

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío.

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor en Ciencias

Físicas por la Universidad Autónoma de Madrid.



Departamento de Física Aplicada

Facultad de Ciencias

Universidad Autónoma de Madrid



Presentada por:

David Esteban Mendoza

Dirigida por:

Dr. Ignacio Jiménez Guerrero

Tutorizada por:

Dr. Félix Alejandro Gutiérrez Delgado

Departamento de Superficies, Recubrimientos y Astrofísica Molecular

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

Consejo Superior de Investigaciones Científicas



“¿Qué es la magia?”

Luego está la explicación de las brujas, la cual adopta dos formas, dependiendo de los años que tenga la bruja. Las brujas de mayor edad apenas hablan de ello, pero en el fondo de sus corazones quizá sospechen que en realidad el universo no tiene idea de qué demonios está pasando y consiste en un cachillón de trillones de billones de posibilidades, y podría ser cualquiera de ellas si una mente adiestrada y endurecida por la certeza cuántica fuera introducida en la grieta y se la hiciera girar; es decir, que si realmente tenía que hacer estallar el sombrero de alguien, lo único que debías hacer era meterte en ese universo donde un gran número de moléculas de sombrero deciden salir disparadas al mismo tiempo en distintas direcciones.”

Lores y damas, Terry Pratchett.

Agradecimientos

“Hace falta una tribu entera para educar a un niño”, dice un proverbio africano. De igual forma, aunque una tesis doctoral esté firmada por una sola persona, no

El Dr. Ignacio Jiménez me abrió las puertas del laboratorio, dándome la oportunidad de continuar mi carrera en la investigación. Muchas gracias por la paciencia, por la ayuda, por la libertad y las facilidades para experimentar, y sobre todo, por el apoyo cuando aparecen las dudas.

Esta tesis no hubiese sido posible sin los trabajos previos de los doctores José Cascales, Ricardo Torres, Ignacio Caretti y Raúl Gago, que han servido de base para mi investigación.

En mi grupo de investigación, quiero dar las gracias a Raúl Gago por su ayuda con la realización e interpretación de experimentos y por darme la oportunidad de colaborar en su investigación. A Jon Azpeitia, por ser un excelente compañero. A Olga Sánchez, Javier Ortiz y José María Albella, muchas gracias por compartir vuestra experiencia conmigo.

De una forma más amplia, en el ICMM quiero agradecer a Mar García su intenso trabajo en el proyecto europeo Flagship Graphene, y acoger nuestras actividades en BN. A Elena López y Carmen Munuera, por las medidas de AFM y la ayuda con el manejo del Raman. A Pedro Rodríguez-Pascual y Carlos Pecharrmán, por las medidas de elipsometría.

Las medidas en instalaciones sincrotrón han sido claves para el desarrollo de esta tesis. En el HZB-BESSY, Radu Abrudan nos ayudó con las medidas XANES en el sincrotrón

BESSY. y en el ESRF María Vila Santos, lo hizo con las medidas de difracción de bajo ángulo en Spline,

Las colaboraciones internacionales nos han aportado resultados muy necesarios para comprender el alcance de nuestra investigación: El grupo de la Prof. Annick Louiseau en el ONERA-CNRS (Amandine Andrieux, Jean-Sébastien Mérot, Frédéric Fossard, Laure Tailpied) realizó las medidas TEM. El grupo del Prof. Piotr Caban realizó las medidas de SIMS y los crecimientos de MOCVD. El grupo de la Prof. Camilla Coletti (Leonardo Martini, Vaidotas Miseikis) en el Instituto Italiano de Tecnología, IIT ha realizado experimentos de transferencia de grafeno sobre nuestro BN, medidas eléctricas en dispositivos de barra Hall y proveernos de muestras Grafeno/SiC. El grupo del Prof. Andrea Ferrari (Osman Balci) en la Univerisdad de Cambridge ha hecho medidas eléctricas en dispositivos GFET sobre BN. Por último, el grupo del Prof. Christoph Stampfer (Michael Schmitz) en la Universidad Técnica de Aquisgrán también ha hecho estudios de transferencia de grafeno sobre nuestro BN.

Respecto a la parte económica, porque no sólo de vocación se compone la ciencia, esta tesis se enmarca en el proyecto del Ministerio (MINECO- MICINN) MAT2015-68892-R, titulado “FORMACION DE MULTICAPAS GRAFENO/NITRURO DE BORO POR TECNICAS DE CRECIMIENTO EN VACIO (MULTI-GBN)”, del que dependía la financiación para mi contrato de trabajo que posibilitó esta tesis. Además, tengo que agradecer al proyecto europeo Flagship Graphene (Core 1, proyecto ID 696656; Core 2, proyecto ID 785219 y Core 3, proyecto ID 881603) no solo la ayuda económica para financiar algunas actividades, sino también el intercambio de información y las colaboraciones con otros grupos europeos trabajando en este campo. Igualmente agradezco

la ayuda económica de otros proyectos de investigación vigentes durante mi trabajo de tesis: proyecto “DIMMAT” de la Comunidad de Madrid S2013/MIT-2775, proyecto “FLAMOX” del Ministerio RTI2018-095137-B-I00 y proyecto del CSIC PIE-202060E122 “Nuevas Aplicaciones de Capas Hexagonales Orientadas de Nitruro de Boro”.

Mis compañeros, transformados en amigos, han sido una de las mejores sorpresas que me ha deparado la tesis: Leandro, Unai, Sandra, Juan José, José, Leo, Enrique, Rebe, Javi y Rafa. Muchas gracias por haber compartido estos años conmigo.

Hay un montón de gente fuera del ámbito de la investigación que me ha ayudado a continuar, les debo ánimos, buenas ideas, motivación y mucha cordura. María, Alberto, Quike, Amanda, Sony, Pedro (diseñador de la cubierta de esta tesis), Diego, Pablo, Carlos: tengo infinita suerte de que forméis parte de mi vida.

No hubiese llegado hasta aquí sin mis padres, sin cuyo cariño y paciencia no sería más que una sombra de la persona que soy, ni sin mi hermano, que ha sido el responsable del *corpore sano* en el *mens sana in corpore sano*.

Para Arturo, mi pareja, no puedo expresar si no admiración. Sin su apoyo, comprensión y dedicación, este camino hubiese sido muchísimo más complicado de lo que ya ha sido. Muchísimas gracias por compartir cada día conmigo.

A todos vosotros, y a quien pudiera haberme olvidado (perdón): Muchas gracias.

David Esteban Mendoza

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Necesidad de sustratos para una tecnología basada en grafeno.	1
1.2. Estado del arte en la síntesis de h-BN	3
1.3. Estado del arte en la síntesis de grafeno.	6
1.4. Transferencia de materiales 2D	11
1.5. Objetivos del trabajo y estructura de la tesis	13
1.6. Bibliografía	16
Capítulo 2. Sistema de crecimiento y técnicas de caracterización.	23
2.1. Método de síntesis. Deposición asistida por iones (IBAD)	23
2.1.1. Sistema experimental de depósito	24
2.1.2. Calentamiento durante el depósito	29
2.2. Técnicas de caracterización	31
2.2.1. Perfilometría mecánica o de contacto	31
2.2.2. Caracterización microscópica	32
2.2.3. Espectroscopías vibracionales	35
2.2.4. Propiedades ópticas	37
2.2.5. Espectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde (XANES)	38
2.2.6. Espectroscopía de masa de iones secundarios (SIMS)	39
2.3. Bibliografía	41

Capítulo 3. Desarrollo del sistema de retardo de iones	44
3.1. Introducción. Tipos de fuentes de iones	44
3.2. Funcionamiento de fuentes de iones Kaufman	47
3.3. Caracterización de una fuente de iones Kaufman	49
3.4. Efecto del retardo sobre el haz de iones	55
3.5. Implementación	59
3.6. Automatización y protocolos de comunicación	60
3.7. Conclusiones	64
3.8. Bibliografía	65
Capítulo 4. Nitruro de boro por IBAD como sustrato para grafeno	68
4.1. Introducción	68
4.2. Composición, estequiometría y homogeneidad	74
4.3. Orientación de los planos basales	82
4.4. Propiedades ópticas: UV y elipsometría	99
4.4.1. Medidas de transmisión UV-VIS	102
4.4.2. Medidas de elipsometría espectroscópica	106
4.5. Morfología	111
4.5.1. Rugosidad de las capas de BN paralelo	116
4.5.2. Rugosidad de las capas de BN perpendicular	119
4.6. Estructuras de BN con orientaciones alternadas de planos basales	121
4.7. Formación de intercaras sobre distintos sustratos y espesor mínimo	124
4.7.1. BN sobre silicio	125

4.7.2.	BN sobre óxido de silicio	127
4.7.3.	BN sobre cobre	129
4.7.4.	BN sobre carbono	132
4.7.5.	Calidad cristalina y número de defectos	134
4.8.	Conclusiones	137
4.9.	Bibliografía	139
Capítulo 5.	Síntesis en vacío y transferencia de grafeno sobre BN-IBAD	143
5.1.	Caracterización Raman del grafeno	143
5.2.	Estabilidad térmica de la estructura SLG/SiO ₂	148
5.3.	Capas de carbono depositadas mediante evaporación electrónica.	161
5.3.1.	Capas de carbono depositado a alta temperatura.	163
5.3.2.	Capas de carbono depositado con aporte iónico de baja energía	167
5.3.3.	Capas de carbono depositado a alta presión en atmósfera de argón	172
5.4.	Capas de grafeno transferidas mediante delaminación electromecánica	176
5.5.	Conclusiones	180
5.6.	Bibliografía	182
Capítulo 6.	Nitruro de boro como capa encapsulante para grafeno	185
6.1.	Introducción	185
6.2.	Antecedentes	186
6.3.	Nitruro de boro sobre grafeno transferido: estructura h-BN/SLG/SiO ₂	187
6.4.	Capa de boro como absorbente del daño iónico: estructura B/SLG/SiO ₂	191

6.5. h-BN paralelo con capa protectora de boro: h-BN/B/SLG/SiO ₂	194
6.6. h-BN perpendicular con capa protectora de boro: h-BN/B/SLG/SiO ₂	196
6.7. h-BN paralelo sobre Grafeno/SiC: h-BN/SLG/SiC	199
6.8. Conclusiones	203
6.9. Bibliografía	204
Capítulo 7. Conclusiones	206
7.1. Desarrollo de un sistema de retardo de iones	206
7.2. BN como sustrato para grafeno	207
7.3. Grafeno	209
7.4. h-BN como encapsulante	210

Resumen

El objetivo general de este trabajo se centra en el estudio de las propiedades h-BN depositado mediante IBAD y su compatibilización con una tecnología basada en grafeno. El gran interés que generó el descubrimiento del grafeno en 2004 ha dado pie a una serie de necesidades agrupadas en el ámbito de los GRM (*Graphene Related Materials*).

La tecnología IBAD permite depositar h-BN con alta calidad sobre cualquier tipo de sustrato. El control independiente de los flujos de átomos de boro y de iones de nitrógeno lo convierte en una herramienta muy versátil para el estudio de los cambios en las propiedades del h-BN al variar los parámetros de crecimiento.

Además, la posibilidad de evaporar distintos materiales en nuestro equipo IBAD abre la puerta a la exploración del depósito de grafeno mediante técnicas PVD.

Esta tesis se estructura en siete capítulos. El primero, esta introducción, explica el contexto científico en el que se ubica esta tesis. En ella se expone, en este orden, la necesidad de desarrollar un sustrato aislante adecuado para el grafeno y los problemas que plantean las soluciones ya existentes. A continuación se ofrece un repaso de las principales técnicas de síntesis de h-BN y de grafeno utilizadas hasta la fecha, para terminar hablando de las técnicas de transferencia de materiales 2D.

El segundo capítulo repasa la técnica de síntesis utilizada en esta tesis, la tecnología IBAD y las técnicas de caracterización microscópicas, espectroscópicas y eléctricas usadas para caracterizar los materiales resultantes.

En la introducción del tercer capítulo se analiza en profundidad uno de los elementos claves de la tecnología IBAD: la fuente de iones. Para ello se explican las distintas fuentes de iones disponibles comercialmente, sus ventajas e inconvenientes, así como las principales técnicas de caracterización de haces de iones descritas hasta la fecha. A continuación se presenta un

desarrollo tecnológico clave para la realización de esta tesis: la introducción de un sistema de retardo de iones que permite trabajar con las ventajas de una fuente de iones de alta energía tipo Kaufman por debajo de su límite nominal de trabajo. Para poder implementar el sistema de retardo de iones se ha realizado un trabajo intensivo en la caracterización del comportamiento del cañón de iones con la variación de los diversos parámetros. También se desarrollan los protocolos de automatización de las medidas introducidos para poder caracterizar la fuente de iones de forma extensiva.

El cuarto capítulo investiga las propiedades de las capas de h-BN utilizadas para sustrato como grafeno. En primer lugar se estudian la composición y homogeneidad de las capas de BN depositadas mediante IBAD y se da una explicación a las dos orientaciones posibles de los planos basales del BN. A partir de los resultados de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) se acotan los posibles modelos de crecimiento para las capas de BN. La espectroscopía de absorción UV-VIS y la elipsometría espectrocópica nos permiten investigar las propiedades ópticas y dieléctricas del material sintetizado. A continuación se analiza el entorno químico durante el proceso de formación de la intercara de BN sobre distintos sustratos y se caracterizan sus propiedades ópticas y eléctricas.

El quinto capítulo trata de forma directa el grafeno estudiando tres problemas distintos: en primer lugar se estudia la estabilidad térmica del grafeno CVD transferido sobre SiO_2 (disponible comercialmente) para investigar su posible integración en procesos de fabricación de dispositivos. A continuación se presentan los resultados de la síntesis de capas de carbono tipo grafeno depositado mediante evaporación electrónica con aporte de energético de iones de baja energía y de síntesis PVD fuera del régimen molecular de los gases. Finalmente se resumen los resultados de diversas colaboraciones con otros grupos de investigación de grafeno transferido sobre los sustratos de BN preparados mediante lo descrito en los capítulos 3 y 4.

El sexto capítulo estudia las propiedades del BN depositado mediante IBAD como capa protectora. En él se estudia de la calidad del capa subyacente de grafeno tras el depósito de una

capa de BN utilizando microscopía Raman y microscopía electrónica de barrido. Para tratar de preservar la calidad estructural de la capa de grafeno, se estudia la viabilidad del uso de una capa protectora de boro para absorber el daño producido por el bombardeo iónico necesario para la síntesis de BN así como la síntesis de BN a temperatura ambiente para eliminar el daño inducido por el calentamiento en la capa de grafeno. Por último se valora la utilización de carbono sintetizado mediante sublimación de Si en obleas de SiC como alternativa de mayor calidad al grafeno transferido sobre SiO₂.

El último capítulo presenta una visión general sobre las conclusiones de esta tesis.

Capítulo 1. Introducción

1.1. Necesidad de sustratos para una tecnología basada en grafeno.

El grafeno es una forma alotrópica del carbono constituida por átomos de carbono densamente empaquetados unidos entre sí por enlaces covalentes con hibridación sp^2 que forman una red hexagonal y de un único átomo de espesor. El orbital π restante da lugar a la carga deslocalizada que le confiere la mayoría de las propiedades electrónicas. Desde que fuera aislado por K. Novoselov y A. Geim en 2004 [1], el grafeno ha atraído un gran interés de la comunidad científica, pasando de unos 400 artículos que usaban las palabras “grafeno” u “óxido de grafeno en 2004 a más de 18000 en 2018 [2]

Las medidas experimentales de algunas propiedades físicas del grafeno han superado los valores obtenidos en cualquier otro material, alcanzándose en algunos casos los límites teóricos predichos [3]: una movilidad electrónica de $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [4,5], módulo de Young de 1 TPa, tensión de ruptura de 130 GPa [6,7] y conductividad térmica por encima de $3000 \text{ W} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1}$ [8] son algunos de los ejemplos numéricos de dichas propiedades. Además, el grafeno ha demostrado servir como membrana totalmente impermeable a ciertos gases [9] y de ser capaz de transportar valores de corrientes un millón más altos que el cobre [10]. Por último, también se ha conseguido la funcionalización química de grafeno para optimizar sus propiedades [11–13].

El grafeno suspendido ha conseguido los mejores resultados en la medida de sus propiedades [14,15]. No obstante, esta arquitectura sólo es válida para estudios

conceptuales de las mismas y no es apta para su implementación en la fabricación de dispositivos.

Las propiedades del grafeno dependen mucho del sustrato sobre el que se apoya. Sobre SiO₂, uno de los materiales más utilizados en la industria electrónica, las propiedades son muy inferiores a las predichas a nivel teórico. Se hace necesario encontrar un material dieléctrico que sirva como sustrato soporte y que optimice las propiedades del grafeno.

Para comprender qué propiedades ha de tener el sustrato que buscamos, hemos de entender los problemas que presenta el SiO₂ como soporte para el grafeno [16].

La presencia de cargas atrapadas ha sido ampliamente estudiada y reportada, no sólo en SiO₂, si no en diversos óxidos, por su importancia en la fabricación de dispositivos en la industria microelectrónica. La movilidad de los portadores de carga en el grafeno sobre SiO₂ está limitada por el *scattering* de cargas libres atrapadas en la superficie del SiO₂: la repulsión coulombiana provocada por los centros de impurezas cargados cercanos a la superficie entre el óxido y el grafeno es el principal mecanismo limitante [17,18]. Para un óxido estándar, un valor normal de la densidad de centros de carga es aproximadamente 10¹² cm⁻². Se estima que reduciendo la concentración de impurezas hasta un valor de 10¹⁰ cm⁻² se puede conseguir mejorar la movilidad del grafeno varios órdenes de magnitud incluso a temperatura ambiente.

Los materiales 2D estrictamente bidimensionales son termodinámicamente inestables. La expansión en la tercera dimensión en forma de arrugas y ondulaciones de materiales monocapa (o de pocas monocapas) permite la existencia de estos materiales al minimizar la energía libre total. Estas corrugaciones provocan la disminución de la movilidad de los

portadores de carga, la aparición de trampas de carga y la modificación de la estructura electrónica [19–21]

Para superar los problemas que suponen las cargas atrapadas en la superficie de los óxidos y las corrugaciones del grafeno sobre SiO₂ se propone el nitruro de boro como el sustrato idóneo para una tecnología de dispositivos electrónicos basada en grafeno [16]. En su fase hexagonal, el h-BN es un material isoestructural al grafeno que alterna átomos de nitrógeno y de boro con una diferencia del parámetro de red de solo un 1.7% [22], lo que provoca un acoplamiento de ambas estructuras cristalinas mucho mejor que en el caso del SiO₂. Es un material aislante con un *gap* de 5.9 eV [23]. Además, los átomos de nitrógeno y de boro se encuentran enlazados por fuertes enlaces iónicos, lo que provoca que el h-BN sea un material bastante inerte y se encuentre libre de trampas de carga y enlaces colgantes. Por último, la baja rugosidad de su superficie atómica ayuda a reducir la corrugación de grafeno [24].

Las propiedades dieléctricas del h-BN ($\epsilon_R \approx 3-4$ y $V_{ruptura} \approx 0.7 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$) son incluso mejores que las del SiO₂, permitiendo que reemplace así a este último como material dieléctrico sin pérdida de funcionalidad.

1.2. Estado del arte en la síntesis de h-BN

En la sección anterior hemos concluido que el h-BN es el sustrato idóneo para optimizar las propiedades del grafeno. El enorme impacto que la elección del sustrato tiene sobre las propiedades del grafeno ha dado pie a una gran cantidad de investigaciones sobre la síntesis y producción de h-BN de alta calidad. Estas investigaciones se dirigen a obtener una ruta de síntesis de h-BN que sea capaz de obtener grandes áreas de material

monocristalino o policristalino monocapa. Además, de forma análoga a la tecnología basada en silicio, cuanto menor sea la temperatura requerida, más sencilla será su integración en un proceso de fabricación.

Las técnicas de síntesis de h-BN pueden agruparse en métodos químicos en fase vapor (CVD, *Chemical Vapour Deposition*) y métodos físicos en fase vapor (PVD, *Physical Vapour Deposition*). A continuación se describen los principales métodos utilizados en ambas técnicas.

El h-BN se ha depositado sobre láminas de cobre o níquel mediante LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapour Deposition*) a temperaturas de 1000 °C y una presión de 10^{-3} mbar [25,26]. El gas portador utilizado es H₂ y el precursor utilizado borazina. La borazina es líquida a temperatura ambiente, altamente volátil, sensible a la humedad ambiental y con una presión de vapor de 280 mbar a 25 °C. Estas características hacen necesaria su uso en un sistema refrigerado a 0°C con control de flujo de alta precisión, además de medidas de prevención para evitar que borazina no descompuesta entre en contacto con partes del sistema que podrán ser dañadas, como las aspas del rotor de la bomba de vacío. Con los métodos LPCVD se han sintetizado películas de h-BN de espesor controlado con rugosidades RMS por debajo de 0.3 nm en áreas de hasta 1 cm² [27].

Para reducir costes en el proceso de fabricación de h-BN se ha trabajado también la técnica APCVD (*Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition*) para sintetizar h-BN sobre Ni policristalino. Dependiendo de las condiciones de crecimiento, la capa obtenida de h-BN varía entre 5 y 50 nm de espesor, con un tamaño de grano limitado por el tamaño de grano del sustrato metálico (níquel) [28]. También se ha depositado h-BN con espesor

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

controlado entre 1 y 2 monocapas utilizando borazano como precursor y platino como sustrato [29–31].

Los métodos descritos hasta ahora plantean el depósito de h-BN sobre superficies metálicas. Sin embargo, para la mayoría de dispositivos integrados es necesario que el h-BN se encuentre sobre un material dieléctrico o grafitico. Aunque más adelante se describirán los procesos de transferencia, también ha habido esfuerzos dirigidos en el crecimiento de h-BN directamente sobre materiales dieléctricos o grafiticos.

Siguiendo con los métodos CVD, se han depositado capas de h-BN sobre zafiro (0001) mediante MOVPE (*Metal organic Vapour Phase Epitaxy*) usando como precursores trietilborano, $B(C_2H_5)_3$, y metano, NH_3 . Las capas de h-BN crecidas mediante MOVPE presentan picos de difracción de rayos X muy intensos de los planos (0 0 0 2) y (0 0 0 4), demostrando la alta calidad cristalina del material depositado mediante esta técnica [32,33].

Los métodos PVD (*Physical Vapour Deposition*) son menos dependientes del sustrato y por tanto, más aptos para la integración de dispositivos. Usando PA-MBE (*Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy*) a alta temperatura se ha conseguido depositar h-BN de alta calidad sobre HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) sin mezclado con las capas de carbón grafitico [34]. Aprovechándose de la alta solubilidad del carbono en níquel, algunos grupos han conseguido crecer heteroestructuras grafeno/h-BN [16,17]. El primer paso consiste en saturar la superficie de Ni (111) de C. A continuación, mediante MBE se deposita h-BN a una temperatura mayor de 730 °C. La segregación del carbono adsorbido en el níquel dará lugar a la formación de capas de grafeno. La principal dificultad de este

método radica en el control del número de monocapas, especialmente críticas en el caso del grafeno.

Por último, entre los métodos PVD, la técnica de depósito asistido por iones (IBAD, *Ion Beam Assited Deposition*), consigue la síntesis de h-BN mediante la reacción de átomos de boro con iones de nitrógeno N^+ . La gran versatilidad de esta técnica reside en el control independiente de los flujos de átomos de boro e iones de nitrógeno, así como de la energía de los iones. La calidad del h-BN crecido mediante IBAD ha sido caracterizado espectroscópicamente de forma detallada: orientación de los planos basales, densidad defectos, tamaño de grano principalmente [34–36]. Además, destaca su bajo valor de rugosidad, por debajo de 0.1 nm en un amplio rango de condiciones.

La versatilidad de la tecnología IBAD y sus potenciales aplicaciones para la síntesis de capas de h-BN adecuadas para una tecnología basada en grafeno es la causa de su elección para los trabajos de síntesis de h-BN realizados en esta tesis.

1.3. Estado del arte en la síntesis de grafeno.

Cuando en 2004 Novoselov y Geim consiguieron aislar por primera vez el grafeno [1] lo hicieron usando el método de la exfoliación mecánica: Empleando cinta adhesiva consiguieron delaminar una muestra de HOPG hasta conseguir una única capa de átomos de carbono. Si bien este consigue muestras micrométricas de alta calidad estructural y electrónica, lo que lo hace muy valioso para el estudio del grafeno, no es operativo para su obtención a gran escala.

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

Desde entonces se ha desarrollado toda una variedad de métodos de síntesis que tratan de encontrar un equilibrio entre el rendimiento del método y la calidad del material obtenido. Aunque una explicación detallada de todos los métodos de síntesis desarrollados en los últimos años queda más allá del objetivo de esta sección, a continuación se ofrece un breve resumen de las principales técnicas utilizadas en la actualidad. Para ampliar dicha información, el lector puede dirigirse a la Ref. [37], donde encontrará una extensa revisión del estado actual de la síntesis de grafeno.

La suspensión coloidal de óxido de grafito da lugar a capas de un solo átomo de espesor denominadas óxido de grafeno. A continuación, este material se somete a un proceso de reducción para obtener láminas de grafeno [38,39]. El proceso de reducción provoca que las láminas de grafeno obtenidas presenten grupos funcionales tipo carboxilo, carbonilo o hidroxilo enlazados, lo que empeora su calidad. La reducción de óxido de grafeno permite obtener de forma muy económica un gran volumen de grafeno de baja calidad.

La sublimación de carburo de silicio es otra de las técnicas utilizadas para obtener grafeno. En ella, se calienta una oblea de SiC (0 0 0 1) a una temperatura superior a 1400 °C en ultra alto vacío. El Si tiene una presión de vapor mayor que el carbono, por lo que abandona la superficie de SiC dejando una capa de átomos de carbono [40,41]. Este tipo de grafeno se denomina a veces “grafeno epitaxial” o epigrafeno [41], en referencia a su ordenación casi perfecta con respecto a la estructura del SiC. Sin embargo, el proceso no es auto-limitante, pudiéndose llegar a espesores de hasta 5 monocapas con esta técnica, por lo que el control *in situ* del proceso se hace necesario para asegurar una única monocapa. El grafeno obtenido mediante sublimación de carburo de silicio es de muy alta calidad y

satisface los requerimientos para aplicaciones en electrónica [42] (una intercara bien definida entre el sustrato y el grafeno, no hay necesidad de transferencia y el material crecido presenta una rugosidad muy baja y poca tensión en la estructura cristalina). Además, de forma inherente al proceso, se puede crecer en el tamaño de las obleas utilizadas en la industria [43]. Sin embargo, el alto coste de las obleas de carburo de silicio, la necesidad de trabajar en ultra alto vacío y las temperaturas requeridas para la sublimación del silicio hacen que no sea una técnica viable para su implementación a nivel industrial.

La técnica más exitosa para conseguir grafeno hasta ahora ha sido el CVD y sus múltiples variantes. La flexibilidad de diseño de la técnica y su capacidad para depositar grafeno sobre diversos materiales son una parte clave de su éxito. Las siguientes variaciones se encuentran entre las más utilizadas para la síntesis de grafeno: *Low Pressure-CVD* [44], *Atmospheric Pressure-CVD* (Por una sola cara del sustrato o por las dos) [45–47], *Plasma Enhanced-CVD* [48], reactores de pared fría [49,50] y sistemas de horneado verticales u horizontales.

Entre todos ellos, lo más utilizado a nivel industrial son los sistemas de horneado, debido a que aquellos fabricados en cuarzo permiten el uso de distintos tipos de precursores, pueden ser utilizados con más de una oblea a la vez (lo que multiplica su rendimiento) y tienen un bajo coste de montaje y mantenimiento.

Los primeros trabajos de síntesis CVD de grafeno se realizaron utilizando Cu como superficie catalítica. La elección del Cu vino motivada por la baja solubilidad del C en el Cu en temperaturas cercanas al punto de fusión del Cu [51,52], pudiendo saturar fácilmente la superficie del sustrato con el precursor elegido y evitando la necesidad de un

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

mecanismo de difusión del precursor sobre el sustrato. La baja solubilidad del C en Cu provoca que el proceso sea auto-limitado y se obtengan recubrimientos de grafeno monocapa de hasta el 95% en pocos minutos a una temperatura de 1000 °C [53]. Esta baja solubilidad es la principal ventaja del Cu frente a otros metales como el Co [54] o Ni [55,56], cuya solubilidad con respecto del carbono es mucho más alta y dificulta el control del crecimiento de monocapas continuas, dando lugar a capas discontinuas de grafeno monocapa.

El protocolo de crecimiento de grafeno sobre Cu ha sido descrito por diversos autores [57–61], y todos ellos coinciden en los siguientes pasos. En primer lugar, la preparación del sustrato incluye procesos de ataque químico y limpieza por ultrasonidos. A continuación, y ya en la cámara de crecimiento, se limpia de nuevo la superficie del sustrato y se calienta el mismo. Después se expone la superficie del sustrato al precursor para que sea adsorbido por la superficie de Cu. La consecuente disociación de los radicales CH_x dará lugar a la aparición de los centros de nucleación del grafeno. La difusión superficial de los radicales CH_x provocará que estos se sitúen en los bordes de los granos de grafeno. A continuación, la deshidrogenización de los radicales CH_x provocará la coalescencia de los dominios de grafeno para formar láminas policristalinas o monocristalinas.

La síntesis de grafeno mediante este protocolo presenta un problema importante en su implementación a nivel industrial. La temperatura óptima para el proceso, por encima de los 1000 °C, es muy cercana a la temperatura de fusión del Cu (1084 °C). Esto provoca que durante el proceso de síntesis una parte significativa del Cu sea evaporada o arrastrada por

el gas portador y acabe depositada en las paredes del equipo, lo que obliga a su limpieza periódica, encareciendo el mantenimiento del mismo.

Además, una temperatura menor facilitaría su implementación en procesos industriales. En consecuencia, varias investigaciones han abordado el problema de disminuir la temperatura de síntesis. Para ello, se han utilizado precursores líquidos como alcoholes [62] y moléculas aromáticas como hexano [63,64], benceno [65] o tolueno [66]. Usando benceno como precursor se consiguió sintetizar grafeno monocapa en gran parte de la superficie del sustrato a 300 °C mediante AP-CVD [67]. También se consiguió sintetizar grafeno con este método a 100 °C pero la calidad era bastante inferior. Uno de los problemas de este método es que, a diferencia de cuando se usa metano, no es auto-limitado, por lo que se hace necesario un mayor control del proceso.

La síntesis de grafeno también ha sido abordada mediante técnicas PVD. Usando epitaxia de haces moleculares (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*) y un filamento de carbono vítreo se ha conseguido sintetizar grafeno sobre sustratos de Pt(111) y Au (111) a temperaturas de 650 °C y 550 °C respectivamente, una temperatura menor que la requerida de forma general por métodos CVD [68]. Esto facilitaría su síntesis sobre materiales dieléctricos además de su integración en procesos de producción.

La descomposición en superficie de fulerenos (C_{60}) ha conseguido sintetizar grafeno sobre Cu(111), Pt(111) e Ir(111) [69–71] y sobre lámina de Cu amorfo [72]. Este proceso tiene dos ventajas destacables: En primer lugar, al ser un proceso auto-limitado, se asegura el crecimiento de grafeno monocapa. Además, al realizar el proceso en ultra alto vacío (10^{-10} mbar) se obtienen capas con muy bajo nivel de impurezas a temperaturas menores (800 °C) que las requeridas para los procesos CVD.

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

También se ha investigado la síntesis de grafeno utilizando como fuente de carbono un evaporador electrónico. [73,74]. Esta técnica ha sido poco investigada, y aunque los resultados obtenidos hasta el momento no han demostrado una calidad equivalente a la de los procesos CVD o MBE, la sencillez de su implementación y el amplio margen de mejora que hay en los resultados obtenidos hasta el momento hace que una parte de esta tesis se haya dedicado a esta técnica.

1.4. Transferencia de materiales 2D

Como hemos visto en las secciones anteriores, las técnicas que consiguen una mayor calidad en la síntesis de h-BN y grafeno son aquellas basadas en procesos CVD que utilizan como sustratos metales. No obstante, para la integración de dichos materiales en dispositivos es necesario que se encuentren sobre sustratos dieléctricos o aislantes. Por ello, se han desarrollado toda una serie de técnicas basadas en la delaminación de dichos materiales del sustrato metálico en el que han sido depositados para transferirlos al sustrato de interés.

Los procesos de transferencia húmeda se describieron por primera vez en 2007, tres años después de la síntesis del grafeno [75–77]. El material 2D a transferir puede ser monocapa, bicapa o multicapa. El primer paso consiste en recubrir el material a transferir con una capa polimérica, generalmente PMMA, de varios cientos de nanómetros de espesor. Esta capa se acopla a la superficie del material 2D sin inducir daño macroscópico. A continuación, con una estructura polímero/material 2D/metal, se procede a eliminar el metal de la estructura. El siguiente paso consiste en transferir la estructura sin metal en el

sustrato deseado, para finalmente eliminar la capa polímera que se ha usado durante la transferencia.

Las principales variaciones de los métodos de transferencia húmeda radican en el método de eliminación del sustrato metálico. En su modalidad más simple, la estructura se sumerge en una disolución ácida que acabará disolviendo la capa metálica. No obstante, aunque efectivo, este método es lento y además conlleva la pérdida del sustrato metálico, lo que es poco eficiente económicamente y a nivel medioambiental. Para salvar estos inconvenientes, se desarrolló la técnica del delaminado electroquímico [78–80]. En ella, se introduce la estructura polímero/material 2D/metal en una solución electrolítica y se polariza esta negativamente. La estructura actuará como cátodo en una celda electroquímica. El ánodo puede estar hecho de diversos materiales. La reducción de las moléculas de agua en la interfaz metal-material 2D provocará su separación por la aparición de burbujas de hidrógeno. Mediante este método, el sustrato metálico puede ser reutilizado [81].

Los procesos semi-secos son aquellos que consiguen la transferencia del material 2D sin la inmersión completa del sustrato en un medio acuoso. Este grupo de técnicas se basa en la utilización de una intercapa líquida cuya solidificación se consigue de distintas formas [82]. Los métodos semi-secos son fácilmente escalables [37] y producen capas transferidas ópticamente transparentes con alta conductividad y homogéneas [83].

La transferencia semi-seca mediante laminación por prensa caliente (HPL, *Hot Press Lamination*) utiliza la estructura polímero/material 2D/metal para a continuación pasarla por una prensa de rodillo caliente (100 °C) [84]. La capa metálica es eliminada de forma mecánica y la superficie del grafeno limpiada mediante inmersión en agua desionizada y

secada con un flujo de nitrógeno. Mediante este método se ha conseguido la transferencia de áreas superiores a 0.1 m^2 .

La otra variante de técnicas de transferencia semi-seca son las que usan adhesivos ultravioleta (UVA, *UV Adhesive*). En primer lugar se deposita un adhesivo ultravioleta en un sustrato polimérico mediante *spin coating*. A continuación, este se pone en contacto con la capa de grafeno crecida sobre el sustrato metálico y se pasa la estructura por una prensa de rodillo fría para evitar la formación de burbujas de aire. Después se procede al curado del pegamento UV mediante su exposición a una fuente de luz UV y se elimina el Cu mediante ataque químico, para acabar el proceso con la limpieza de la superficie del grafeno con la inmersión en agua desionizada y secado en un caudal de nitrógeno.

Los procesos en seco se presentan como la última alternativa para la transferencia de materiales 2D evitando la contaminación asociada a los procesos húmedos. Algunas investigaciones se han dirigido a aumentar la adhesión de la capa usado como material portador. En la Ref. [85] transfirieron una monocapa de grafeno crecida sobre Cu a un sustrato Vidrio/PET usando una capa intermedia de PI (poliamida) modificada para aumentar su adherencia sobre vidrio. A continuación la estructura se somete a un prensado en caliente y a una prensa de rodillo para facilitar el delaminado mecánico de la capa de Cu.

1.5. Objetivos del trabajo y estructura de la tesis

El objetivo general de este trabajo se centra en el estudio de las propiedades h-BN depositado mediante IBAD y su compatibilización con una tecnología basada en grafeno.

El gran interés que generó el descubrimiento del grafeno en 2004 ha dado pie a una serie de necesidades agrupadas en el ámbito de los GRM (*Graphene Related Materials*).

La tecnología IBAD permite depositar h-BN con alta calidad sobre cualquier tipo de sustrato. El control independiente de los flujos de átomos de boro y de iones de nitrógeno lo convierte en una herramienta muy versátil para el estudio de los cambios en las propiedades del h-BN al variar los parámetros de crecimiento.

Además, la posibilidad de evaporar distintos materiales en nuestro equipo IBAD abre la puerta a la exploración del depósito de grafeno mediante técnicas PVD.

Esta tesis se estructura en siete capítulos. El primero, esta introducción, explica el contexto científico en el que se ubica esta tesis. En ella se expone, en este orden, la necesidad de desarrollar un sustrato aislante adecuado para el grafeno y los problemas que plantean las soluciones ya existentes. A continuación se ofrece un repaso de las principales técnicas de síntesis de h-BN y de grafeno utilizadas hasta la fecha, para terminar hablando de las técnicas de transferencia de materiales 2D.

El segundo capítulo repasa la técnica de síntesis utilizada en esta tesis, la tecnología IBAD y las técnicas de caracterización microscópicas, espectroscópicas y eléctricas usadas para caracterizar los materiales resultantes.

En la introducción del tercer capítulo se analiza en profundidad uno de los elementos claves de la tecnología IBAD: la fuente de iones. Para ello se explican las distintas fuentes de iones disponibles comercialmente, sus ventajas e inconvenientes, así como las principales técnicas de caracterización de haces de iones descritas hasta la fecha. A continuación se presenta un desarrollo tecnológico clave para la realización de esta tesis: la

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

introducción de un sistema de retardo de iones que permite trabajar con las ventajas de una fuente de iones de alta energía tipo Kaufman por debajo de su límite nominal de trabajo. Para poder implementar el sistema de retardo de iones se ha realizado un trabajo intensivo en la caracterización del comportamiento del cañón de iones con la variación de los diversos parámetros. También se desarrollan los protocolos de automatización de las medidas introducidos para poder caracterizar la fuente de iones de forma extensiva.

El cuarto capítulo investiga las propiedades de las capas de h-BN utilizadas para sustrato como grafeno. En primer lugar se estudian la composición y homogeneidad de las capas de BN depositadas mediante IBAD y se da una explicación a las dos orientaciones posibles de los planos basales del BN. A partir de los resultados de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) se acotan los posibles modelos de crecimiento para las capas de BN. La espectroscopía de absorción UV-VIS y la elipsometría espectrocópica nos permiten investigar las propiedades ópticas y dieléctricas del material sintetizado. A continuación se analiza el entorno químico durante el proceso de formación de la intercara de BN sobre distintos sustratos y se caracterizan sus propiedades ópticas y eléctricas.

El quinto capítulo trata de forma directa el grafeno estudiando tres problemas distintos: en primer lugar se estudia la estabilidad térmica del grafeno CVD transferido sobre SiO₂ (disponible comercialmente) para investigar su posible integración en procesos de fabricación de dispositivos. A continuación se presentan los resultados de la síntesis de capas de carbono tipo grafeno depositado mediante evaporación electrónica con aporte de energético de iones de baja energía y de síntesis PVD fuera del régimen molecular de los gases. Finalmente se resumen los resultados de diversas colaboraciones con otros grupos

de investigación de grafeno transferido sobre los sustratos de BN preparados mediante lo descrito en los capítulos 3 y 4.

El sexto capítulo estudia las propiedades del BN depositado mediante IBAD como capa protectora. En él se estudia de la calidad del capa subyacente de grafeno tras el depósito de una capa de BN utilizando microscopía Raman y microscopía electrónica de barrido. Para tratar de preservar la calidad estructural de la capa de grafeno, se estudia la viabilidad del uso de una capa protectora de boro para absorber el daño producido por el bombardeo iónico necesario para la síntesis de BN así como la síntesis de BN a temperatura ambiente para eliminar el daño inducido por el calentamiento en la capa de grafeno. Por último se valora la utilización de carbono sintetizado mediante sublimación de Si en obleas de SiC como alternativa de mayor calidad al grafeno transferido sobre SiO₂.

El último capítulo presenta una visión general sobre las conclusiones de esta tesis.

1.6. Bibliografía

- [1] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. *Science*. **306**:666-9 (2004).
- [2] Tiwari SK, Mishra RK, Ha SK, Huczko A. *ChemNanoMat*. **4**:598-620 (2018).
- [3] Novoselov KS, Fal'ko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. *Nature*. **490**:192-200 (2012).
- [4] Mayorov AS, Gorbachev RV, Morozov SV, Britnell L, Jalil R, Ponomarenko LA, et al. *Nano Lett*. **11**:2396-9 (2011).
- [5] Morozov SV, Novoselov KS, Katsnelson MI, Schedin F, Elias DC, Jaszczak JA, et al. *Phys Rev Lett*. **100**:016602 (2008).
- [6] Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. *Science*. **321**:385-8 (2008).
- [7] Liu F, Ming P, Li J. *Phys Rev B*. **76**:064120 (2007).

- [8] Balandin AA. *Nature Materials*. **10**:569-81 (2011).
- [9] Bunch JS, Verbridge SS, Alden JS, van der Zande AM, Parpia JM, Craighead HG, et al. *Nano Lett.* **8**:2458-62 (2008).
- [10] Moser J, Barreiro A, Bachtold A. *Appl Phys Lett*. **91**:163513 (2007).
- [11] Elias DC, Nair RR, Mohiuddin TMG, Morozov SV, Blake P, Halsall MP, et al. *Science*. **323**:610-3 (2009).
- [12] Loh KP, Bao Q, Ang PK, Yang J. *J Mater Chem*. **20**:2277-89 (2010).
- [13] Nair RR, Ren W, Jalil R, Riaz I, Kravets VG, Britnell L, et al. *Small*. **6**:2877-84 (2010).
- [14] Bolotin KI, Sikes KJ, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, et al. *Solid State Commun*. **146**:351-5 (2008).
- [15] Bolotin KI, Sikes KJ, Hone J, Stormer HL, Kim P. *Phys Rev Lett*. **101**:096802 (2008).
- [16] Dean CR, Young AF, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, et al. *Nature Nanotechnology*. **5**:722-6 (2010).
- [17] Hwang EH, Adam S, Sarma SD. *Phys Rev Lett*. **98**:186806 (2007).
- [18] Ando T. *J Phys Soc Jpn*. **75**:074716 (2006).
- [19] Ishigami M, Chen JH, Cullen WG, Fuhrer MS, Williams ED. *Nano Lett*. **7**:1643-8 (2007).
- [20] Deng S, Berry V. *Materials Today*. **19**:197-212 (2016).
- [21] Liu N, Pan Z, Fu L, Zhang C, Dai B, Liu Z. *Nano Res*. **4**:996 (2011).
- [22] Giovannetti G, Khomyakov PA, Brocks G, Kelly PJ, van den Brink J. *Phys Rev B*. **76**:073103 (2007).
- [23] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H. *Nature Materials*. **3**:404-9 (2004).
- [24] Lui CH, Liu L, Mak KF, Flynn GW, Heinz TF. *Nature*. **462**:339-41 (2009).
- [25] Kim KK, Hsu A, Jia X, Kim SM, Shi Y, Hofmann M, et al. *Nano Lett*. **12**:161-6 (2012).
- [26] Lee Y-H, Liu K-K, Lu A-Y, Wu C-Y, Lin C-T, Zhang W, et al. *RSC Advances*. **2**:111 (2012).
- [27] Zhang D, Wu F, Ying Q, Gao X, Li N, Wang K, et al. *J Mater Chem C*. **7**:1871-9 (2019).

