oblea conductora

En esta sección se describen los resultados de la síntesis de grafeno sobre oblea de Si conductora (dopada tipo  $n^+$ ). En los experimentos iniciales, se han introducido los dos tipos de oblea en cada prueba para realizar un control y verificación de los parámetros del proceso, por lo que la selección final de los parámetros de síntesis viene de la aplicación directa de los resultados del apartado anterior. La tabla 5.5 recoge las pruebas previas realizadas antes de depositar una capa continua.

Tabla 5.5. Experimentos sobre obleas tipo  $n^+$  y alta resistividad tipo p a partir de  $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $550^\circ\text{C}$

Exp.	CALENTA.	NUCLEACIÓN			CRECIMIENTO		
	H <sub>2</sub> (sccm)/ P(mbar) 60 + 5	P (W)	t <sub>1</sub> (min)	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	P <sub>T</sub> (mbar)	t <sub>2</sub> (min)	H <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)
ECRC2H2 Si41	50/ $5,4 \cdot 10^{-2}$	200	5	50:0.88	$5,4 \cdot 10^{-2}$	390	50:0.8
ECRC2H2 Si43				50:0.88			

Se ha repetido, en primer lugar, sobre las dos obleas (alta y baja conductividad) el último experimento del apartado anterior con un tiempo menor (390 min) para evaluar las posibles diferencias antes de depositar una capa continua. La figura 5.10 (a) muestra la imagen de AFM sobre la superficie de oblea de alta resistividad depositada en el primer experimento (Si41). La figura 5.10 (c) muestra la imagen de AFM sobre la oblea conductora. En primer lugar, se observa que la velocidad de depósito es menor en la oblea de alta resistividad, ya que para el mismo tiempo de proceso el recubrimiento es menor. Se observa también con claridad el fenómeno ya citado en los capítulos anteriores de ataque del sustrato. La figura 5.10 (b) muestra un perfil sobre uno de los dominios donde se observa que el centro del grano tiene una profundidad de ataque de unos 2 nm. En la imagen 5.10 (c) no se observa el ataque con tanta claridad, con toda probabilidad porque el proceso de depósito se ha desarrollado a mayor velocidad. Con el objeto de comprobar con mayor claridad que este fenómeno de ataque en procesos lentos no es exclusivo de la oblea de alta resistividad, se ha realizado un experimento complementario sobre las dos obleas disminuyendo el flujo de  $C_2H_2$  alrededor de un 10% en el paso de crecimiento (ver tabla 5.5, experimento ECRC2H2 Si43).