- [28] Corso M, Auwärter W, Muntwiler M, Tamai A, Greber T, Osterwalder J. *Science*. **303**:217-20 (2004).
- [29] Tay RY, Wang X, Tsang SH, Loh GC, Singh RS, Li H, et al. *J Mater Chem C*. **2**:1650-7 (2014).
- [30] Pratik KC, Rai A, Ashton TS, Moore AL. *Nanotechnology*. **28**:505705 (2017).
- [31] Yang H, Wang L, Gao F, Dai M, Hu Y, Chen H, et al. *Nanotechnology*. **30**:245706 (2019).
- [32] Kobayashi Y, Akasaka T. *J Cryst Growth*. **310**:5044-7 (2008).
- [33] Li X, Sundaram S, El Gmili Y, Ayari T, Puybaret R, Patriarche G, et al. *Cryst Growth Des*. **16**:3409-15 (2016).
- [34] Cho Y-J, Summerfield A, Davies A, Cheng TS, Smith EF, Mellor CJ, et al. *Scientific Reports*. **6**:34474 (2016).
- [35] Jiménez I, Jankowski AF, Terminello LJ, Sutherland DGJ, Carlisle JA, Doll GL, et al. *Physical Review B*. **55**:12025 (1997).
- [36] Caretti I, Jiménez I. *Journal of Applied Physics*. **110**:023511 (2011).
- [37] Backes C, Abdelkader AM, Alonso C, Andrieux-Ledier A, Arenal R, Azpeitia J, et al. *2D Mater*. **7**:022001 (2020).
- [38] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. *Carbon*. **45**:1558-65 (2007).
- [39] Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, et al. *Adv Mater*. **22**:3906-24 (2010).
- [40] de Heer WA, Berger C, Wu X, First PN, Conrad EH, Li X, et al. *Solid State Communications*. **143**:92-100 (2007).
- [41] Berger C, Song ZM, Li TB, Li XB, Ogbazghi AY, Feng R, et al. *J Phys Chem B*. **108**:19912-6 (2004).
- [42] Varchon F, Feng R, Hass J, Li X, Nguyen BN, Naud C, et al. *Phys Rev Lett*. **99**:126805 (2007).
- [43] Virojanadara C, Syväjärvi M, Yakimova R, Johansson LI, Zakharov AA, Balasubramanian T. *Phys Rev B*. **78**:245403 (2008).
- [44] Li X, Magnuson CW, Venugopal A, Tromp RM, Hannon JB, Vogel EM, et al. *J Am Chem Soc*. **133**:2816-9 (2011).
- [45] Vlassiok I, Fulvio P, Meyer H, Lavrik N, Dai S, Datskos P, et al. *Carbon*. **54**:58-67 (2013).

- [46] Luo Z, Lu Y, Singer DW, Berck ME, Somers LA, Goldsmith BR, et al. *Chem Mater.* **23**:1441-7 (2011).
- [47] Liu L, Zhou H, Cheng R, Chen Y, Lin Y-C, Qu Y, et al. *J Mater Chem.* **22**:1498-503 (2011).
- [48] Kim Y, Song W, Lee SY, Jeon C, Jung W, Kim M, et al. *Appl Phys Lett.* **98**:263106 (2011).
- [49] Huang L, Chang QH, Guo GL, Liu Y, Xie YQ, Wang T, et al. *Carbon.* **50**:551-6 (2012).
- [50] Miseikis V, Convertino D, Mishra N, Gemmi M, Mashoff T, Heun S, et al. *2D Materials.* **2**:014006 (2015).
- [51] Mathieu G, Guiot S, Cabané J. *Scripta Metallurgica.* **7**:421-5 (1973).
- [52] McLellan RB. *Scripta Metallurgica.* **3**:389-91 (1969).
- [53] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, et al. *Science.* **324**:1312-4 (2009).
- [54] Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, et al. *Nano Lett.* **9**:30-5 (2009).
- [55] Shelton JC, Patil HR, Blakely JM. *Surface Science.* **43**:493-520 (1974).
- [56] Eizenberg M, Blakely JM. *J Chem Phys.* **71**:3467-77 (1979).
- [57] Nie S, Wu W, Xing S, Yu Q, Bao J, Pei S, et al. *New J Phys.* **14**:093028 (2012).
- [58] Vlassioux I, Smirnov S, Regmi M, Surwade SP, Srivastava N, Feenstra R, et al. *J Phys Chem C.* **117**:18919-26 (2013).
- [59] Kim H, Mattevi C, Calvo MR, Oberg JC, Artiglia L, Agnoli S, et al. *ACS Nano.* **6**:3614-23 (2012).
- [60] Xu X, Zhang Z, Dong J, Yi D, Niu J, Wu M, et al. *Science Bulletin.* **62**:1074-80 (2017).
- [61] Hao Y, Bharathi MS, Wang L, Liu Y, Chen H, Nie S, et al. *Science.* **342**:720-3 (2013).
- [62] Guermoune A, Chari T, Popescu F, Sabri SS, Guillemette J, Skulason HS, et al. *Carbon.* **49**:4204-10 (2011).
- [63] Srivastava A, Galande C, Ci L, Song L, Rai C, Jariwala D, et al. *Chem Mater.* **22**:3457-61 (2010).
- [64] Yao Y, Li Z, Lin Z, Moon K-S, Agar J, Wong C. *J Phys Chem C.* **115**:5232-8 (2011).
- [65] Li Z, Wu P, Wang C, Fan X, Zhang W, Zhai X, et al. *ACS Nano.* **5**:3385-90 (2011).

- [66]Zhang B, Lee WH, Piner R, Kholmanov I, Wu Y, Li H, et al. *ACS Nano*. **6**:2471-6 (2012).
- [67]Jang J, Son M, Chung S, Kim K, Cho C, Lee BH, et al. *Scientific Reports*. **5**:17955 (2015).
- [68]Hernández-Rodríguez I, García JM, Martín-Gago JA, de Andrés PL, Méndez J. *Diamond and Related Materials*. **57**:58-62 (2015).
- [69]Otero G, González C, Pinardi AL, Merino P, Gardonio S, Lizzit S, et al. *Phys Rev Lett*. **105**:216102 (2010).
- [70]Pinardi AL, Biddau G, Ruit K van D, Otero-Irurueta G, Gardonio S, Lizzit S, et al. *Nanotechnology*. **25**:385602 (2014).
- [71]Martínez JI, Merino P, Pinardi AL, Gonzalo O-I, López MF, Méndez J, et al. *Scientific Reports*. **6**:20354 (2016).
- [72]Azpeitia J, Otero-Irurueta G, Palacio I, Martínez JI, Ruiz del Árbol N, Santoro G, et al. *Carbon*. **119**:535-43 (2017).
- [73]Nie S, Bartelt NC, Wofford JM, Dubon OD, McCarty KF, Thürmer K. *Phys Rev B*. **85**:205406 (2012).
- [74]Martínez-Galera AJ, Brihuega I, Gómez-Rodríguez JM. *Nano Lett*. **11**:3576-80 (2011).
- [75]Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, Kim JM, Kim KS, et al. *Nature*. **457**:706-10 (2009).
- [76]Reina A, Son H, Jiao L, Fan B, Dresselhaus MS, Liu Z, et al. *J Phys Chem C*. **112**:17741-4 (2008).
- [77]Hallam T, Berner NC, Yim C, Duesberg GS. *Advanced Materials Interfaces*. **1**:1400115 (2014).
- [78]Wang Y, Zheng Y, Xu X, Dubuisson E, Bao Q, Lu J, et al. *ACS Nano*. **5**:9927-33 (2011).
- [79]Ciuk T, Pasternak I, Krajewska A, Sobieski J, Caban P, Szmids J, et al. *J Phys Chem C*. **117**:20833-7 (2013).
- [80]Zhang Z, Du J, Zhang D, Sun H, Yin L, Ma L, et al. *Nature Communications*. **8**:14560 (2017).
- [81]Gao L, Ren W, Xu H, Jin L, Wang Z, Ma T, et al. *Nature Communications*. **3**:699 (2012).

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

- [82] Chandrashekar BN, Deng B, Smitha AS, Chen Y, Tan C, Zhang H, et al. *Advanced Materials*. **27**:5210-6 (2015).
- [83] Xu P, Kang J, Suhr J, Smith JP, Booksh KS, Wei B, et al. *Carbon*. **93**:620-4 (2015).
- [84] Martins LGP, Song Y, Zeng T, Dresselhaus MS, Kong J, Araujo PT. *PNAS*. **110**:17762-7 (2013).
- [85] Marchena M, Wagner F, Arliguie T, Zhu B, Johnson B, Fernández M, et al. *2D Materials*. **5**:035022 (2018).

Capítulo 2. Sistema de crecimiento y técnicas de caracterización.

A continuación se describe el equipo experimental utilizado para la preparación de muestras así como las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de composición, estructura, propiedades ópticas y morfológicas.

2.1. Método de síntesis. Deposición asistida por iones (IBAD)

Todas las capas estudiadas en este trabajo han sido depositadas utilizando un equipo de deposición asistida por iones (IBAD, *Ion Beam Assisted Deposition*). La técnica está basada en simultanear la evaporación térmica de elementos o compuestos con el bombardeo de iones producidos a partir de gases. La llegada concurrente de ambos elementos al sustrato provoca, además de la posible reactividad química, una transferencia de momento de iones a átomos, aumentando su movilidad y permitiendo manipular propiedades como la composición química, densidad, rugosidad, dureza y estructura (tamaño de grano, orientación cristalina, etc.).

Los efectos inducidos por el bombardeo iónico dependen fuertemente de la energía de los iones utilizados, que dependiendo de su energía cinética, se clasifican como térmicos (< 1 eV), hipertérmicos (1-500 eV), de baja energía (0.5-10 keV), de media energía (10-500 keV) y de alta energía (>0.5 MeV) [1]. Los procesos IBAD se desarrollan en el régimen hipertérmico, donde los iones tienen suficiente energía para provocar rotura de enlaces y procesos de recolocación en la red atómica.

De forma adicional, los iones pueden reaccionar con los átomos en su llegada al sustrato, dando lugar a nuevas especies o compuestos. Los procesos reactivos en IBAD se dan con el uso de gases reactivos como N_2 y O_2 para formar nitruros y óxidos. Por ejemplo, la presencia de iones de nitrógeno durante la evaporación de boro da lugar a la formación de h-BN.

2.1.1. Sistema experimental de depósito

El sistema experimental está constituido por una campana de vacío con apertura frontal en cuyo interior se ubican dos evaporadores por haz de electrones y un cañón de iones tipo Kauffman ubicados como se muestra en la Figura 2.1. La cámara dispone de un plato portamuestras giratorio intercambiable que permite ubicar los sustratos en cualquier ángulo respecto de la posición de los evaporadores y del cañón de iones. En el interior de la campana se ubican también una trampa cilíndrica de nitrógeno líquido (también llamada dedo frío) con una área de intercambio de 400 cm^2 y un sistema de horneado interno consistente en una lámpara calefactora (Figura 2.1-b). Las paredes de la campana cuentan con un circuito de refrigeración capaz de bajar la temperatura de la misma hasta 10° C .

El sistema de vacío está compuesto por una bomba primaria seca de tipo espiral o *scroll* (Edwards XDS 35i) y una bomba turbomolecular (Pfeiffer Vacuum modelo TPU 1201P). El bombeo de la campana se realiza en dos fases. En la primera fase, la bomba de espiral evacúa desde presión atmosférica hasta $1 \times 10^{-1} \text{ mbar}$. A continuación, la bomba turbomolecular continúa la extracción hasta una presión base de $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$.

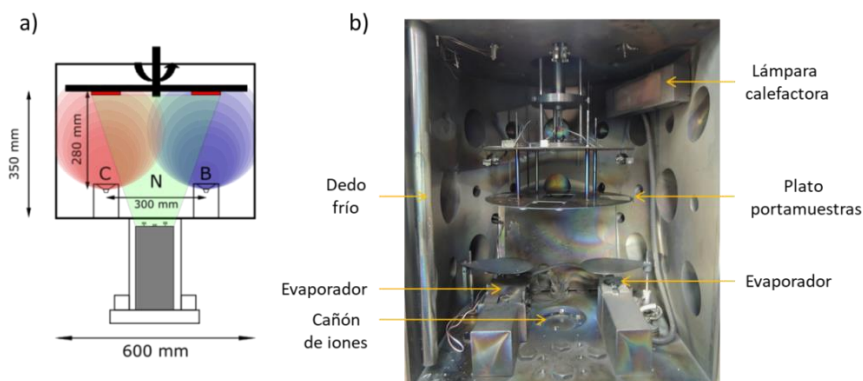


Figura 2.1 a) Representación esquemática del equipo IBAD utilizado b) Fotografía del equipo utilizado con los elementos más importantes señalados.

Existen tres métodos que nos permiten reducir la presión en el equipo de una forma más rápida y además mejorar la presión base que podemos alcanzar. En primer lugar, el proceso de horneado de la campana mediante el uso de la lámpara calefactora ayuda a acelerar la desorción y difusión en las paredes. Durante el proceso de horneado se alcanza una temperatura en las paredes de 100° C, que se mantiene durante varias horas, para refrigerarse seguidamente hasta 10°C. En segundo lugar, la presencia de un flujo constante de argón durante una etapa intermedia de bombeo acelera el proceso de vaciado debido a su mayor relación de compresión respecto a los gases presentes en la cámara. Para este proceso se usa un flujo de argón de 25 sccm, manteniendo la cámara a una presión de 1.3×10^{-3} mbar durante 2-3 horas. Por último, el uso de la trampa criogénica permite mejorar la presión base cuando esta se encuentra por debajo de 5×10^{-6} mbar.

La Figura 2.2 muestra la velocidad de vaciado de la campana usando el horneado (línea roja) y el flujo de argón (línea azul). La combinación de ambas técnicas (línea verde) consigue mejor resultado que de forma individual, alcanzando una presión base de 3×10^{-6} mbar en 6 horas.

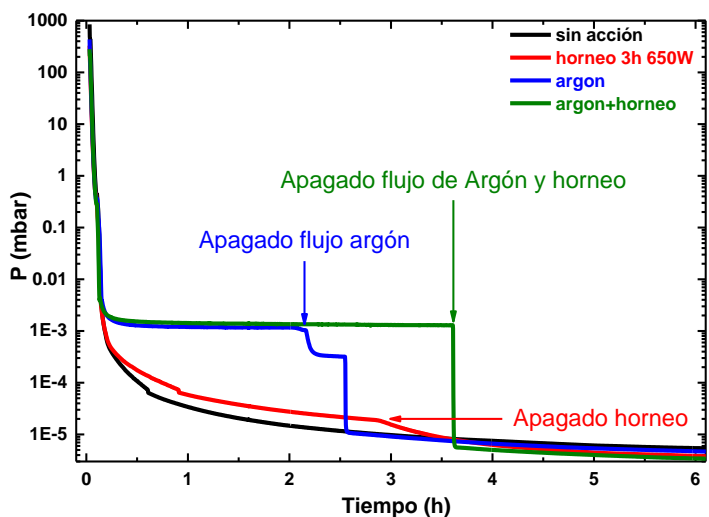


Figura 2.2 Curvas de velocidad de vaciado de la campana usando diferentes métodos

El control de la presión se realiza con un medidor Pfeiffer de rango completo (Pirani y cátodo frío) controlado por una unidad Pfeiffer SingleGauge TPG 261. La entrada de gases en el equipo se hace mediante un controlador de flujo másico UNIT con un rango de 25 sccm (*standard cubic centimeters per minute*) y una electrónica de control JEVAflow FCU-4. La presión mínima del sistema de vacío 1×10^{-7} mbar, aunque normalmente se ha empezado a trabajar desde la presión base de 3×10^{-6} mbar. Sin embargo, para el funcionamiento del cañón de iones es necesaria una presión mínima de 1×10^{-4} mbar.

Para un gas a temperatura ambiente, el recorrido libre medio de un átomo se puede calcular mediante la ecuación (2.1), donde λ es el recorrido libre medio para un electrón medido en centímetros y P la presión en la campana en milibares:

$$\lambda = \frac{6.6 \times 10^{-2}}{P(\text{mbar})} (\text{cm}) \quad (2.1)$$

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

Así pues, para una presión de 1×10^{-4} mbar el recorrido libre medio es de 66 cm, mucho mayor que la distancia entre el evaporador o cañón de iones y el sustrato (28 y 35 cm, respectivamente, en nuestra configuración) por lo que podemos afirmar que nos encontramos en régimen molecular ($K_N \approx 50$). En el límite superior de operación del equipo (5×10^{-3} mbar), sin embargo, nos encontraríamos en el régimen viscoso ($K_N < 0.1$). Esta versatilidad propia de los sistemas IBAD constituye otro parámetro de control para la modificación de las propiedades de las capas depositadas.

a) Evaporador por bombardeo electrónico

El término evaporación se refiere de forma general a cualquier proceso de deposición en la que el material depositado procede de la fase vapor mediante algún método de tipo físico. Existen diversos mecanismos que se engloban en esta familia: calentamiento resistivo, bombardeo iónico, ablación láser y haz de electrones. Nos centraremos en este último por ser el utilizado en esta tesis.

El calentamiento por haz de electrones se produce por el bombardeo de electrones de alta energía (varios keV) extraídos de un cañón de electrones. El cátodo del cañón de electrones es un filamento incandescente que emite electrones por efecto termoiónico. Los electrones son acelerados mediante un potencial muy elevado (kilovoltios) hacia el ánodo, donde se encuentra un crisol conteniendo el material a evaporar. A menudo se incluye un campo magnético que permite curvar la trayectoria de los electrones para focalizarlo o provocar un barrido sobre la superficie del crisol. Las paredes del crisol están refrigeradas para evitar problemas de desgasificación de las paredes de la cámara o sobrecalentamiento de los componentes del evaporador. Este sistema puede alcanzar altas densidades de potencia, permitiendo evaporar materiales de alto punto de fusión [2].

El sistema se encuentra equipado con dos evaporadores de electrones de la marca AP&T (Ferrotec) modelos EVM-5 y EV1-8 cuyo esquema se muestra en la Figura 2.3. El cuerpo del evaporador se encuentra conectado a tierra. En la cavidad central se ubica el crisol con el material a evaporar. Cada evaporador tiene tres bobinas magnéticas que controlan la dirección del haz de electrones. Además, un imán permanente actúa de trampa para los electrones de baja energía. El modelo EVM-5 cuenta con un revolver que permite alternar hasta 4 materiales distintos de evaporación en el mismo proceso.

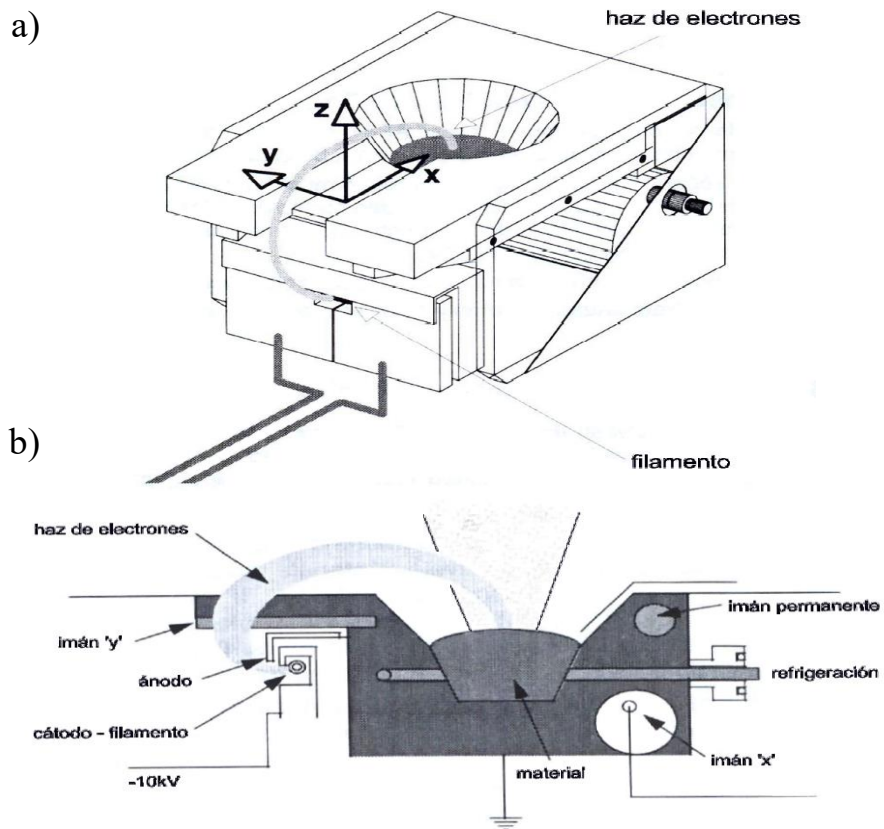


Figura 2.3 a) Esquema de un evaporador de electrones b) sección transversal de un evaporador de electrones

b) Asistencia mediante haz de iones

La fuente de iones es un aspecto clave de la tecnología IBAD. La elección del tipo de fuente de iones y su posición respecto al resto de elementos del equipo son dos parámetros fundamentales para entender la versatilidad de la tecnología IBAD. En el capítulo 3 se presenta un desarrollo tecnológico muy importante para los objetivos de esta tesis: un sistema de retardo de iones diseñado para poder trabajar con iones de muy baja energía. Por ello, una introducción a los distintos tipos de fuentes de iones y una descripción más detallada de nuestra fuente de iones se puede encontrar en el capítulo 3. A continuación se ofrece un breve resumen:

Una fuente de iones es un dispositivo de generación de un haz de iones y de extracción de los mismos. Los iones son generados a partir de un gas y extraídos mediante el uso de rejillas aceleradoras. Los iones emitidos son emitidos direccionalmente en forma de haz. Según el tamaño del haz, las fuentes pueden clasificarse en fuentes de haz estrecho, con un diámetro de hasta pocos centímetros, y fuentes de haz extenso, con un tamaño desde los pocos centímetros hasta varias decenas de centímetros.

El cañón utilizado es una fuente de iones tipo Kauffman de 8 cm de diámetro de la marca Veeco, lo que la convierte en una fuente de haz extenso.

2.1.2. Calentamiento durante el depósito

La temperatura es un factor crítico durante el proceso de deposición para el control de la calidad y propiedades del material depositado. Con este fin, se ha utilizado un horno de fabricación propia para el control de temperatura durante el crecimiento.

El horno está formado por un bloque constituido por dos placas de molibdeno de 2 mm de grosor de 63x48 mm que encierran 3 placas cerámicas de nitruro de boro. La placa central de nitruro de boro lleva un arrollamiento de 12 vueltas de filamento de tántalo de 0.25 mm de diámetro (aproximadamente 1.2 m). La estructura está soportada por tres postes de varilla de tungsteno (Figura 2.4)

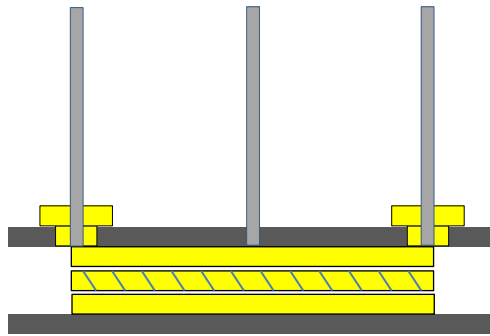


Figura 2.4 Sección transversal del horno

El filamento está conectado a las dos varillas externas, a través de las cuales pasa la corriente que producirá el calentamiento de la estructura. La varilla central y la placa trasera de molibdeno se encuentran eléctricamente aisladas del resto del sistema para poder ser polarizadas a conveniencia.

Este diseño experimental permite alcanzar temperaturas hasta 1400 °C. La calibración del diseño se realizó de forma automatizada usando un multímetro digital Keithley 2000 con termopar tipo K con vaina de Inconel y una fuente de alimentación.

La Figura 2.5 presenta la calibración de la temperatura alcanza en la superficie del horno en función de la potencia disipada. La calibración se realizó colocando un termopar a cada lado de un sustrato de Si de 650 μm de espesor. Hasta una potencia disipada de 150 W (aproximadamente 800 °C) la medición de ambos termopares es bastante similar, siendo

siempre ligeramente inferior la temperatura en la parte anterior del sustrato. A partir de 800 °C, ambas mediciones divergen. En la parte posterior del sustrato, la temperatura crece hasta los 1400 °C para 300 W de potencia disipada, mientras que en la parte anterior del sustrato la temperatura sólo llega hasta los 1000 °C .

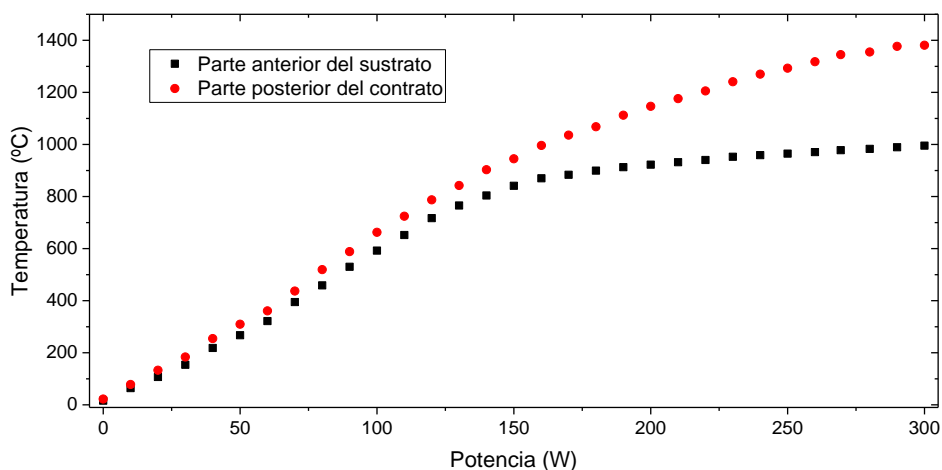


Figura 2.5 Calibración del horno. La parte anterior del sustrato es la que se encuentra directamente en contacto con el horno. La parte posterior queda expuesta.

2.2. Técnicas de caracterización

A continuación se describen las principales características de las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

2.2.1. Perfilometría mecánica o de contacto

El espesor de las capas más gruesas ha sido medido mediante perfilometría mecánica.

La perfilometría mecánica es una herramienta de análisis superficial basada en un estilote, que nos permite conocer la rugosidad, topografía y grosor de la muestra en

estudio. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en la punta móvil en contacto con la muestra cuando se va desplazando la muestra. El equipo utilizado es un perfilómetro marca Veeco Dektak 150 acoplado a una mesa anti-vibración.

2.2.2. Caracterización microscópica

a) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización morfológica de las muestras se ha llevado a cabo usando microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*).

Este tipo de microscopio funciona mediante la extracción de un haz de electrones de una fuente (filamento de wolframio o dispositivos de efecto campo) en un rango de energías entre 0.1 y 30 KeV que es enfocado por una serie de lentes electromagnéticas. Al final de su camino, el haz es deflectado por dos bobinas electromagnéticas para generar un barrido sobre la muestra. Además, se incorporan detectores de electrones para la formación de la imagen [3].

Cuando el haz de electrones incide sobre un punto de la muestra se generan una gran variedad de procesos: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos X y catodoluminiscencia.

Los electrones secundarios son electrones generados en la muestra a partir de colisiones inelásticas con electrones del haz incidente. Son electrones de muy baja energía (< 50 eV) y sólo logran escapar de la muestra los más superficiales, por lo que contienen información sobre la morfología de la muestra.

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

Los electrones retrodispersados son aquellos que al llegar a la muestra sufren una colisión elástica y son desviados. La intensidad de esta interacción depende del número atómico de los elementos presentes en la muestra, por lo que portan información sobre el contraste composicional en distintos puntos.

Los rayos X son generados cuando los electrones del haz incidente inducen transiciones atómicas en los átomos de la muestra. Además, la pérdida de energía también provoca radiación de frenado (*Bremsstrahlung*). Si el equipo cuenta con un detector de rayos X, el SEM puede combinarse con Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (EDX) para obtener información directa sobre la composición de la muestra.

Todas las imágenes de SEM presentadas se realizaron con un FEI Verios 460 disponible en el Instituto de Micro y Nanotecnología (CSIC)

b) Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy, TEM*) funciona de forma equivalente a la microscopía SEM, pero la señal recogida se basa en los electrones que logran atravesar la muestra. Debido a que la absorción electrónica por parte de los materiales es un proceso muy eficiente, la microscopía TEM queda limitada a muestras relativamente finas (aunque los avances tecnológicos han desplazado este límite hasta los 200 nm) y requiere del uso de haces de electrones de alta energía (hasta 400 keV) [4].

La microscopía TEM permite obtener imágenes de mayor resolución que la microscopía SEM, llegándose a poder distinguir planos atómicos con alta resolución. Esto

convierte a la microscopía TEM en una herramienta muy útil para discernir la estructura cristalina de la materia y estudiar sus defectos y ordenaciones.

La cantidad de corriente necesaria para que la señal de electrones transmitidos sea significativa da pie a que otros fenómenos físicos de excitación, absorción y difracción también tengan una intensidad de señal significativa. Por ello, es frecuente que en los microscopios TEM se encuentren detectores que analizan este tipo de señales.

La alta energía utilizada en los microscopios de transmisión sitúa la longitud de onda de De Broglie asociada a los electrones por debajo de las distancias interatómicas en los sólidos, por lo que si existe ordenamiento cristalino en el material analizado ocurrirá la difracción de los electrones.

Las medidas de microscopía electrónica de transmisión han sido realizadas en Laboratoire d'Etude des Microstructures perteneciente al Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) en el grupo de la Prof. Annick Loiseau.

c) Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM)

La rugosidad de las capas de h-BN ha sido caracterizada mediante Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM, *Atomic Force Microscopy*). Este tipo de microscopía se basa en la detección de fuerzas de interacción existente entre átomos y moléculas [5].

Los microscopios AFM consisten en una punta muy fina (de hasta unos pocos átomos de grosor) colocada sobre una micropalanca flexible (*cantilever*). El proceso de medida consiste en la detección de las fuerzas interatómicas entre la punta y la muestra (gobernadas por el potencial de Leonard-Jones), tratando de mantener la distancia

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

constante. Las fuerzas de interacción se miden mediante el desplazamiento de la micropalanca. Un haz láser se enfoca sobre ella y es reflejado sobre un fotodiodo, de tal forma que las deformaciones inducidas en la micropalanca se transforman en variaciones de la amplitud y la frecuencia de la señal en el fotodiodo.

Para comparar los valores de rugosidad entre las diferentes muestras se ha calculado la rugosidad media cuadrática (*rms*, *root mean square*) a partir de las imágenes de AFM. La *rms* se define en la Ec.(2.2)

$$rms = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L (z(x) - \overline{z(x)})^2 dx} \quad (2.2)$$

La microscopía AFM se ha utilizado para medir la rugosidad de las muestras de h-BN. Para las medidas de AFM se utilizó un equipo Nanoscope IIIa.

2.2.3. Espectroscopías vibracionales

a) Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman consiste en la dispersión inelástica de un fotón que interacciona con la materia. La interacción entre la radiación incidente y la molécula da lugar a una excitación de la molécula. La molécula excitada puede relajarse en dos procesos distintos. Si vuelve a su estado energético original, se libera un fotón de energía igual a la radiación incidente. Este proceso se conoce como dispersión elástica o de Rayleigh. Sin embargo, algunos fotones sufren un proceso inelástico y no regresan a su estado original. Si la molécula acaba en un estado energético superior, el fotón emitido tiene menos energía que la radiación incidente y se conoce como dispersión *Stokes*. Por el

contrario, si la molécula acaba en un nivel energético inferior, el fotón emitido tiene más energía que la radiación incidente y se conoce como radiación *anti-Stokes*. La frecuencia de vibración de las moléculas está determinada por su estructura. Sólo las vibraciones que induzcan un cambio en la polarizabilidad de los enlaces son activas Raman. El número y simetría de los modos de vibración proporcionan una huella única de cada molécula, por lo que la espectroscopía Raman puede utilizarse para identificar compuestos [6].

En este trabajo se ha utilizado la espectroscopía Raman para la caracterización de las capas de grafeno. Las muestras han sido caracterizadas usando un microscopio Raman confocal WITec-ALPHA 300 AR.

b) Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopía de absorción infrarroja estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja. El espectro infrarrojo es generado por la absorción de fotones del espectro infrarrojo por moléculas, lo que genera una transición entre niveles vibracionales dentro del estado electrónico en el que se encuentre la molécula.

Los modos vibracionales aparecen típicamente a valores inferiores de 4000 cm^{-1} . Los cambios en dichos modos están cuantizados y sólo son activos IR aquellos que inducen un cambio en el momento dipolar del enlace.

Los espectros mostrados en este trabajo se han adquirido en modo transmisión con incidencia normal desde 400 hasta 4000 cm^{-1} . Las medidas fueron tomadas con un equipo de la marca ABB, modelo MB3000

2.2.4. Propiedades ópticas

a) Espectroscopía de absorción UV-VIS-NIR

La espectroscopía de absorción ultravioleta-visible-infrarrojo cercano estudia los fenómenos de absorción, transmisión y reflexión de un medio material cuando interacciona con un haz de luz.

Cuando un haz de luz atraviesa un material, la intensidad de la señal transmitida viene dada por la ecuación de Lambert-Beer (ecuación (2.3), donde α es el coeficiente de absorción y d el espesor de la muestra:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (2.3)$$

En este estudio se ha utilizado la espectroscopía UV-VIS-NIR para la determinación del espesor de las capas de nitruro de boro y de carbono y para la determinación del gap electrónico del h-BN mediante la ley de Tauc [7].

El sistema utilizado en este trabajo ha sido un espectrofotómetro SolidSpec 3700 de la casa Shimadzu.

b) Elipsometría Espectroscópica (SE)

La elipsometría mide el cambio de la polarización de la luz cuando es reflejada por una superficie. El campo eléctrico de la luz reflejada se puede descomponer en dos componentes ortogonales cuya amplitud relativa y fase determinan de forma unívoca la elipticidad de la luz reflejada.

Los cambios en el estado de polarización se representan por los parámetros ψ y δ que se definen en la ecuación (2.4):

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \cdot e^{-i\delta} \quad (2.4)$$

Donde ρ es el ratio entre el coeficiente de reflexión de la componente con polarización p (paralela) del campo incidente y el coeficiente de reflexión de la componente con polarización s (perpendicular) expresado en forma polar.

La elipsometría espectroscópica permite determinar con precisión el espesor y las constantes ópticas y eléctricas de los materiales en capa delgada. Una de sus principales ventajas es que permite la determinación de estas propiedades en sistemas multicapa de forma no destructiva [8].

En este trabajo se ha utilizado la elipsometría espectroscópica para determinar las propiedades de sistemas multicapa h-BN/SiO₂/Si. Las medidas se han realizado usando un equipo SOPRA GES 5E.

2.2.5. Espectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde (XANES)

La espectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde (XANES, *X-ray Near Edge Spectroscopy*) estudia la fotoabsorción por parte de un átomo para dar lugar a transiciones electrónicas desde los niveles internos del átomo hasta la banda de conducción del sólido [9], fijándose en el rango de rayos x cercano a la energía de la transición.

Tras el proceso de absorción el átomo se encuentra en un estado excitado, cuya desexcitación provocará la emisión de fotones y electrones. Conectando eléctricamente la

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

muestra a tierra y situando un amperímetro entre medias, podemos conocer la cantidad de corriente drenada en función de la energía del fotón incidente, lo que es equivalente a obtener una imagen de la densidad de estados desocupados en la banda de conducción. Este método de medida se denomina TEY (*Total Electron Yield*). La mayoría de electrones que consiguen escapar de la muestra sin recombinarse proceden de niveles cercanos a la superficie de la muestra, por lo que la profundidad del análisis es del orden de 5 nm.

El proceso de absorción empieza en el momento en que la energía del fotón es igual a la diferencia de energías entre el nivel interno del electrón a ser excitado y el mínimo de la banda de conducción. En este momento se experimenta un aumento intenso de la señal, que suele denominarse borde de absorción y permite caracterizar la composición del material que se está analizando. La región cercana al borde se extiende hasta 50 eV por encima del comienzo del mismo y es única para cada material, permitiendo incluso identificar distintas fases alotropicas para un mismo compuesto.

Las medidas XANES de este trabajo se han utilizado para identificar la calidad, composición y orientación de los planos basales de las muestras de h-BN depositadas mediante IBAD.

Las medidas de absorción XANES de este trabajo se han realizado en la línea PM3 del sincrotrón BESSY-II en Berlín (Alemania). Se utilizó la estación de trabajo ALICE.

2.2.6. Espectroscopía de masa de iones secundarios (SIMS)

La espectroscopía de masa de iones secundarios, SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) es una técnica de análisis elemental, isotópico y molecular de la superficie de un sólido con capacidad de detección de hasta parte por millón.

La técnica consiste en el bombardeo de la superficie del material a analizar con iones en el rango energético de unos pocos keV. Generalmente se utilizan iones de argón (Ar^+) aunque esto puede cambiar dependiendo del material a analizar [10]. En el proceso de bombardeo iónico de la superficie se produce la emisión de átomos, aglomerados de partículas y fragmentos de moléculas. Una parte de estas partículas emitidas estará ionizada. La técnica SIMS consiste en el análisis mediante un espectrómetro de masas de los iones secundarios una vez han sido extraídos y filtrados.

A parte de la composición de la superficie, los patrones de fragmentación molecular aportan información sobre la estructura molecular o cristalina de la superficie. Si los iones del haz primario reaccionan con los átomos del sustrato, la técnica SIMS nos proporciona información sobre los productos de reacción. Además, la posibilidad de colimar el haz de iones permite la realización de imágenes topográficas de composición.

La técnica SIMS puede ser aplicada sobre cualquier tipo de material que permita trabajar en vacío. No obstante, debido a la erosión generada en el material a analizar, es considerada una técnica destructiva.

Las medidas SIMS presentadas en este trabajo han sido realizadas en colaboración con el grupo del Prof. Piotr Caban en el Institute of Electronic Materials Technology (ITME) de Varsovia, Polonia.

2.3. Bibliografía

- [1] Gago R, Jiménez I, Albella JM. "*Chapter 10-Thin Film Growth by Ion-Beam-Assisted Deposition Techniques*". En: Pauleau Y, editor. *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*. Elsevier p. 345-82(European Materials Research Society Series). (2006).
- [2] Singh J, Wolfe DE. *J Mater Sci.* **40**:1-26 (2005).
- [3] Goldstein JI, Newbury DE, Echlin P, Joy DC, Lyman CE, Lifshin E, et al. "*Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*". Springer US (2003).
- [4] Williams DB, Carter CB. "*Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*". 2.^a ed. Springer US (2009).
- [5] Haugstad G. "*Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*". John Wiley and Sons (2012).
- [6] Schrader B. "*Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*". John Wiley & Sons 814 p. (2008).
- [7] Tauc J. *Materials Research Bulletin.* **3**:37-46 (1968).
- [8] Fujiwara H. "*Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*". Wiley (2007).
- [9] Stöhr J. "*NEXAFS Spectroscopy*". Springer Berlin Heidelberg (1992).
- [10] Benninghoven A, Giber J, Laszlo J, Riedel M, Werner HW, editores. "*Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS III: Proceedings of the Third International Conference, Technical University, Budapest, Hungary, August 30–September 5, 1981*". Springer-Verlag(Springer Series in Chemical Physics). (1982).

Capítulo 3. Desarrollo del sistema de retardo de iones

El bombardeo iónico durante el proceso de deposición de un material modifica sus características estructurales (entorno de enlace, tamaño de grano y orientación cristalina). La energía de los iones es un parámetro crítico en el proceso del bombardeo sobre el que pretendemos tener un control muy detallado, lo que es el objeto de este capítulo.

3.1. Introducción. Tipos de fuentes de iones.

Entre los procesos de deposición física, los procesos asistidos por iones destacan por ser mucho más energéticos que el bombardeo catódico o la evaporación térmica. Esta diferencia de energía es debido al haz de iones utilizado y se presenta como una de las principales ventajas de los procesos IBAD frente a otras técnicas.

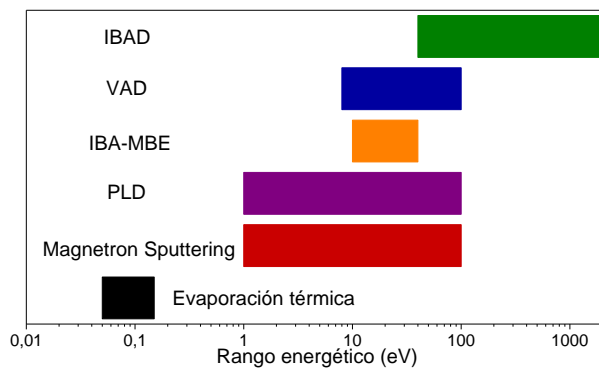


Figura 3.1 Rangos energéticos de las distintas técnicas PVD

La Figura 3.1 muestra los rangos energéticos de los distintos procesos de deposición física en fase vapor (PVD). La evaporación térmica es el proceso menos energético, con un rango entre 0.02 y 0.2 eV. Las técnicas de bombardeo catódico (*Magnetron Sputtering*) y

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

depósito por láser pulsado (PLD, *Pulsed Laser Deposition*) tienen energías de trabajo entre 1 y 100 eV. La epitaxia de haces moleculares asistida por iones (IBA-MBE, *Ion Beam Assisted-Molecular Beam Epitaxy*) opera entre los 10 y los 50 eV y el depósito por arco catódico (VAD, *Vacuum Arc Deposition*) entre los 10 y los 100 eV. Por último, el depósito asistido por iones (IBAD) tiene el rango energético más amplio, pudiendo operar desde los 40 eV hasta los 2000 eV [1].

La alta energía del haz de iones utilizado tiene múltiples efectos sobre el proceso de crecimiento: el haz de iones modifica el número, densidad y forma de los centros de nucleación durante los primeros estadios de crecimiento. El bombardeo iónico crea defectos en el sustrato, que actúan como centros de nucleación reduciendo el tamaño de grano en el material resultante. Por el contrario, el efecto de *sputtering* del haz de iones sobre el propio material depositado puede eliminar totalmente los núcleos más pequeños, aumentando el tamaño de grano. Además, la transferencia de energía de los iones a los adátomos provoca un aumento de la movilidad de los mismos, favoreciendo la coalescencia de las islas más pequeñas. Durante el proceso de deposición compiten todos estos procesos, de tal forma que pequeños cambios en los parámetros de crecimiento pueden dar lugar a capas con propiedades muy distintas [2–4].

Las iones de alta energía también modifican la distribución en profundidad de los átomos, dando lugar al mezclado de fases y provocando intercaras difusas, poco deseables para algunas aplicaciones. Además, pueden inducir defectos en el material que se está depositando, aparición de fases metaestables y de tensiones en la estructura cristalina.

Las fuentes de iones se clasifican por el rango de energía en el que pueden trabajar, la densidad de corriente máxima de extracción y su tamaño de haz. Todos estos parámetros se

encuentran interrelacionados. Las fuentes de iones tipo Kaufman son fuentes de haz extenso que tienen las ventajas de permitir trabajar en un amplio rango de energías de los iones (desde 100 eV hasta 2 keV) y con densidades de corriente de haz de varios mA/cm², pero no funcionan correctamente en el límite de bajas energías. En concreto, nuestro modelo no permite trabajar con energías de extracción menores de 150 eV [5,6].