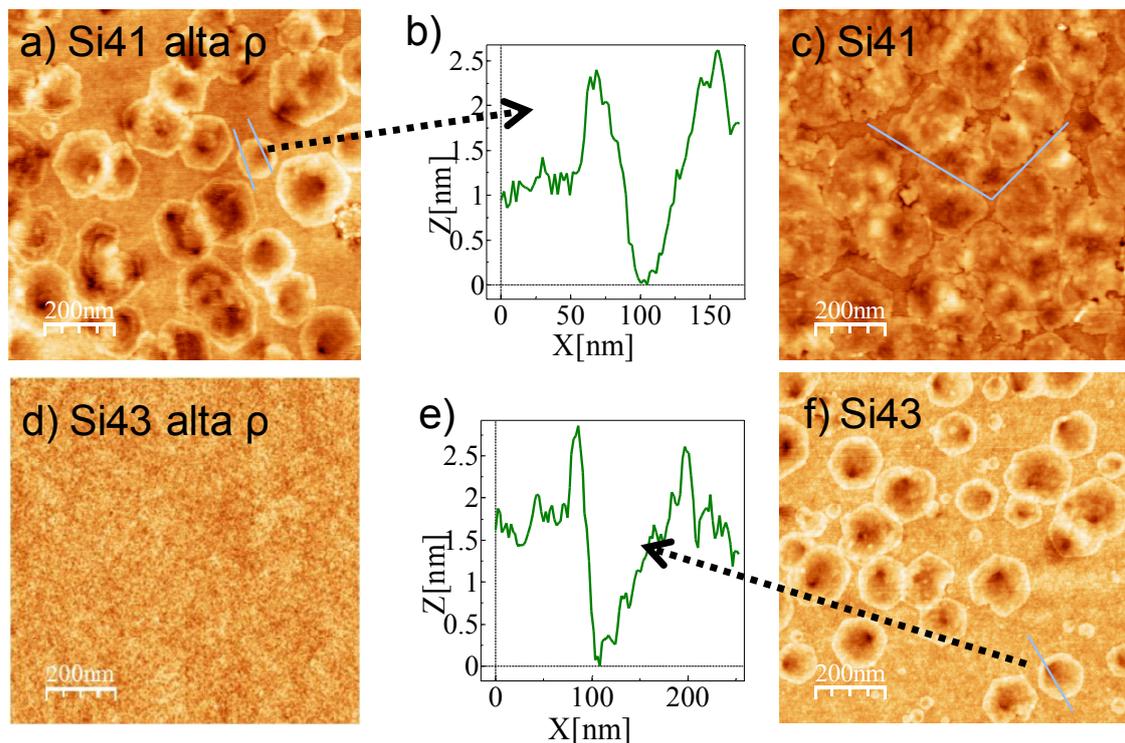


Figura 5.10 (a) Imagen AFM de oblea de alta resistividad y perfil de un dominio en (b). (c) Imagen sobre oblea conductora depositada en el mismo proceso que (a). (d) Imagen AFM de oblea de alta resistividad disminuyendo  $C_2H_2$  un 10% en el crecimiento. (e-f) Perfil e imagen AFM sobre oblea conductora verificando el ataque y su dependencia temporal.

La figura 5.10 (d) muestra la superficie de la oblea de alta resistividad tras disminuir el flujo de  $C_2H_2$  sin recubrimiento alguno. La figura 5.10 (f) muestra la superficie de la oblea conductora. Se observa que existe crecimiento, con un grado de recubrimiento del sustrato muy parecido al observado en la figura 5.10 (a) sobre oblea de alta resistividad. Se ha realizado un perfil sobre uno de los dominios, figura 5.10 (e), donde se muestra que también en la oblea conductora existe ese fenómeno de ataque citado cuando se realiza el proceso de una manera más lenta.

Por tanto, el fenómeno de ataque es común a los dos sustratos y además es evidente que es dependiente del tiempo ya que en la figura 5.10 (c) no se detecta un ataque tan evidente, aunque debe existir algún fenómeno de modificación de la intercara entre el grafeno y el sustrato. En definitiva, cuanto más tiempo está expuesto el sustrato, más ataque sufre.

Esta interacción con el sustrato y el ataque se ha puesto en evidencia en los experimentos que se desarrollan con mayor lentitud. Se adivina, también, aunque no sin dificultad, sobre la capa continua depositada en el apartado anterior, representada en la figura 5.9 (c). Teniendo en cuenta que el mecanismo químico presente en el proceso es similar al estudiado en el capítulo anterior, se ha debido reducir la superficie como en los sustratos estudiados previamente. No se ha podido verificar si en la intercara permanece el H funcionalizando el Si y evitando la interacción con el grafeno. Si el H no estuviera intercalado, aumentaría así la interacción con la capa, lo que puede influir de manera no deseada en las características de la misma.

Finalmente, se ha depositado una capa continua aumentando el tiempo de proceso respecto a las pruebas iniciales, para depositar la capa sobre oblea conductora de un modo similar a un sustrato de oblea no conductora. La figura 5.11 (a) muestra la caracterización morfológica mediante AFM de una muestra depositada durante 450 min. Se observa que en este caso tampoco la unión de los dominios es adecuada. Se observa con claridad que en el centro de algunos dominios existe un contraste con un color más oscuro. Se ha realizado un perfil sobre la superficie (línea azul en la zona inferior de la imagen) representado en la figura 5.11 (b) donde se evidencia la curvatura de los dominios, y por tanto el ataque del sustrato, que alcanza un máximo en 2 nm. La figura 5.11 (c) muestra el espectro Raman correspondiente. La relación de intensidades  $I(2D)/I(G)$  es cercana a 1 y el pico 2D muestra una simetría lorentziana con una anchura (FWHM) de  $37\text{ cm}^{-1}$ , lo que indicaría grafeno de una o dos capas. La relación de intensidades  $I(D)/I(G)\approx 1$  es similar al caso anterior sobre oblea resistiva debido a la gran densidad de bordes de grano y la funcionalización con H de los átomos de los bordes no conectados adecuadamente. En esos átomos de carbono la hibridación inducida sería  $sp^3$  que provoca el aumento del pico de defectos.

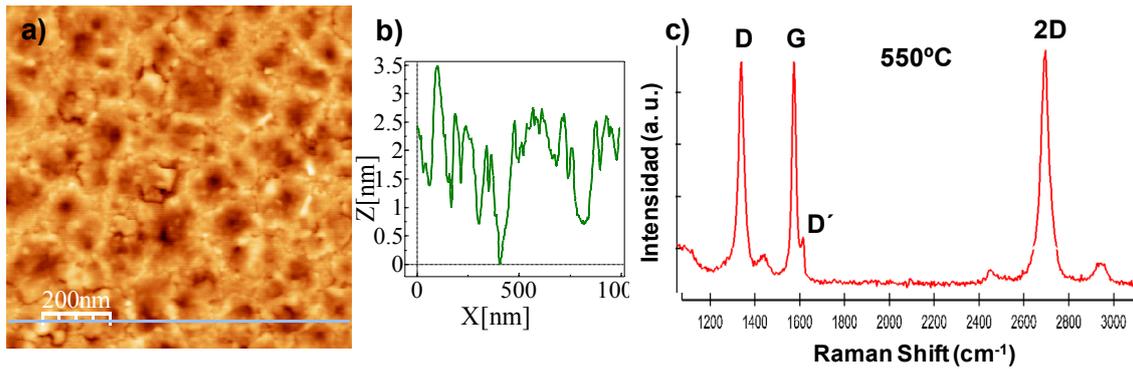


Figura 5.11 (a) Depósito sobre oblea conductora: 550°C,  $H_2/C_2H_2 = 50/0.88:0.8$  (sccm),  $P_T = 5.4 \times 10^{-2}$  mbar:  $P = 200$  W,  $t_1 = 5$  min  $t_2 = 450$  min. (b) Perfil superficial de la muestra. (c) Espectro Raman sobre la muestra (a).

### 5.3 Conclusiones

A partir del estudio de crecimiento sobre oblea con óxido nativo, se extraen las siguientes conclusiones:

- Se han sintetizado capas de grafeno continuas con una resistencia de hoja de **2000  $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$  a 650°C y 8000  $\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$  a 550°C**. Estos valores de resistencia se han puesto en contexto y son superiores a los obtenidos en los capítulos anteriores.
- La estrategia de dos pasos solo favorece el aumento del tamaño de grano a 550°C, alcanzando los 300 nm en capa continua y de espesor monocapa. No es posible depositar grafeno monocapa ni aumentar el tamaño de grano por encima de 50 nm a 650°C.
- La conclusión derivada de la anterior es que la interacción entre los gases y este tipo de sustrato es muy alta a 650°C, quizás debido a una estructura del óxido muy amorfa y más fácil de activar.
- En relación a lo anterior se concluye que la temperatura aumenta la velocidad de reacción a expensas de un aumento del número de núcleos, efecto ya conocido.
- En la oblea se depositan cristales monocapa a 550°C. No se evidencia un aumento de espesor al disminuir la temperatura como en la sílice fundida. Se relaciona este hecho con la menor rugosidad de este sustrato.
- Los dominios hexagonales a 550°C no muestran la unión gruesa y defectos lineales como se observaba en el capítulo anterior sobre cuarzo. Más bien se observa, figura 5.11 (a), una falta de unión de los dominios. Esto no se percibe en un estadio

del depósito previo a la capa continua, figura 5.9 (a). Este fenómeno limita la continuidad de la capa y por tanto su conductividad.