Las fuentes de iones End-Hall fueron desarrolladas para trabajar con corrientes de hasta 1 A en el rango de bajas energías (30-120 eV). Destacan por su sencillez mecánica y su robustez, lo que las hace aptas para su uso en aplicaciones industriales [7]. Las fuentes de radiofrecuencia permiten un rango energético entre los 100 eV y los 5 keV y cuentan con la ventaja de que la energía de los iones y la corriente del haz se encuentran completamente desacoplados, lo que permite un gran control sobre las condiciones de trabajo. Además, su funcionamiento sin filamento las ha hecho muy populares para el trabajo con gases reactivos como el oxígeno, que deterioran el filamento obligando a un costoso mantenimiento. [8]. Las fuentes tipo Penning permiten conseguir grandes corrientes de iones pesados y están enfocadas a la producción de iones metálicos, sin embargo, producen un haz de baja calidad, con mucho ruido y que varía mucho durante el tiempo de operación de la fuente de iones [9].

Tradicionalmente se denomina IBAD de baja energía (*Low Energy-IBAD*) a las técnicas de depósito asistido por iones que trabajan con iones entre 40 eV y 250 eV [10–13]. No obstante, resulta interesante explorar el régimen de trabajo por debajo de este límite inferior. La implementación de un sistema de retardo de iones nos permite alcanzar rangos energéticos por debajo del denominado “IBAD de baja energía” conservando la alta

densidad de corriente y la estabilidad que puede proporcionar una fuente de iones tipo Kaufman.

3.2. Funcionamiento de fuentes de iones Kaufman

Las fuentes de iones tipo Kaufman fueron desarrolladas en la década de 1960 como parte del programa de desarrollo de la NASA de propulsores espaciales [14]. En los años 70 este tipo de fuentes se adaptaron para su uso industrial [15] con aplicaciones de pulido iónico y deposición reemplazando el gas de mercurio utilizado en la primera generación por argón y cambiando el cátodo hueco por filamentos de materiales refractarios.

La Figura 3.2-a ilustra los componentes principales de una fuente de iones tipo Kaufman. El cátodo central, compuesto por un filamento de wolframio, emite electrones por efecto termoiónico. Los electrones son atraídos hacia el ánodo, que se encuentra polarizado positivamente (50-55 V). En torno a las paredes del ánodo se sitúan varios imanes que aumentan el recorrido de los electrones. Son los electrones los que en su trayectoria ionizan parte de las moléculas del gas presentes en la cámara de descarga, dando lugar a la generación del plasma.

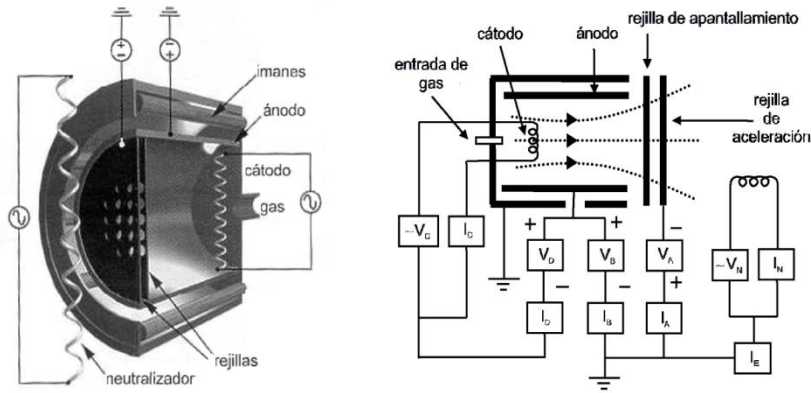


Figura 3.2 a) Sección transversal de una fuente de iones tipo Kaufman mostrando los principales componentes b) esquema eléctrico de una fuente de iones tipo Kaufman [16].

La Figura 3.2-b muestra el esquema eléctrico de la fuente de iones tipo Kaufman. Una vez generado el plasma en la cámara de descarga, la extracción de los iones se produce gracias a dos rejillas de molibdeno situadas a la salida de la fuente. La primera rejilla es la rejilla de apantallamiento, que se encuentra eléctricamente aislada del resto de componentes (flotante) y adquiere el potencial del plasma. Cuando la dimensión de los orificios de la rejilla es menor que la longitud de Debye [17], la rejilla actúa como una superficie de potencial constante, apantallando el plasma y confinándolo dentro de la cámara de descarga.

La segunda rejilla es la rejilla de aceleración. Se encuentra a un potencial negativo, llamado voltaje de aceleración. Algunos de los iones cercanos a la rejilla de apantallamiento logran escapar de la cámara por efecto del voltaje de aceleración. La contribución de cada uno de los agujeros de la rejilla da lugar a la generación del haz de iones. En nuestro equipo la rejilla de aceleración es ligeramente convexa para conseguir un haz divergente que favorezca la homogeneidad del haz de iones.

A la salida del cañón de iones, el sistema dispone de un filamento neutralizador de uso opcional. Su función es equilibrar la carga del haz de iones hasta conseguir una carga neta nula mediante el aporte de electrones, para evitar el ensanchamiento provocado por la repulsión electrostática. Este dispositivo no ha sido usado en los experimentos realizados en esta tesis pues el ensanchamiento del haz de iones favorecería la homogeneidad de las muestras depositadas.

El cañón de iones utilizado ha sido una fuente de iones de 8 cm de la marca Veeco.

3.3. Caracterización de una fuente de iones Kaufman

La implementación de un sistema de retardo modificará el comportamiento del haz de iones en su llegada al sustrato. Por ello se hace imprescindible un conocimiento detallado del comportamiento de la fuente de iones, que queda determinado por la densidad de corriente, el perfil energético de los iones, la distribución espacial, la dispersión angular, el área de trabajo y el rango de operación. En estudios previos de nuestro cañón de iones [16] se determinó que tiene una zona central de 8 cm de diámetro donde la densidad de corriente tiene una variación menor del 5% y una caída fuera de esta zona de tipo gaussiano. En esta sección se describe un estudio detallado de la densidad de corriente y la distribución energética.

Existen diversos sistemas para la caracterización de un haz de iones. A la hora de realizar la medida es necesario tener en cuenta la energía del haz a medir, su corriente o la

importancia de la estructura temporal del haz. Los métodos más utilizados se resumen a continuación:

La caracterización por calorimetría se basa en la medida de la potencia del haz y de la energía depositada. Al ser independiente de la composición eléctrica del haz, permite realizar estimaciones sobre el flujo total de partículas del haz, calorimetría radial y dosis de implantación iónica [18].

Los transformadores de corriente del haz son otra clase de dispositivos usados para la medida de corriente iónica. Funcionan haciendo pasar el haz a través del agujero de un transformador toroidal. Su principal ventaja es que no perturban el haz medido, por lo que son los más adecuados para mediciones *in situ*, pero son más costosos y su alta sensibilidad hace complicada su implementación en algunos sistemas [19].

La copa de Faraday recoge los iones del haz en una copa eléctricamente aislada y mide la corriente utilizando un amperímetro. Los distintos diseños de la copa la dotan de una gran versatilidad y le permiten adaptarse para lidiar con problemas como son la emisión de electrones secundarios por efecto de los iones del haz incidente, la generación de iones por los átomos del gas residual o la degradación de los elementos que forman la copa por efecto del bombardeo iónico.

La copa de Faraday ha sido el método utilizado para caracterizar la fuente de iones [20–22]. No obstante, y para aprovechar la versatilidad antes mencionada, se ha utilizado una copa de Faraday de diseño propio. En la Figura 3.3-a se muestra el montaje de la copa de Faraday dentro del sistema de crecimiento. La copa se ha ubicado a la misma distancia del cañón de iones que los sustratos durante el proceso de deposición (35 cm), para que la

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

densidad de corriente, que se define como el número de iones por unidad de tiempo y de área, sea equivalente.

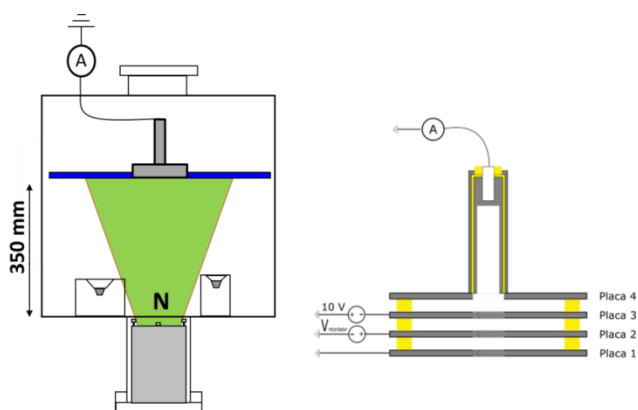


Figura 3.3 a) Esquema de montaje de la copa Faraday. b) Detalle de la copa Faraday

La Figura 3.3-b muestra el detalle de la copa de Faraday. Está constituida por 4 placas metálicas aisladas eléctricamente entre sí mediante cerámicas. La función individual de las placas se detalla a continuación.

La placa 1 se coloca en contacto con el plato portamuestras y se encuentra, por tanto, conectada a tierra. Su función es apantallar la copa de Faraday de campos eléctricos exteriores a la misma. La placa 2 está conectada a una fuente de alimentación que la polariza positivamente y actúa como placa retardadora. Su función es discriminar los iones por energía, repeliendo aquellos con energía menor que el potencial retardador. La placa 3 es la placa supresora, está conectada a una fuente de alimentación que la polariza a -10 V y su misión es desviar los electrones presentes en el haz y reflejar los electrones secundarios creados en la placa 4, su importancia se detalla más adelante. La placa 4 está conectada a una copa cilíndrica y actúa como detector. Su forma cilíndrica está diseñada para favorecer la recombinación de los electrones secundarios en su interior. De la placa 4 sale una

conexión hasta un amperímetro, que mide la corriente. En las aperturas de las placas se han colocado tres rejillas metálicas para garantizar la homogeneidad del campo eléctrico a lo largo de las aperturas. Cada rejilla tiene una transmisión individual del 30%. Experimentalmente se ha comprobado que el efecto de las tres rejillas en serie es equivalente a una transmisión global del 10%.

Los experimentos se han realizado de forma automatizada para optimizar la relación señal-ruido utilizando un multímetro Keithley 2000, dos fuentes de alimentación EA-PS 9000 2U y un flujo de N_2 de 11 sccm. Los detalles sobre el proceso de medida serán desarrollados en la sección 3.6.

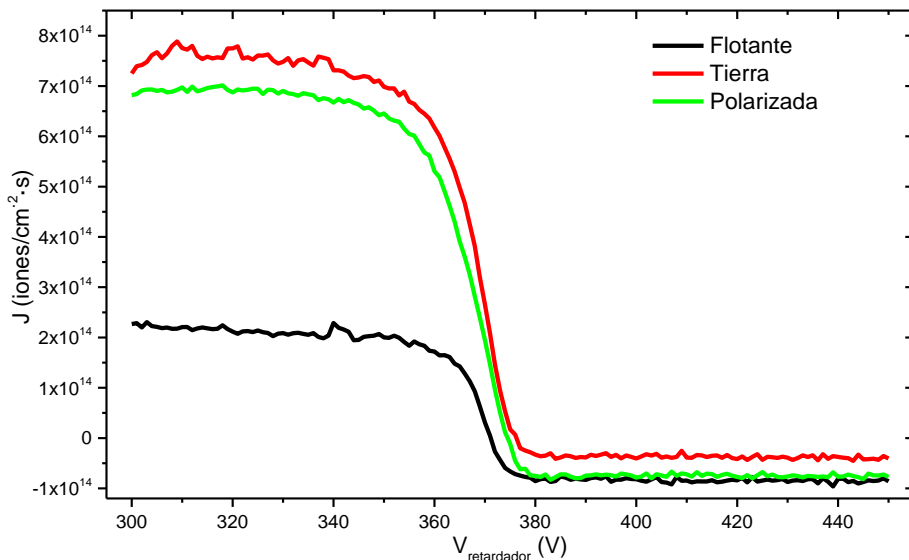


Figura 3.4 Medidas de la corriente iónica en función del potencial retardador en la copa de Faraday para distintas condiciones de la placa supresora.

En la Figura 3.4 se analiza la importancia de la placa 3, la placa supresora. Cuando la placa supresora se encuentra flotante la acumulación de cargas en el interior de la copa de Faraday da lugar a una subestimación de la corriente iónica. Al conectar la placa supresora

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

a tierra desaparece el efecto de acumulación de carga, pero se puede observar una fuerte contribución de electrones secundarios en forma de ruido en la señal. Al conectar la placa supresora a un potencial negativo de 10 V desaparece la contribución de los electrones secundarios de la señal y obtenemos una lectura correcta de la corriente iónica [23].

Tras establecer las condiciones óptimas de medida, se procedió a medir la relación entre la corriente drenada a tierra por el cañón de iones I_{beam} y la densidad de corriente, J , para distintos valores del voltaje de extracción, V_{beam} (Figura 3.5). En todos los casos el comportamiento es similar, presentando una región lineal para valores bajos de la corriente drenada y a continuación un estado de saturación. El límite de saturación se alcanza debido a la repulsión electrostática entre los iones y a la óptica del cañón.

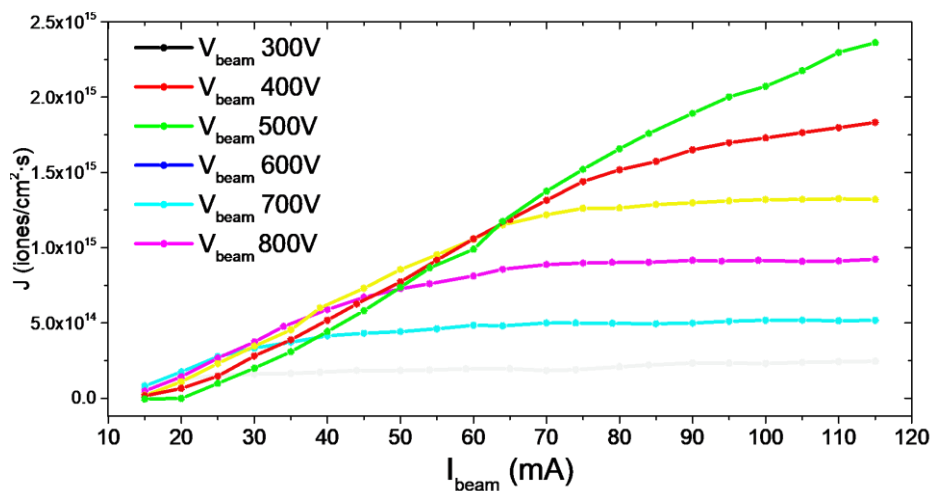


Figura 3.5 Evolución de la corriente iónica en función de la corriente del haz para distintos voltajes de extracción

Variando el potencial de la placa retardadora (Placa 2) de la copa de Faraday podemos medir la composición energética de los iones del haz, como se mostró en la Figura 3.4. En la Figura 3.6-a se presenta la primera derivada de la corriente iónica para distintas corrientes de extracción a un voltaje de extracción de 400 V. Estas curvas representan la distribución energética del haz de iones. En la Figura 3.6-b se representan los parámetros de dicha distribución. E_{\max} mide el valor máximo de la energía de los iones, E_{\min} el valor mínimo y E_{peak} la posición del máximo de intensidad de la distribución. Se aprecian varias características de dichas distribuciones: El valor máximo de la energía de los iones se encuentra siempre por debajo del valor nominal de extracción. El máximo de la distribución se mantiene prácticamente constante para todos los valores de la corriente drenada. Además, la distribución se va ensanchando según aumenta la corriente drenada, inicialmente hacia valores de menor energía pero cuando la corriente es muy alta lo hace en ambas direcciones debido a la repulsión electrostática entre los iones del haz. La Figura 3.6-c muestra la anchura a mitad de pico (FWHM, *Full Width Half Maximum*) y la diferencia de energía entre el mínimo y el máximo de la distribución. Podemos observar que mientras la anchura a mitad de pico aumenta poco para valores bajos de la corriente drenada, la diferencia de energía crece de forma constante, mostrando cómo los efectos de la repulsión electrostática ensanchan las colas de la distribución pero sin afectar a la parte central donde se concentran la mayor parte de los iones.

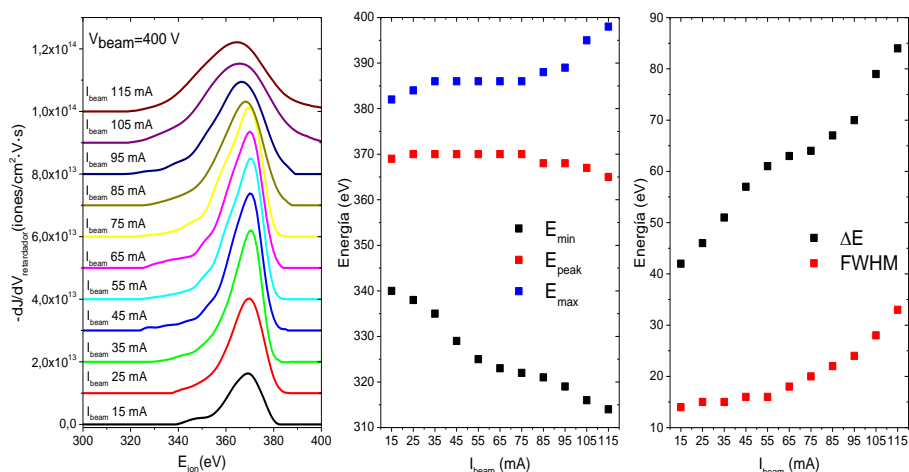


Figura 3.6 a) Distribución energética de los iones para distintas corrientes de extracción b) Energía mínima, pico y máxima de la distribución energética. c) FWHM y variación de energía de la distribución energética.

El progresivo ensanchamiento de la distribución energética de los iones se traduce en una pérdida de calidad del haz, al ser este menos monocromático. Además, bajos valores de las corrientes de drenado dan lugar a plasmas inestables. Se hace necesario encontrar un equilibrio entre la densidad de corriente iónica, una configuración estable del cañón de iones y una distribución energética de los iones lo suficientemente estrecha.

3.4. Efecto del retardo sobre el haz de iones

Resulta necesario conocer como modifica las propiedades del haz de iones la aplicación de un voltaje de retardo. Para ello, definimos la energía promedio del haz de iones como el primer momento de la distribución energética de los iones que llegan a la muestra:

$$\langle E_{ion} \rangle = \frac{\int_0^{\infty} (E) \cdot f(E) \cdot dE}{\int_0^{\infty} f(E) \cdot dE} \quad (3.1)$$

Al aplicar un voltaje retardador los iones con energía menor que el retardo aplicado no llegarán al sustrato, y los que tienen energía mayor o igual, serán frenados. En la Figura 3.7 podemos observar cómo afecta el potencial retardador a la distribución energética de los iones. Cuando el potencial retardador es menor que el mínimo de la distribución esta se ve desplazada a energías menores pero no se modifica su forma. Cuando el potencial aplicado es mayor, la distribución se corta y algunos iones son desviados. Por último, si el potencial es mayor que el máximo de la distribución, todos los iones son desviados fuera de la muestra.

Debido a la modificación inducida por el potencial retardador en la distribución energética de los iones, la ecuación (3.1) se convierte en:

$$\langle E_{ion}(x) \rangle = \frac{\int_x^{\infty} (E - V) \cdot f(E - V) \cdot dE}{\int_x^{\infty} f(E - V) \cdot dE} \quad (3.2)$$

Y la desviación estándar se calcula así:

$$\sigma(x) = \sqrt{\frac{\int_x^{\infty} f((E - V)^2) dE - \int_x^{\infty} f(E - V)^2 dE}{\int_x^{\infty} f(E - V) dE}} \quad (3.3)$$

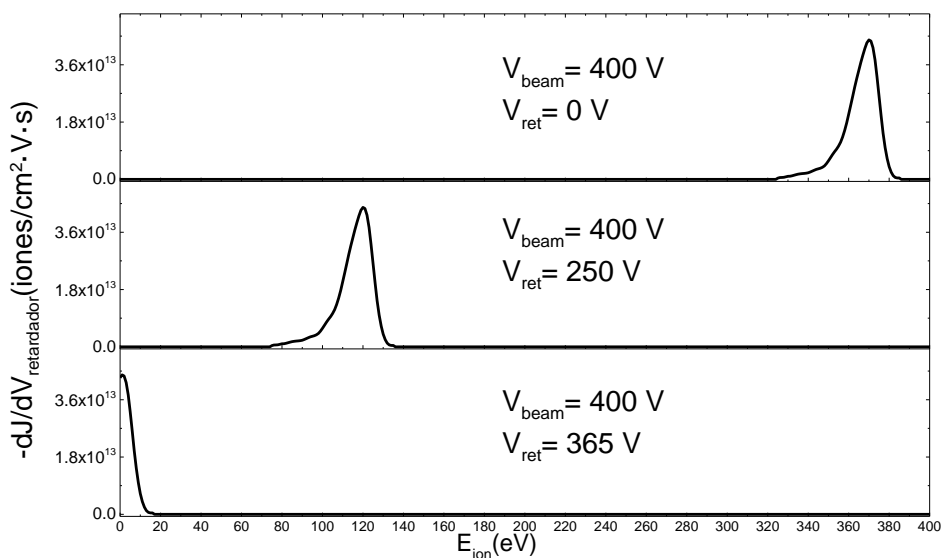


Figura 3.7 Modificación de la distribución energética de los iones debido al potencial retardador.

El posible truncamiento de la distribución de los iones da lugar a tres regímenes de comportamiento para la técnica de retardo de iones. En primer lugar, cuando el potencial retardador es menor que el mínimo de la distribución, nos encontramos en el régimen de frenado: todos los iones que salen del cañón llegan a la muestra, no se disminuye la densidad de corriente y se reduce la energía promedio del haz. En segundo lugar, si el potencial retardador se encuentra entre el mínimo de la distribución y el máximo, nos encontramos en el régimen de desvío: algunos electrones son desviados, por lo que se reduce la densidad de corriente pero el haz resultante es más monocromático. Por último, si el potencial retardador es mayor que el máximo de la distribución, nos encontramos en el régimen nulo, donde todos los iones son desviados y la densidad de corriente cae hasta 0. En la Figura 3.8 se analizan los regímenes para una configuración de $V_{\text{beam}}=400 \text{ V}$ y $I_{\text{beam}}=45 \text{ mA}$.

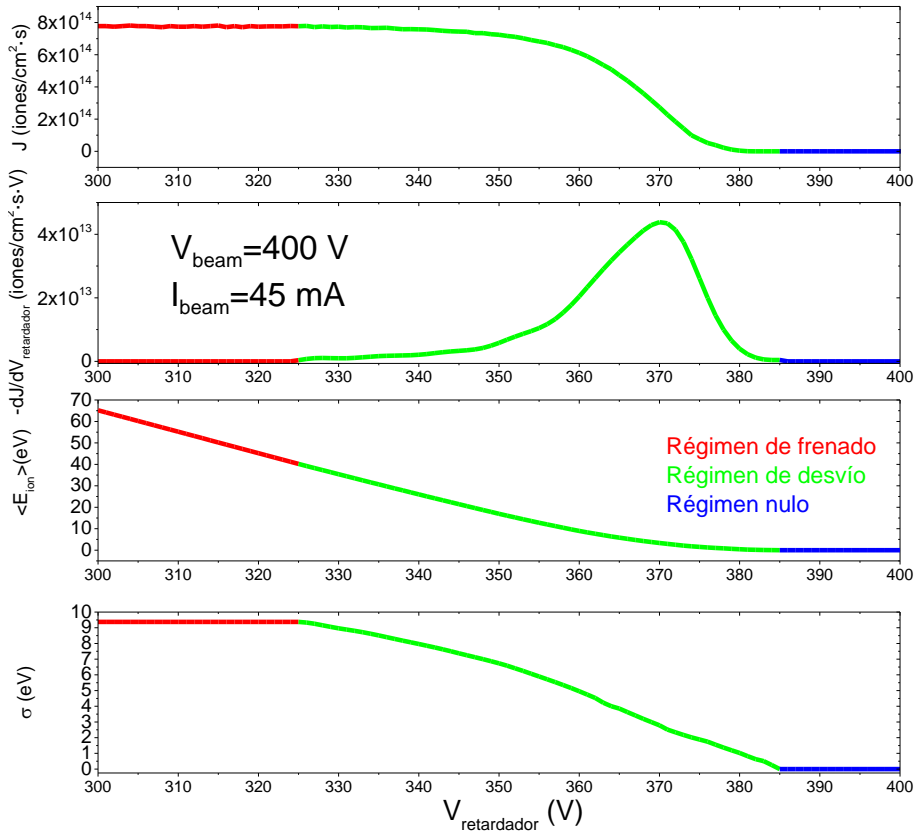


Figura 3.8 a) Medida de la corriente iónica en función del potencial retardador b) Derivada de la corriente iónica respecto del potencial retardador c) energía promedio del haz de iones en función del potencial retardador d) desviación estándar de la distribución energética de los iones.

La Figura 3.8-a muestra la medida de la corriente iónica por la copa de Faraday en función del potencial retardador. La Figura 3.8-b representa la derivada con respecto del potencial retardador de la corriente iónica. Esta curva representa la distribución energética del haz de iones, mostrando cómo varía la anchura cromática del haz. La Figura 3.8-c es el cálculo de la energía promedio del haz de iones según la ecuación (3.2). La Figura 3.8-d presenta el cálculo de la desviación estándar de la distribución energética según la ecuación (3.3). Es una medida de la monocromaticidad del haz de iones, y de cómo según vamos aumentando el potencial retardador y disminuimos la energía promedio de los iones, disminuimos la

dispersión cromática del haz. Se puede observar cómo los cambios en la distribución energética de los iones se reflejan en la energía promedio y en la desviación estándar, dando lugar a los tres regímenes de comportamiento anteriormente explicados.

Desde 0 hasta 325 V de potencial retardador nos encontramos en el régimen de frenado, donde la energía del haz de iones se va reduciendo de forma lineal con el potencial retardador. Desde 325 V hasta 385 V nos encontramos en el régimen de desvío, donde la energía promedio del haz de iones varía desde 40 eV hasta 0 eV, según va disminuyendo la densidad de corriente. A partir de 385 V de potencial retardador aparece el régimen nulo, donde no llegan iones al sustrato.

Variando el potencial retardador podemos seleccionar la energía del haz de iones con el que queremos trabajar, permitiendo trabajar en rangos energéticos por debajo de las condiciones de operación de nuestra fuente de iones a la vez que disminuimos la dispersión energética de los iones.

3.5. Implementación

Conocida la composición y el comportamiento del cañón de iones bajo los efectos de un potencial retardador, se procedió a la implementación de un sistema de retardo de iones en nuestro portamuestras para poder trabajar en el régimen de iones de baja energía.

En la Figura 3.9 se muestra el método utilizado para implementar un sistema de retardo de iones compatible con la tecnología IBAD. El horno descrito en la sección 2.1.2 cuenta con dos circuitos eléctricos aislados entre sí y tiene un área de trabajo efectiva de 25 cm². El primero de los circuitos es el sistema calefactor y permite trabajar con temperaturas

hasta 1400° C. El correspondiente calibrado que relaciona la potencia disipada con la temperatura alcanzada puede encontrarse en la sección 2.1.2. El segundo circuito está conectado con la placa de molibdeno donde se apoyan los sustratos durante el crecimiento. Al ser polarizado positivamente genera un campo eléctrico que será el encargado del retardo de los iones.

Inicialmente el horno se colocaba de forma paralela al plato portamuestras, pero se comprobó que los iones reflejados por el campo eléctrico interferían con el plasma generado dentro del cañón de iones. Colocando el horno con un ángulo de 21° respecto del plato portamuestras, la trayectoria de los iones reflejados queda fuera del cañón de iones y no se compromete la estabilidad del plasma.

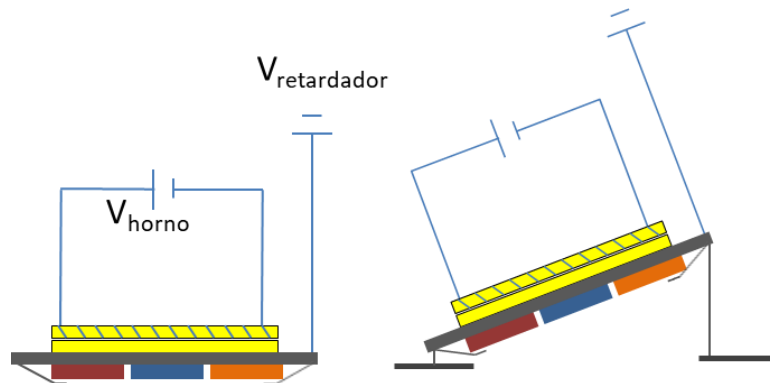


Figura 3.9 a) Esquema del sistema de retardo de iones. b) Colocación del sistema de retardo de iones en el equipo IBAD.

3.6. Automatización y protocolos de comunicación

Para estudiar con el detalle requerido el comportamiento y características del cañón de iones, ha sido fundamental la automatización del proceso de medida y calibración del mismo.

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

La automatización del proceso de medida implica una mayor precisión en el cálculo de la corriente iónica por tres razones: En primer lugar, se disminuye la posibilidad de un error humano en la manipulación de los datos. Además, al no haber necesidad de un operario controlando el proceso de forma constante, puede aumentarse el tiempo de medida, disminuyendo el ratio señal-ruido. Por último, la disminución de la intervención humana también redundará en un aumento de la reproducibilidad, al existir un mayor control sobre los parámetros del proceso.

La comunicación con la instrumentación se ha realizado utilizando el lenguaje SCPI (*Standard Commands for Programmable Instruments*). En 1975 el IEEE (*Institute of Electrical and Electronical Engineers*) estandarizó un puerto de comunicación diseñado por la empresa Hewlett-Packard llamado *Hewlett Packard Interface Bus*, que más tarde pasó a llamarse GPIB (*General Purpose Interface Bus*). El estándar fue llamado IEEE 488.1[24] y definía los aspectos mecánicos del puerto de comunicación. En 1980 el IEEE puso en marcha el estándar IEEE 488.2[25], que definía cómo debía ser el protocolo de comunicación. Sin embargo, este estándar no incluía instrucciones sobre cómo debían ser los comandos de comunicación con el instrumento, dando pie a una serie de instrumentos totalmente carentes de interoperabilidad, pues incluso instrumentos del mismo fabricante usaban comandos distintos entre sí.

En 1990 el *SCPI consortium* publicó la primera versión del estándar SCPI como una capa adicional al estándar IEEE 488.2 que definía cómo debían ser los comandos usados para la comunicación con los instrumentos. Esto sirvió para crear una base común que garantizase la reusabilidad del código creado para equipos de medida, testado automático y metrología.

Las reglas más importantes del lenguaje SCPI son las siguientes:

- Los comandos SCPI son cadenas de texto codificados en ASCII.
- Los comandos SCPI han de permitir operaciones de configuración (*set*) y de medida (*query*).
- La estructura general de un comando SCPI es la siguiente: "FUNction:<name>[:VALue] <Level>" donde los caracteres en mayúscula son obligatorios. Si el comando solicita una medida terminará con un símbolo de interrogación "?". Por ejemplo: "MEASure:VOLT:age[:DC]". Para más información se puede consultar la web <https://www.ivifoundation.org>
- Para las estructuras de control, el procesado y almacenamiento de datos se ha utilizado el lenguaje Python3 con las siguientes librerías:
- *pySerial*: librería de Python para la comunicación mediante puertos de serie y RS232.
- *pyVisa*: el módulo desarrollado por la empresa National Instruments (creadores de *LabView*) para Python.
- *NumPy*: Módulo que implementa la estructura de vector multidimensional en Python e incorpora gran cantidad de funciones de alto nivel para realizar operaciones con ellas.

La resolución de las medidas de voltaje, corriente y resistencia de corriente continua se ve reducida por el ruido de la corriente alterna que alimenta el instrumento de medida. El parámetro de control para optimizar la calidad de señal es el número de ciclos de luz medidos (NPLC, *Number of Power Light Cycles*), que controla el tiempo de integración de

la medida. En las medidas presentadas en este capítulo se han utilizado NPLC superiores a 10 para conseguir una buena calidad de la señal.

La Figura 3.10 representa el proceso de medida de forma automatizada de la corriente iónica. En la primera parte, el ordenador manda a la fuente de alimentación la orden de poner la placa de alimentación al potencial retardador. A continuación, ordena al multímetro realizar la lectura de corriente en la copa de Faraday. Esta lectura es registrada y almacenada en el ordenador, que repite el proceso hasta completar la curva de calibración.

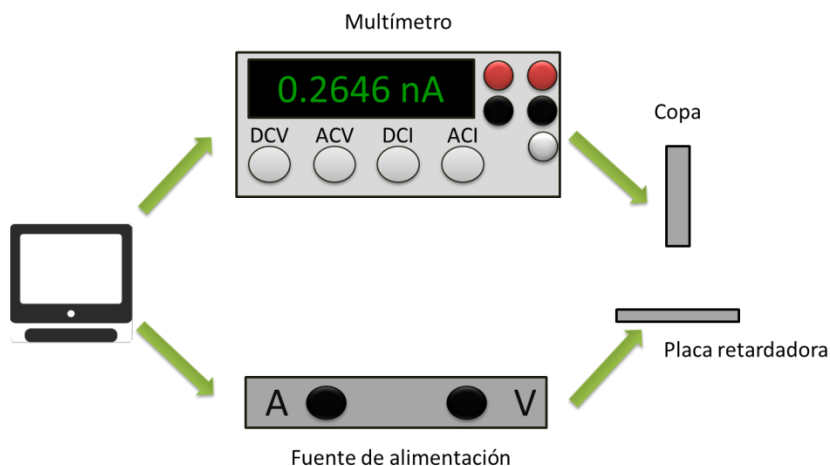


Figura 3.10 Esquema del proceso de medida de la corriente iónica de forma automatizada.

El lenguaje SCPI también sirve para comunicarse con la fuente de iones y el controlador de flujo de gases, por lo que todo el ciclo puede automatizarse para realizar barridos paramétricos cambiando la corriente I_{beam} , la energía de extracción V_{beam} o la presión de gas en la campana.

3.7. Conclusiones

- Se ha diseñado una copa de Faraday capaz de medir de forma efectiva la corriente iónica generada por la fuente de iones.
- La copa de Faraday diseñada tiene la capacidad de discriminar los iones según su energía, lo que permite medir la composición energética del haz de iones.
- La densidad de corriente medida en la muestra aumenta según lo hace la corriente medida por el cañón I_{beam} , pero existe un límite de saturación debido a la repulsión electrostática de los entre los iones a partir del cuál la corriente medida en la muestra no aumenta aunque lo haga I_{beam} .
- La distribución energética del haz de iones se ensancha hacia energías menores para valores bajos de corriente drenada, pero lo hace en ambas direcciones para valores altos.
- El cálculo de la energía promedio de los iones muestra tres regímenes de comportamiento en función del potencial retardador: el régimen lineal, donde todos los iones son frenados y la densidad de corriente permanece constante, el régimen de desvío, donde algunos iones son desviados y la densidad de corriente disminuye según aumenta el potencial retardador y el régimen nulo, donde no llegan iones al sustrato.
- El cálculo de la desviación estándar de la energía de los iones demuestra que según aumenta el potencial retardador y más iones son desviados, se reduce la dispersión cromática del haz, obteniéndose un haz de iones más monocromático.
- Se ha implementado de forma exitosa un sistema de retardo de los iones compatible con las condiciones de crecimiento para un sistema IBAD y se han

optimizado los parámetros para la caracterización del cañón de iones y obtener la mejor relación señal-ruido.

- La automatización del proceso de medida ha permitido realizar un estudio exhaustivo de las variaciones en el comportamiento de la fuente de iones con respecto a sus parámetros, principalmente el voltaje de extracción V_{beam} y la corriente drenada a tierra I_{beam} .

3.8. Bibliografía

- [1] Manova D, Gerlach J, Stephan M. *Materials*. **3** (2010).
- [2] Albella JM, editor. "*Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones*". Editorial CSIC - CSIC Press 708 p. (2003).
- [3] Mattox DM. "*Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*". 2. ed. Elsevier 746 p. (2010).
- [4] Cuomo JJ, Rossnagel SM, Haufman HR, Komanduri R. *Journal of Engineering Materials and Technology*. **112**:8-20 (1990).
- [5] Kaufman HR, Robinson RS. *Vacuum*. **39**:1175-80 (1989).
- [6] Kaufman HR, Cuomo JJ, Harper JME. *Journal of Vacuum Science and Technology*. **21**:725-36 (1982).
- [7] Kaufman HR, Robinson RS, Seddon RI. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. **5**:2081-4 (1987).
- [8] Lob H. "*Radio frequency ion beam source*". Google Patents (1991).
- [9] Rovey JL, Ruzic BP, Houlahan TJ. *Review of Scientific Instruments*. **78**:106101 (2007).
- [10] González-Elipse AR, Yubero F, Sanz JM. "*Low energy ion assisted film growth*". Imperial College Press (2003).
- [11] Mach J, Šamořil T, Voborný S, Kolíbal M, Zlámal J, Spousta J, et al. *Review of Scientific Instruments*. **82**:083302 (2011).
- [12] Mao YJ, Jiang BY, Ren CX, Liu XH, Zou SC. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **135**:492-500 (1998).

- [13]Quan JJ, Wolf SA, Wadley HNG. *Journal of Applied Physics*. **101**:074302 (2007).
- [14]Kaufman HR. Marton L, editor. *Advances in Electronics and Electron Physics*. **36**:265-373 (1975).
- [15]Barnes, S. E., Grindrod, D. C., Jolly, T. W., and Shaw, C. J. "*The design of industrial systems for ion beam sputter deposition of optical coatings*". En p. 441 (1987).
- [16]Cascales Fernández, José. "*Estudio de capas nanométricas de h-BN y grafeno para su apilamiento en multicapas*". Universidad Autónoma de Madrid
- [17]Hutchinson IH. "*Principles of Plasma Diagnostics*". Cambridge University Press 380 p. (1990).
- [18]Christodoulides CE, Freeman JH. *Nuclear Instruments and Methods*. **135**:13-9 (1976).
- [19]Volkmar C, Geile C, Neumann A, Hannemann K. *Review of Scientific Instruments*. **90**:033303 (2019).
- [20]Crofton M. "*Measurement of neutral xenon density profile in an ion thruster plume*". En: 27th Plasma Dynamics and Lasers Conference. American Institute of Aeronautics and Astronautics (1996).
- [21]Gahan D, Dolinaj B, Hopkins MB. *Review of Scientific Instruments*. **79**:033502 (2008).
- [22]Zhang Z, Tang H, Ren J, Zhang Z, Wang J. *Review of Scientific Instruments*. **87**:113502 (2016).
- [23]Ebrahimibasabi E, Feghhi SAH. *International Journal of Mass Spectrometry*. **386**:1-5 (2015).
- [24]"*IEEE 488.1-1987 - IEEE Standard Digital Interface for Programmable Instrumentation*".
- [25]*IEEE Std 4882-1992*. :1-254 (1992).

Capítulo 4. Nitruro de boro por IBAD como sustrato para grafeno

En este capítulo estudiaremos la síntesis de nitruro de boro mediante la técnica IBAD-reactivo y la caracterización de sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y dieléctricas.

4.1. Introducción

La síntesis de nitruro de boro fue descrita por primera vez en 1842 por Balmain [1] mediante el calentamiento de ácido bórico en la presencia de cianuro potásico. Sin embargo, no es hasta la década de 1980 cuando se empieza a desarrollar la síntesis de nitruro de boro en lámina delgada mediante las técnicas PVD [2–5] que nos ocupan en este capítulo.

El nitruro de boro (BN) es un compuesto binario III-V compuesto por igual número de átomos de boro ($Z=5$) y de nitrógeno ($Z=7$). En general, el BN es un excelente aislante electrónico, químicamente estable y con un *gap* electrónico mayor de 5 eV. Sin embargo, estas propiedades varían dependiendo de la fase cristalina del BN.

De forma análoga al carbono, el BN presenta fases cristalinas en las que predominan la hibridación sp^3 (fase tipo diamante) o la hibridación sp^2 (fases gráficas). Las principales fases cristalinas del BN con hibridación sp^3 son la cúbica (c-BN) y wurtzita (w-BN) y con hibridación sp^2 la romboédrica (r-BN) y hexagonal (h-BN).

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

Además de las fases anteriores, existe el nitruro de boro turbostrático, (t-BN), con hibridación sp^2 , donde los planos basales se ordenan con rotación aleatoria, y nitruro de boro amorfo (a-BN) con cierto orden de corto alcance tanto con hibridación sp^2 como con hibridación sp^3 .

La Figura 4.1 representa las principales estructuras cristalinas del BN. Los átomos rojos y azules representan las posiciones de los átomos de boro y de nitrógeno respectivamente. Las líneas en color negro indican la celda unidad. Las líneas discontinuas en color azul muestran la posición de los átomos en cada plano atómico.

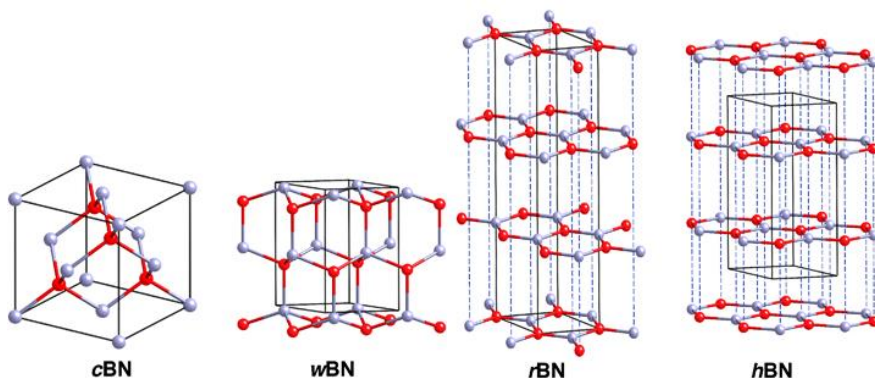


Figura 4.1 Representación esquemática de las estructuras cristalinas del BN [6].

En las fases c-BN y w-BN cada átomo está enlazado mediante hibridación sp^3 a otros tres átomos de la especie atómica opuesta, formando un tetraedro perfecto en el caso de la fase cúbica y una pirámide trigonal en el caso de la fase wurtzita.

En las fases r-BN y h-BN cada átomo está enlazado a otros tres de la especie opuesta mediante hibridación sp^2 formando planos de hexágonos donde los distintos planos están enlazados mediante enlaces de van der Waals más débiles. La estructura romboédrica presenta una secuencia de apilamiento ABCABC donde cada plano atómico se encuentra

desplazado una posición atómica respecto del plano inmediatamente superior y del inmediatamente inferior. En la fase hexagonal, cada átomo de boro se encuentra inmediatamente debajo de un átomo de nitrógeno de la capa superior formando una secuencia ABAB.

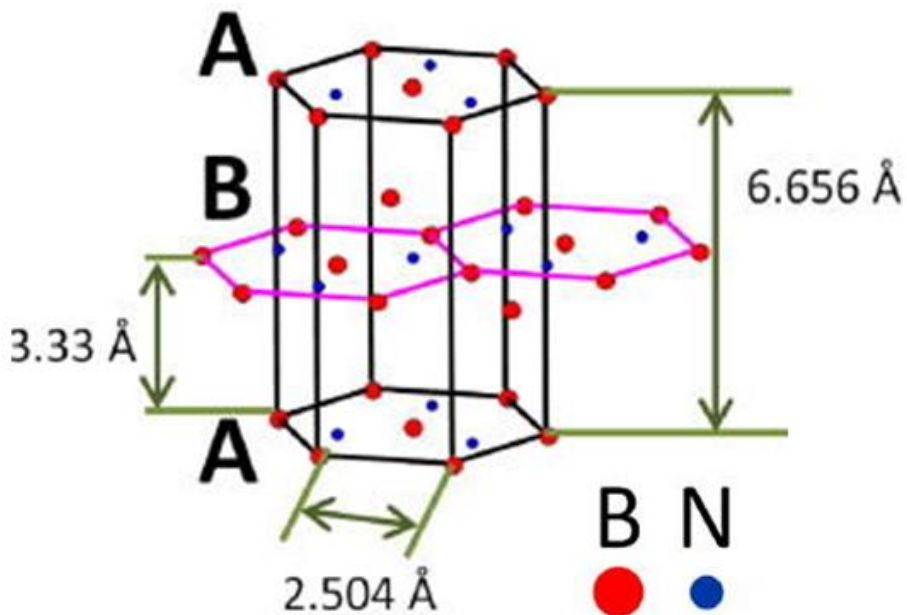


Figura 4.2 Parámetros de red de la estructura h-BN [6]

La Figura 4.2 representa los parámetros de red de la estructura h-BN. La distancia entre dos átomos de la misma especie dentro del mismo plano atómico, es decir, la distancia B-B o la distancia N-N es de 2.504 Å. La separación entre dos planos atómicos es de 3.33 Å.