- En el crecimiento sobre oblea, el hidrógeno favorece la cristalización del depósito grafénico, entre los 650°C y los 550°C. Se vuelve a dar un mecanismo competitivo entre depósito de grafeno a partir de  $C_xH_y$  y el control que ejerce el H para evitar el depósito de material desordenado.
- El ataque del sustrato es evidente en el rango de temperatura estudiado. Este efecto se ha puesto de manifiesto de manera más clara en ensayos de larga duración realizados a 550°C. No hay una evidencia de ataque en los experimentos realizados a 650°C, aunque no se descarta.
- No se ha realizado un análisis químico de superficie, pero dada la composición del sustrato, se puede conjeturar que el ataque observado en los experimentos a 550°C es producto del fenómeno de reducción discutido en el capítulo anterior. El ataque del sustrato puede influir en las características de la capa de grafeno superpuesta, entre ellas la resistencia eléctrica.
- A partir de los resultados obtenidos y comparando los resultados sobre otros sustratos, se concluye que hay un aumento muy grande de la resistencia cuando la síntesis transcurre a baja temperatura aunque se observa un aumento de tamaño de grano del mismo orden de magnitud.
- Se ha detectado una bajada muy considerable de la resistividad de la capa continua depositada tras el recocido como en los sustratos anteriores, relacionado esto con una conversión de grafeno funcionalizado  $sp^3$  a estructura  $sp^2$ .
- Se ha concluido que existen factores acoplados al proceso, que influyen en la baja conductividad de las capas depositadas; ataque del sustrato cuando se deposita a 550°C con aumento de la interacción en la interfase, adsorción de especies, fundamentalmente H, favorecida a menor temperatura y dominios depositados no tan cohesionados. En el caso de la síntesis a 650°C el factor para el aumento de la resistividad es el pequeño tamaño de grano, producto de una alta interacción de las especies con el sustrato.

## 5.4 Referencias

1. Martin-Olmos, C.; Rasool, H. I.; Weiller, B. H.; Gimzewski, J. K., Graphene MEMS: AFM Probe Performance Improvement. *ACS Nano* **2013**, *7* (5), 4164-4170.
2. Pang, J.; Mendes, R. G.; Wrobel, P. S.; Wlodarski, M. D.; Ta, H. Q.; Zhao, L.; Giebeler, L.; Trzebicka, B.; Gemming, T.; Fu, L.; Liu, Z.; Eckert, J.; Bachmatiuk, A.; Rümmele, M. H., Self-Terminating Confinement Approach for Large-Area Uniform Monolayer Graphene Directly over Si/SiO<sub>x</sub> by Chemical Vapor Deposition. *ACS Nano* **2017**, *11* (2), 1946-1956.
3. Liu, Q.; Gong, Y.; Wang, T.; Chan, W.-L.; Wu, J., Metal-catalyst-free and controllable growth of high-quality monolayer and AB-stacked bilayer graphene on silicon dioxide. *Carbon* **2016**, *96*, 203-211.
4. Lindvall, N.; Cole, M. T.; Booth, T. J.; Bøggild, P.; Liu, J.; Yurgens, A., Controllable chemical vapor deposition of large area uniform nanocrystalline graphene directly on silicon dioxide. *Journal of Applied Physics* **2012**, *111* (4), 044103.
5. Chen, J.; Guo, Y.; Jiang, L.; Xu, Z.; Huang, L.; Xue, Y.; Geng, D.; Wu, B.; Hu, W.; Yu, G.; Liu, Y., Near-Equilibrium Chemical Vapor Deposition of High-Quality Single-Crystal Graphene Directly on Various Dielectric Substrates. *Advanced Materials* **2014**, *26* (9), 1348-1353.
6. Xu, S. C.; Man, B. Y.; Jiang, S. Z.; Chen, C. S.; Yang, C.; Liu, M.; Gao, X. G.; Sun, Z. C.; Zhang, C., Direct synthesis of graphene on SiO<sub>2</sub> substrates by chemical vapor deposition. *CrystEngComm* **2013**, *15* (10), 1840-1844.
7. Bi, H.; Sun, S.; Huang, F.; Xie, X.; Jiang, M., Direct growth of few-layer graphene films on SiO<sub>2</sub> substrates and their photovoltaic applications. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (2), 411-416.
8. Chen, J.; Wen, Y.; Guo, Y.; Wu, B.; Huang, L.; Xue, Y.; Geng, D.; Wang, D.; Yu, G.; Liu, Y., Oxygen-Aided Synthesis of Polycrystalline Graphene on Silicon Dioxide Substrates. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (44), 17548-17551.
9. Weber, N.-E.; Binder, A.; Kettner, M.; Hirth, S.; Weitz, R. T.; Tomović, Ž., Metal-free synthesis of nanocrystalline graphene on insulating substrates by carbon dioxide-assisted chemical vapor deposition. *Carbon* **2017**, *112* (Supplement C), 201-207.
10. Iwai, H., Roadmap for 22nm and beyond (Invited Paper). *Microelectron. Eng.* **2009**, *86* (7-9), 1520-1528.
11. Sun, J.; Gao, T.; Song, X.; Zhao, Y.; Lin, Y.; Wang, H.; Ma, D.; Chen, Y.; Xiang, W.; Wang, J.; Zhang, Y.; Liu, Z., Direct Growth of High-Quality Graphene on High-κ Dielectric SrTiO<sub>3</sub> Substrates. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (18), 6574-6577.
12. Wei, D.; Lu, Y.; Han, C.; Niu, T.; Chen, W.; Wee, A. T. S., Critical Crystal Growth of Graphene on Dielectric Substrates at Low Temperature for Electronic Devices. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (52), 14121-14126.

13. Liu, D.; Yang, W.; Zhang, L.; Zhang, J.; Meng, J.; Yang, R.; Zhang, G.; Shi, D., Two-step growth of graphene with separate controlling nucleation and edge growth directly on SiO<sub>2</sub> substrates. *Carbon* **2014**, *72*, 387-392.
14. Sun, J.; Schmidt, M. E.; Muruganathan, M.; Chong, H. M. H.; Mizuta, H., Large-scale nanoelectromechanical switches based on directly deposited nanocrystalline graphene on insulating substrates. *Nanoscale* **2016**, *8* (12), 6659-6665.
15. Chugh, S.; Mehta, R.; Lu, N.; Dios, F. D.; Kim, M. J.; Chen, Z., Comparison of graphene growth on arbitrary non-catalytic substrates using low-temperature PECVD. *Carbon* **2015**, *93*, 393-399.
16. Muñoz, R.; Munuera, C.; Martínez, J. I.; Azpeitia, J.; Gómez-Aleixandre, C.; García-Hernández, M., Low temperature metal free growth of graphene on insulating substrates by plasma assisted chemical vapor deposition. *2D Materials* **2017**, *4* (1), 015009.
17. <https://mateck.com/>.
18. [www.nanosensors.com](http://www.nanosensors.com).
19. Parker, J. H.; Feldman, D. W.; Ashkin, M., Raman Scattering by Silicon and Germanium. *Physical Review* **1967**, *155* (3), 712-714.
20. Yoon, S. F.; Tan, K. H.; Rusli, J.; Ahn, J.; Huang, Q. F., Effect of microwave power on diamond-like carbon films deposited using electron cyclotron resonance chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials* **2000**, *9* (12), 2024-2030.
21. Yoon, S. F.; Tan, K. H.; Rusli, J.; Ahn, J., Modeling and analysis of the electron cyclotron resonance diamond-like carbon deposition process. *Journal of Applied Physics* **2002**, *91* (3), 1634-1639.
22. Wang, Y.; Xu, X.; Lu, J.; Lin, M.; Bao, Q.; Özyilmaz, B.; Loh, K. P., Toward High Throughput Interconvertible Graphene-to-Graphene Growth and Patterning. *ACS Nano* **2010**, *4* (10), 6146-6152.
23. Elias, D. C.; Nair, R. R.; Mohiuddin, T. M. G.; Morozov, S. V.; Blake, P.; Halsall, M. P.; Ferrari, A. C.; Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S., Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science* **2009**, *323* (5914), 610-613.