La Figura 4.3 presenta las distancias interatómicas en el plano de h-BN. La distancia entre primeros vecinos, es decir, la distancia B-N dentro del mismo plano es de 1.45 Å. La distancia entre dos átomos en vértices opuestos del hexágono es de 2.908 Å.

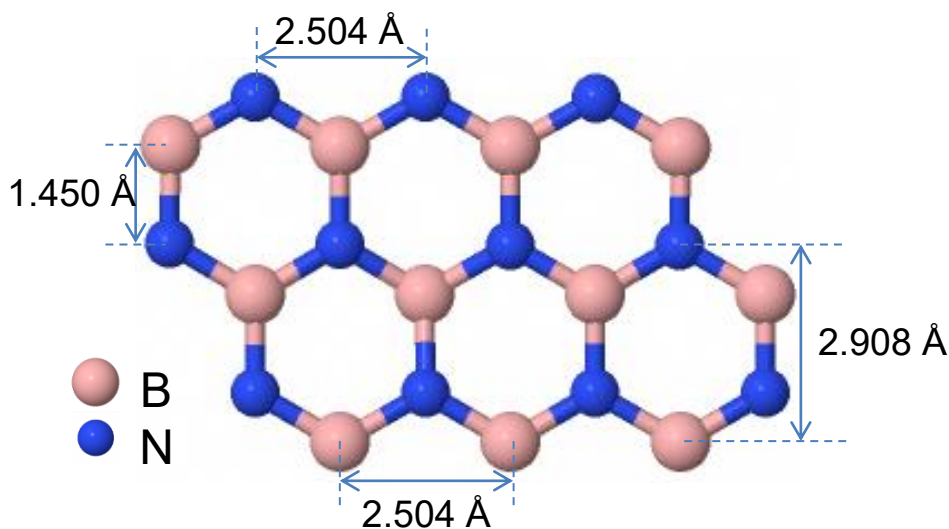


Figura 4.3 Distancias interatómicas en la estructura del h-BN.

La Figura 4.3 presenta las distancias interatómicas en el plano de h-BN. La distancia entre primeros vecinos, es decir, la distancia B-N dentro del mismo plano es de 1.45 Å. La distancia entre dos átomos en vértices opuestos del hexágono es de 2.908 Å.

La síntesis PVD de BN puede dar lugar a materiales donde predominan la fase cúbica, la fase amorfa y la fase hexagonal, dependiendo de las condiciones de crecimiento del material. En adelante en esta tesis, denominaremos h-BN al material sintetizado que presenta de forma preferente hibridación sp^2 , aunque esta denominación no se refiere de forma directa a la cristalinidad del material.

La caracterización del BN es problemática. La microscopía Raman ha demostrado ser tremendamente útil para caracterizar grafeno, pero no aporta el mismo volumen de información en el caso del BN. Del desplazamiento y anchura de su único pico, proveniente del modo fonónico E_{2G} y centrado en 1378 cm^{-1} para el caso ideal [7], se puede estimar el espesor de la capa y el grado de cristalinidad [8]. La espectroscopía de

transmisión FTIR, por otro lado, permite obtener mayor información, pero no es sensible a espesores por debajo de 25 nm y requiere el uso de sustratos transparentes en la región infrarroja del espectro electromagnético y pulidos por ambas caras.

La espectroscopía XANES con detección total de electrones (*Total Electron Yield*, TEY) aporta información sobre composición, entorno químico y orientación de los planos basales, pero sólo es sensible a los primeros 5 nm de la muestra, por lo que no permite la caracterización completa de muestras gruesas. Además, el material ha de ser depositado sobre sustratos conductores para evitar problemas de acumulación de carga.

La espectroscopía de absorción UV-VIS aporta información sobre el *gap* óptico del material, pero requiere del uso de sustratos transparentes (con un *gap* mayor que el del material depositado) como el zafiro. Por su parte, la elipsometría espectroscópica puede ser realizada sobre cualquier sustrato, pero las simulaciones necesarias para su interpretación resultan mucho más concluyentes si se realizan sobre el sistema SiO₂/Si debido a la interferencia que provoca el haz de luz incidente con la estructura bicapa.

Debido a que no disponemos de una técnica que nos permita caracterizar todas las propiedades del material depositado sobre un único sustrato, los depósitos de BN se han realizado sobre hasta 6 sustratos de forma simultánea, realizando las distintas caracterizaciones sobre el sustrato pertinente. Esto implica suponer que el material depositado es el mismo en todos los sustratos, y que el sustrato no influye en el tipo de material depositado. Esto puede no ser cierto para capas ultrafinas y por ello al final de este capítulo se hace un estudio detallado de la influencia del sustrato en el material depositado mediante espectroscopía XANES.

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

Los depósitos se han realizado sobre los siguientes sustratos:

- Si (100) de 650 μm de espesor dopado tipo p con Boro pulido por una sola cara y resistividad 0-10 $\Omega\cdot\text{cm}$. Al ser un sustrato conductor permite realizar medidas XANES sin problemas de acumulación de carga.
- Si (100) de 400 μm de espesor de alta resistividad 600 $\Omega\cdot\text{cm}$ pulido por las dos caras. Su transparencia en la región IR del espectro electromagnético permite realizar medidas de transmisión IR.
- SiO_2 de 300 nm de espesor sobre obleas de Si (100) preparados mediante oxidación térmica seca en una atmósfera rica en oxígeno usado en las medidas de elipsometría y en la preparación de dispositivos.
- Cu de 150 nm de espesor, depositado sobre SiO_2/Si mediante evaporación electrónica, usado para investigar la síntesis de h-BN sobre metales y su posible efecto catalítico en la síntesis del h-BN.
- C de 5 nm de espesor, depositado sobre SiO_2/Si mediante evaporación por bombardeo electrónico a 1000 $^\circ\text{C}$, para estudiar cómo interacciona el h-BN con un sustrato de estructura similar al grafeno..
- Zafiro monocristalino (0001) de 430 μm de espesor, pulido por ambas caras. Su superficie hexagonal lo convierte en un buen candidato para la síntesis del h-BN y además su transparencia permite realizar medidas de absorción UV-VIS para conocer la estructura electrónica del material depositado.

4.2. Composición, estequiometría y homogeneidad.

La síntesis de BN por IBAD reactivo usa fuentes independientes de boro y nitrógeno, lo que permite controlar de forma separada los flujos de cada elemento, otorgando un mayor control sobre la composición y estructura de la capa depositada.

El cañón de iones, además del flujo de iones, permite controlar la energía de los mismos, siendo este último parámetro fundamental en las propiedades del material depositado, como se demostrará más adelante.

Las mediciones de Van Vechten *et al* [9] estimaron que en condiciones similares a las de este trabajo, el haz de iones de nitrógeno estaba compuesto por un 89% de iones N_2^+ y un 11% de iones N^+ . Por simplicidad, se ha supuesto que el haz de iones está formado en su totalidad por iones N_2^+ , de tal forma que el número de átomos que llegan a la muestra es aproximadamente el doble del número de iones.

Para conseguir la composición deseada de las capas es necesario conocer los flujos atómicos de cada uno de los elementos que llegan al sustrato. Además, la reactividad entre los elementos y los procesos físicos que ocurren jugarán un papel fundamental en la composición de las capas.

El flujo atómico evaporado de boro se calcula a partir de la velocidad de evaporación, que se considera igual a la velocidad de depósito (espesor depositado por unidad de tiempo) suponiendo un coeficiente de pegado igual a la unidad y una densidad igual a la del material en volumen según la ecuación (4.1, donde Φ_B es el flujo atómico evaporado de boro, v_d la velocidad de depósito del boro, ρ_B su densidad, N_A el número de Avogadro y P_a el peso atómico del boro.

$$\Phi_B = \frac{v_d \cdot \rho_B \cdot N_A}{P_a} \quad (4.1)$$

El flujo de iones N_2^+ se mide utilizando una copa de Faraday, como se ha explicado de forma detallada en el capítulo 3. La técnica de retardo de iones ahí descrita permite además seleccionar la energía de los iones reduciendo la dispersión energética del haz de iones.

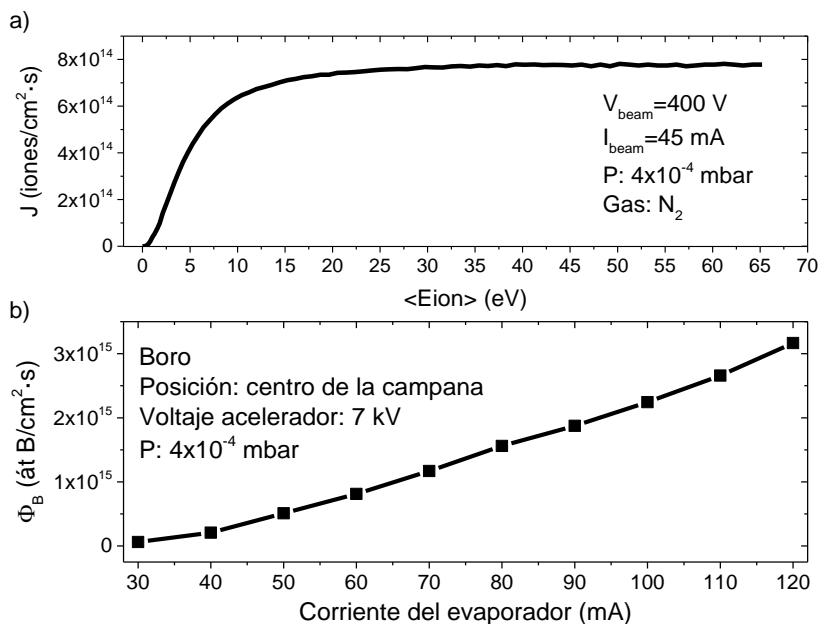


Figura 4.4 a) Densidad de corriente iónica en función de la energía de los iones. b) flujo atómico de boro en función de la corriente del evaporador.

La Figura 4.4-a representa la densidad de corriente iónica J en función de la energía promedio de los iones para un $V_{beam}=400$ V y un $I_{beam}= 45$ mA. En ella se puede ver cómo la corriente iónica aumenta muy deprisa entre los 0 y los 15 eV y lo hace más suavemente hasta los 40 eV, donde se estabiliza. La Figura 4.4-b representa el flujo atómico de boro en función de la corriente del evaporador.

En todas las muestras de esta tesis se busca una relación de concentración entre boro y nitrógeno igual a 1. Experimentalmente se ha demostrado que el coeficiente de pegado del boro es aproximadamente 0.25 durante el proceso de bombardeo atómico [10] por lo que la relación de flujos atómicos ha de ser $\Phi_B/\Phi_N \approx 4$.

La Tabla 4-1 muestra cómo han de variar los parámetros de crecimiento del sistema IBAD para valores de energía de los iones de 2.5, 5, 10 y 25 eV. Para todas las muestras de baja energía se ha utilizado un voltaje de extracción $V_{\text{beam}}=400$ V y una corriente de drenado $I_{\text{beam}}=45$ mA.

$\langle E_{\text{ion}} \rangle$ (eV)	Φ_N (iones/cm ² ·s)	I_{boro} (mA)	Φ_B (átomos/cm ² ·s)
2.5	1.5×10^{14}	55	6×10^{14}
5	4.2×10^{14}	80	1.6×10^{15}
10	6.2×10^{14}	100	2.4×10^{15}
25	7.5×10^{14}	115	3.1×10^{14}

Tabla 4-1 Parámetros de crecimiento para distintos valores de la energía de los iones.

La caracterización estequiométrica de las muestras se ha llevado a cabo mediante FTIR en primera aproximación (por ser una técnica disponible en nuestro laboratorio) y mediante XANES en instalaciones sincrotrón. La Figura 4.5 representa los espectros FTIR y XANES de muestras con estequiometría B:N=1:1 (estequiométrica, en rojo) y estequiometría B:N=1:x (no estequiométrica, en negro).

En FTIR, el h-BN presenta modos de vibración de tensión en los enlaces B-N (*in plane*): 2 vibraciones transversales a 1378 cm^{-1} (fuerte) y 770 cm^{-1} (débil) y dos

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

vibraciones longitudinales a 1610 cm^{-1} y 780 cm^{-1} que no son activas en IR. Estos modos de vibración son excitados cuando la luz tiene componente del campo eléctrico perpendicular al eje c de las capas.

El h-BN también presenta modos de flexión entre los enlaces B-N-B (*out of plane*): 2 vibraciones transversales a 780 cm^{-1} (fuerte) y 1510 cm^{-1} (débil) y dos vibraciones longitudinales a 1595 cm^{-1} y 830 cm^{-1} que no son activas en IR. Estos modos de vibración son excitados cuando la luz tiene componente del campo eléctrico paralelo al eje c de las capas [11].

Los modos con poca diferencia de número de onda no pueden ser resueltos y han de ser tratados como un único modo de vibración. Además los espectros IR presentados han sido medidos con luz no polarizada. Para compuestos no estequiométricos de BN, el máximo de las bandas de absorción se desplaza hacia números de onda menores y las bandas se ensanchan (Figura 4.5-a).

A un nivel práctico, sólo hemos considerado los modos de vibración fuertes: *in-plane* a 1378 cm^{-1} y *out-of-plane* a 780 cm^{-1} . Sus intensidades, $I_{in-plane}$ e $I_{out-of-plane}$, se analizarán en una discusión posterior

En la Figura 4.5-b se muestra el espectro XANES en la región del borde de absorción B (1s) de muestras de BN estequiométrico y de BN no estequiométrico. En la región de los estados π^* del B(1s) aparecen 4 picos etiquetados como W, X, Y y Z asociados a los estados π^* resonantes de los entornos de enlace B-N₃, B-N₂O, B-NO₂ y B-O₃ respectivamente a energías de 192.4, 193.2, 194 y 194.5 eV [12,13]. En la región de los estados σ^* aparecen dos picos denominados S₁ (199 eV) y S₂ (200.3 eV) cuya resolución

depende de la cristalinidad de la muestra. En las muestras no estequiométricas aparece la señal del boro metálico que ocupa la región de los estados π y σ del borde de absorción B(1s). Esta contribución deforma la señal del h-BN. En la región π^* aparece un preborde antes de la señal de BN. En la región de los estados σ^* se pierde la resolución de los picos S_1 y S_2 , demostrando que el exceso de boro se intercala en la estructura del h-BN, disminuyendo la cristalinidad del material resultante.

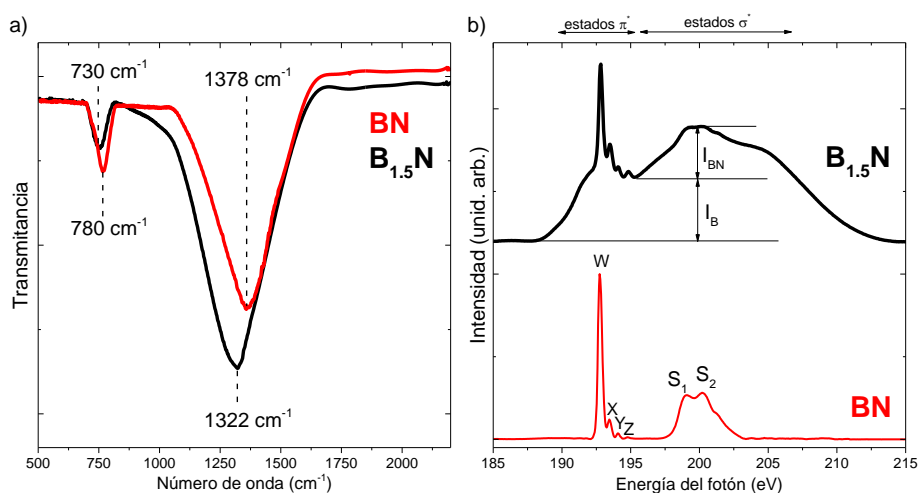


Figura 4.5 a) Espectro FTIR de muestras BN estequiométrica y no estequiométrica. b) Espectro XANES de muestras BN estequiométrica y no estequiométrica.

El equipo IBAD permite crecer muestras de hasta 7.5 cm de diámetro al estar equipado con un cañón de iones de 8 cm de diámetro. A fin de comprobar la homogeneidad del material depositado en muestras gruesas, se creció una muestra de aproximadamente 40 nm de BN sobre un sustrato cuadrado de SiO_2 con un tamaño de 50x50 nm (diagonal de 70 mm) con la rotación del plato portamuestras encendida y se procedió a su análisis mediante elipsometría espectroscópica pues nos permitía obtener información sobre el espesor de la muestra y sus propiedades dieléctricas de forma local y controlada al usar un microhaz

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

con dimensiones inferiores a $365 \mu\text{m} \times 1\text{mm}$. Se realizaron medidas en tres puntos a lo largo de la diagonal de la muestra: esquina 1, centro y esquina 2 (Figura 4.6-a). Los espectros de elipsometría para los tres puntos se presentan en la Figura 4.6-b.

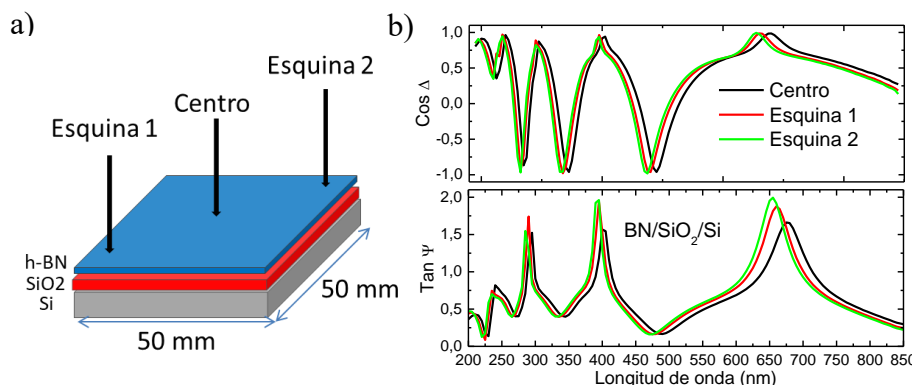


Figura 4.6 a) Esquema de la muestra preparada para el estudio de la homogeneidad b) Espectros de elipsometría espectroscópica en los tres puntos indicados

Los espectros de elipsometría miden los cambios en la polarización de la luz y su interpretación no es sencilla. Un estudio más detallado y sistemático del BN mediante elipsometría se ofrece más adelante en este capítulo. De la Figura 4.6-b puede inferirse que en los tres puntos se ha depositado un material de espesor y características similares, pero para una caracterización cuantitativa es necesario recurrir a simulaciones. Los espectros obtenidos se han ajustado utilizando un modelo de Tauc-Lorentz con un solo oscilador [14]

Los resultados de las simulaciones se presentan en la Tabla 4-2, junto con los errores estimados para el espesor de la capa de BN y el *gap* electrónico. Podemos observar como la muestra presenta un perfil radial, con un espesor y *gap* muy similar en los extremos y ligeramente distintos en el centro de la muestra. El perfil radial de la muestra es congruente

con el hecho de que la rotación del plato portamuestras se encontrase activada durante el depósito de la muestra.

Posición	Espesor (nm)	E_{gap} (eV)
Esquina 1	40±1	4.25±0.03
Centro	43±2	4.29±0.04
Esquina 2	41±1	4.26±0.03

Tabla 4-2 Resultado de las simulaciones de elipsometría.

La variación máxima es de 3 nm en el espesor y de 0.04 eV en la estimación del *gap* electrónico en una diagonal de 70mm, estando los valores dentro del margen de error estimado para las simulaciones realizadas. Teniendo en cuenta que la mayoría de las capas estudiadas en esta tesis tiene un tamaño de 10x10 mm, podemos afirmar que sus propiedades son constantes a lo largo de toda la capa.

Comprobada mediante elipsometría la homogeneidad del BN depositado en diferentes puntos de la muestra, resulta conveniente analizar la homogeneidad en profundidad del material depositado, para ello se han realizado medidas de espectroscopía de masa de iones secundarios (SIMS, *Secondary Ion Mass Spectroscopy*).

El grupo de Piotr Caban en el Institute of Electronic Materials Technology (ITME) en Polonia es capaz depositar capas de h-BN de muy alta calidad mediante deposición química en fase vapor usando precursores metalorgánicos (MOCVD, *Metal Organic Chemical Vapour Deposition*) [15]. Sin embargo, su proceso es autolimitado y no permite depositar capas de más de 2 nm de h-BN. En este contexto se estableció una colaboración entre ambos grupos de investigación con el objetivo de estudiar la viabilidad del depósito

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

de 2 nm de h-BN MOCVD sobre BN IBAD (Del que podemos depositar el espesor que deseemos).

Se enviaron capas de 10 nm de BN-IBAD en dos condiciones distintas de síntesis: (i) alta temperatura del sustrato (1000 °C) y baja energía de los iones (2.5 eV) y (ii) sustrato sin calentamiento (RT) y alta energía de los iones (700 eV). Sobre ellas se depositaron 2 nm de h-BN MOCVD y se analizó la estructura resultante mediante SIMS.

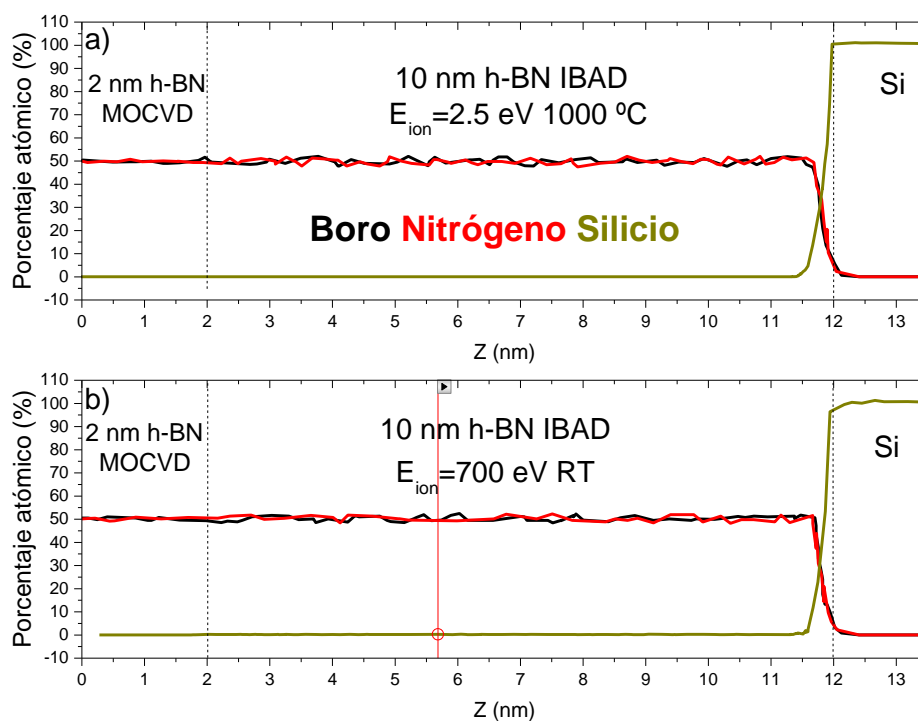


Figura 4.7 Medidas SIMS de 2 nm de h-BN MOCVD y a) 10 nm BN a 1000 ° C con iones de 2.5 eV
b) 10 nm BN sin calentamiento con iones de 700 eV.

Los resultados se presentan en la Figura 4.7. Tanto la capa depositada a alta temperatura (Figura 4.7-a) como la depositada a temperatura ambiente (Figura 4.7-b) presentan resultados muy similares. La línea discontinua en $z=2$ nm representa el cambio

entre h-BN MOCVD y BN IBAD y la línea en $z=12$ nm el cambio entre BN IBAD y el sustrato de silicio. Desde 0 a 2 nm, el h-BN MOCVD presenta una intensidad constante de boro y nitrógeno al 50%, sin cambios. A partir de los 2 nm y hasta los 12 nm, la señal oscila entre el 48 y el 52%, mostrando un perfil menos homogéneo para el BN IBAD que para el h-BN MOCVD.

De las medidas SIMS se concluye que las capas de BN depositadas mediante IBAD tienen un perfil de composición homogéneo en profundidad con pequeñas variaciones locales en la relación [B]/[N] en el rango del $50\pm 2\%$ frente al $50\pm 1\%$ que se puede observar en el BN depositado mediante MOCVD

4.3. Orientación de los planos basales.

Como se vio en la introducción a este capítulo, el h-BN tiene una estructura anisótropa. Esto provoca que sus propiedades cambien drásticamente en las distintas direcciones principales del material [16–18]. Una primera aproximación para determinar la estructura del material que estamos depositando, y así poder explicar la variación en sus propiedades es estudiar la orientación de sus planos basales.

La orientación de los planos basales ha sido estudiada mediante espectroscopía FTIR en el laboratorio y mediante espectroscopía XANES con ángulo de incidencia variable en sincrotrón.

Como se introdujo al analizar la estequiometría del h-BN, en FTIR el h-BN presenta dos bandas de absorción en 1378 cm^{-1} y 780 cm^{-1} correspondientes a los modos de vibración dentro y fuera del plano [19]. En adelante denominaremos modo *in-plane* al

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

modo a 1370 cm^{-1} y modo *out-of-plane* al modo a 780 cm^{-1} . Sus intensidades se denominarán I_i e I_o ($I_{\text{in-plane}}$ e $I_{\text{out-of-plane}}$)

La Figura 4.8 muestra espectros FTIR para muestras depositadas a temperatura ambiente a 300, 500 y 700 eV de energía de los iones (Figura 4.8-a) y a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ con energías de los iones de 2.5, 5 y 10 eV (Figura 4.8-b). Los espectros se presentan normalizados y con el fondo para facilitar su comparación. En las muestras depositadas a temperatura ambiente, $I_{\text{out-of-plane}}$ tiene un 40% de la intensidad de la banda $I_{\text{in-plane}}$. Sin embargo, en las muestras depositadas a alta temperatura, esta intensidad decae hasta menos del 5% en algunos casos.

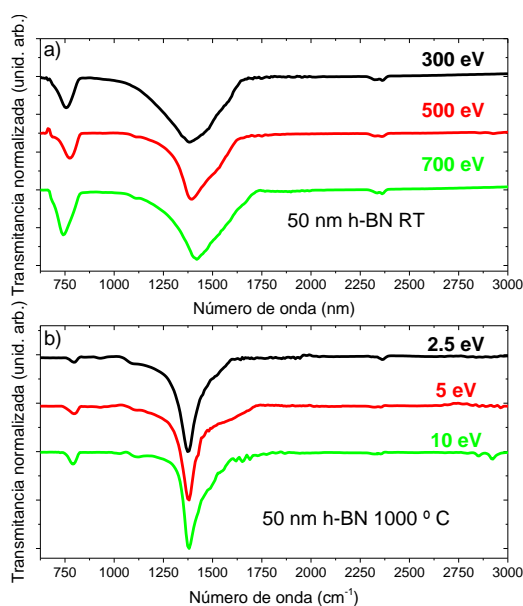


Figura 4.8 Espectros de transmitancia FTIR de h-BN con los planos basales ordenados preferentemente de forma a) perpendicular b) paralela

El cambio en las intensidades relativas de las bandas asociadas a los modos *in-plane* y *out-of-plane* permite analizar de forma cualitativa la ordenación de los planos basales en las muestras de BN.

La Figura 4.9 presenta la evolución de los cocientes de intensidades de las bandas de absorción del BN con la temperatura para distintas energías de los iones. La banda amarilla en la gráfica representa una referencia de h-BN cristalino en polvo y corresponde con la región del cociente de intensidades en el que las muestras no tienen una orientación preferencial de los planos basales. Por encima de esta región las muestras presentan una orientación preferencial de los planos basales de forma perpendicular al sustrato y por debajo de esta región los planos basales están orientados preferentemente de forma paralela al sustrato.

Las muestras crecidas sin calentamiento con energía de los iones por encima de los 300 eV presentan sus planos basales orientados de forma perpendicular al sustrato. El nivel de ordenamiento aumenta con la energía de los iones, alcanzando su máximo a 700 eV. Sin embargo, disminuye según aumenta la temperatura, de tal forma que las muestras crecidas a 1000 °C con energía de los iones por encima de 300eV son prácticamente isotropas.

La serie crecida a 150 eV muestra cierta ordenación perpendicular a temperatura ambiente pero mucho menos intensa que en los casos con energías de los iones más altas. A medida que aumenta la temperatura, el ratio I_o/I_I va disminuyendo hasta posicionarse por debajo de la región isotropa para 1000 °C, mostrando una leve ordenación preferencial paralela al sustrato. La serie crecida a 50 eV tiene un coeficiente I_o/I_I en torno a 0.15 para las temperaturas desde 500 °C hasta 1000 °C, revelando también una leve ordenación preferencial paralela.

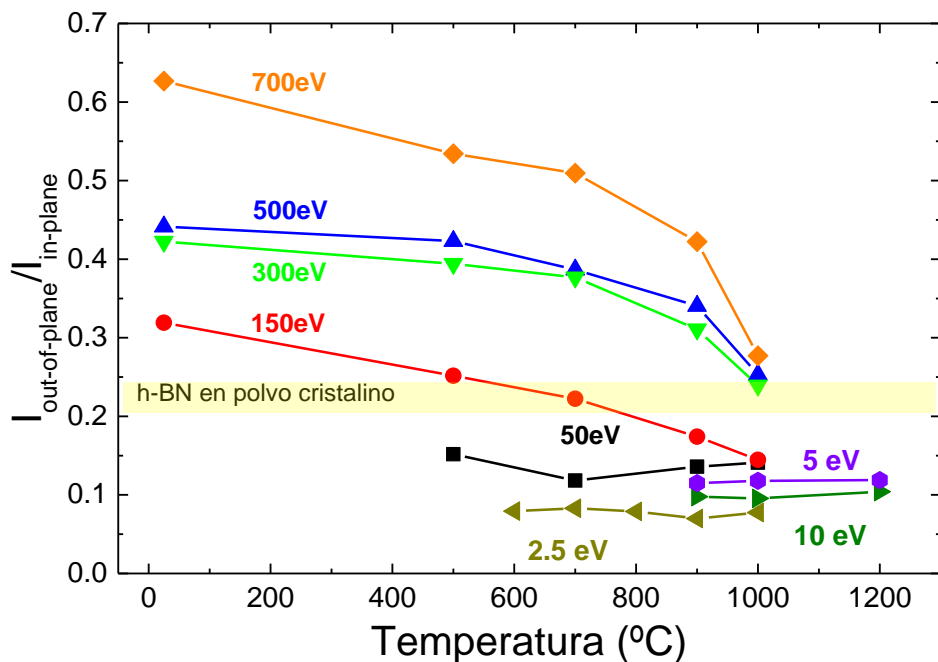


Figura 4.9 Evolución de la relación I_o/I_i con la temperatura para distintas energías de los iones.

Las muestras crecidas con energías de 2.5, 5 y 10 eV presentan un coeficiente I_o/I_i por debajo de 0.1 para temperaturas desde los 600 °C hasta los 1200 °C. El valor del coeficiente decrece con la energía de los iones, alcanzando un valor mínimo para 2.5 eV y 900 °C.

La Figura 4.9 sirve como mapa para entender cómo se orientan los planos basales del BN: a temperatura ambiente y alta energía de los iones, los planos basales se orientan de forma perpendicular al sustrato, pero a alta temperatura y baja energía de los iones, estos se orientan de forma paralela al sustrato. Sin embargo, es difícil cuantificar la orientación de los planos basales mediante FTIR, por lo que hemos buscado una técnica de caracterización que nos permitiese determinar de forma más precisa. La técnica

seleccionada es espectroscopía XANES con variación angular, que se realiza con radiación sincrotrón.

La radiación sincrotrón se encuentra linealmente polarizada con el campo eléctrico en el plano de la órbita de los electrones en el anillo. Este fenómeno permite conocer la orientación de los enlaces π (con un carácter fuertemente direccional) en el material depositado.

La sección eficaz del proceso de absorción viene definida por la ecuación (4.2). Según esta ecuación, la intensidad del proceso de absorción depende del coseno al cuadrado entre el momento dipolar del enlace \vec{r} y el vector de dirección del campo eléctrico incidente \vec{E} .

$$\sigma_{ba} = \frac{4\pi^2 \alpha \hbar^2}{m^2 \omega_{ba}} |\langle \psi_b | \vec{E} \cdot \vec{r} | \psi_a \rangle|^2 \quad (4.2)$$

La dependencia con el coseno cuadrado de la sección eficaz de absorción implica que la intensidad será mínima cuando el momento dipolar y el campo eléctrico son perpendiculares y máxima cuando estos sean paralelos. Este es el origen de la fuerte dependencia angular de la intensidad de la banda asociada a los estados π^* .

Las dos situaciones representadas en la Figura 4.10 definen el contexto para poder hablar de BN con orientación paralela y BN con orientación perpendicular. Para poder estudiar en más detalle la orientación preferencial de los planos basales, en la ecuación (4.3) se define el factor de anisotropía A como la diferencia de intensidades relativas entre los estados π^* y σ^* medidos en incidencia perpendicular y en incidencia paralela.

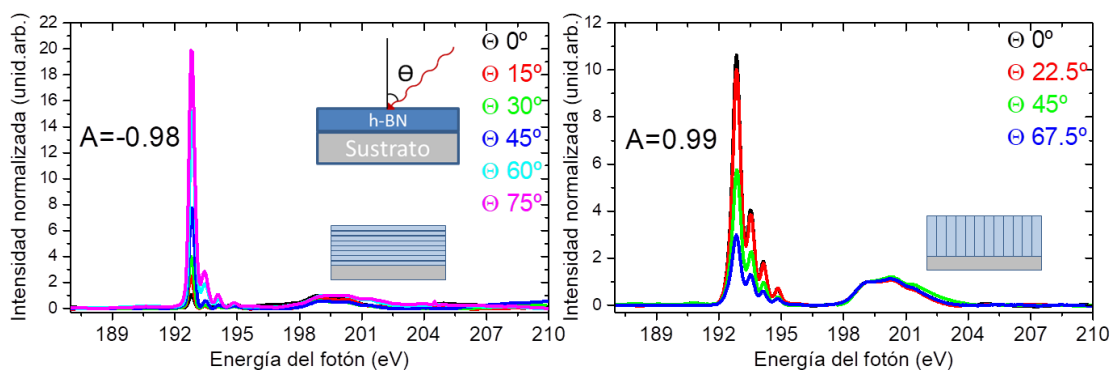


Figura 4.10 Espectros XANES con medidas a varios ángulos de h BN con sus planos basales orientados a) De forma paralela al sustrato b) De forma perpendicular al sustrato.

El factor de anisotropía nos permite cuantificar el nivel de orientación y la dirección de ordenamiento de los planos basales. Por un lado, si $A > 0$, los planos se encuentran preferentemente orientados de forma perpendicular al sustrato. Si $A < 0$, los planos se encuentran preferentemente orientados de forma paralela al sustrato. Para $A = 0$ pueden darse dos situaciones: o bien que el material sea amorfo sin una orientación bien definida, o bien que exista una mezcla de planos orientados de forma perpendicular y de forma paralela.

$$A \equiv \text{Factor de anisotropía} = \frac{\left(\frac{\pi^*}{\sigma^*}\right)_{0^\circ} - \left(\frac{\pi^*}{\sigma^*}\right)_{90^\circ}}{\left|\max\left(\frac{\pi^*}{\sigma^*}\right)\right|} \quad (4.3)$$

Por razones técnicas no es posible medir el espectro XANES con ángulo de incidencia 90° , es decir, cuando el campo eléctrico es perpendicular al plano de la muestra. Por tanto, para poder realizar el cálculo del factor de anisotropía se han utilizado estimaciones basadas en el cambio de la intensidad relativa para el resto de ángulos medidos.

En la Figura 4.11 se representa la variación de intensidad relativa del ratio π/σ para distintos ángulos de incidencia de las muestras representadas en la Figura 4.10. Podemos observar como la intensidad relativa tiene una dependencia lineal con el coseno cuadrado del ángulo de incidencia, de tal manera que para calcular la intensidad relativa con un ángulo de incidencia de 90° , basta con calcular una regresión lineal y obtener la ordenada en el origen.

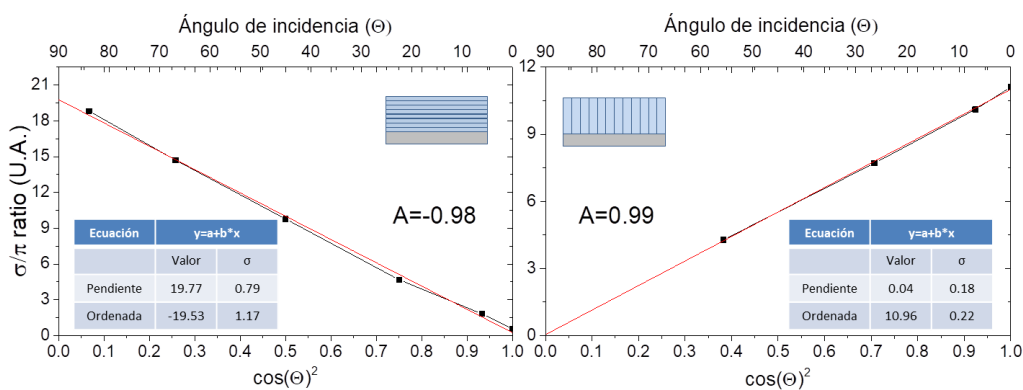


Figura 4.11 π/σ ratio para muestras con los planos basales ordenados a) preferentemente paralelos b) preferentemente perpendiculares.

La Figura 4.12 presenta los resultados de la orientación de los planos basales del BN medidos mediante espectroscopía XANES. En la región de anisotropía positiva se puede observar como a temperatura ambiente los planos basales se orientan de forma perpendicular para todas las energías de iones por encima de 300 eV, con un factor de anisotropía $A \approx 1$. Según aumenta la temperatura, va disminuyendo la ordenación de los planos, hasta que a 1000 °C, los planos basales no muestran ninguna orientación preferencial. En las regiones intermedias de temperatura, a mayor energía de los iones, mayor ordenación de los planos basales. Para 150 eV el-BN no muestra ninguna ordenación preferencial para todas las temperaturas del sustrato.

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

Para el valor más bajo de energía que permite alcanzar el cañón de iones, los 50 eV que se usan como voltaje de descarga para la generación de plasma, las muestras presentan valores negativos pequeños del coeficiente de anisotropía, con un mínimo de -0.5 para 700 °C. Sin embargo, al aumentar la temperatura, el coeficiente de anisotropía vuelve a aumentar hasta valores donde no hay orientación preferencial de los planes basales.

Las ramas de 2.5 y 10 eV corresponden a las muestras depositadas utilizando la técnica de retardo de iones presentada en el capítulo 3. Los valores del factor de anisotropía más bajos se consiguen utilizando la técnica de retardo de iones, indicando una orientación de los planos basales preferentemente paralela. Ambas ramas presentan un mínimo del factor de anisotropía a 1000 °C con un valor de -0.95 y -0.93 respectivamente. Por encima de esa temperatura, la excesiva movilidad de los átomos en su llegada al sustrato provoca un aumento del desorden.

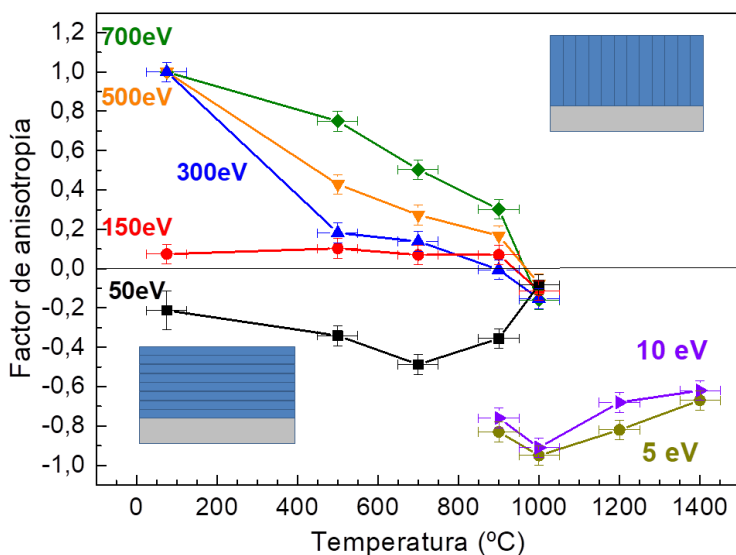


Figura 4.12 Evolución del factor de anisotropía con la temperatura para distintas energías de los iones.

La Figura 4.12 confirma mediante espectroscopía XANES lo establecido en la Figura 4.9 mediante absorción IR y permite cuantificar el grado de orden de la orientación de los planos del BN: las muestras crecidas a temperatura ambiente con alta energía de los iones se orientan con sus planos basales de forma perpendicular al sustrato, mientras que las que se depositan con baja energía de los iones y alta temperatura del sustrato se orientan con sus planos basales de forma paralela.

La Figura 4.13 muestra las variaciones del factor de anisotropía A calculado mediante espectroscopía XANES frente al ratio I_o/I_i . Podemos observar que a medida que aumenta el ratio en FTIR, aumenta la anisotropía en XANES. No obstante, existen ligeras discrepancias, que se analizan a continuación.

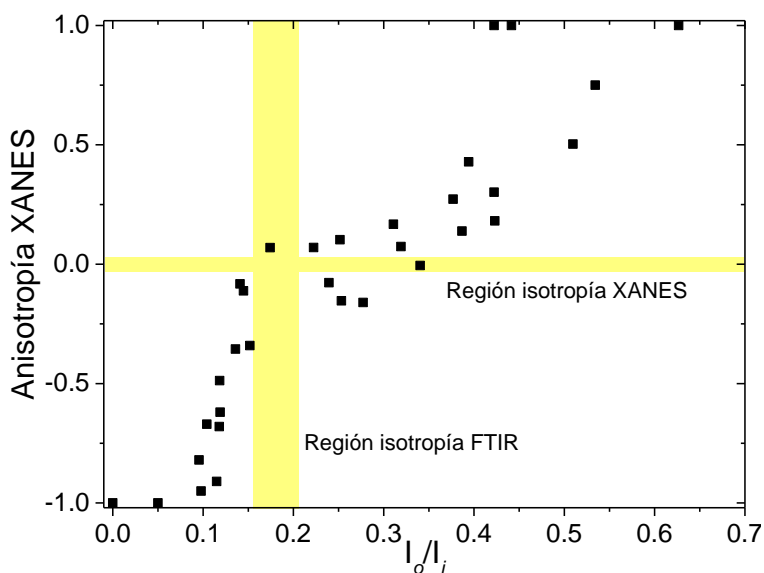


Figura 4.13 I_o/I_i VS coeficiente de anisotropía

Las diferencias entre las direcciones de orientación de los planos basales medidas mediante espectroscopía FTIR (Figura 4.9) y XANES (Figura 4.12) han de ser entendidas

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

teniendo en cuenta que la espectroscopía FTIR analiza todo el material depositado mientras que XANES alcanza sólo los primeros 5 nm. La principal diferencia consiste en que las ramas de alta energía de los iones presentan una ordenación perpendicular casi perfecta de los planos basales en XANES, pero hay diferencia para 300, 500 y 700 eV en FTIR.