## 6. CONCLUSIONES FINALES

Se ha crecido grafeno sobre una serie de sustratos dieléctricos: sílice fundida, cuarzo y oblea de Si con óxido nativo. El grafeno de calidad óptima se ha depositado sobre el cuarzo. Los valores de resistencia de hoja,  $900 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ , y transmitancia, **92%**, sitúan este resultado entre los mejores publicados sobre síntesis directa de grafeno en los sustratos seleccionados. El proceso de dos pasos produce un aumento del tamaño de grano (más de **500 nm en cristales monocapa**) que repercute positivamente en la calidad de las capas.

La introducción de hidrógeno durante la síntesis favorece la cristalización del material depositado, en el rango de temperatura estudiado  $550^\circ\text{C} < T < 700^\circ\text{C}$ . La grafitización del material, depende finalmente de la relación de especies  $\text{H}/\text{C}_x\text{H}_y$  y la temperatura, siendo los dos parámetros interdependientes y de proporcionalidad directa. Este efecto se ha comprobado sobre los tres sustratos estudiados.

Sobre los tres sustratos, el aumento de temperatura lleva consigo un aumento de la velocidad de depósito a expensas, y esto es fundamental, de una mayor densidad de núcleos más pequeños. Este hecho se ha relacionado con un aumento de la reactividad entre gases y sustrato y, consecuentemente, la baja movilidad de las especies precursoras.

El aumento de la densidad de nucleación a alta temperatura ( $\geq 650^\circ\text{C}$ ) se ha podido modular en el caso del cuarzo, pero no en la sílice fundida ni en la oblea de Si. Se ha concluido que existe una influencia notable de la rugosidad y/o de la estructura que tiene el  $\text{SiO}_2$  en cada sustrato, monocristalino en el cuarzo y amorfo en la sílice y la oblea. En la oblea el factor dominante debe ser la estructura ya que su rugosidad es muy baja. La rugosidad del cuarzo es la menor de todas y la rugosidad de la sílice la mayor.

Existe una influencia compartida entre la temperatura, la cantidad de hidrógeno en la atmósfera, la rugosidad del sustrato y su estructura sobre el espesor mínimo del grafeno que se deposita.

Una alta temperatura, en el rango  $650^\circ\text{C}$ - $700^\circ\text{C}$ , parece facilitar la disminución del espesor, si el sustrato mantiene su integridad y tiene baja rugosidad. Este efecto se ha relacionado con la influencia combinada del H, menos reactivo con el grafeno en ese rango. La reactividad aumenta entre  $450^\circ\text{C}$ - $550^\circ\text{C}$ , lo que dificulta la estabilización a baja temperatura de las monocapas.

El efecto del H tiene una base “topográfica”, es decir, la rugosidad del sustrato influye más sobre la reactividad de un grafeno monocapa superpuesto que en un

grafeno multicapa. Esto sucede en todo el rango de temperatura y más aún al disminuir su valor donde el H es más reactivo con el carbono.

En la oblea se ha depositado material monocapa a 550°C, debido seguramente a su bajísima rugosidad, lo que ha compensado la mayor actividad de ataque del H sobre el grafeno monocapa que se va depositando. Sin embargo, esto no ha sido posible en la sílice, que también tiene estructura amorfa, pero rugosidad mayor.

En resumen, si la rugosidad del sustrato es muy baja (atómica), el grafeno monocapa se puede estabilizar, soportando el ataque del H durante el proceso. Ataque significa eliminación del material. Consecuencia de ello es que el grafeno puede quedar funcionalizado con H, aunque esto no es un problema ya que existe la posibilidad de desorberlo.

El H ataca el sustrato, en todo el rango de temperatura explorado. Se trata de un ataque químico, no hay un bombardeo, por lo que la modificación del sustrato es estrictamente superficial y permite seguir depositando grafeno. Se elimina mayoritariamente oxígeno. Este efecto se ha evidenciado en el cuarzo a 700°C y también en la oblea al disminuir a 550°C. La profundidad de ataque alcanza 2 nm en los dos casos. La sílice también se ve aparentemente modificada a alta temperatura.

Se ha verificado mediante cálculos teóricos la reducción de la superficie. No se ha podido estudiar el estado químico en el que se encuentra finalmente el sustrato una vez que se desarrolla el proceso, aunque es probable que exista H intercalado y funcionalizando el Silicio y el Oxígeno que permanecen en la interfase con el grafeno.