El mapa que forman la Figura 4.9 y la Figura 4.12 confirma la capacidad de sintetizar BN con sus planos basales orientados de forma perpendicular al sustrato y de forma paralela. A partir de ahora denominaremos BN perpendicular (BN ||) al depositado a temperatura ambiente con alta energía de los iones y BN paralelo (BN =) al depositado a alta temperatura con baja energía de los iones.

El contexto para explicar la formación de BN con dos orientaciones distintas de los planos basales queda establecido en los trabajos de investigación que se hicieron en la década de los 90 para la síntesis de c-BN [20–22]. En primer lugar, conviene destacar que tanto la espectroscopía FTIR como XANES avalan que el material sintetizado presenta hibridación sp^2 y no sp^3 . En FTIR observamos las bandas características a 1380 y a 780 cm^{-1} características de la fase hexagonal pero no la banda a 1080 cm^{-1} de la fase cúbica. En XANES la región de los estados π^* confirma de nuevo la existencia de la fase hexagonal del nitruro de boro.

La formación de la fase hexagonal del nitruro de boro es la más favorable energéticamente [23,24]. Por ello, en condiciones de alta temperatura, donde los átomos de boro que llegan al sustrato tienen la suficiente movilidad, se forma BN con sus planos basales orientados de forma paralela.

Por otro lado, en los trabajos de síntesis de c-BN se describe cómo esta se produce mediante una transformación de fase de h-BN a c-BN a partir de la liberación de la tensión acumulada en la estructura cristalina del h-BN provocado por el bombardeo iónico. El parámetro clave para la determinación de la fase final es el momento transferido por átomo [25,26]. Así pues, establecieron que si la estequiometría entre los átomos de boro y de nitrógeno es correcta, por encima de $200 \text{ (eV}\cdot\text{uma)}^{1/2}$ el material formado presenta una fase predominantemente cúbica.

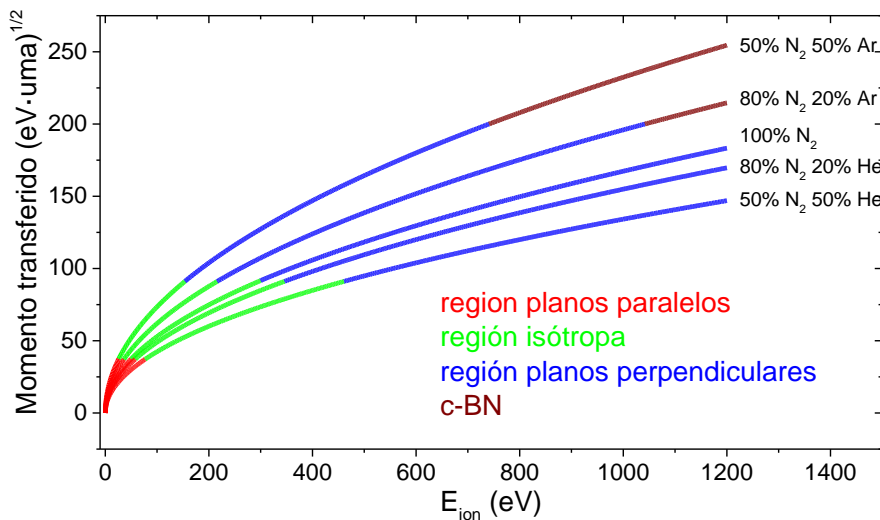


Figura 4.14 Momento transferido en función de la energía de los iones para mezcla de gases de nitrógeno, nitrógeno-helio y nitrógeno-argón.

Para el flujo con composición 100% nitrógeno, a 1200 e V de energía de los iones (la energía máxima que permite alcanzar nuestro cañón de iones), no se alcanzan los $200 \text{ (eV}\cdot\text{uma)}^{1/2}$ requeridos para la síntesis de c-BN. Es necesario incorporar argón en la mezcla de gases para sobrepasar dicho umbral. Aunque la transición de fase de hexagonal a cúbica ocurre a partir de unas condiciones determinadas de forma abrupta, la

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

acumulación de tensión en la estructura cristalina del nitruro de boro ocurre de forma gradual.

La Figura 4.14 presenta el cálculo del momento transferido por átomo para distintas mezclas de gas: nitrógeno, nitrógeno helio y nitrógeno-argón, en ella se han marcado las cuatro regiones que dan lugar a diferentes orientaciones de los planos basales en el h-BN o a la síntesis de c-BN: (1) cuando la energía de los iones es muy baja (por debajo de 50 eV), también lo es la cantidad de momento transportado por ión, por lo que la tensión compresiva en la capa es pequeña y permite la formación de nitruro de boro en fase hexagonal. (2) Según va aumentando la energía de los iones, va aumentando la tensión acumulada, que deforma la estructura de enlace, dando lugar a BN sin orden. (3) A partir de 300 eV, si la temperatura del sustrato es baja (temperatura ambiente) los átomos de boro que llegan a la superficie tienen muy poca movilidad y la tensión compresiva en la capa induce que los planos basales se orienten de forma perpendicular al sustrato, para así reducir la tensión acumulada. Al aumentar la temperatura del sustrato, con alta energía de los iones, la movilidad de los átomos en el sustrato provoca la liberación de la tensión inducida en la estructura y que no haya una dirección preferencial de ordenación. (4) Cuando la tensión compresiva es aún mayor, si la movilidad de los átomos al llegar a la superficie es lo suficiente, pueden darse las condiciones de formación de c-BN.

Para comprobar la validez del modelo de la cantidad de momento transferido por átomo, se procedió a preparar una muestra de BN = sustituyendo una parte del gas de nitrógeno con helio (mezcla al 50%). El espectro de absorción FTIR de dicha muestra se presenta en la Figura 4.15. Dicho espectro no presenta señal del pico *out-of-plane* a 780 cm^{-1} , mostrando que los planos basales se encuentran completamente ordenados de forma

paralela al sustrato, lo que confirma la validez del modelo de la cantidad de momento transferido por átomo.

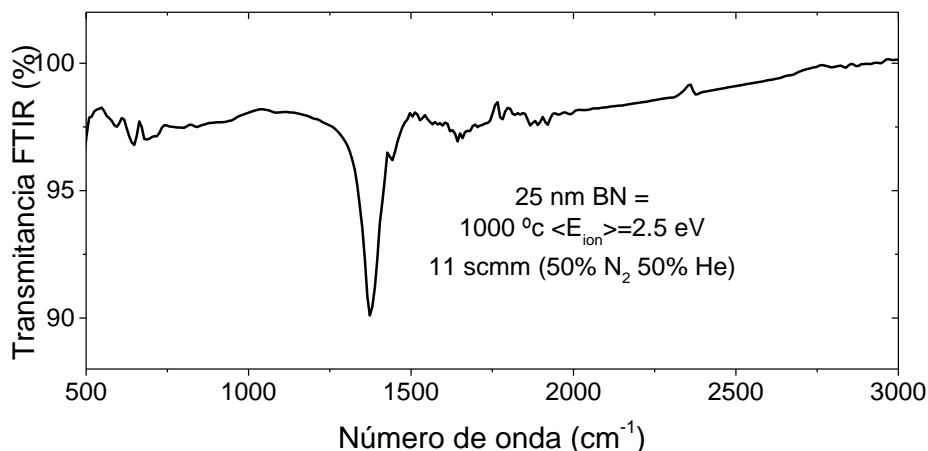


Figura 4.15 Muestra de BN IBAD crecida con mezcla de gases helio y nitrógeno.

Establecida la capacidad para sintetizar BN con dos orientaciones distintas de sus planos basales, resulta provechoso intentar encontrar una herramienta espectroscópica más versátil que las espectroscopías FTIR y XANES para la caracterización del BN.

La microscopía Raman presenta la ventaja de poder ser realizada sobre cualquier sustrato (a diferencia de FTIR y XANES) y está disponible para caracterizaciones rutinarias, a diferencia de las instalaciones sincrotrón.

En Raman, el h-BN cristalino presenta un único pico espectral a 1366 cm^{-1} con origen en el modo fonónico E_{2G} de forma análoga a la banda G en el grafeno [27]. Además, los desplazamientos en su posición están correlacionados con los niveles de tensión en la estructura cristalina [28,29].

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

La interpretación del Raman de h-BN depositado sobre sustrato de silicio no es sencilla. El silicio presenta un pico muy intenso en torno a 500 cm^{-1} muy intenso (Figura 4.16-a) y otro pico menos intenso (aproximadamente un 5% de la intensidad del pico principal) pero de una forma cuadrada muy característica en torno a 900 cm^{-1} . Además, cuenta con 3 picos activos en Raman en $1305, 1372, 1448\text{ cm}^{-1}$ (inserto en la Figura 4.16-b) con menos de un 0.01% de la intensidad del pico principal, pero que coinciden en la misma región del espectro que el h-BN, por lo que es necesario deconvolucionar el espectro Raman para separar la señal correspondiente al h-BN.

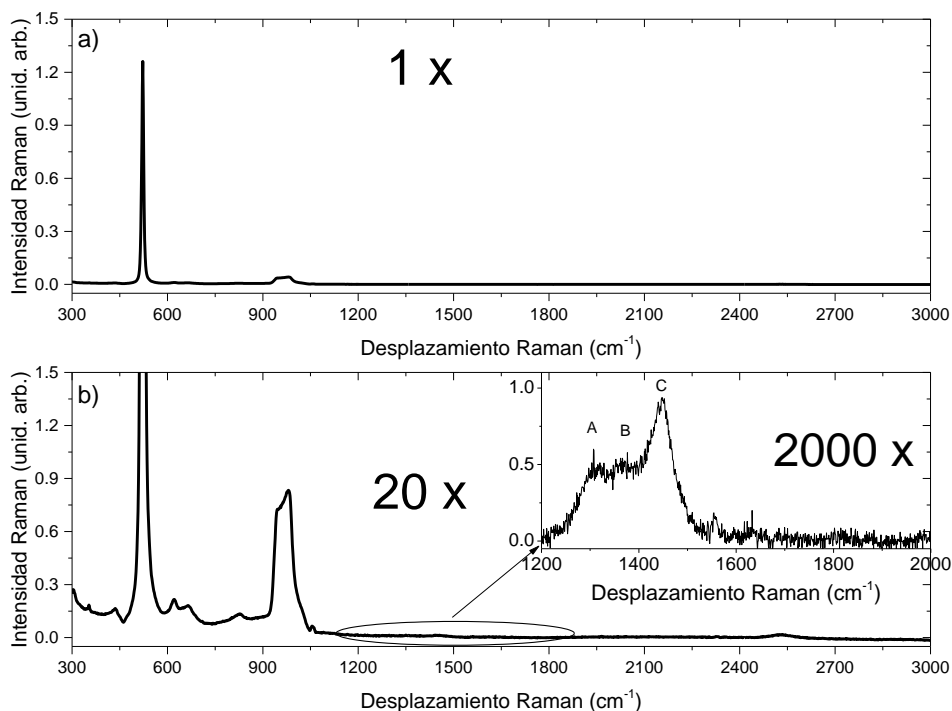


Figura 4.16 Espectro Raman de silicio

La Figura 4.17-a muestra la deconvolución de los picos presentes en el sustrato de silicio. Este análisis permite establecer el ratio de intensidades y las anchuras de los picos

para poder separar la señal de BN de la del sustrato en las muestras en las que ha sido depositado. Los picos etiquetados como A, B, y C tienen una anchura FWHM de $52 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ y las intensidades de los picos siguen un ratio A:B:C 1:1:2.

La Figura 4.17-b presenta el espectro Raman de 50 nm de BN con iones de 50 eV sobre sustrato de silicio. Se puede apreciar la importancia de deconvolucionar los espectros para separar la contribución del BN de la señal del sustrato de Si. Esto es especialmente revelante en las muestras más finas, donde la intensidad de la señal de silicio es del mismo orden de magnitud que la señal de BN. Es por ello que hemos considerado que por debajo de 20 nm de BN la intensidad de la señal de BN es demasiado baja en relación a la señal de silicio y la deconvolución no resultaría concluyente.

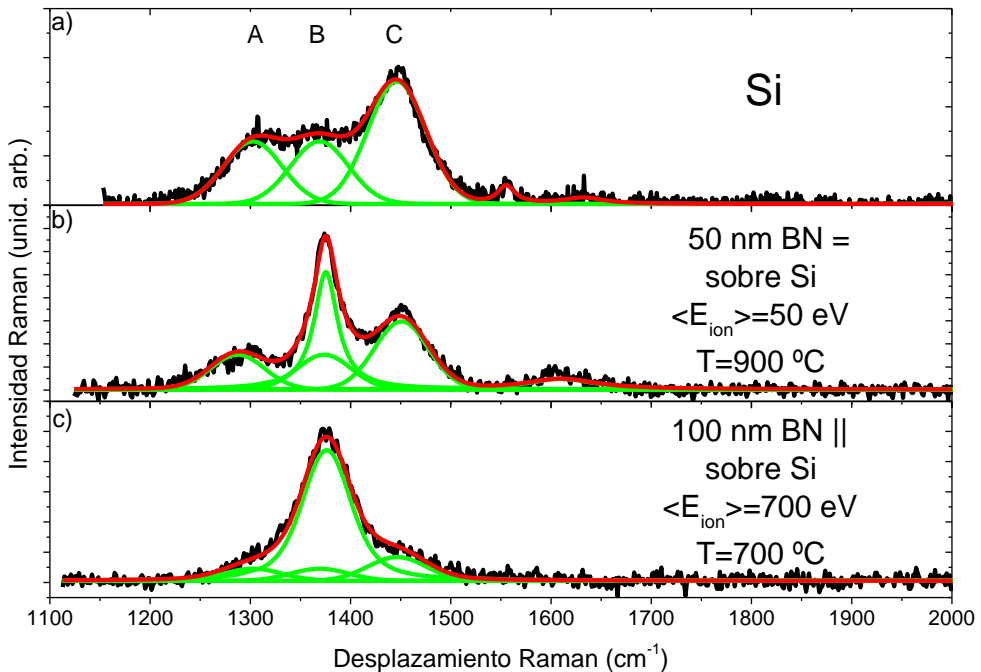


Figura 4.17 Espectros Raman deconvolucionados de a) sustrato de silicio b) 50 nm de BN sobre silicio c) 100 nm de BN sobre Si

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

La Figura 4.17-c muestra el espectro Raman de 100 nm de BN con iones de 700 eV sobre Si. La intensidad de la señal de Si decae por debajo del 25% de la intensidad de señal de BN.

La Figura 4.18 muestra la evolución de los espectros Raman para muestras de BN en torno a los 100 nm de espesor depositadas con iones de 50 eV (Figura 4.18-a) y 700 eV (Figura 4.18-b). A temperatura ambiente, no se forma BN usando iones de 50 eV y para iones de 700 eV aparece un pico muy ancho de luminiscencia desde 1000 hasta 1600 cm^{-1} que enmascara la señal de BN. A partir de 500 $^{\circ}\text{C}$ ya es posible distinguir la señal de BN de la del sustrato, mostrando picos más estrechos las muestras depositadas a 50 eV que las muestras depositadas a 700 eV.

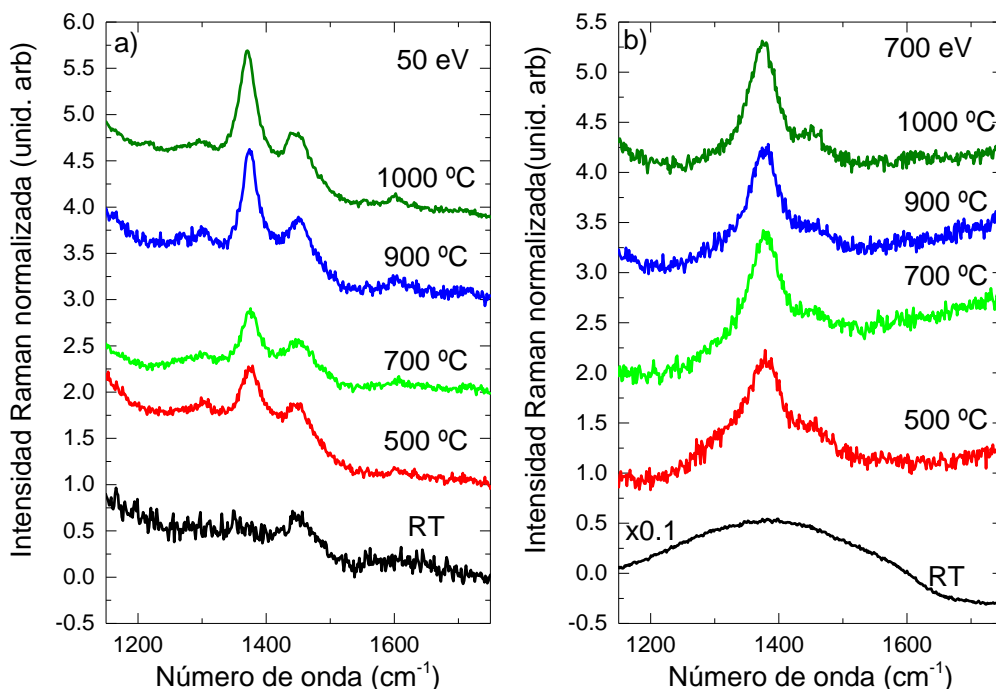


Figura 4.18 Evolución de los espectros Raman con la temperatura de BN depositado con energía de los iones a) 50 eV b) 700 eV

La evolución de la posición del pico de BN y su FWHM, se recogen en la Figura 4.19, comparados con una referencia de h-BN policristalino. El desplazamiento en la posición del pico de BN que se muestra en la Figura 4.19-a está originado por la tensión en la estructura cristalina del material depositado [29]. El hecho de que las muestras depositadas con iones de 700 eV estén más desplazadas respecto de la posición de equilibrio que las de 50 eV es coherente con la explicación dada en este capítulo sobre las dos distintas orientaciones de los planos basales del BN: el bombardeo con iones de alta energía induce un nivel mayor de tensión en la estructura del BN. Además, al aumentar la temperatura, aumenta la movilidad de los átomos en su llegada a la superficie del material depositado, lo que contribuye a relajar la tensión en el material depositado, acercándose la posición del pico de BN a la posición de equilibrio.

La Figura 4.19-b presenta unos resultados similares para la anchura FWHM del pico Raman de BN. Los picos de las muestras crecidas a 700 eV tienen una FWHM entre 90 y 60 cm^{-1} , mientras que las crecidas a 50 eV tienen una FWHM entre 40 y 30 cm^{-1} , observándose una anchura mínima para la temperatura de 900 °C.

Del análisis de la evolución de la posición y la anchura del pico de BN se deduce que las muestras crecidas a 50 eV presentan un mayor orden que las muestras depositadas a 700 eV.

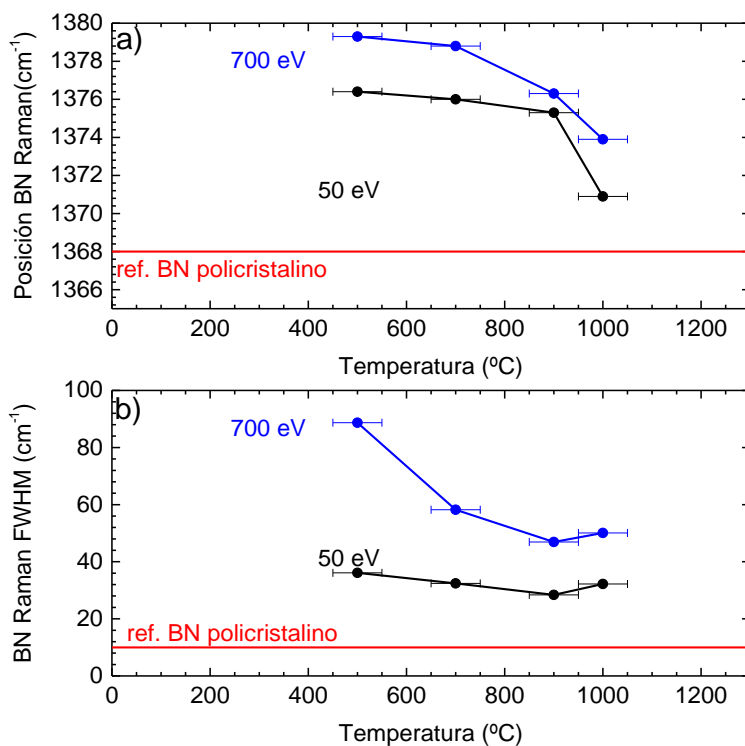


Figura 4.19 a) evolución de la posición del pico de BN con la temperatura b) evolución de la FWHM del pico de BN con la temperatura.

4.4. Propiedades ópticas: UV y elipsometría.

Las propiedades ópticas del BN depositado se han estudiado mediante espectroscopía de absorción ultravioleta y mediante elipsometría espectroscópica.

El *gap* electrónico de un material semiconductor o aislante se define como la diferencia de energía entre el último nivel ocupado de la banda de valencia y el primer nivel desocupado de la banda de conducción. Esta diferencia de energía es la que deberá adquirir un electrón para saltar de la banda de valencia a la banda de conducción. Si el

fotón incidente tiene más energía que el gap electrónico, se produce la absorción del fotón por parte del material y la consecuente pérdida de transparencia del mismo.

El *gap* electrónico, E_g , se puede calcular mediante medidas de absorción espectroscópica a través de la Ley de Tauc:

$$(\alpha h\nu)^{1/r} = A(h\nu - E_g) \quad (4.4)$$

Donde α es el coeficiente de absorción y r es una constante que vale 1/2 o 2 según las transiciones sean de tipo directo o indirecto

La naturaleza directa o indirecta del *gap* electrónico en h-BN ha sido objeto de un amplio debate. Diversos autores han argumentado a favor de su carácter directo, debido a la alta eficiencia medida en los procesos de absorción del h-BN y en los dispositivos fabricados con este material [30–32], pero las medidas experimentales de la estructura electrónica mostraban que el *gap* del h-BN se daba entre los puntos K y M de la primera zona de Brillouin [33–37]. La Figura 4.20 muestra la estructura de bandas para el h-BN monocapa (Figura 4.20-a) y multicapa (Figura 4.20-b). Para una sola monocapa, el *gap* del h-BN es estrictamente directo, en el punto K, con un valor de 7.25 eV. Para varias monocapas, la densidad de estados cambia, siendo el *gap* indirecto entre los puntos K y M con un valor de 5.8 eV. El cambio en la naturaleza del gap con el espesor goza de gran consenso en la comunidad científica. Sin embargo, como las bandas son casi planas entre el punto K y M de la primera zona de Brillouin, algunos autores han definido el *gap* del h-BN como cuasi-directo [36].

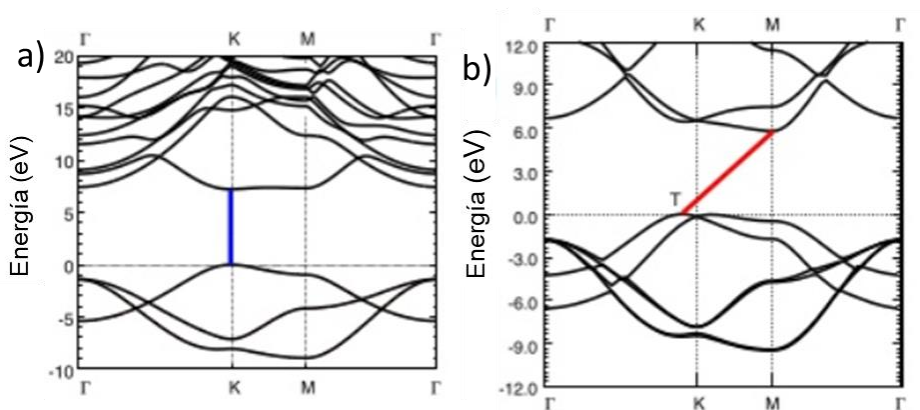


Figura 4.20 Estructura de bandas de h-BN a) 1 monocapa b) varias monocapas [38].

Para la obtención del valor del *gap* mediante la representación de Tauc se han considerado ambas situaciones, la de *gap* directo y *gap* indirecto como en la Figura 4.21. Se observa que dependiendo del método utilizado se obtienen valores del *gap* bastante distintos, con un valor aproximadamente 1 eV si se supone un *gap* directo.

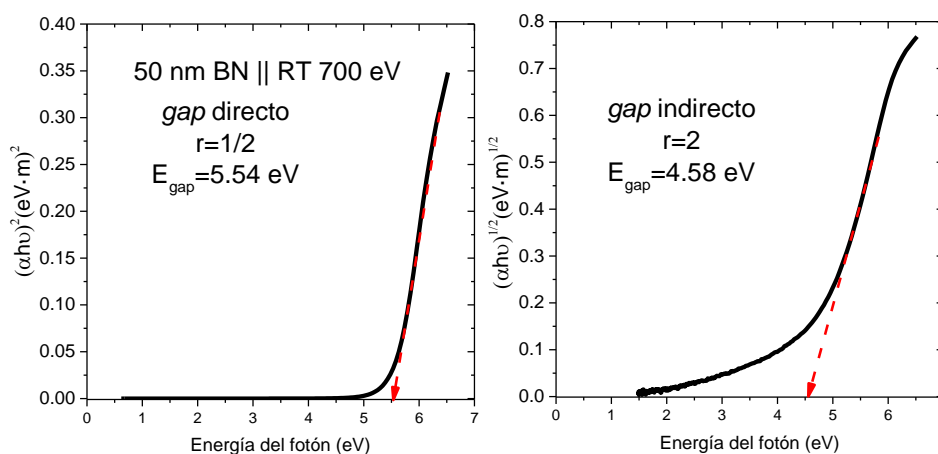


Figura 4.21 Representación de Tauc para una muestra de 50 nm de BN || considerando *gap* directo e indirecto.

La elipsometría espectroscópica mide los cambios de la polarización de la luz al ser reflejada sobre una superficie. Las variables recogidas son ψ (cociente entre las amplitudes de las ondas reflejadas con polarización p y s) y Δ (cambio de fase entre las mencionadas ondas), que se expresan en función de los coeficientes de Fresnel, como ya se introdujo en el capítulo 2. La elipsometría espectroscópica permite obtener una gran cantidad de información del material analizado: En concreto nos centraremos en el análisis de sus propiedades dieléctricas: *gap* eléctrico (E_G), constante dieléctrica relativa (ϵ_R), índice de refracción (n) y coeficiente de absorción (k) y del espesor de la lámina depositada.

La interpretación de las variables ψ y Δ no es sencilla. Una primera inspección puede otorgar cierta información cualitativa sobre el material analizado, pero para obtener información cuantitativa es necesario modelar la función dieléctrica de los materiales analizados para a continuación ajustar dichas funciones a los datos experimentales obtenidos [39].

Para el ajuste de los datos de elipsometría obtenidos hemos utilizado un modelo de Tauc-Lorentz con un oscilador [40,41].

4.4.1. Medidas de transmisión UV-VIS.

Las medidas de transmisión se han realizado con BN depositado sobre sustrato de zafiro y usando como referencia el mismo material para normalizar la señal. Los resultados se presentan a continuación.

La espectroscopía de transmisión UV-VIS permite identificar las muestras con estequiometría distinta de 1:1. La Figura 4.22 muestra los espectros UV-VIS de una

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

muestra de BN estequiométrica y de dos muestras de BN no estequiométricas. En la muestra estequiométrica la región de transparencia abarca todo el espectro visible hasta los 300 nm de longitud de onda [42,43]. A partir de ahí, empieza la absorción por BN, con un descenso de la transmisión muy acusado.

Las muestras no estequiométricas presentan un comportamiento totalmente distinto. En primer lugar, la denominada región de transparencia presenta un descenso de transmisión, debido al exceso de boro metálico presente en la muestra. El inicio del borde de la absorción por BN se encuentra desplazado hacia mayores longitudes de onda, en función de la cantidad de boro en exceso que haya presente en la muestra. Además, la curva de la transmitancia muestra con una pendiente menos pronunciada, mostrando los efectos del exceso de boro en la estructura electrónica del BN.

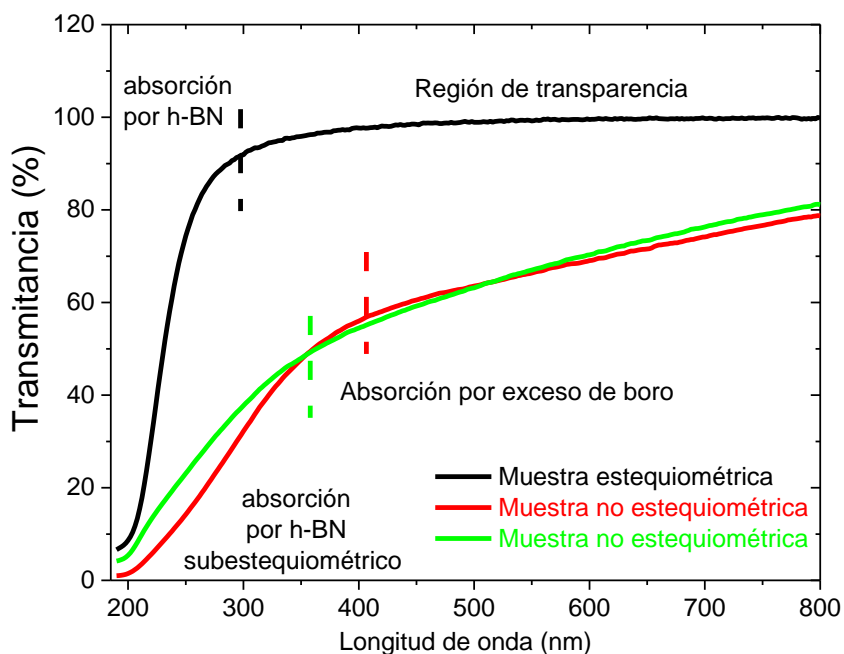


Figura 4.22 Transmitancia UV-VIS de muestras de BN estequiométricas y no estequiométricas.

La Figura 4.23 presenta los espectros de transmitancia UV-VIS para muestras de BN crecidas en distintas condiciones de temperatura del sustrato y de energía de los iones. Además, se muestra el *gap* electrónico calculado a partir de la ecuación de Tauc considerando tanto el *gap* como directo e indirecto.

La Figura 4.23-a muestra los espectros de 3 muestras de BN de 50 nm de espesor depositadas en condiciones de alta energía de los iones (desde 700 hasta 1100 eV) sin calentamiento del sustrato. Podemos ver como las muestras son transparentes en la región del espectro visible y el infrarrojo cercano, demostrando una buena estequiometría del material depositado. El *gap* directo varía entre 5.48 y 5.57 eV y el *gap* indirecto entre 4.47 y 4.68 eV.

La Figura 4.23-b presenta los espectros de transmitancia UV-VIS de 3 muestras de BN depositadas con energía de los iones de 5 eV y temperaturas del sustrato de 800 °C, 1000 °C y 1200 °C. De nuevo el material depositado es totalmente transparente en la región del espectro visible y el infrarrojo cercano y presenta la banda de absorción en la región ultravioleta. Además, en torno a los 190 nm se observa un leve incremento de la transmisión, sugiriendo la presencia de un pico excitónico a 200 nm. Los efectos excitónicos han sido ampliamente reportados en la literatura [34,43–45] y son un claro indicio de la mejora de la calidad cristalina de las muestras frente a las crecidas a temperatura ambiente con baja energía de los iones. El *gap* electrónico varía entre 5.58 y 5.89 eV si consideramos el *gap* directo y entre 5.45 y 5.58 si lo consideramos indirecto, alcanzando el máximo 1000 °C.

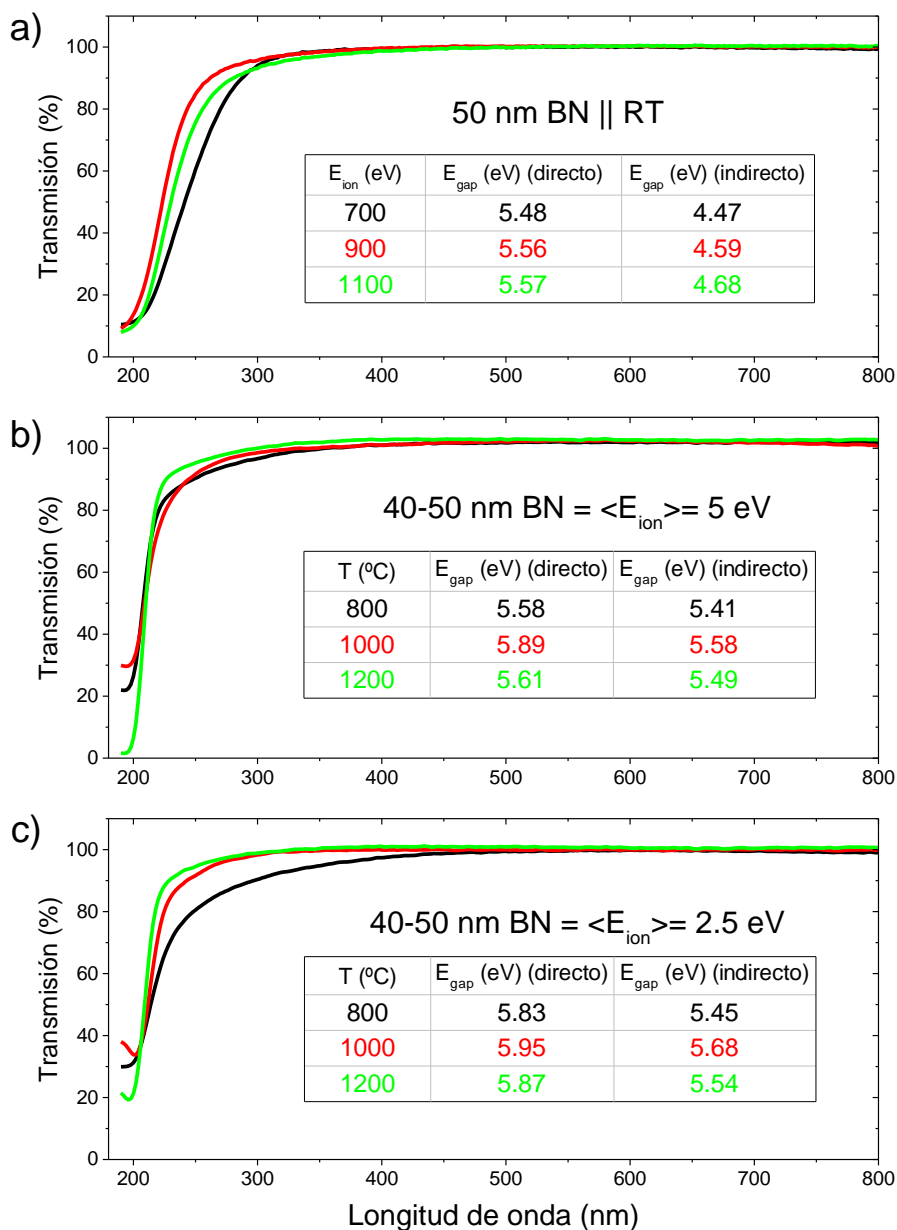


Figura 4.23 Espectros de transmitancia UV-VIS de BN a) temperatura ambiente con alta energía de los iones b) energía de iones 5 eV con distintas temperaturas del sustrato c) energía de iones 2.5 eV con distintas temperaturas del sustrato.

La Figura 4.23-c presenta los espectros de transmitancia UV-VIS de 3 muestras de BN depositadas con energía de los iones de 2.5 eV y temperaturas del sustrato de 800 °C, 1000

°C y 1200 °C. El efecto excitónico es más pronunciado que en las muestras depositadas con 5 eV de energía de los iones, indicando una mejora de la calidad cristalina con el descenso de la energía. Además, el *gap* electrónico varía entre 5.83 y 5.95 eV para *gap* directo y entre 5.45 y 5.64 eV para *gap* indirecto, valores también mayores que para las muestras de 5 eV. El máximo valor de *gap* se alcanza de nuevo en la muestra depositada a 1000 °C.

El aumento del *gap* electrónico de las muestras crecidas a la temperatura respecto a las muestras crecidas a temperatura ambiente tiene dos orígenes: En primer lugar, el aumento de la calidad cristalina que ha quedado establecido mediante la presencia del excitón a 190 nm. Además, las condiciones de crecimiento a alta temperatura (1000 °C) contribuyen a una atmósfera de crecimiento más limpia, con menor presencia de defectos en el material depositado que contribuyan a crear estados entre la banda de valencia y la banda de conducción, disminuyendo el *gap* electrónico.

Por otro lado, la mejora de la calidad de las muestras crecidas a 2.5 eV respecto a las muestras crecidas a 5 eV se explica por el mejor ordenamiento de los planos basales como quedó demostrado en la sección 4.2 de este capítulo.

4.4.2. Medidas de elipsometría espectroscópica.

Las medidas de elipsometría espectroscópica se han realizado con BN depositado sobre sustratos de SiO₂/Si, pues la reflexión provocada por la estructura bicapa de este sustrato facilita la interpretación de los resultados obtenidos.

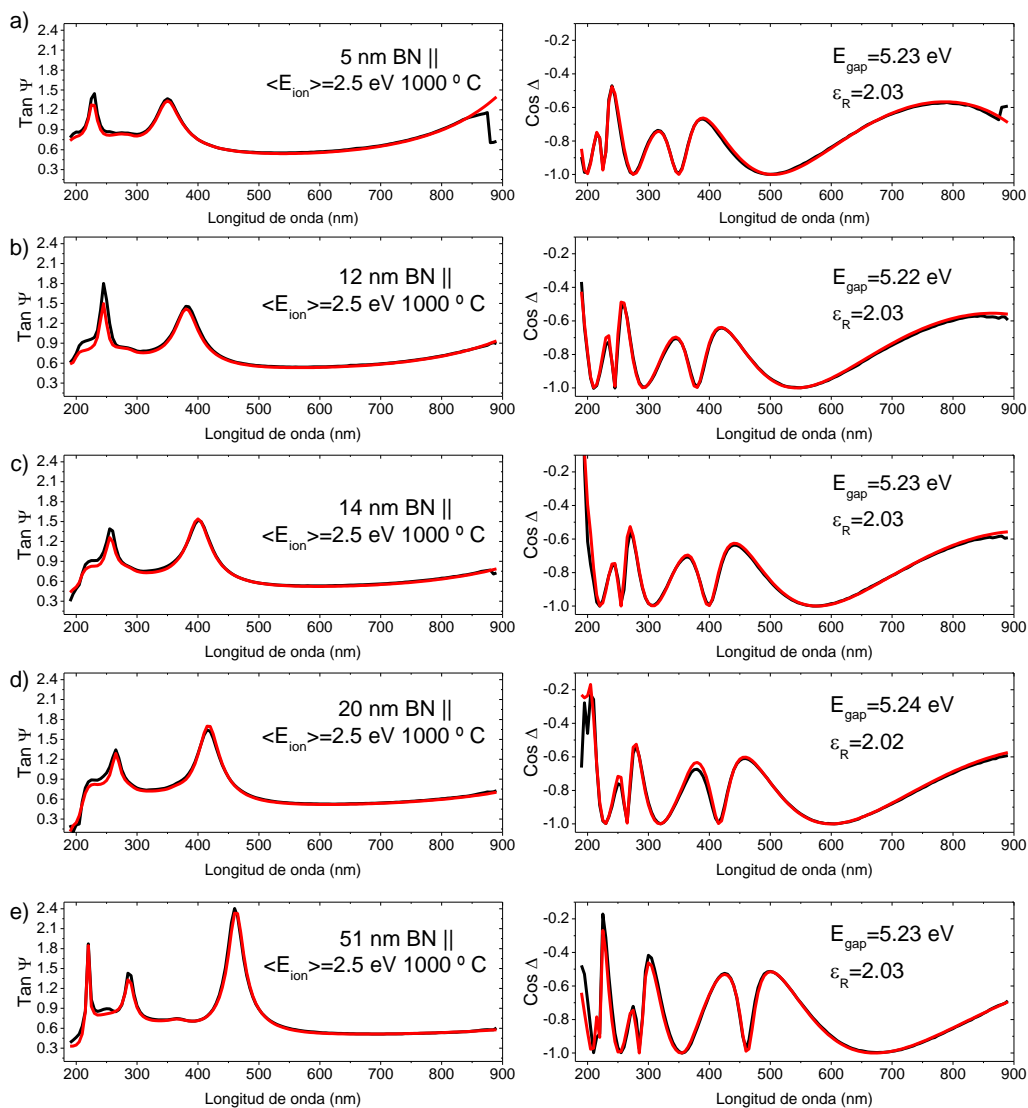


Figura 4.24 Espectros de elipsometría espectroscópica: $\tan \psi$ y $\cos \Delta$ de muestras de BN con $\langle E_{\text{ion}} \rangle = 2.5 \text{ eV}$ y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ de espesor a) 5 nm b) 12 nm c) 14 nm d) 20 nm e) 51 nm

La Figura 4.24 presenta los espectros de elipsometría de muestras de BN con espesor variable entre 5 nm y 51 nm, depositadas con iones de 2.5 eV y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. En negro se presenta la medida experimental y en rojo el ajuste al modelo teórico. El gap electrónico estimado a partir de elipsometría es de $5.23 \pm 0.01 \text{ eV}$ y la constante de permitividad eléctrica relativa $\epsilon_R = 2.03 \pm 0.01$. La evolución de las curvas de $\tan \psi$ y $\cos \Delta$ con el espesor

nos permiten observar como cualitativamente conservan la misma forma, pero los máximos y mínimos aparecen desplazados y modulados en amplitud, por efecto de la variación del espesor. Además, en las muestras más gruesas se puede observar cómo aparecen nuevas reflexiones en ambas componentes del espectro.

La Figura 4.25 presenta los espectros de elipsometría de dos muestras de BN con sus planos basales orientados de forma perpendicular al sustrato (Figura 4.25-a) y paralela (Figura 4.25-b). Las muestras con los planos basales paralelos y perpendiculares presentan cambios en la polarización de la luz incidente completamente distintos. Los datos experimentales se presentan en negro y las curvas de ajuste en rojo. El *gap* electrónico estimado a partir de elipsometría es de 4.28 eV para la muestra con sus planos basales orientados de forma perpendicular al sustrato y de 5.23 eV para la muestra orientada de forma paralela. Esto confirma que las muestras de BN perpendicular presentan un *gap* menor que las muestras de BN paralelo, como se había observado mediante espectroscopía de absorción UV-VIS .

Además, el *gap* estimado mediante elipsometría espectroscópica es siempre menor que el *gap* de Tauc estimado mediante espectroscopía de absorción UV-VIS, tanto suponiendo *gap* directo como indirecto. Esto puede explicarse considerando el modelo utilizado para ajustar los datos de elipsometría: El modelo de Tauc-Lorentz funciona especialmente bien para materiales amorfos que absorben en el UV, pero requiere que la densidad de estados sea nula por debajo del borde de absorción. En espectroscopía XANES pudimos observar como a parte del BN, en el proceso de síntesis aparecen compuestos subestequiométricos donde el oxígeno desplaza al nitrógeno en la estructura de enlace B-N₃ dando lugar a entornos de enlace B-N₂O, B-NO₂ y B-O₃. Estos óxidos crean estados electrónicos

intermedios dentro del *gap* de BN, los cuales el modelo de Tauc-Lorentz interpreta como el valor del *gap* electrónico.