La baja temperatura de síntesis 550°C perjudica la conductividad eléctrica de las capas. Esto se ha observado en la oblea a pesar del aumento del tamaño de grano. Este efecto se ha relacionado con la reactividad del H, que funcionaliza la superficie y los bordes de grano y la falta de unión de los cristales. El H atrapado se puede eliminar aplicando tratamientos térmicos.

Finalmente, solo resta señalar que se ha alcanzado el objetivo principal de la tesis, que es el desarrollo de un proceso de síntesis directa de grafeno a temperatura moderada. La estrategia de nucleación y crecimiento favorece el aumento del tamaño de grano. De este modo, se han crecido capas con buenas propiedades aunque el proceso de síntesis es lento y no es autolimitante.

## ANEXO I: Denominación de los materiales de la familia del grafeno

**Grafeno** - una hoja de carbono de un solo átomo de espesor con el carbono dispuesto de forma hexagonal y unido con hibridación  $sp^2$ , que no es una parte integral de material de carbón en bruto, sino que se encuentra suspendido o se adhiere en un sustrato externo. Las dimensiones laterales de grafeno pueden variar desde los nanómetros hasta la macroescala. El término grafeno se suele atribuir a Hans Peter Boehm y sus compañeros de trabajo que en 1986 definió el grafeno como un hipotético miembro final de la serie aromática de hidrocarburos policíclicos naftaleno, antraceno, fenantreno, tetraceno, coroneno, etc. Las sustancias de esta serie tienen la terminación común "eno" para los compuestos orgánicos con dobles enlaces carbono-carbono y su último miembro contiene "gráf-" de grafito, una raíz que se deriva de la palabra griega para el término dibujo, que fue uno de los usos tempranos del grafito.

Se debe tener en cuenta que con esta definición, otros miembros de la familia de grafeno de materiales 2D no pueden ser simplemente llamados "grafeno", sino que deben ser nombrados usando varias palabras que los distinguen de la monocapa aislada (véase más adelante).

**Capa de grafeno** - una hoja de carbono un solo átomo de espesor con los átomos de carbono dispuestos de forma hexagonal y unidos con hibridación  $sp^2$  que se encuentra dentro de una estructura de material de carbono, independientemente de que la estructura del material tenga orden 3D (grafito) o no (turbostrático o con fallo rotacional).

**Carbono Turboestrático** - material de carbono  $sp^2$ -unido en tres dimensiones en el que no hay un registro definido de las capas, es decir, no existe una relación espacial entre las posiciones de los átomos de carbono de una capa de grafeno con los de las capas adyacentes. El nombre deriva de "turbo" (girar) y "strata" (capa) y también se puede llamar con fallo rotacional. Se trata de una estructura común en materiales de carbono preparados a baja temperatura o en "carbones duros" que no pasan a través de una fase fluida durante la carbonización.

**Multi-capa de grafeno (Multilayer Graphene en inglés y abreviado, MLG)** - material 2D (en forma de hoja), suspendido o adherido en un sustrato externo, que consta de un número pequeño (entre 2 y alrededor de 10) de capas de grafeno apiladas, bien definidas y contables de dimensión lateral extendida.

**Grafeno bicapa o grafeno tricapa** - material 2D (en forma de hoja), que consta de 2 o 3 capas de grafeno apiladas, bien definidas y contables de dimensión lateral extendida.

Si se conoce el registro del apilamiento se puede especificar por separado, como " AB-apilada de dos capas de grafeno " o " en rotación con fallo o turboestrático de tres capas de grafeno ".

**Grafeno de pocas capas (Few layer graphene en inglés y abreviado, FLG)** - subconjunto de grafeno multi-capas (definido anteriormente) con número de capas entre 2 y 5.

Las películas de carbono que contienen capas de grafeno discontinuas o fragmentadas de dimensión lateral muy pequeña deberían ser llamadas "películas delgadas de carbono" en lugar de "grafeno multicapa ", ya que no consisten de un número determinado de capas de grafeno contables de dimensión lateral extendida.