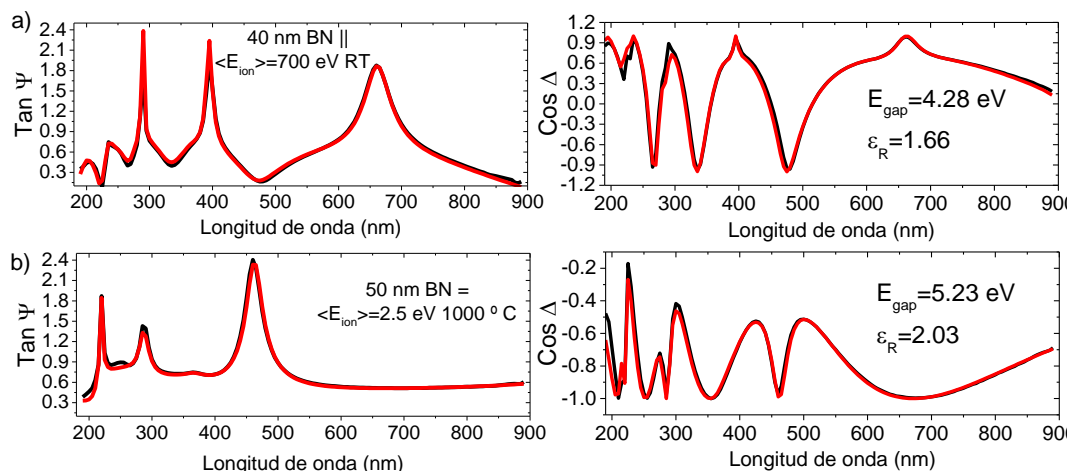


Figura 4.25 Espectros de elipsometría espectroscópica: $\tan \psi$ y $\cos \Delta$ de muestras de a) 40 nm de BN $\langle E_{ion} \rangle = 700$ eV RT b) 50 nm BN $\langle E_{ion} \rangle = 2.5$ eV y 1000 °C

La estimación del *gap* electrónico y la constante dieléctrica mediante elipsometría espectroscópica resultan muy útiles como valor de referencia para comparar entre muestras distintas. Además, los modelos utilizados para realizar el ajuste de los datos experimentales nos permiten conocer las partes real e imaginaria del índice de refracción.

La Figura 4.26 presenta el índice de refracción (Figura 4.26-a) y el coeficiente de extinción (Figura 4.26-b) de las muestras presentadas en la Figura 4.25. Es importante destacar que, a diferencia de los espectros de elipsometría, estas propiedades son independientes del espesor del material depositado.

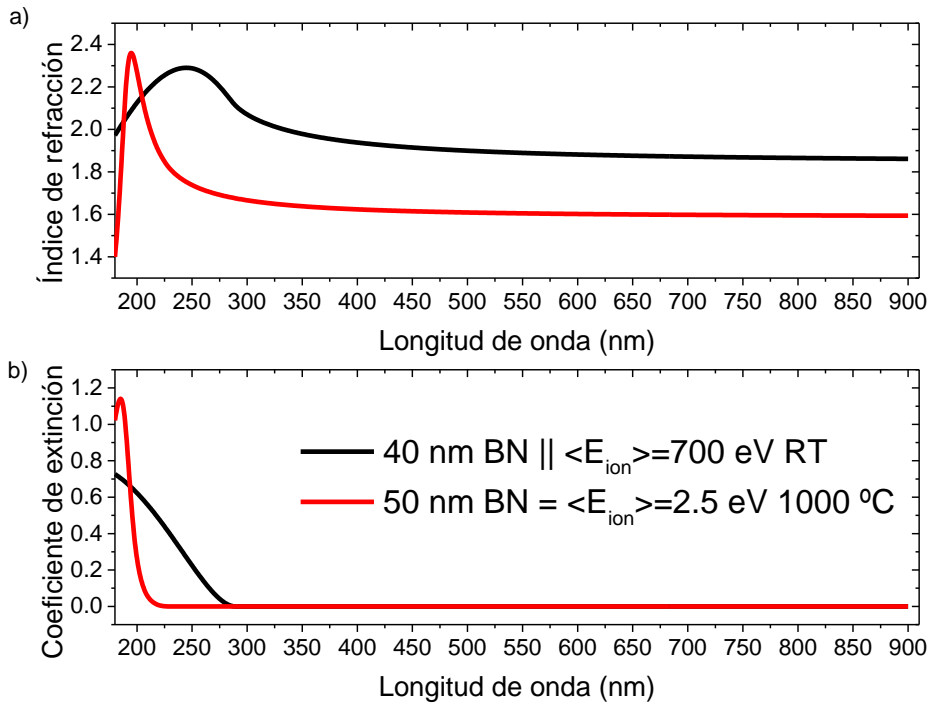


Figura 4.26 Propiedades dieléctricas de las muestras presentadas en la Figura 4.25 a) índice de refracción b) coeficiente de extinción.

La diferente orientación de los planos basales del BN se refleja en sus propiedades dieléctricas. El índice de refracción de ambas muestras presenta el mismo comportamiento cualitativo, con un máximo en la región ultravioleta, pero la muestra de BN paralelo presenta un incremento y descenso más pronunciado y desplazado hacia menores longitudes de onda con respecto al BN perpendicular. Además, el BN paralelo tiene un índice de refracción de 1.6 en la región visible e infrarroja frente a 1.9 para el BN perpendicular.

La orientación de los planos basales también influye en el coeficiente de extinción. El BN paralelo presenta una absorción muy intensa entre los 180 y los 225 nm, cayendo de 1.1 a 0 en este rango de longitudes de onda. El BN perpendicular, por su parte, presenta

una caída en la absorción más extensa (entre 185 y 300 nm) y menos pronunciada (entre 0.7 y 0).

Estos resultados concuerdan con lo observado mediante espectroscopía de absorción UV-VIS y ponen de relevancia el cambio de las propiedades del BN en función de la orientación de sus planos basales. Sin embargo, no puede asegurarse que las distintas propiedades se deban únicamente debido a la distinta orientación de los planos basales, ya que las condiciones de crecimiento son muy distintas y ya se vio mediante espectroscopía Raman que las muestras crecidas a mayor temperatura (planos paralelos) tienen mayor orden estructural.

4.5. Morfología

En la introducción de esta tesis se habló de la importancia del desarrollo de un sustrato para una tecnología basada en grafeno. Las propiedades del grafeno se ven gravemente limitadas cuando este es depositado sobre SiO₂, principalmente debido al *scattering* por cargas libres e impurezas atrapadas en la superficie del sustrato [46,47] y a la rugosidad del mismo[48]. El BN se presenta como uno de los materiales más prometedores para realizar dicha función [49,50].

Para comprender cómo afecta a la morfología del BN la orientación de los planos basales y el espesor de la capa depositada se han medido mediante microscopía AFM muestras de BN sobre SiO₂. Las muestras se han medido en modo *tapping* utilizando puntas de silicio.

En algunas condiciones de espesor, energía de los iones y temperatura del sustrato, encontramos que la rugosidad de la capa de BN depositada es menor que la del sustrato. Para asegurar la veracidad de estos valores, y descartar algún efecto provocado por la punta de AFM, se han medido de forma secuencial la capa de BN y el sustrato de SiO₂ de la misma muestra, en el mismo experimento, usando un escalón de la muestra con y sin capa como puede apreciarse en la imagen óptica de la Figura 4.27-a. En la Figura 4.27 b-c la rugosidad rms (*root mean square*) es de 0.15 nm para la capa de BN y de 0.2 nm para el sustrato de SiO₂, lo que permite descartar que se trate de algún efecto provocado por la punta de AFM.

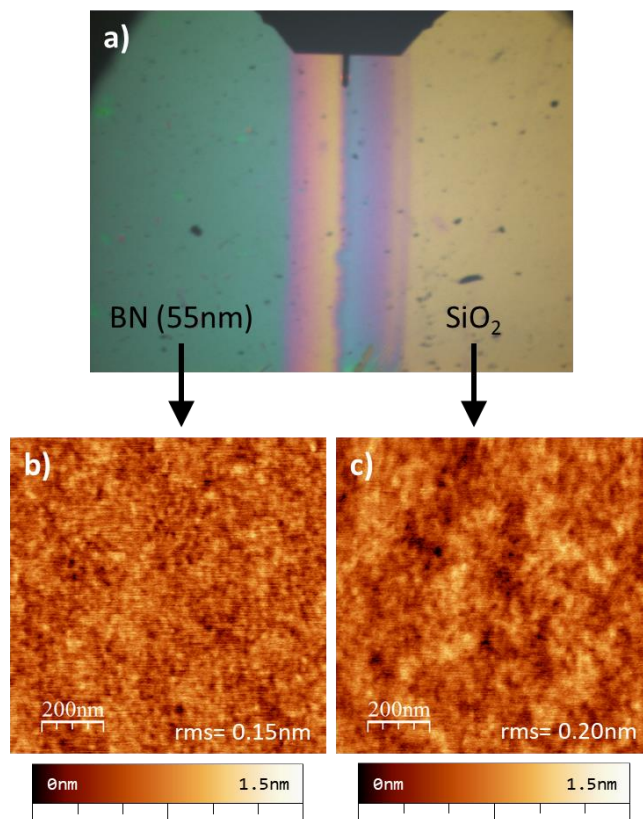


Figura 4.27 a) imagen óptica de la región limítrofe de BN y SiO₂ b) medida AFM sobre BN y SiO₂ c) medida AFM sobre SiO₂

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

Para interpretar los resultados de AFM es necesario tener en cuenta el efecto que el tamaño finito de la punta tiene sobre las medidas realizadas [51,52]. La Figura 4.28-a presenta un esquema del perfil medido en AFM y la superficie real de la muestra. Permite apreciar como el perfil medido depende del tamaño de la punta del AFM y es la resultante de la convolución de la forma de la punta de AFM con la superficie. La Figura 4.28-b representa la situación en la que se han medido los resultados que se presentan en esta sección. El diámetro de la punta del AFM es de más de 10 nm, dos órdenes de magnitud mayor que las diferencias de alturas a nivel atómico en el BN. En las siguientes secciones se presentan distintas configuraciones de la superficie del material depositado para explicar los valores de rugosidad.

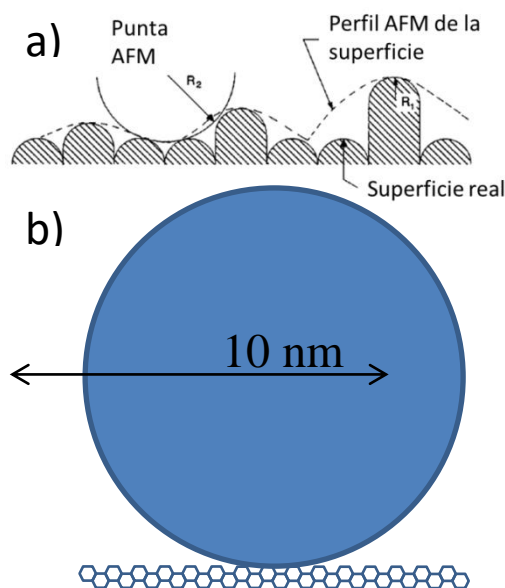


Figura 4.28 Perfil de AFM medido frente a la superficie real [51] b) representación a escala del tamaño de la punta de AFM utilizada y la superficie atómica del BN

La Figura 4.29 presenta la evolución de la rugosidad rms medida sobre un área de $3 \mu\text{m}^2$ para una serie de muestras entre 80 y 100 nm de espesor crecidas con distintas

energías de iones y temperatura del sustrato. El valor de rugosidad más bajo (0.15 nm) se alcanza para las muestras crecidas sin calentamiento con energía de los iones por encima de 300 eV, es decir, para las muestras con sus planos orientados de forma perpendicular al sustrato. Según aumenta la temperatura el valor de rugosidad se dispara alcanzando valores de hasta 5.5 nm para la capa depositada con 700 eV y 1000 °C.

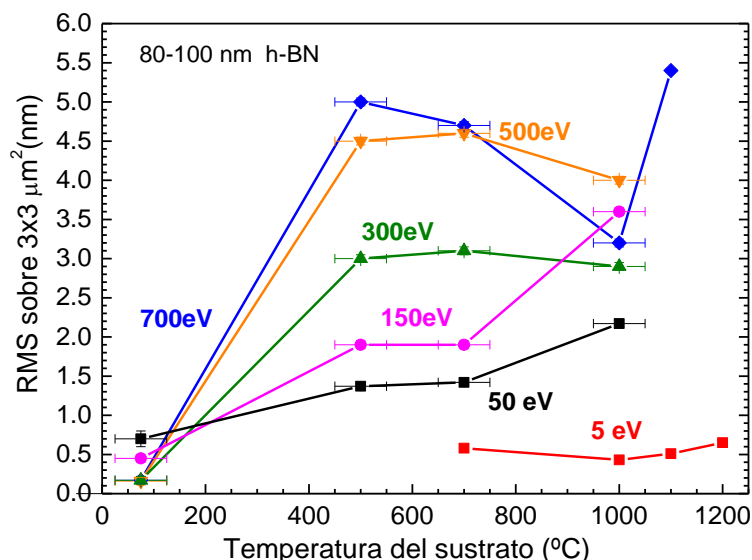


Figura 4.29 Evolución de la rugosidad rms con la temperatura del sustrato para muestras de BN entre 80 y 100 nm.

Las muestras depositadas con energía de los iones de 150 eV a temperatura ambiente presentan una leve ordenación preferencial de los planos basales y tienen un valor de rugosidad de 0.45 nm, que aumenta hasta 3.5 nm para las muestras depositadas a 1000 °C. Las muestras depositadas a 50 eV presentaban una leve orientación preferencial paralela y tienen una rugosidad RMS de 0.70 nm a temperatura ambiente que escalan hasta 2.1 nm para 1000 °C. Por último, las muestras depositadas con energía de los iones de 5 eV y

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

temperaturas entre 700 °C y 1200 °C tienen sus planos basales orientados de forma paralela al sustrato y su rugosidad varía entre 0.43 y 0.65 nm.

La Figura 4.30 muestra la evolución de la rugosidad del BN con el espesor de la capa depositada para distintas condiciones de crecimiento. La franja verde representa la rugosidad del sustrato SiO₂/Si, que oscila entre 0.2 y 0.3 nm. La rugosidad de las muestras crecidas a 700 °C con iones de 50 eV tiene un valor entre 0.15 nm y 0.31 nm para muestras de hasta 10 nm, pero se dispara a partir de ese espesor, alcanzando un valor de 0.3 nm para muestras de 100 nm. Las muestras crecidas a 1000 °C e iones de 5 eV presentan un incremento aproximadamente lineal de la rugosidad con el espesor de la capa depositada, pasando de un valor de 0.1 nm para las capas de 0.5 nm a 0.5 nm para las capas de 50 nm de espesor.

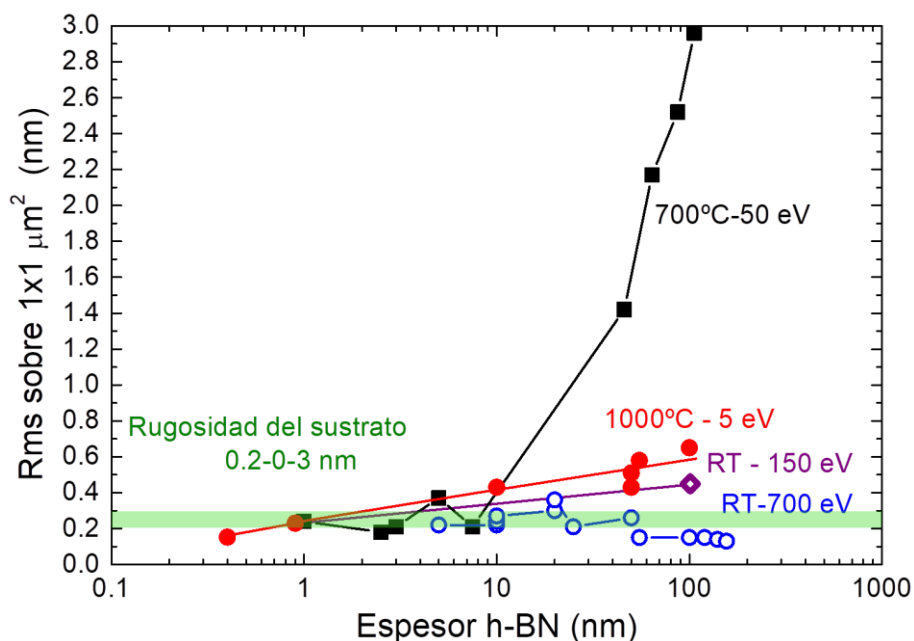


Figura 4.30 Evolución de la rugosidad RMS con el espesor para distintas condiciones de crecimiento.

Por último, las muestras crecidas a temperatura ambiente con iones de 700 eV tienen una rugosidad aproximadamente constante independientemente del espesor depositado, alcanzándose un valor mínimo de 0.13 nm, inferior a la rugosidad del sustrato de SiO₂.

De la Figura 4.29 y la Figura 4.30 destacan dos valores especialmente bajos: el de la capas depositadas a alta temperatura con iones de 5 eV que oscilan entre 0.43 y 0.65 nm para espesores de hasta 100 nm y el de las capas con alta energía de iones y temperatura ambiente con un valor mínimo de 0.15 nm. Estas situaciones son las definidas para muestras con sus planos basales orientados de formas paralela al sustrato y de forma perpendicular. A continuación se analizan distintos modelos de crecimiento que podrían explicar la morfología de la superficie del BN.

4.5.1. Rugosidad de las capas de BN paralelo

La morfología de la superficie de las capas de BN con sus planos basales paralelos se puede explicar analizando el proceso de nucleación de los átomos en su llegada a la superficie. La dinámica de este proceso se explica mediante los tres modelos básicos presentados en la Figura 4.31. Estos modelos explican el crecimiento de capas cerca del equilibrio termodinámico, donde se asume que los átomos tienen poca energía (del orden de 0.1 eV) y que los átomos tienen tiempo suficiente para alcanzar la posición más estable. Aunque el bombardeo iónico es una situación por defecto fuera del equilibrio termodinámico, las bajas energías de los iones utilizadas para la síntesis de BN paralelo (2-10 eV) permiten usar estos modelos para aproximarse a la dinámica de crecimiento de las capas de BN.

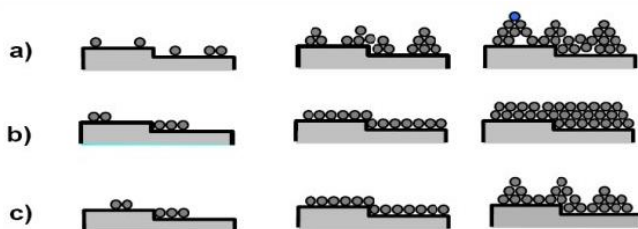


Figura 4.31 Modelos de nucleación a) Volmer-Weber b) Frank-van der Merwe c) Stranski-Kastranov[53]

El modelo de nucleación Volmer-Webe (VW) (Figura 4.31-a), también conocido como modelo de formación por islas, explica que en su llegada a la superficie, los átomos tienden a difundirse y formar pequeños aglomerados, que crecen y coalescen para formar capas continuas. El modelo de Frank-van der Merwe (FvM) postula que los átomos quedan adsorbidos en sus posiciones de llegada, y que si la densidad de puntos de adsorción es homogénea, se completa la capa. El crecimiento continúa así, capa a capa. Por último, el modelo de Stranski-Kastranov (SK), o modelo mixto, postula que primero se forman una o varias capas continuas, y a partir de ahí, el crecimiento ocurre en islas sobre las primeras monocapas.

Para las capas de BN con planos paralelos (700 °C-50 eV y 1000 °C-5 eV) de hasta aproximadamente 10 nm de espesor, el modelo de crecimiento es tipo FvM pues la rugosidad varía entre 0.1 y 0.2 nm. A partir de 10 nm, para 700 °C y 50 eV se forman islas tipo SK (Figura 4.32), mientras que para la serie de 1000 °C y 5 eV el crecimiento es tipo FVM imperfecto, con terrazas extensas.

La Figura 4.32 presenta modelos tipo Stranski-Kastranov de la evolución de la rugosidad. El bloque en gris representa un sustrato ideal de rugosidad nula y el bloque en

verde oscuro representa el BN depositado de un espesor variable. Las últimas capas del material depositado se representan como bloques rectangulares de altura 0.33 nm suponiendo que las capas inferiores tienen rugosidad despreciable al estar completas. De acuerdo a la Figura 4.30, para un espesor de BN de 0.5 nm, la rms medida es de 0.1 nm, lo que corresponde con un salto máximo de 1 monocapa (Figura 4.32-a). Para 1 nm de espesor de BN y rugosidad de 0.2 nm, la diferencia de alturas puede ser de hasta 2 monocapas pero de forma escalonada (Figura 4.32-b). Con 5 nm de BN depositados, la rms es de 0.3 nm, y se permiten saltos de hasta 2 monocapas de forma abrupta (Figura 4.32-c). Tras depositar 10 nm de BN, la rms medida es de 0.4 nm y se permiten saltos de hasta 3 monocapas (Figura 4.22-d). Finalmente, para 50 nm de BN, la rms es de 0.5 nm y la diferencia máxima de alturas será de hasta 4 monocapas.

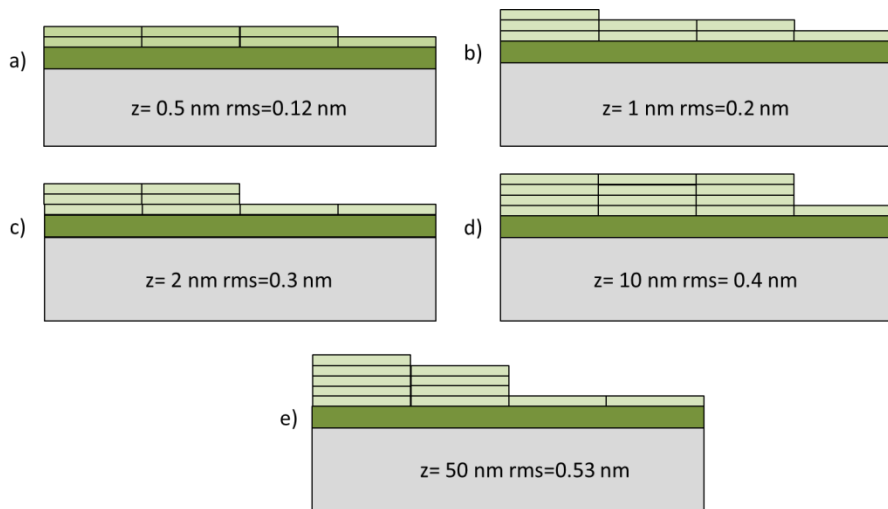


Figura 4.32 Distintas configuraciones del modelo de Stranski-Kastranov con el cálculo de la rugosidad para cada modelo.

4.5.2. Rugosidad de las capas de BN perpendicular

El crecimiento de las capas de BN con sus planos basales orientados de forma perpendicular al sustrato requiere el uso de energías de los iones mayores de 300 eV. En esta situación la aproximación al equilibrio termodinámico utilizado para las capas de BN paralelo ya no es válida y los modelos utilizados tampoco. Los modelos que describen el depósito de capas delgadas con iones de alta energía se centran en la dinámica molecular de la llegada de iones y átomos al sustrato [54], la subplantación de átomos de B y N, la fragmentación de los planos de BN que puede formarse inicialmente en la superficie y la tensión compresiva que surge del bombardeo iónico y de la alta densidad de átomos subplantados[55–57].

Dado que los planos basales crecen de forma perpendicular al sustrato, un aspecto importante es la terminación superficial de dichos planos, que puede afectar a las propiedades del material depositado debido a los diferentes entornos químicos [58,59]. La Figura 4.33 presenta las posibles terminaciones de los planos atómicos de BN.

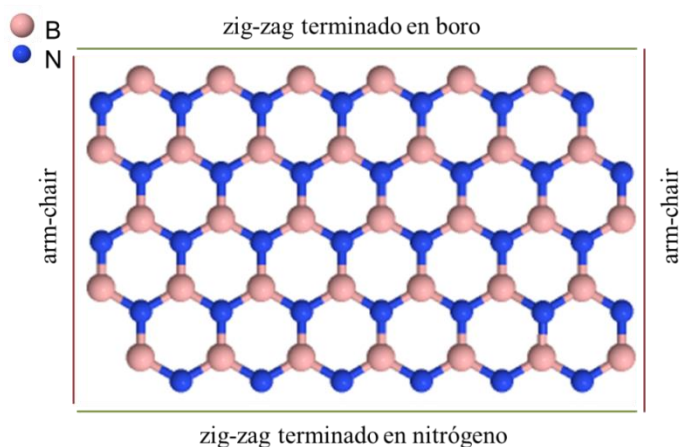


Figura 4.33 Plano atómico BN y las distintas terminaciones

Como hemos explicado con la Figura 4.28, debido al tamaño de la punta de AFM, no podemos resolver el tipo de terminación atómica que presenta nuestro BN mediante microscopía AFM. A continuación se presentan modelos de acabado tipo *zig-zag* y tipo *arm-chair* con distintos niveles de altura que acotan el valor promedio de rugosidad experimental de 0.15 nm que hemos encontrado experimentalmente para las muestras con sus planos basales orientados de forma perpendicular al sustrato.

La Figura 4.34 presenta los cálculos de rugosidad para un escalón de una capa atómica ($rms=0.11$ nm) y de dos capas atómicas ($rms=0.22$ nm) de diferencia con un acabado tipo *zig-zag*. Estos valores acotan entre una y dos la diferencia de monocapas que pueden existir para un valor de rugosidad de 0.15 nm.

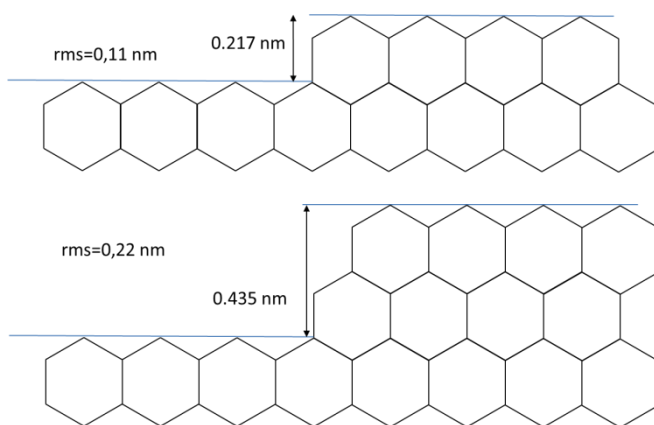


Figura 4.34 Rugosidad para acabado tipo *zig-zag* con una y dos monocapas de diferencia.

La Figura 4.35 presenta los modelos de rugosidad para un acabado tipo *arm-chair* con una, dos y tres monocapas de diferencia. Los valores de rugosidad son de 0.07, 0.14 y 0.22 nm. Así pues, el escalón máximo será de 3 monocapas si el acabado es tipo *arm-chair*.

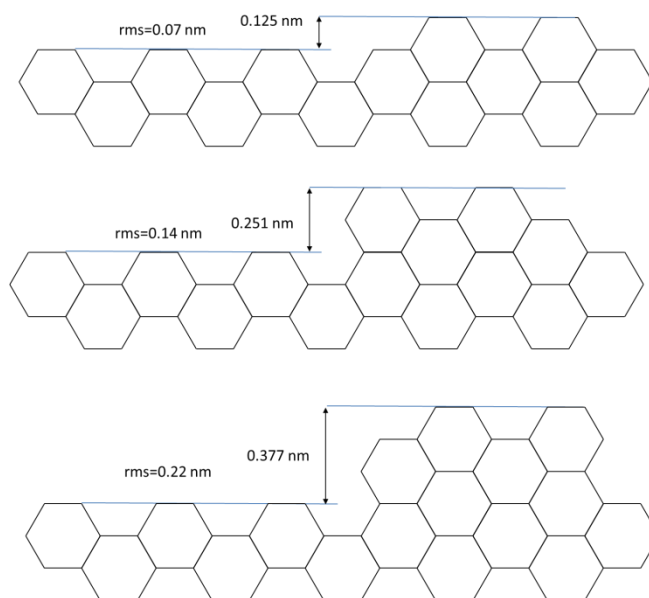


Figura 4.35 Rugosidad para acabado tipo zig-zag con una, dos y tres monocapas de diferencia.

4.6. Estructuras de BN con orientaciones alternadas de planos basales

En la sección 4.3 de este capítulo hemos determinado que es posible depositar BN con sus planos basales orientados de forma perpendicular al sustrato o de forma paralela mediante tecnología IBAD. Ambas orientaciones implican condiciones de síntesis diametralmente opuestas: el BN con los planos paralelos se consigue usando altas temperaturas del sustrato y baja energía de los iones y el BN con los planos perpendiculares con alta energía de los iones y el sustrato sin calentamiento. Además, ambos presentan propiedades morfológicas y ópticas distintas. También hemos concluido gracias a los estudios SIMS, que somos capaces depositar BN mediante IBAD sobre otros sustratos de BN y cómo esto abre la puerta a distintas aplicaciones tecnológicas. Teniendo

en cuenta estos dos factores, resulta interesante conocer si es posible compatibilizar los dos regímenes de crecimiento de BN mediante IBAD.

Para comprobar esta hipótesis se depositó una estructura de BN que alterna planos basales orientados de forma paralela al sustrato y planos perpendiculares. El esquema de la estructura se muestra en la Figura 4.36-a. Sobre SiO₂/Si se proyectó una estructura de BN con los siguientes espesores 10 nm h-BN = - 50 nm h-BN // - 10 nm h-BN = - 50 nm h-BN // - 10 nm =. La estructura resultante fue caracterizada mediante microscopía TEM en el Laboratoire d'Etude des Microstructures perteneciente al Centre National de la Recherche Scientifique en el grupo de la Prof. Annick Loiseau.

La Figura 4.36-b muestra los cambios en la energía de los iones y la temperatura del sustrato seguidos durante el proceso de depósito. Cuando la temperatura del sustrato es máxima (1000 °C), la energía de los iones es mínima (2.5 eV) y viceversa, dando lugar a la estructura de planos basales con orientaciones alternadas que se muestra en la Figura 4.36-a.

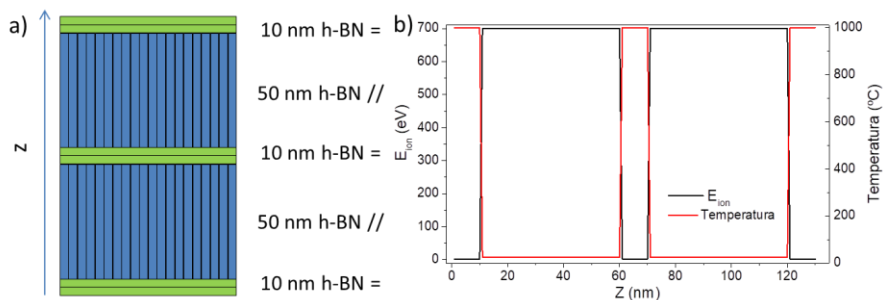


Figura 4.36 a) Esquema de la estructura de capas de BN con orientaciones de los planos basales alternadas b) Energía de los iones y temperatura del sustrato en función del espesor de la muestra.

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

La Figura 4.37 presenta la sección transversal en microscopía TEM de la capa depositada según las condiciones descritas en la Figura 4.36. Pueden apreciarse 5 secciones con textura diferente, correspondiente con los 5 procesos de deposición consecutivos llevados a cabo para su crecimiento.

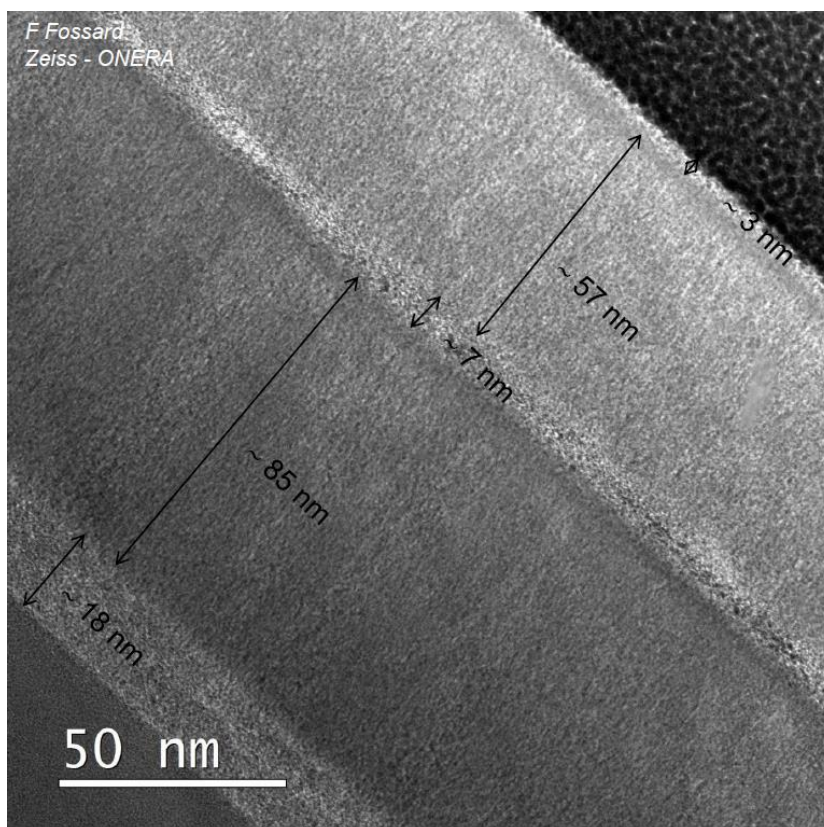


Figura 4.37 Imagen TEM en sección transversal de la muestra depositada según lo descrito en la Figura 4.36

Sin embargo, los espesores depositados no coinciden con los espesores proyectados. Esto es debido a que en capas tan gruesas, el progresivo vaciado del crisol de boro provoca una disminución en el ritmo de deposición. Así, la última capa de BN paralelo tiene un

sexto del espesor depositado con respecto a la primera capa, pese a tener los mismos valores de corriente en el evaporador de boro y el mismo tiempo de depósito.

A pesar de ello, la Figura 4.37 permite confirmar la posibilidad de crecer de forma consecutiva BN con sus planos basales orientados de forma alterna, demostrando la estabilidad de las distintas fases a consecutivos calentamientos, enfriamientos y bombardeo iónico.

4.7. Formación de intercaras sobre distintos sustratos y espesor mínimo.

La posibilidad de depositar BN con sus planos basales orientados preferentemente de forma paralela al sustrato sobre cualquier tipo de sustrato abre la puerta a varias preguntas fundamentales. ¿Cómo influye el sustrato en la calidad del material depositado? ¿Hasta qué espesor alcanza la influencia del sustrato? ¿Cómo es el proceso de formación de la interfase entre los dos materiales?

Para responder a estas preguntas se llevó a cabo el depósito de 1, 2.5 y 5 nm de BN sobre sustratos Si, SiO₂, Cu, y C con energía de los iones de 2.5 eV y una temperatura del sustrato de 1000 °C y se procedió al estudio mediante XANES de la anchura del pico excitónico π^* , el número de defectos en el BN, la orientación de los planos basales y el entorno de enlace químico. Las capas del mismo espesor están depositadas en una misma evaporación sobre todos los sustratos.

A continuación se procede a la descripción del cambio de entorno químico en función del sustrato para cada uno de los sustratos mencionados. El número de defectos, la calidad

cristalina y la orientación de los planos basales se analizará de forma simultánea y comparativa para todos los sustratos posteriormente.

4.7.1. BN sobre silicio

El espectro XANES de las láminas de BN depositadas sobre Si se presenta en la Figura 4.38. La Figura 4.38-a presenta el borde de absorción XANES B(1s) de 5 nm de BN sobre Si. Aparecen los 4 picos anteriormente nombrados como W, X, Y y Z, a energías de 192.4, 193.2, 194 y 194.5 eV y que corresponden con los compuestos B-N₃, B-N₂O, B-NO₂ y B-O₃ respectivamente. La Figura 4.38-b presenta el borde de absorción XANES N(1s) de la misma muestra.

En la Figura 4.38-c se muestra la descomposición de la región de los estados π^* del borde de absorción B(1s). En verde se muestran las componentes correspondientes a los 4 picos principales W, X Y y Z. En los espectros de 1 y 2.5 nm aparece una nueva componente no resuelta a 192.6 eV, representada en azul, indicando un enlace con el sustrato (B-N₂Si, como se razonará más adelante). Esta componente no se encuentra presente en el espectro de 5 nm de BN, lo que indica que solamente las primeras capas depositadas interaccionan con los átomos del sustrato. El espectro de 1 nm muestra una contribución muy pequeña de los picos Y y Z, demostrando que el material depositado tiene una composición estable sobre silicio desde las primeras capas. Una vez alcanzados los 2.5 nm de espesor, los picos se estrechan, pasando de una FWHM de 0.45 eV a 0.35 eV, como corresponde a un mayor orden estructural.

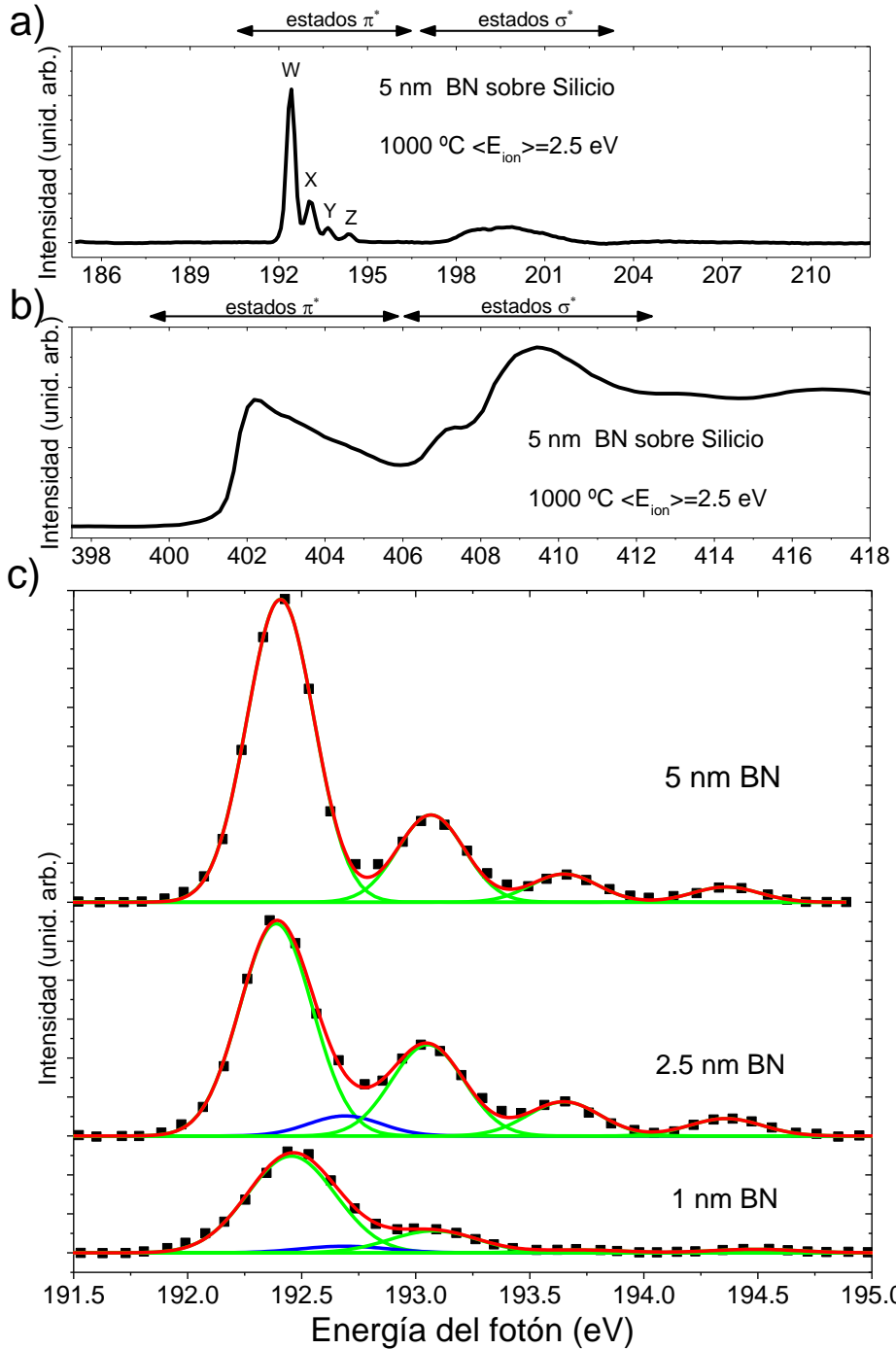


Figura 4.38 a) Borde de absorción B(1s) de 5 nm de BN sobre Si (100) b) Borde de absorción N(1s) de 5 nm de BN sobre Si (100) c) Descomposición de los espectros XANES en la región π^* de muestras de 1, 2.5 y 5 nm de espesor de BN sobre Si (100).

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

La posición del pico B-N₂Si ha sido calculada utilizando el modelo de energías de ligadura, usado con éxito para explicar los desplazamientos en la energía de ligadura que produce la incorporación de carbono y oxígeno en la estructura del B-N₃ cuando estas especies desplazan a los átomos de nitrógeno [10,60–62].

Según dicho modelo, frente a una hipotética estructura hexagonal de átomos de B, la sustitución de uno de los átomos de B por un átomo de N, produce un desplazamiento en la energía de enlace $\Delta N=1.2$ eV y uno de oxígeno $\Delta O=1.8$ eV. De forma análoga, y teniendo en cuenta que el modelo asume que la variación en la energía de enlace se debe de forma exclusiva a la transferencia de carga, que es proporcional a la diferencia de electronegatividades entre los elementos, la sustitución de un átomo de nitrógeno por uno de silicio provocaría un desplazamiento $\Delta Si= 0.2$ eV.

4.7.2. BN sobre óxido de silicio

El espectro XANES de las láminas de BN depositadas sobre SiO₂ se presenta en la Figura 4.39. Las Figura 4.39-a y Figura 4.39-b presentan el espectro XANES de B(1s) y N(1s) respectivamente de 5 nm de BN sobre SiO₂ mostrando la región de los estados π^* y σ^* . La figura Figura 4.39-c muestra la deconvolución de la región de los estados π^* de B(1s) para las muestras de 1, 2.5 y 5 nm de BN sobre SiO₂. Aparecen las 4 componentes correspondientes al BN y sus correspondientes subóxidos. Además, aparece la misma componente que en las muestras depositadas sobre silicio a 192.6 eV, indicando un enlace del nitruro de boro con el silicio del sustrato. A diferencia del caso del sustrato de silicio, esta componente sigue apareciendo en la muestra de 5 nm de BN, indicando un mezclado del Si del sustrato con la capa en una intercara no abrupta.

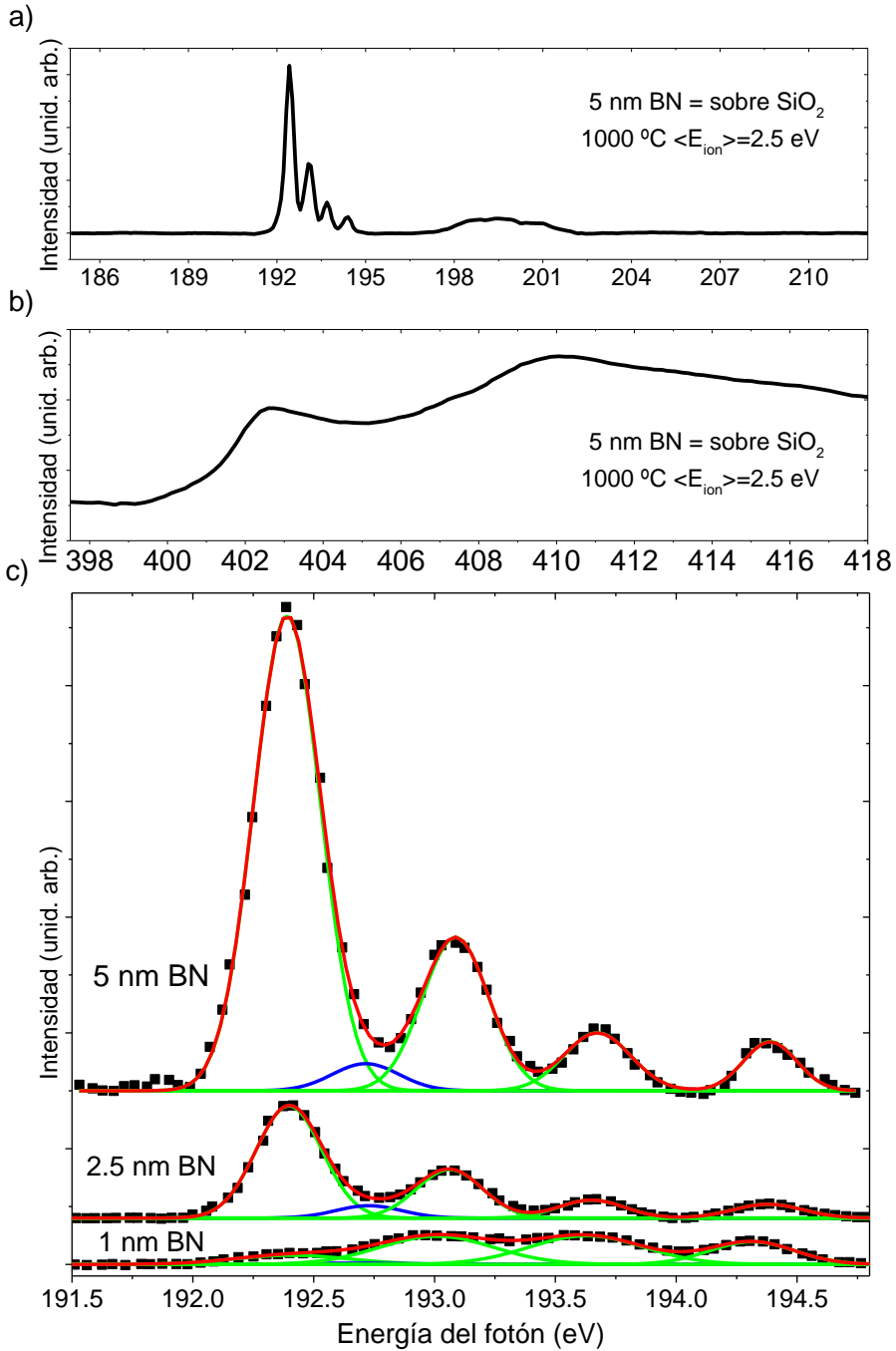


Figura 4.39 a) Borde de absorción B(1s) de 5 nm de BN sobre SiO₂ b) Borde de absorción N(1s) de 5 nm de BN sobre SiO₂ c) Descomposición de los espectros XANES en la región π^* de muestras de 1, 2,5 y 5 nm de espesor de BN sobre SiO₂.

El espectro de 1 nm de BN apenas muestra contribución del pico de $B-N_3$, mostrando principalmente contribuciones de los subóxidos de BN, indicando que el boro y el nitrógeno están reaccionando con el oxígeno presente en el sustrato. Esto contrasta con la capa de 1 nm de BN depositada sobre Si, donde el material depositado presenta componente predominante de $B-N_3$

La anchura de los picos (FWHM) en la capa de 1 nm de espesor es de 0.55 eV. Esta anchura decrece hasta 0.32 eV en la capa de 2.5 nm y permanece igual en la de 5 nm, indicando un aumento del orden estructural.

4.7.3. BN sobre cobre

La capa de 1 nm de BN sobre Cu presenta eminentemente la componente de $B-O_3$ (Figura 4.40-c), indicando que el boro reacciona con el óxido de cobre formado en la superficie del metal debido al alto potencial de oxidación de este metal. Por el contrario, las capas de 2.5 nm y 5 nm presentan predominantemente contribución de $B-N_3$. La anchura FWHM disminuye desde 0.40 eV para la capa de 1 nm de BN hasta 0.27 eV para la capa de 2.5 eV

A diferencia de los sustratos de silicio y óxido de silicio, las muestras crecidas sobre cobre no presentan ninguna componente en la región de los estados π^* del B que pueda asociarse a enlace químico con átomos de Cu del sustrato.

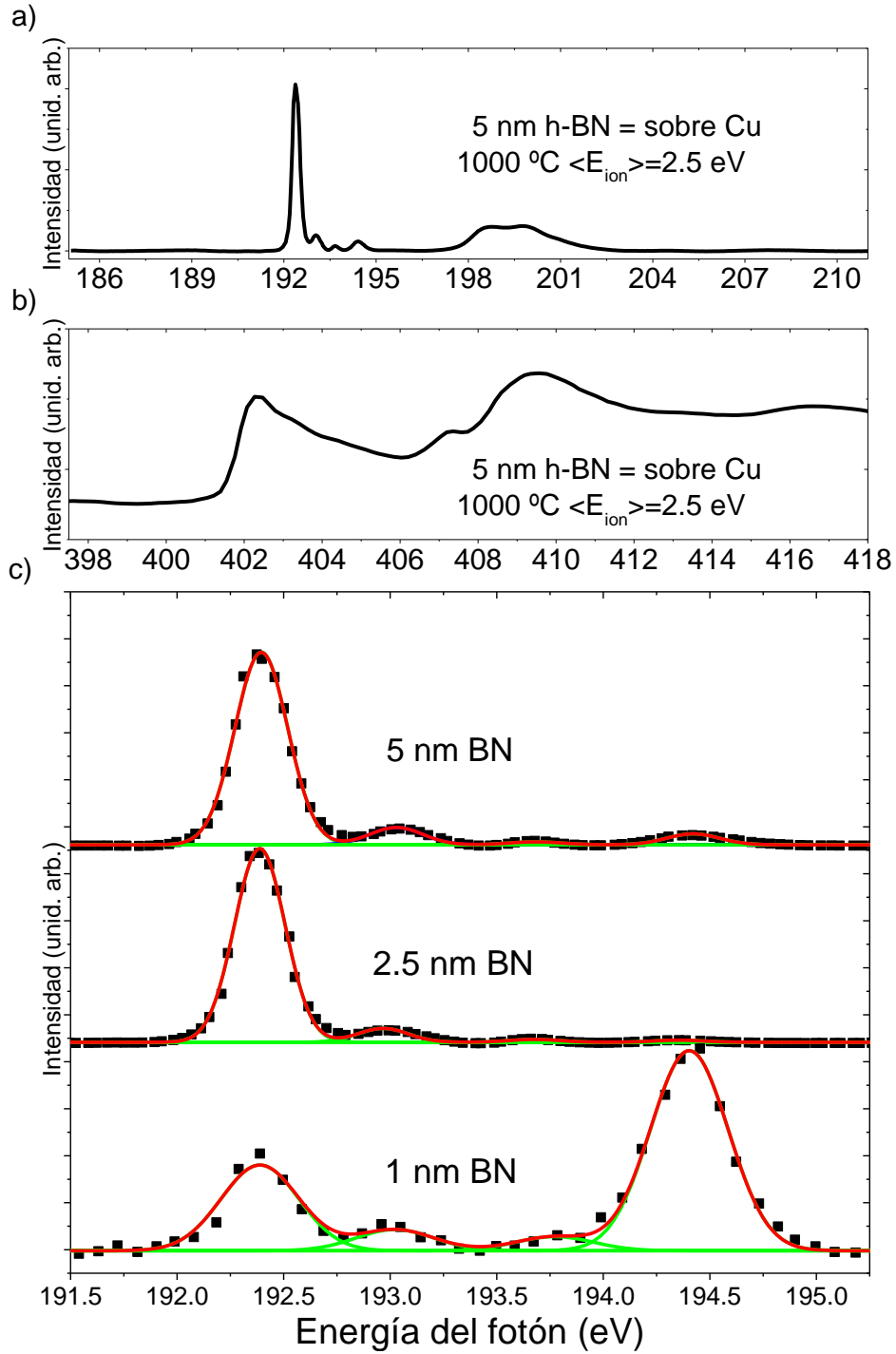


Figura 4.40 a) Borde de absorción B(1s) de 5 nm de BN sobre Cu b) Borde de absorción N(1s) de 5 nm de BN sobre Cu c) Descomposición de los espectros XANES en la región π^* de muestras de 1, 2.5 y 5 nm de espesor de BN sobre Cu.

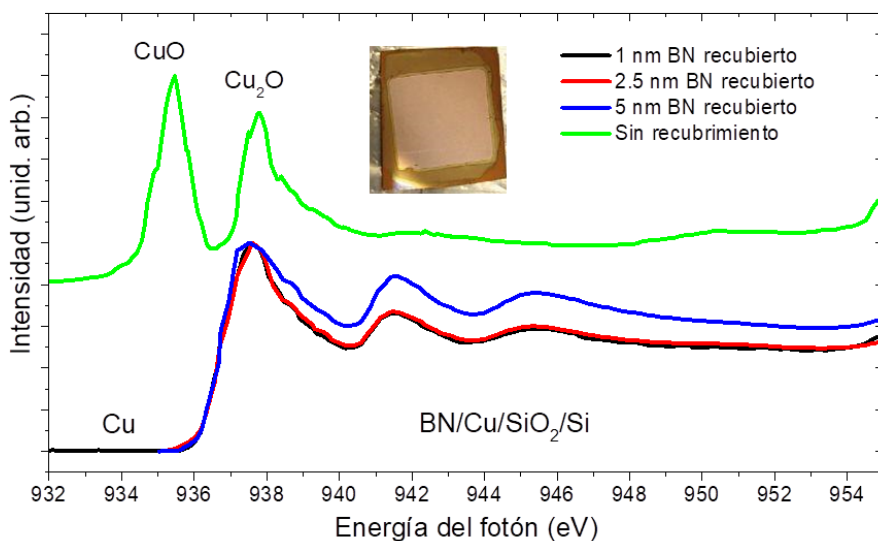


Figura 4.41 Espectros XANES en la región Cu-2p de las muestras de BN y en una región sin cubrir de la muestra de 1 nm BN.

Una inspección visual de las muestras de BN sobre Cu mostró que en las zonas del sustrato donde no se había depositado material, el Cu se había oxidado fuertemente, mientras que en las zonas donde había capa de BN, el material conservaba su brillo característico (Fotografía incrustada en la Figura 4.41). El análisis XANES en la región del Cu-2p (Figura 4.41) confirmó que esto ocurría incluso en el caso de la muestra de 1 nm de BN, demostrando que el material crea una película continua sobre Cu desde al menos 1 nm de espesor.

4.7.4. BN sobre carbono

La Figura 4.42 presenta el espectro Raman del sustrato de carbono empleado para el depósito de las capas de BN. El sustrato está compuesto por una capa de 5 nm de C depositado por bombardeo electrónico a una temperatura de 1000 °C sobre un sustrato de SiO₂/Si. La presencia de bandas D y G estrechas y espectroscópicamente resueltas junto con una señal poco intensa de la banda 2D indican que se trata de un carbono altamente estructurado, en comparación con el carbono amorfo que se presenta como referencia y que se obtiene por evaporación sobre el mismo sustrato a temperatura ambiente.

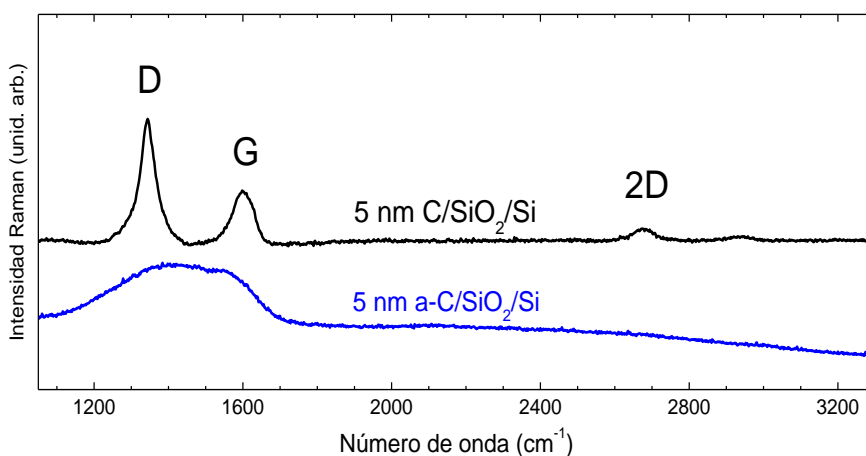


Figura 4.42 Espectro Raman del sustrato de C y referencia de a-C.

El espectro XANES de B(1s) de las muestras de BN depositadas sobre carbono estructurado se presenta en la Figura 4.43-a. Aparecen los 4 picos correspondientes al BN y sus diferentes subóxidos más una nueva contribución (en azul) a 191.5 eV correspondiente con un entorno de enlace B-CN₂, según los cálculos del modelo de energía de ligadura [63]. Este pico aparece con una intensidad relativa constante para todos los espesores de la lámina, indicando la incorporación del carbono en la estructura del BN.

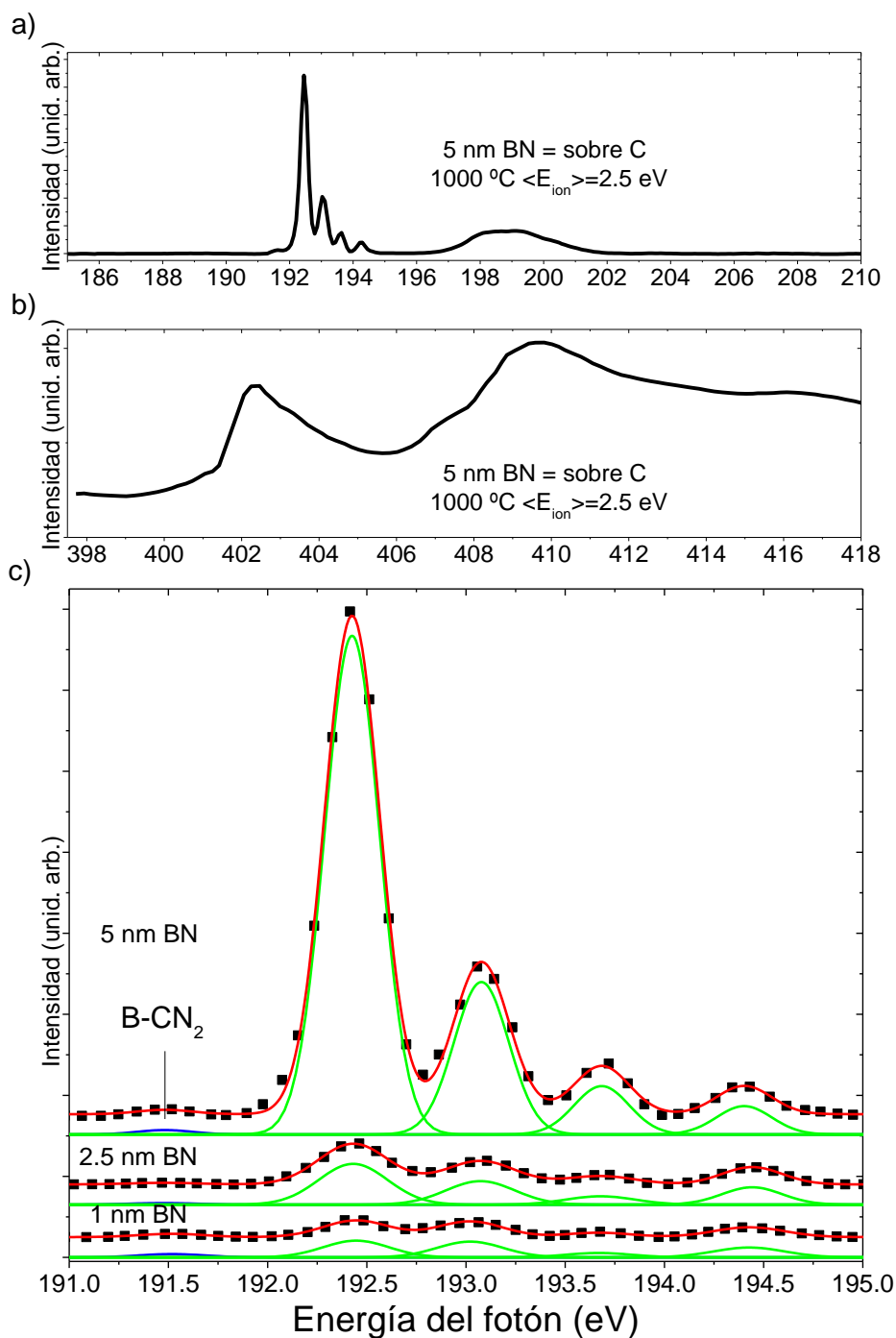


Figura 4.43 a) Borde de absorción B(1s) de 5 nm de BN sobre C b) Borde de absorción N(1s) de 5 nm de BN sobre C c) Descomposición de los espectros XANES en la región π^* de muestras de 1, 2.5 y 5 nm de espesor de BN sobre C.

La anchura de los picos es de 0.40 eV para la capa de 1 nm de BN y disminuye hasta 0.33 eV en la capa de 5 nm de BN, mostrando una mejora del orden estructural del material depositado con el espesor.

4.7.5. Calidad cristalina y número de defectos .

De forma general, un pico espectral es la convolución de una función gaussiana y una función lorentziana. En el caso del pico excitónico π^* de B(1s) existen dos contribuciones relacionadas con orden estructural. Por un lado, una contribución gaussiana que recogerá la dispersión en distancia y ángulo de enlace entre un átomo de boro y sus tres primeros vecinos de nitrógeno. Por otro lado, una contribución lorentziana que depende del tiempo de vida medio del excitón y que es una medida del tamaño de dominio de BN en que el par e^-h^+ es estable.

Teniendo en cuenta que las muestras se han medido siempre con la misma instrumentación, a temperatura ambiente y que estamos analizando el excitón π^* del entorno B-N₃, las variaciones de la FWHM del excitón nos aportarán información sobre una mejora o empeoramiento del orden estructural del material depositado.

Además del excitón π^* del BN, hemos estudiado la evolución de la intensidad de los picos X, Y y Z asociados a vacantes en la red del BN decoradas con oxígeno. Estos entornos de enlace están directamente relacionados con el número de defectos en la red hexagonal. Por ello, definimos cuantitativamente la cantidad de vacantes de nitrógeno decoradas con oxígeno N en la ecuación (4.5

$$N = \frac{\frac{1}{3}X + \frac{2}{3}Y + Z}{W + X + Y + Z} \quad (4.5)$$

Donde W, X, Y y Z representan la intensidad de los correspondientes picos π^* de B (1s).

La Figura 4.44-a representa la evolución del número de vacantes de nitrógeno decoradas con oxígeno en función del espesor para los 4 sustratos estudiados. Podemos observar como la tendencia general es un brusco descenso en la concentración de defectos al pasar de capas de 1 nm a capas de 2.5 nm. El caso más acusado es el Cu, donde el BN depositado reacciona con el oxígeno del óxido de cobre intrínsecamente presente en la superficie del metal, dando lugar a la concentración de defectos más alta de las estudiadas en la capa de 1 nm de BN sobre Cu. Sin embargo, este efecto tiene un alcance muy limitado, pues una vez depositados 2.5 nm de BN, la concentración de defectos cae desde 0.74 para la capa de 1 nm hasta 0.1 para la de 2.5 nm y 0.09 para la de 5 nm, siendo el sustrato que menos defectos induce en la estructura del BN.

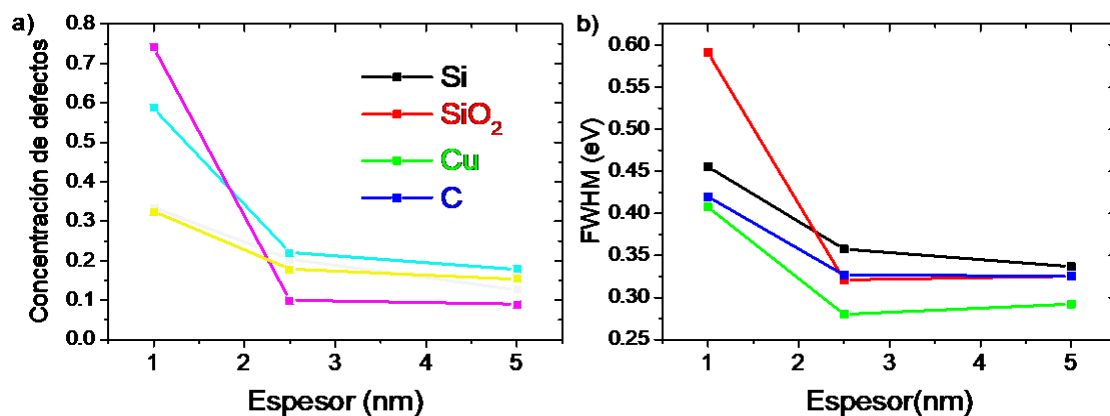


Figura 4.44 Evolución de las capas de BN de 1, 2.5 y 5 nm del a) número de defectos b) FWHM de los picos excitónicos.

Un comportamiento similar al del Cu se aprecia en el sustrato de SiO₂. Los defectos tienen una concentración de 0.59 en la capa de 1 nm de BN para después descender hasta 0.22 en la capa de 2.5 nm y hasta 0.17 en la de 5 nm. No obstante, el descenso no es tan brusco debido a la alta cantidad de oxígeno disponible para reaccionar en el SiO₂ y a la interacción con el sustrato que se describió en la sección 4.6.2. Por su parte, las muestras depositadas sobre sustrato de Si y C repiten las tendencias anteriormente descritas pero de forma más suave, descendiendo desde una concentración de defectos de aproximadamente 0.32 para 1 nm de espesor de BN hasta un valor de 0.15 confirmando que la elección del sustrato es crítica para obtener BN libre de defectos.

La Figura 4.44-b representa la evolución de la FWHM del pico excitónico π^* del B-N₃ para las capas de BN de 1, 2.5 y 5 nm. Una vez alcanzados los 2.5 nm de espesor de BN depositados, la FWHM desciende bruscamente y se mantiene aproximadamente constante hasta los 5 nm.

El material que presenta una menor FWHM para todos los espesores es el Cu, alcanzando un valor de 0.28 eV para la capa de 2.5 nm, demostrando que sobre este sustrato, el BN alcanza su mejor calidad estructural. Sobre C, SiO₂ y Si los resultados son muy similares. A partir de 2.5 nm de espesor, la FWHM se mantiene en un rango entre 0.32 y 0.35 eV.

4.8. Conclusiones

En este capítulo se ha investigado la síntesis de BN mediante IBAD y se ha caracterizado el material depositado.

Se ha demostrado la eficacia del sistema de retardo de iones presentado en el capítulo anterior para depositar capas de BN con iones de hasta 1 eV de energía.

- Se ha establecido la capacidad de depositar BN sobre distintos sustratos con sus planos basales orientados de forma perpendicular y paralela al sustrato. La orientación de los planos basales se ha estudiado mediante espectroscopía XANES y mediante espectroscopía FTIR, estableciéndose que a temperatura ambiente con iones de alta energía los planos basales se orientan de forma perpendicular al sustrato, y a alta temperatura con baja energía de los iones los planos basales se orientan de forma paralela al sustrato.
- Se propone un mecanismo para explicar la orientación de los planos basales: la tensión inducida por los iones de alta energía provoca que los planos basales se orienten de forma perpendicular al sustrato. Según aumenta la temperatura, aumenta la movilidad de los átomos en su llegada al sustrato, lo que provoca una relajación de la tensión en la estructura cristalina, y los planos basales se orientan de forma isotrópica. Cuando se utilizan iones de baja energía, si la temperatura es lo suficientemente alta, se forma BN con sus planos basales orientados de forma paralela al sustrato. Si la temperatura no es suficiente, no se forma BN.
- El *gap* de BN depende de las condiciones de crecimiento y de la orientación de los planos basales. Para orientación perpendicular, el BN tiene un *gap* de Tauc de 5.5

eV si consideramos *gap* directo y de 4.5 eV para *gap* indirecto. Para orientación paralela el *gap* directo es de 5.8 eV y de 5.5 eV el indirecto. Los valores de elipsometría son menores: 4.2 eV para BN perpendicular y 5.3 eV para BN paralelo.

- Se ha medido mediante microscopía AFM la rugosidad de las capas depositadas en función del espesor del material depositado, la temperatura del sustrato y la energía de los iones. Las muestras con sus planos basales perpendiculares al sustrato presenta un valor de rugosidad rms de 0.15 nm independientemente del espesor hasta 150 nm. Las muestras con los planos basales paralelos al sustrato escalan su rugosidad con el espesor, pasando de una rugosidad de 0.1 nm para capas de 0.5 nm a rugosidad de 0.5 nm para capas de 50 nm de espesor.
- Hemos demostrado la posibilidad de depositar BN con distintas orientaciones de los planos basales de forma alternada, observando que las distintas fases son estables ante procesos de calentamiento, enfriamiento y bombardeo iónico.
- Se ha estudiado la formación de la intercara del BN sobre distintos sustratos depositando muestras de 1, 2.5 y 5 nm de BN sobre Si, SiO₂, Cu y C altamente estructurado. Cuando las capas depositadas son de pocos nm la influencia del sustrato ha de ser tenida en cuenta. El Cu es el material que permite alcanzar mayor calidad estructural, una vez eliminado el óxido nativo del metal. Sobre Si y SiO₂ aparece en XANES una nueva componente correspondiente a un entorno de enlace B-N₂Si. Sobre C ocurre incorporación del mismo en la estructura del material depositado. El análisis de la concentración de defectos y la FWHM desvela que la calidad del material depositado mejora a partir de los 2.5 nm de espesor

4.9. Bibliografía

- [1] Balmain WH. *J Für Prakt Chem.* **27**:422-30 (1842).
- [2] Satou M, Fujimoto F. *Jpn J Appl Phys Part 2-Lett.* **22**:L171-2 (1983).
- [3] Wiggins M, Aita C, Hickernell F. *J Vac Sci Technol -Vac Surf Films.* **2**:322-5 (1984).
- [4] Satou M, Yamaguchi K, Andoh Y, Suzuki Y, Matsuda K, Fujimoto F. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B-Beam Interact Mater At.* **7-8**:910-4 (1985).
- [5] Sainty W, Martin P, Netterfield R, Mckenzie D, Cockayne D, Dwarto D. *J Appl Phys.* **64**:3980-6 (1988).
- [6] Chubarov M, Högberg H, Henry A, Pedersen H. *J Vac Sci Technol A.* **36**:030801 (2018).
- [7] Reich S, Ferrari AC, Arenal R, Loiseau A, Bello I, Robertson J. *Phys Rev B.* **71**:205201 (2005).
- [8] Kim G, Jang A-R, Jeong HY, Lee Z, Kang DJ, Shin HS. *Nano Lett.* **13**:1834-9 (2013).
- [9] Van Vechten D, Hubler GK, Donovan EP, Correll FD. *J Vac Sci Technol A.* **8**:821-30 (1990).
- [10] Caretti Giangaspro, Ignacio. "*Síntesis y caracterización de recubrimientos BCxNy para aplicaciones tribológicas*". Universidad Autónoma de Madrid (2006).
- [11] Geick R, Perry CH, Rupprecht G. *Phys Rev.* **146**:543-7 (1966).
- [12] Jiménez I, Jankowski AF, Terminello LJ, Sutherland DGJ, Carlisle JA, Doll GL, et al. *Phys Rev B.* **55**:12025 (1997).
- [13] Caretti I, Jiménez I. *J Appl Phys.* **110**:023511 (2011).
- [14] Blanckenhagen B von, Tonova D, Ullmann J. *Appl Opt.* **41**:3137-41 (2002).
- [15] Dąbrowska AK, Tokarczyk M, Kowalski G, Binder J, Bożek R, Borysiuk J, et al. *2D Mater.* **8**:015017 (2020).
- [16] Cardinale GF, Medlin DL, Mirkarimi PB, McCarty KF, Howitt DG. *J Vac Sci Technol A.* **15**:196-200 (1997).

- [17] Ahmed T, Zhang Z, McDermitt C, Hossain ZM. *J Appl Phys.* **124**:185108 (2018).
- [18] Jiang P, Qian X, Yang R, Lindsay L. *Phys Rev Mater.* **2**:064005 (2018).
- [19] Matsuoka M, Langhi MP, Isotani S, Chubaci JFD. *Phys Status Solidi C.* **11**:509-12 (2014).
- [20] Bello I, Zhang WJ, Chan KM, Chan CY, Wu Y, Meng F, et al. "Diamond and cubic boron nitride: synthesis and electronic applications". En: The Fourth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystem. p. 1-11 (2002).
- [21] Mirkarimi PB, McCarty KF, Medlin DL. *Mater Sci Eng R Rep.* **21**:47-100 (1997).
- [22] Ronning C, Feldermann H, Hofsäss H. *Diam Relat Mater.* **9**:1767-73 (2000).
- [23] Park KS, Lee DY, Kim KJ, Moon DW. *Appl Phys Lett.* **70**:315-7 (1997).
- [24] Ye J, Oechsner H. *Thin Solid Films.* **514**:138-44 (2006).
- [25] Kester DJ, Ailey KS, Davis RF, More KL. *J Mater Res.* **8**:1213-6 (1993).
- [26] Kester DJ, Messier R. *J Appl Phys.* **72**:504-13 (1992).
- [27] Golberg D, Bando Y, Huang Y, Terao T, Mitome M, Tang C, et al. *ACS Nano.* **4**:2979-93 (2010).
- [28] Gorbachev RV, Riaz I, Nair RR, Jalil R, Britnell L, Belle BD, et al. *Small.* **7**:465-8 (2011).
- [29] Cai Q, Scullion D, Falin A, Watanabe K, Taniguchi T, Chen Y, et al. *Nanoscale.* **9**:3059-67 (2017).
- [30] Blase X, Rubio A, Louie SG, Cohen ML. *Phys Rev B.* **51**:6868-75 (1995).
- [31] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H. *Nat Mater.* **3**:404-9 (2004).
- [32] Tran TT, Bray K, Ford MJ, Toth M, Aharonovich I. *Nat Nanotechnol.* **11**:37-41 (2016).
- [33] Arnaud B, Lebègue S, Rabiller P, Alouani M. *Phys Rev Lett.* **96**:026402 (2006).

- [34] Schué L, Berini B, Betz AC, Plaçais B, Ducastelle F, Barjon J, et al. *Nanoscale*. **8**:6986-93 (2016).
- [35] Cassabois G, Valvin P, Gil B. *Nat Photonics*. **10**:262-6 (2016).
- [36] Evans DA, McGlynn AG, Towlson BM, Gunn M, Jones D, Jenkins TE, et al. *J Phys Condens Matter*. **20**:075233 (2008).
- [37] Schuster R, Habenicht C, Ahmad M, Knupfer M, Büchner B. *Phys Rev B*. **97**:041201 (2018).
- [38] Sponza L, Amara H, Attacalite C, Latil S, Galvani T, Paleari F, et al. *Phys Rev B*. **98**:125206 (2018).
- [39] Fujiwara H. "*Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*". Wiley (2007).
- [40] Jellison GE, Modine FA. *Appl Phys Lett*. **69**:371-3 (1996).
- [41] Collins RW, Koh J, Fujiwara H, Rovira PI, Ferlauto AS, Zapien JA, et al. *Appl Surf Sci*. **154-155**:217-28 (2000).
- [42] Zunger A, Katzir A, Halperin A. *Phys Rev B*. **13**:5560-73 (1976).
- [43] Armand Bath AS. (2003).
- [44] Pierret A, Loayza J, Berini B, Betz A, Plaçais B, Ducastelle F, et al. *Phys Rev B*. **89** (2014).
- [45] Okada M, Miyauchi Y, Matsuda K, Taniguchi T, Watanabe K, Shinohara H, et al. *Sci Rep*. **7** (2017).
- [46] Ando T. *J Phys Soc Jpn*. **75**:074716 (2006).
- [47] Fratini S, Guinea F. *Phys Rev B*. **77**:195415 (2008).
- [48] Katsnelson M i, Geim A k. *Philos Trans R Soc Math Phys Eng Sci*. **366**:195-204 (2008).
- [49] Bresnehan MS, Hollander MJ, Wetherington M, LaBella M, Trumbull KA, Cavalero R, et al. *ACS Nano*. **6**:5234-41 (2012).
- [50] Dean CR, Young AF, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, et al. *Nat Nanotechnol*. **5**:722-6 (2010).

- [51] Westra KL. *J Vac Sci Technol B Microelectron Nanometer Struct.* **13**:344 (1995).
- [52] Chen Y, Huang W. *Meas Sci Technol.* **15**:2005-10 (2004).
- [53] Albella JM, editor. "*Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones*". Editorial CSIC - CSIC Press 708 p. (2003).
- [54] Magnfält D. "*Fundamental processes in thin film growth: The origin of compressive stress and the dynamics of the early growth stages*". Linköping University Electronic Press (2014).
- [55] Caro MA, Deringer VL, Koskinen J, Laurila T, Csányi G. *Phys Rev Lett.* **120**:166101 (2018).
- [56] Greczynski G, Mráz S, Schneider JM, Hultman L. *J Appl Phys.* **127**:180901 (2020).
- [57] Carter G. *J Phys Appl Phys.* **27**:1046-55 (1994).
- [58] Zhao R, Gao J, Liu Z, Ding F. *Nanoscale.* **7**:9723-30 (2015).
- [59] Yamanaka A, Okada S. *Sci Rep.* **6**:30653 (2016).
- [60] Caretti I, Gago R, Albella JM, Jiménez I. *Phys Rev B.* **77**:174109 (2008).
- [61] Caretti I, Jiménez I, Gago R, Cáceres D, Abendroth B, Albella JM. *Diam Relat Mater.* **13**:1532-7 (2004).
- [62] Gago R, Jiménez I, Neidhardt J, Abendroth B, Caretti I, Hultman L, et al. *Phys Rev B.* **71**:125414 (2005).
- [63] Gago R, Jiménez I, Albella JM, Terminello LJ. *Appl Phys Lett.* **78**:3430-2 (2001).

Capítulo 5. Síntesis en vacío y transferencia de grafeno sobre BN-IBAD

En este capítulo se abordan distintas cuestiones relacionadas con capas de grafeno, ya sean sintetizadas mediante técnicas CVD o IBAD. La herramienta más utilizada y versátil para caracterizar dichas capas ha demostrado ser la espectroscopía Raman. Por ello, en primer lugar se ofrece un resumen sobre la caracterización Raman del grafeno y el significado de los distintos parámetros medidos. A continuación se presenta el estudio de la estabilidad ante el calentamiento de capas de grafeno depositado mediante CVD y transferido sobre SiO₂, mostrando sus limitaciones. Posteriormente, se desarrollan los resultados de capas de carbono tipo grafeno depositadas mediante evaporación en vacío y las diversas estrategias utilizadas para intentar mejorar la calidad del material depositado. En la última parte se presenta la caracterización de grafeno transferido sobre un sustrato de BN-IBAD como los presentados en el capítulo 4.

5.1. Caracterización Raman del grafeno

La fenomenología física detrás de la espectroscopía Raman se presentó en el capítulo 2 de esta tesis. Brevemente puede describirse como el análisis de la luz dispersada por un material sobre el que incide un haz de luz monocromático.

El interés que suscitó el descubrimiento del grafeno en 2004 [1] provocó la necesidad de una herramienta sencilla para su caracterización. La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva, que combina alta resolución energética y espacial, aportando

información estructural y electrónica y que puede ser utilizada de forma rutinaria en laboratorios de investigación y a nivel industrial.

La espectroscopía Raman había sido utilizada para la caracterización de carbono amorfo, capas de carbono estructurado, fulerenos, capas DLC (*Diamond Like Carbon*) y todo tipo de alótropos de carbono [2]. Esto ha permitido un desarrollo teórico y experimental muy rápido en las aplicaciones de la espectroscopía Raman para el grafeno [3–5], lo que combinado con la velocidad de las medidas (algunos espectros se obtiene con décimas de segundo de exposición) ha contribuido enormemente al estudio del grafeno.

La Figura 5.1 presenta los espectros Raman de una muestra de grafeno de alta calidad y de otra con un contenido alto de defectos. Esto nos servirá para ilustrar los distintos picos espectrales del grafeno y su origen. Para hablar de los distintos parámetros espectroscópicos se utilizará la siguiente notación: Pos(A) para referirse a la posición del pico A, FWHM(A) para referirse a su anchura a media altura e I(A) para hablar de su intensidad.

En el espectro Raman de una muestra de grafeno libre de defectos (Figura 5.1-a) destacan dos bandas: El pico G a 1580 cm^{-1} y el pico 2D a 2700 cm^{-1} .

El grafeno con un alto número de defectos (Figura 5.1-b) presenta además las bandas D, D' y su combinación D+D' [6,7]. Las bandas D+D'' y 2D' son procesos que involucran dos fonones y aparecen siempre incluso en ausencia de defectos.

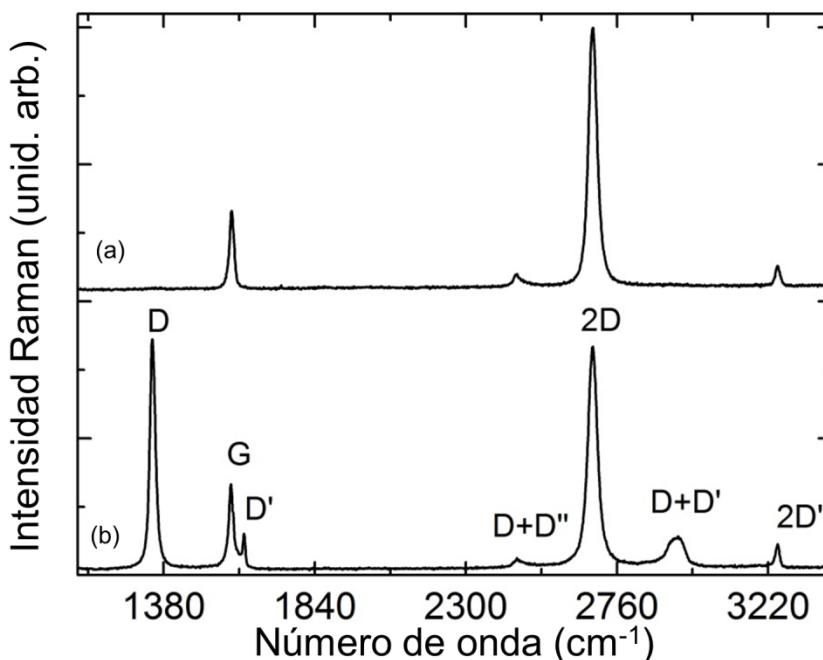


Figura 5.1 a) espectro Raman de a) grafeno de alta calidad b) grafeno con alto número de defectos

[5]

El pico G representa al fonón de alta frecuencia E_{2g} correspondiente a la vibración de los átomos en el plano de grafeno (modo *stretching*) [8]. La banda 2D está originada por dos fonones de momento opuesto y su forma contiene información sobre el número de monocapas de la muestra de grafeno. Para una única monocapa, la banda 2D puede ser ajustada usando una única curva lorentziana. Para el grafeno bicapa, son necesarias cuatro componentes por los cambios en la estructura electrónica. A partir de 10 monocapas, la forma de la banda 2D es indistinguible de la del carbono gráfitico.

La banda D a 1350 cm^{-1} tiene su origen en el modo de respiración (*breathing*) de los anillos de grafeno, que sólo es posible cuando existen defectos puntuales en los mismos, y su intensidad está directamente relacionada con la densidad de defectos.

Analizando las distintas componentes y la relación entre ellas, la espectroscopía Raman puede proporcionarnos gran cantidad de información sobre el estado de la capa de grafeno. En la referencia [7] se analiza la evolución del espectro Raman desde una capa perfecta de grafeno hasta un grafeno con alta cantidad de defectos. Una capa perfecta de grafeno presenta un espectro Raman similar al presentado en la Figura 5.1-a. Según aumenta el número de defectos aparece el pico D y decrece la ratio I(D)/I(G). Si sigue aumentando la densidad de defectos, aparece el pico D', se ensanchan todas las componentes y finalmente aparece el pico D+D'.

Para una muestra con pocos defectos I(D) es proporcional al número defectos e I(D)/I(G) a la distancia promedio entre defectos (L_D). De esta forma, se puede estimar la densidad de defectos puntuales n_D con la ecuación (5.1) donde E_L es la energía del láser utilizado en eV [9]:

$$n_D [cm^{-2}] = 7.3 \times 10^9 E_L^4 (eV) \frac{I(D)}{I(G)} \quad (5.1)$$

El dopaje de grafeno provoca cambios en la estructura electrónica del grafeno. Debido al fuerte acoplamiento electrón-fonón en el grafeno, esto provoca cambios en la excitación y relajación de los modos fonónicos. En el espectro Raman, se aprecian los siguientes cambios: Cuando la muestra de grafeno está dopada, la Pos (G) se desplaza hacia mayores números de onda (tanto para dopaje tipo p o dopaje tipo n) y la FWHM(G) se reduce [10]. Además, Pos(2D) se desplaza a mayores números de onda para dopaje tipo p y a menores números de onda para dopaje tipo n, pudiendo utilizarse este parámetro para determinar el tipo de dopaje [11]. El dopaje también afecta al ratio I(2D)/I(G) siendo este máximo cuando no hay dopaje.

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

Las tensiones en la estructura cristalina también tienen su reflejo en el espectro Raman de la muestra de grafeno. La tensión compresiva de la estructura cristalina provoca el desplazamiento de los picos hacia mayores números de onda y el aumento de intensidad de los picos, mientras que la tensión de tracción provoca el desplazamiento hacia menores números de onda y una disminución en la intensidad. Las tensiones en la estructura cristalina pueden ser isotrópicas, uniaxiales o biaxiales.

Las tensiones uniaxiales provocan el desdoblamiento de la banda G en dos picos denominados G^+ y G^- cuando la deformación en la estructura cristalina ε es mayor al 0.5% [12]. Los picos 2D, G^+ y G^- se desplazan según la expresión $\delta\text{Pos}(2D)/\delta\varepsilon \approx -64 \text{ cm}^{-1} / \%$, $\delta\text{Pos}(G^+)/\delta\varepsilon \approx -10.8 \text{ cm}^{-1} / \%$, $\delta\text{Pos}(G^-)/\delta\varepsilon \approx -31.7 \text{ cm}^{-1} / \%$

Las tensiones biaxiales no provocan cambios en la intensidad de los picos Raman, pero sí el desplazamiento de las bandas G y 2D según las expresiones $\delta\text{Pos}(2D)/\delta\varepsilon \approx -144 \text{ cm}^{-1} / \%$, $\delta\text{Pos}(G)/\delta\varepsilon \approx -58 \text{ cm}^{-1} / \%$ [13].

La relación entre los desplazamientos de los picos G y 2D permite separar la contribución de los efectos de tensión y de dopado en las posiciones de los picos G y 2D. Para ello se define un nuevo sistema de coordenadas **OP** en la Ec. (5.2), donde a y b son constantes y e_T y e_H los vectores unitarios en la dirección de tensión uniaxial ($(\Delta\text{Pos}_{2D}/\Delta\text{Pos}_G)\varepsilon^{uniaxial} = 2.2 \pm 0.2$) y de dopado ($(\Delta\text{Pos}_{2D}/\Delta\text{Pos}_G)n^{hole} = 0.70 + 0.05$). [14]

$$\mathbf{OP} = a \cdot \vec{e}_T + b \cdot \vec{e}_H \quad (5.2)$$

Los vectores e_T y e_H dividen el espacio de las Pos_{2D} y Pos_G en cuatro regiones, etiquetadas en la Figura 5.2 como Q_1 , Q_2 , Q_3 y Q_4 . El punto de corte de dichos vectores,

marcado en azul, es el punto de neutralidad del grafeno, donde no se encuentra tensionado ni dopado. Si el grafeno se encuentra dopado, las posiciones de los picos G y 2D se desplazarán a lo largo de la línea roja, separándose del punto de neutralidad según aumenta el nivel de dopaje. Si la medida Raman cae en el cuadrante Q_1 , el grafeno sufre tensión compresiva, mientras que si cae en el cuadrante Q_4 , sufrirá tensión de tracción. Los cuadrantes Q_2 y Q_3 son regiones prohibidas.