**Microlámina de grafeno** - una hoja de carbono un solo átomo de espesor con los átomos dispuestos de forma hexagonal y unido con hibridación sp<sup>2</sup>, que no es una parte integral de material de carbón en bruto, sino que se encuentra suspendido o se adhiere en un sustrato externo y tiene una dimensión lateral entre 100 nm y 100 μm. Este término se recomienda más que el término general de "grafeno" cuando uno quiere hacer hincapié en la escala micrométrica de la dimensión lateral en los casos en que sea clave para las propiedades o el comportamiento.

**Grafeno nanocapa-** una hoja de carbono un solo átomo de espesor con el carbón dispuesto de forma hexagonal y unido con hibridación sp<sup>2</sup> y que tiene una dimensión lateral menor de 100 nm. Nótese que una lámina puede ser continua pero conformada por granos de tamaño nanométrico, es decir, ser policristalina.

**Puntos cuánticos de grafeno (GQD)-** Término alternativo para las nanoláminas de grafeno o grafeno de pocas capas, que se utiliza cuando la nanocapa es discontinua, aspecto que resulta de interés para revelar propiedades como el confinamiento cuántico y es un término muy generalizado sobre todo en estudios en los que la fotoluminiscencia es la propiedad objetivo. En general, los GQDs tienen dimensiones laterales muy pequeñas <10 nm (promedio ~ 5 nm), en el extremo inferior del rango de las nanoláminas de grafeno. Algunos GQDs pueden ser materiales multicapa.

## ANEXO II: Lista de acrónimos, siglas y abreviaturas

ADF-STEM	----- Anular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy, Microscopía electrónica de Transmisión de Campo Oscuro Anular
AFM	----- Atomic Force Microscopy, Microscopía de Fuerzas Atómicas
AP-CVD	----- Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition, deposición química en fase vapor a presión atmosférica
ARPES	----- Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy, Espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo
CVD	----- Chemical Vapor Deposition, deposición química en fase vapor
CCVD	----- Catalytic Chemical Vapor Deposition, CVD asistida por catalizador
CMOS	----- Complementary Metal-Oxide semiconductor, Semiconductor complementario de óxido metálico
DFT	----- Density Functional Theory, teoría del funcional de la densidad
DLCs	----- Diamond Like Carbon, carbono en estructura tipo diamante
DOS	----- Density Of States, densidad de estados electrónicos
$E_F$	----- Energía de nivel de Fermi
ESCA	----- Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, Espectroscopía electrones para análisis químico
FLG	----- Few Layer Graphene, grafeno de varias capas
FWHM	----- Full Width at Half Maximum, anchura a media altura del pico
GNRs	----- Graphene NanoRibbons, nanocintas de grafeno
GNMs	----- Graphene NanoMeshes, nanorejillas de grafeno
HOPG	----- Highly Oriented Pylolitic Graphite, grafito pirolítico orientado
LP-CVD	----- Low Pressure Chemical Vapor Deposition, deposición química en fase vapor a baja presión
MWCVD	----- Microwave CVD, plasma activado por microondas
MW-SWP-CVD	----- Microwave SurfaceWavePlasma CVD, plasma microondas de onda de superficie
OES	----- Optical Emission Spectroscopy, Espectroscopía de Emisión Óptica
PAHs	----- Polycyclic Aromatic Hydrocarbons,

	Hidrocarburos policíclicos aromáticos
PE-CVD	----- Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PLCH	----- Polymer Like Carbon Hydrogenated films, Capas de carbono hidrogenado con estructura polimérica
RF-CVD	----- Radio Frequency CVD, plasma activado por radiofrecuencia
r-ECR-CVD	----- remote-Electron Cyclotron Resonance CVD, plasma de resonancia ciclotrónica del electrón remoto
SEM	----- Scanning Electron Microscopy, Microscopía Electrónica de Barrido
STM	----- Scanning Tunelling Microscopy, Microscopía de Efecto Túnel
TEM	----- Transmission Electron Microscopy, Microscopía de Transmisión
UHV	----- Ultra High Vacuum, ultra alto vacío
UV-VIS-NIR	----- UltraViolet-Visible-InfraRed, ultravioleta, visible e infrarrojo
XPS	----- X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X