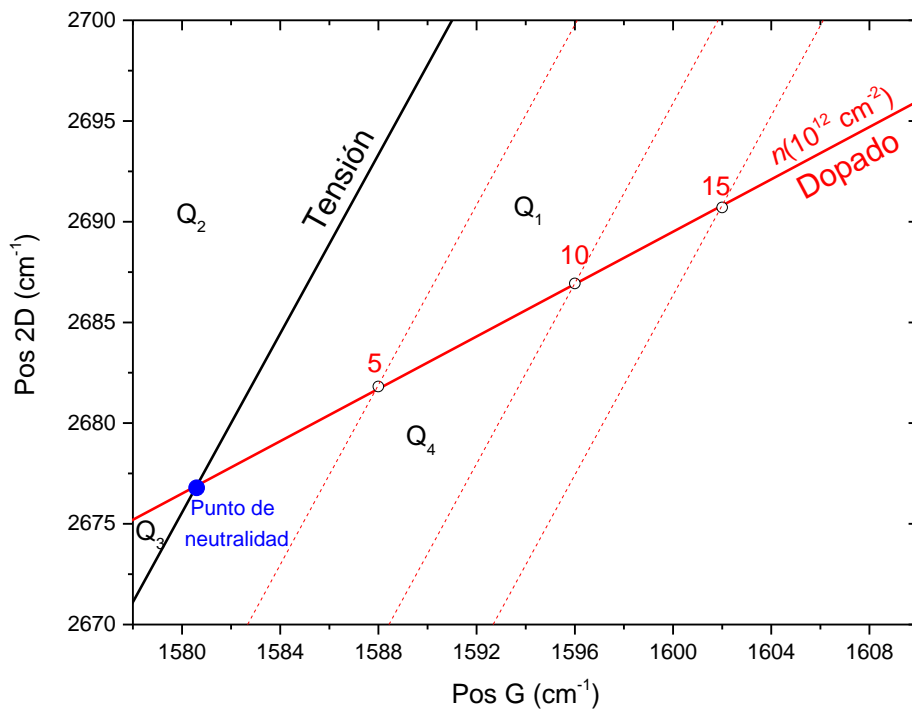


Figura 5.2 Mapa de correlación para Pos G y Pos 2D en medidas Raman de grafeno[15].

5.2. Estabilidad térmica de la estructura SLG/SiO₂

La síntesis CVD de grafeno sobre Cu es actualmente la técnica más utilizada para la fabricación de grafeno [16]. Sin embargo, para ser útil en una tecnología de dispositivos

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

basada en grafeno, necesitamos que éste se encuentre sobre un sustrato dieléctrico o aislante. El proceso de transferencia perjudica las propiedades de la capa de grafeno induciendo tensiones y corrugaciones en la estructura [17].

Resulta interesante conocer la estabilidad térmica de las capas transferidas de grafeno sobre SiO₂ como pieza clave para dilucidar la viabilidad de su uso en procesos de fabricación industriales. Para ello hemos utilizado grafeno monocapa (SLG, *Single Layer Graphene*) transferido sobre SiO₂ (SLG/SiO₂) de la empresa Graphenea. El proveedor describe grafeno sintetizado mediante métodos CVD y transferido mediante transferencia húmeda sobre 300 nm de SiO₂. Garantizan una cobertura mayor al 95%, una transparencia mayor al 97% y la caracterización Raman de control precisa un ratio I(2D)/I(G)>1.4 y un ratio I(D)/I(G)<0.1.

Para el estudio de la estabilidad térmica del SLG/SiO₂ se calentaron muestras en vacío con presión base de 1×10^{-6} mbar y un flujo de nitrógeno de 11 sccm con una presión final de 4×10^{-4} mbar. El uso de la atmósfera de nitrógeno es necesario para recrear las condiciones de depósito en h-BN IBAD en nuestro equipo. Se utilizó una muestra distinta para cada calentamiento y se aplicaron temperaturas de 500°C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C y 1000 °C durante un tiempo de 20 minutos. Las muestras resultantes, y una de referencia, fueron analizadas mediante microscopía SEM de baja energía (500 eV-1000 eV) y espectroscopía Raman.

La Figura 5.3-a presenta la imagen SEM de la muestra de grafeno sobre SiO₂ antes del proceso de calentamiento. La muestra presenta unas marcas verticales producto de la manipulación de la misma. Así mismo, aparecen rodeadas en rojo agrupaciones de zonas

más oscuras de forma similar con un punto interior de mayor contraste. Estos puntos corresponden con zonas de grafeno bicapa y tricapa (el punto de mayor contraste) [18]

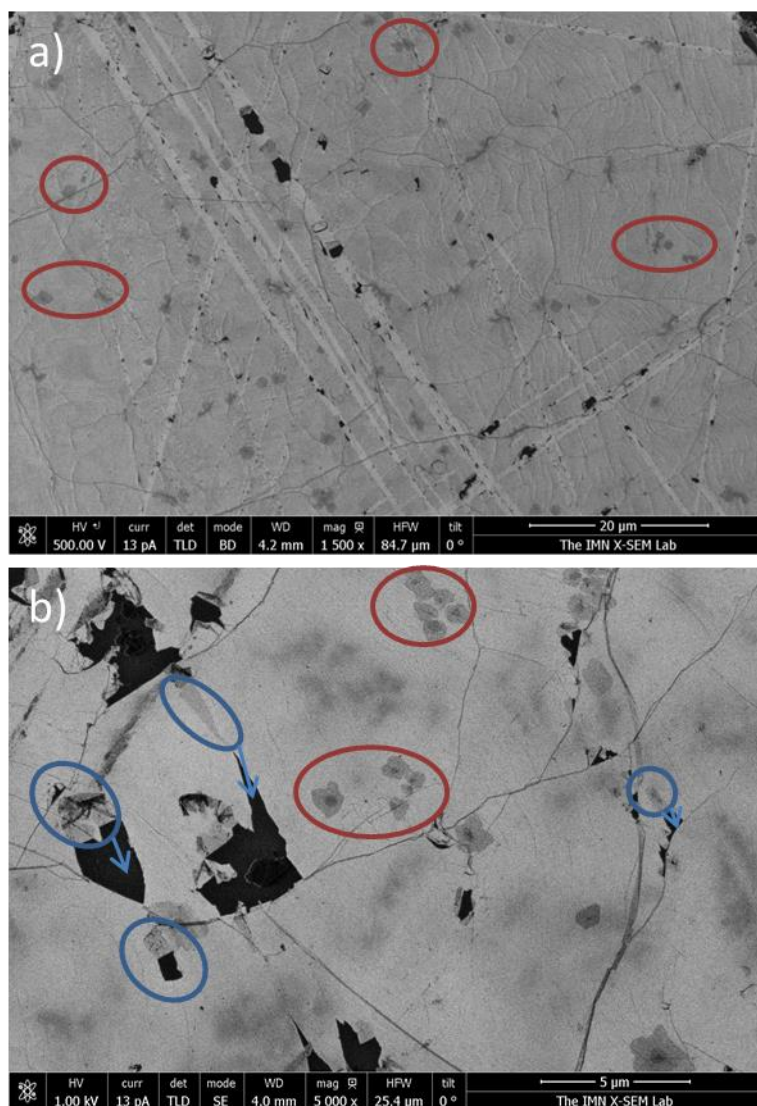


Figura 5.3 Imagen SEM de muestra de grafeno sobre SiO₂ a) sin tratamiento térmico b) calentada durante 20 minutos en atmósfera de nitrógeno.

La Figura 5.3-b muestra la imagen SEM de una muestra de grafeno sobre SiO₂ calentada durante 20 minutos en atmósfera de nitrógeno a 700 °C. En ella se pueden

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

apreciar regiones planas, donde se distinguen las fronteras de grano e incluso las corrugaciones del grafeno sobre el sustrato. Sin embargo, hay dos tipos de estructuras que llaman la atención en la imagen: Rodeadas en rojo vuelven a aparecer agrupaciones de zonas más oscuras similares a las de la muestra de referencia. Rodeadas en azul encontramos un grupo de estructuras también de mayor contraste pero mucho más irregulares que aparecen cercanas a agujeros en la capa de la misma forma. Esto nos indica que debido al calentamiento, aparecen agujeros en la capa de grafeno, pero que esta no desaparece, si no que se dobla sobre si misma dando lugar a regiones de grafeno bicapa o incluso tricapa. Las flechas en color azul indican la zona de donde proviene la capa de grafeno doblada.

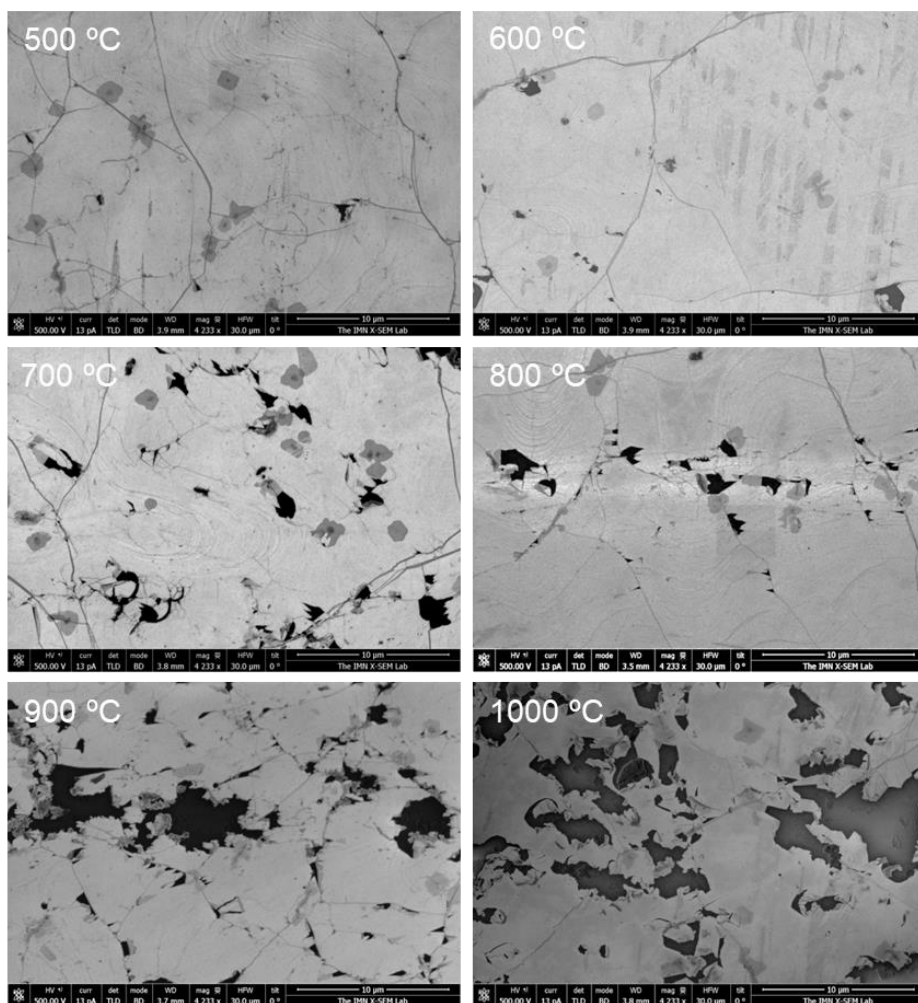


Figura 5.4 Imágenes SEM de grafeno sobre SiO₂ calentado a distintas temperaturas

La Figura 5.4 muestra una de las imágenes SEM tomadas para cada una de las temperaturas. En la muestra sin calentar (Figura 5.3-a) la superficie es lisa y se pueden apreciar las fronteras de grano y las corrugaciones de la capa de grafeno. Según aumenta la temperatura (Figura 5.4) empiezan a aparecer agujeros en la capa .

Para estudiar la aparición de agujeros en la capa de forma sistematizada, se tomaron 6 imágenes de cada muestra en distintas zonas colindantes entre sí con un área en cada

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

imagen de $600 \mu\text{m}^2$. Para todas las imágenes de SEM se utilizaron las mismas condiciones de medida. El porcentaje de área de agujero fue estimada usando el software ImageJ [19].

Los resultados de este estudio se presentan en la Figura 5.5. En ella puede verse cómo el área de agujero inicialmente es inferior al 5 % para las muestras calentadas hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$ pero evoluciona de forma exponencial hasta el 35 % para la muestra calentada a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

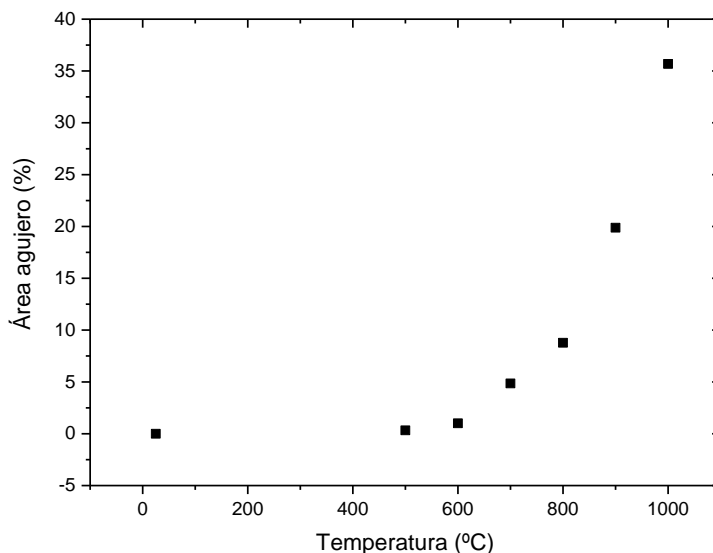


Figura 5.5 Porcentaje de área de agujeros en la capa de grafeno en función de la temperatura

El deterioro en la capa de grafeno tiene su reflejo en el espectro Raman de las mismas. La Figura 5.6 presenta en negro el espectro Raman de la muestra de grafeno tras el proceso de calentamiento a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Aparecen los picos D, G y 2D y el pico proveniente del Si centrado en 900 cm^{-1} presente en el SiO_2 del sustrato. También puede apreciarse una contribución de fondo que deforma el espectro en la región de los picos G y D y algo más suave en la región 2D. Esta relación de intensidades corresponde con la del carbono amorfo (rojo). Si a la señal del grafeno calentado (negro) le restamos la señal de a-C

multiplicada por un factor de ajuste (azul), obtenemos el espectro Raman de la señal de grafeno sin la contribución de a-C (rosa).

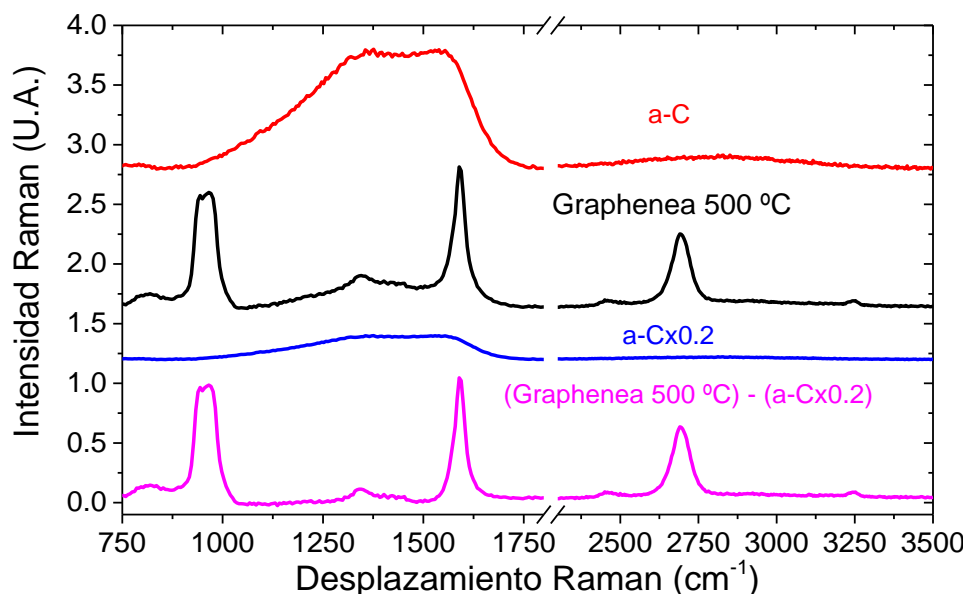


Figura 5.6 Espectro Raman de muestra de carbono amorfo (a-C) y de grafeno tras el calentamiento a 500 °C.

La Figura 5.6 demuestra de forma clara que durante el proceso de calentamiento, además de los agujeros en la capa observados en microscopía SEM se inducen defectos en la estructura cristalina y zonas con carbono amorfo.

Tras restar el fondo de carbono amorfo a la señal Raman de grafeno, esta puede ser deconvolucionada en sus distintas componentes espectrales. La Figura 5.7 presenta la descomposición del espectro Raman presentado en la Figura 5.6 separado en la región de los picos D y G y del pico 2D.

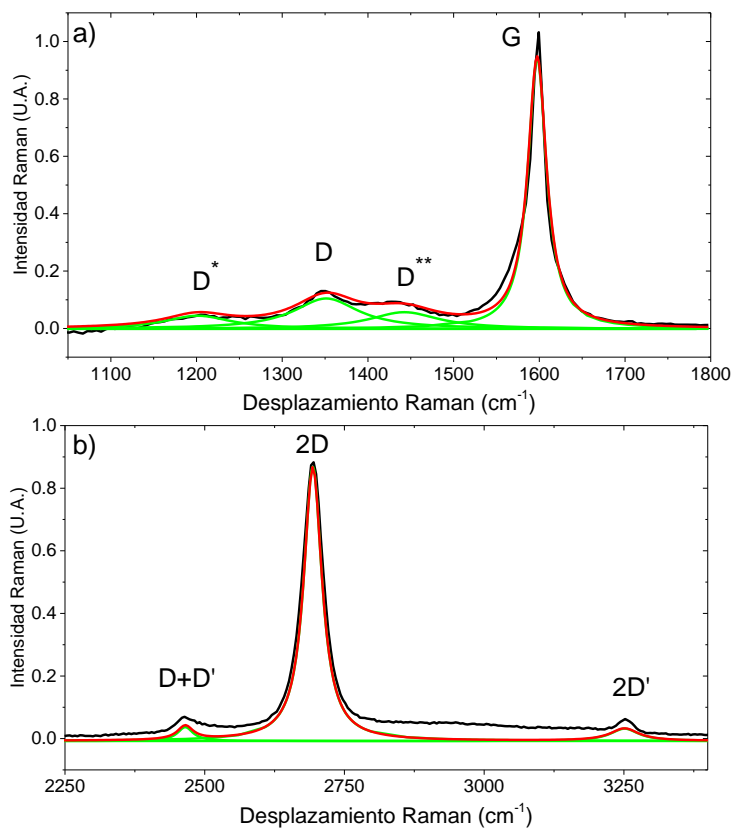


Figura 5.7 Deconvolución de los espectros Raman de la muestra de grafeno calentada a 500 °C a) región de los picos D y G b) región del pico 2D.

La Figura 5.7-a muestra la deconvolución de la región D y G. El pico G se encuentra desplazado a 1600 cm⁻¹ respecto de los 1580 cm⁻¹ de su valor teórico. Además, no puede ser ajustado completamente con una sola curva lorentziana, indicando un posible desdoblamiento en G⁺ y G⁻ que no ha podido ser resuelto. No obstante, la posición del pico G es igual en la muestra calentada que en la referencia sin calentar (mostrado en la Figura 5.8), por lo que las posibles tensiones se encontraban ya presentes en la muestra antes del tratamiento. Por su parte, en la región del pico D aparecen, además del pico D a 1378 cm⁻¹, otras dos contribuciones etiquetadas como D* y D** que corresponden a la aparición de corrugaciones en el grafeno [20].

La Figura 5.7-b presenta la deconvolución de la región 2D. La banda 2D presenta su máximo a 2694 cm^{-1} , pero esta vez sí se encuentra desplazado respecto del máximo de la banda 2D en la referencia sin tratamiento térmico, que se encuentra a 2677 cm^{-1} . En este caso tanto la muestra con tratamiento como la referencia se encuentran fuera de la posición de neutralidad establecidas en la literatura. La interpretación a los cambios en los espectros Raman se ofrece más adelante.

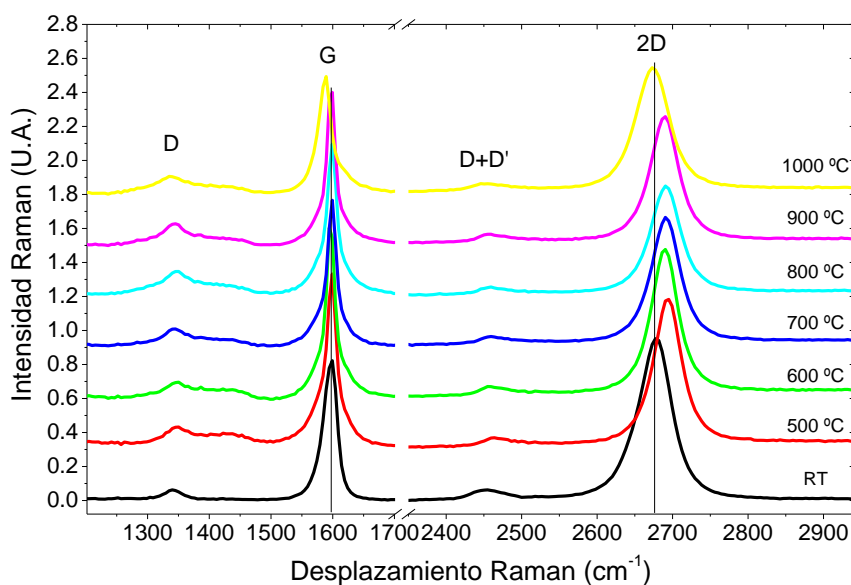


Figura 5.8 Evolución del espectro Raman con la temperatura de calentamiento para muestras de grafeno sobre SiO₂

La Figura 5.8 presenta la evolución de los espectros Raman con la temperatura. Todos los espectros presentados corresponden a las zonas planas monocapa que se han identificado en la microscopía electrónica y que también son distinguibles en el microscopio óptico disponible en los equipos de caracterización Raman.

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

El espectro Raman de la referencia de grafeno sobre SiO₂ presenta el pico G en Pos(G)=1600 cm⁻¹. Este valor se va desplazando de forma progresiva hasta los 1589 cm⁻¹ para la muestra calentada a 1000 °C. Además, el pico G presenta un ensanchamiento en las colas del pico, pero la FWHM(G) permanece aproximadamente constante con un valor de 23 cm⁻¹.

El pico 2D aparece en la referencia en Pos(2D)=2676 cm⁻¹. Tras el calentamiento a 500 °C este pico se desplaza hasta 2700 cm⁻¹ y permanece en esa posición hasta el calentamiento a 1000 °, donde súbitamente vuelve a la posición original.

La estructura que se forma en la región del pico D conformada por los picos D, D* y D** cambia en intensidad en función de la temperatura de calentamiento. En la Figura 5.9 se representa la intensidad relativa de la señal de carbono amorfo con la temperatura. La señal de carbono amorfo I_{a-c} ha sido calculada sumando las contribuciones de la señal sustraída (como se ha explicado en la Figura 5.6) más las contribuciones de los picos D* y D** que no se consideran propias de un grafeno de alta calidad. La ecuación 5.3 muestra la fórmula utilizada para calcular la intensidad relativa de carbono amorfo, donde I_c es la señal total de carbono.

$$I_{a-c} = \frac{I(D^*) + I(D^{**}) + I_{a-c \text{ background}}}{I_c} \quad (5.3)$$

La evolución de la señal de carbono amorfo aumenta hasta un 35% tras el calentamiento a 500 °C. Después, la señal continúa incrementando suavemente hasta aproximadamente el 40%, valor donde se estabiliza para disminuir levemente tras el calentamiento a 1000 °C.

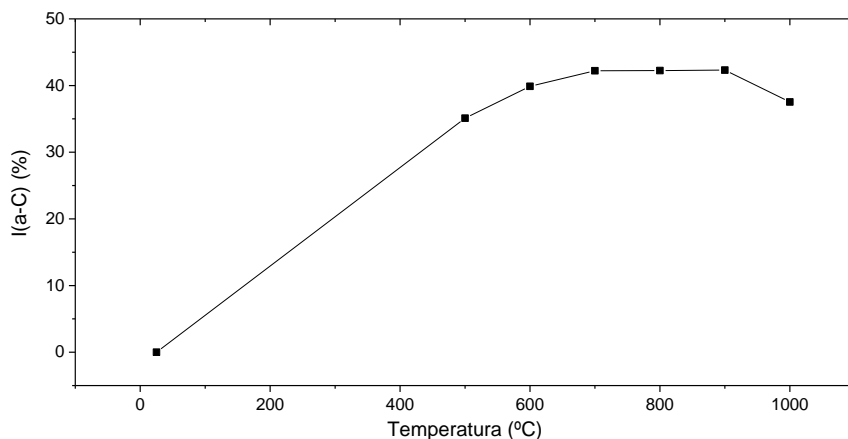


Figura 5.9 Evolución de la intensidad de la señal de a-C con la temperatura.

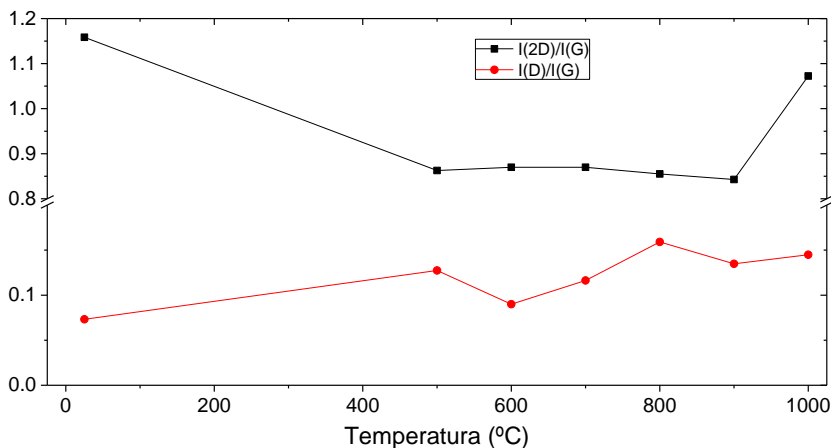


Figura 5.10 Evolución de los ratios I(2D)/I(G) e I(D)/I(G) con la temperatura.

La Figura 5.10 presenta la evolución de los ratios I(2D)/I(G) e I(D)/I(G) con la temperatura. Se puede apreciar como la ratio I(2D)/I(G) presenta un súbito descenso tras el calentamiento a 500 °C permaneciendo en un valor aproximadamente constante hasta que vuelve a aumentar en el calentamiento a 1000 °C. Este comportamiento es coherente con lo analizado en la Figura 5.9 con respecto a la intensidad de la señal de carbono amorfo.

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

$I(D)/I(G)$, directamente proporcional a la densidad de defectos en muestras de grafeno de alta calidad, presenta una tendencia ligeramente ascendente con la temperatura.

La Figura 5.11 presenta la posición de los picos G frente a los picos 2D para cada una de las temperaturas de calentamiento analizadas. Pueden distinguirse dos agrupaciones de puntos: Por un lado, la muestra de referencia y la muestra calentada a 1000 °C y por otro lado todas las muestras con una temperatura intermedia. La muestra a temperatura ambiente presenta tensión de tracción y un nivel de dopado de $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Las muestras con una temperatura intermedia presentan un nivel de dopado ligeramente inferior a la muestra sin calentar, con valores de densidad de portadores cercanos a $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, pero con tensión de compresión. Finalmente, la muestra calentada a 1000° C presenta de nuevo tensión de tracción, con un nivel de dopaje de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Por otro lado, el súbito desplazamiento en los picos Raman de la muestra calentada a 1000 °C puede interpretarse de forma conjunta con la disminución en la intensidad relativa de la cantidad total de carbono amorfo presente en la muestra y el incremento constante en la cantidad de área de agujero creado en la muestra: la tensión acumulada en la estructura del grafeno junto con la reducción del área de recubrimiento de grafeno provoca que la capa se desacople del sustrato, reduciendo así la tensión acumulada y el nivel de dopado, situándola en un entorno cercano a donde se encontraba antes del proceso de calentamiento y del punto de neutralidad del grafeno.

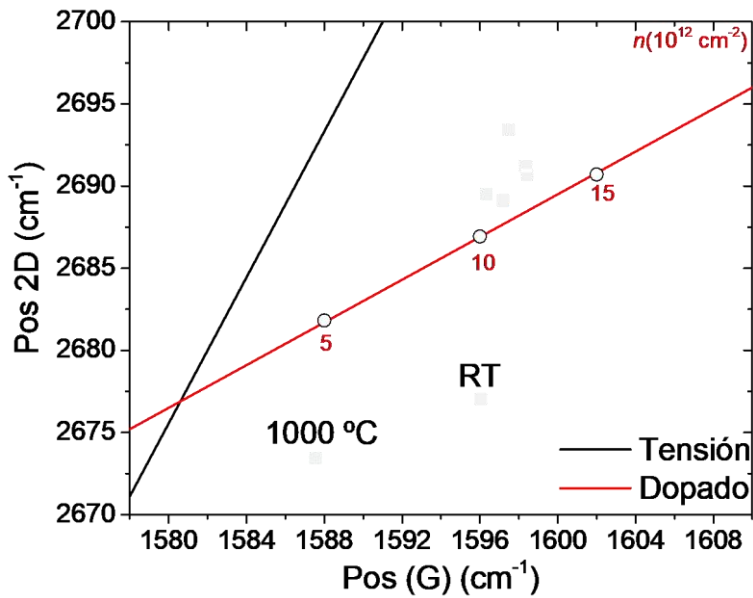


Figura 5.11 Pos (G) VS Pos(2D) para grafeno sobre SiO₂ a distintas temperaturas de calentamiento.

El proceso de dopado y tensionado durante el proceso de calentamiento ha sido reportado por diversos autores y explicado en base a dos mecanismos: la adsorción de oxígeno presente en la atmósfera y la subsiguiente reducción del mismo [21–24]. A temperatura ambiente la capa de grafeno interacciona con el oxígeno presente en el sustrato, dopando la muestra con una densidad de portadores en torno a $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Al calentarse la muestra, el oxígeno reacciona con la capa de grafeno, manteniéndose los niveles de dopado pero pasando de tensión de tracción a tensión compresiva por los agujeros creados en la capa. Al llegar a los 1000 °C, se rompen los enlaces entre el oxígeno y la capa de grafeno, reduciéndose el nivel de dopaje y volviendo a una tensión de tracción.

A modo de resumen se puede concluir que el proceso de calentamiento en el grafeno altera fuertemente su morfología, provocando agujeros en la capa y altera sus propiedades estructurales y electrónicas, aunque una vez calentado a 1000 °C estos cambios parecen revertirse, permitiendo usar las capas de grafeno sobre SiO₂ para su estudio en el ámbito

académico, aunque los agujeros creados en la capa no hagan viable el uso de este material en procesos de fabricación industrial.

5.3. Capas de carbono depositadas mediante evaporación electrónica.

En esta sección vamos a considerar capas de carbono tipo grafeno, es decir, capas muy delgadas, de una o varias monocapas de espesor , formadas por planos hexagonales de carbono, pero con una alta densidad de defectos.

El crecimiento de grafeno mediante técnicas PVD ha sido ampliamente estudiado por sus potenciales ventajas sobre las técnicas CVD, aunque no se ha conseguido depositar capas de grafeno de alta calidad. El hecho de usar una fuente de carbón sólida en vez de precursores gaseosos abarata mucho los costes de producción y dota a los sistemas PVD de mayor versatilidad que los sistemas CVD. Los mayores logros en este campo se han conseguido mediante epitaxia de haces moleculares (MBE) [25–28]. Los parámetros más influyentes en la calidad estructural de las capas depositadas son la temperatura del sustrato y el ritmo de evaporación de carbono. Sin embargo, a diferencia de los procesos CVD, no es un proceso autolimitado, por lo que el control del espesor depositado es crucial para conseguir depositar monocapas de grafeno.

En nuestro equipo de depósito disponemos de evaporadores por bombardeo electrónico adaptados a la evaporación de carbono desde una fuente sólida [29,30].

La tecnología IBAD nos permite además introducir distintas variaciones en la evaporación por bombardeo electrónico. Utilizando la tecnología de retardo de iones

presentada en el capítulo 3, podemos añadir bombardeo iónico de baja energía durante el proceso de evaporación usando iones de nitrógeno o de argón, a fin de aumentar la movilidad de los átomos de carbono en su llegada al sustrato. Además, el sistema permite la evaporación de carbono a presiones de hasta 10^{-2} mbar, fuera del régimen molecular de los gases, en el régimen viscoso.

La espectroscopía Raman carece de la precisión que necesitamos para determinar el espesor de las capas de carbono tipo grafeno depositadas debido al espesor de las mismas y a la densidad de defectos. Por ello, para caracterizar el espesor de las capas de carbono tipo grafeno hemos usado la espectroscopía de absorción UV-VIS.

Una sola monocapa de carbono, con un espesor de 0.335 nm, absorbe un 2.29% de la luz incidente en el rango del espectro visible. Esto le otorga un coeficiente de absorción $\alpha(\text{VIS})=0.0695 \text{ nm}^{-1}$, que permanece constante desde la región del espectro visible hasta el infrarrojo [31,32]. La Figura 5.12 presenta el espectro de absorción para 1, 2 3 y 4 monocapas (ML, *monolayers*) de grafeno en la región del espectro ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR). Aparte de la caída en la absorción en el rango visible, los espectros presentan un pico de absorción centrado en 270 nm correspondiente a transiciones intrabanda $\pi-\pi^*$ [33] con un coeficiente de absorción en el máximo del pico de $\alpha_{\pi-\pi^*}=0.2703 \text{ nm}^{-1}$. Estos valores serán utilizados para calcular el espesor de la capa de carbono tipo grafeno depositada. La anchura FWHM del pico de absorción para 1ML es de 50 nm.

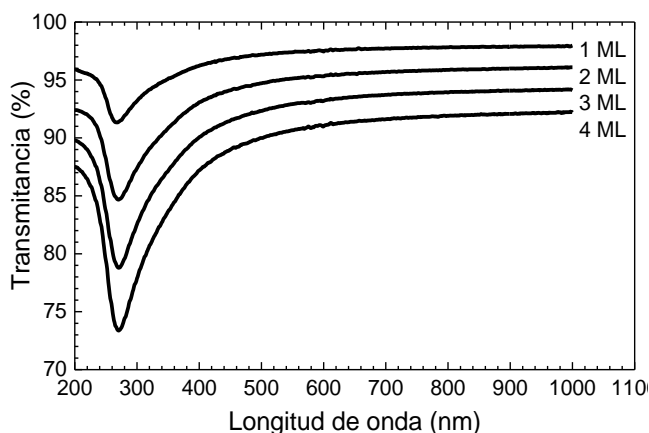


Figura 5.12 Espectro de absorción UV-VIS-NIR para 1, 2, 3 y 4 monocapas de grafeno [34].

Los experimentos de evaporación de carbono se han realizado sobre los siguientes sustratos:

- Al_2O_3 (0001)
- Al_2O_3 (0001) + 50 nm BN con planos basales perpendiculares al sustrato
- Al_2O_3 (0001) + 50 nm BN con planos basales paralelos al sustrato

Las capas de carbono tipo grafeno resultantes se analizaron mediante espectroscopía de transmisión UV-VIS-NIR y mediante espectroscopía Raman. Los resultados de espectroscopía Raman se presentan normalizados al pico G para facilitar su comparación. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

5.3.1. Capas de carbono depositado a alta temperatura.

El estudio del cambio de las propiedades de las capas de carbono evaporado con la temperatura se ha realizado haciendo 4 evaporaciones de carbono a una corriente del evaporador constante $I_c=185$ mA durante 10 minutos a temperaturas de 800 °C, 900 °C,

1000 °C y 1200 °C sobre los sustratos mencionados anteriormente. Las masas evaporadas de carbono fueron 0.0115, 0.0121, 0.0109 y 0.0126 g respectivamente. Las ligeras variaciones en la masa evaporada provocan cambios en el espesor de la capa depositada. Las muestras fueron depositadas de forma simultánea para cada temperatura en los tres sustratos estudiados.

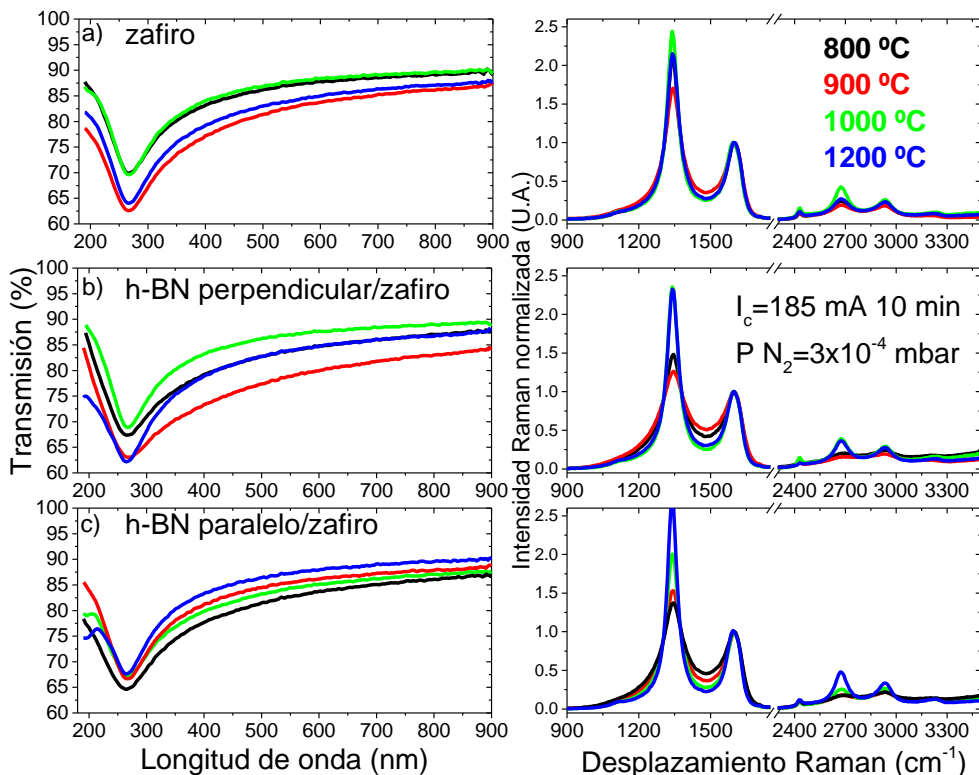


Figura 5.13 Espectro de transmitancia UV-VIS de capas de carbono depositadas a temperatura variable sobre sustrato de a) zafiro b) h-BN perpendicular c) h-BN paralelo

Los espectros de absorción UV-VIS y espectroscopía Raman se presentan en la Figura 5.13 agrupados por el sustrato utilizado. A simple vista pueden apreciarse varias tendencias en los espectros de absorción. Según aumenta la temperatura del sustrato durante el depósito, la anchura del pico de absorción π - π^* parece disminuir. Además, a

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

primera vista el h-BN paralelo ofrece mejores resultados pues es el único sustrato sobre el que los picos son lo suficientemente estrechos para apreciar la cola de menores energías del pico de absorción. En espectroscopía Raman el pico G también parece estrecharse a medida que aumenta la temperatura del sustrato, y aumenta la intensidad del pico D. El análisis cuantitativo de estos resultados se presenta en la Tabla 5-1.

Temperatura (°C)	800	900	1000	1200
Zafiro				
Espesor (UV-VIS) (ML)	4.1	5.5	4.5	5
Anchura (UV-VIS) (nm)	84	92	86	88
I(D)/I(G)	2.1	1.7	2.4	2.2
I(2D)/I(G)	0.24	0.19	0.43	0.27
FWHM(G) (cm ⁻¹)	74	91	61	74
h-BN perpendicular				
Espesor (UV-VIS) (ML)	4.5	3.5	3.8	6
Anchura (UV-VIS) (nm)	158	191	85	70
I(D)/I(G)	1.47	1.25	2.35	2.32
I(2D)/I(G)	0.2	0.15	0.39	0.36
FWHM(G) (cm ⁻¹)	104	147	59	59
h-BN paralelo				
Espesor (UV-VIS) (ML)	4.1	4.5	4.3	4.5
Anchura (UV-VIS) (nm)	98	100	68	48
I(D)/I(G)	1.36	1.53	2.05	2.7
I(2D)/I(G)	0.18	0.18	0.26	0.48
FWHM(G) (cm ⁻¹)	135	110	74	49

Tabla 5-1 Parámetros relevantes de los espectros presentados en la Figura 5.13

El espesor de las capas depositadas sobre zafiro medido a través de la intensidad del pico de absorción π - π^* varía entre 4.1 y 5.5 ML. La FWHM del pico de absorción varía entre 84 y 92 nm, aumentando su anchura según aumenta el espesor de la capa. En espectroscopía Raman la ratio I(D)/I(G) varía entre 1.7 y 2.4, la ratio I(2D)/I(G) entre 0.19 y 0.43, siendo la ratio I(2D)/I(G) inversamente proporcional al ratio I(D)/I(G), es decir, las capas más finas tienen una mayor densidad de defectos. La anchura mínima en el pico G, 61 cm^{-1} se consigue para una temperatura de 1000 °C , mayor que los 35 cm^{-1} medidos en la referencia de grafeno CVD y transferido sobre SiO_2 de la sección anterior.

Para el sustrato de h-BN perpendicular el espesor de las capas depositadas varía entre 3.5 y 6 ML, y la anchura del pico de absorción es de 158 y 191 nm para las muestras de 800 °C y 900 °C respectivamente y de 93 y 70 nm para las de 1000 °C y 1200 °C , indicando que a alta temperatura se obtiene una calidad mejor de las capas de carbono depositadas, incluso para espesores mayores. En espectroscopía Raman se aprecian las mismas tendencias. Las capas depositadas a menor temperatura presentan el pico G más ancho y la ratio I(2D)/I(G) menos intenso que las capas de alta temperatura, aunque estas últimas presentan un ratio I(D)/I(G) mayor.

El espesor de las capas depositadas sobre h-BN paralelo varía entre 4.1 y 4.5 ML. La anchura del pico de absorción es de 98 y 100 nm para las muestras de 800 °C y 900 °C y de 68 y 48 nm para las muestras de 1000 °C y 1200 °C , variando de forma similar a las muestras depositadas sobre h-BN perpendicular. Además, en las muestras depositadas a 1000 °C y 1200 °C se distingue como el pico de absorción π - π^* finaliza antes del límite del espectro a 190 nm, señal inequívoca de la mejora de la calidad del material depositado. En espectroscopía Raman la FWHM del pico G disminuye desde 135 cm^{-1} a 800 °C hasta 49

cm^{-1} a 1200 °C, la ratio I(2D)/I(G) aumenta desde 0.18 hasta 0.46 y la ratio I(D)/I(G) aumenta desde 1.36 hasta 1.50

Como resumen, se puede destacar que sobre zafiro, el aumento de la temperatura del sustrato no mejora la calidad del material depositado. Sobre h-BN perpendicular se obtienen mejores resultados que sobre zafiro a partir de los 1000 °C. Sobre h-BN paralelo la FWHM del pico $\pi\text{-}\pi^*$ en UV-VIS y del pico G en Raman junto con la evolución de la ratio I(2D)/I(G) confirma la mayor calidad del material sintetizado, aunque la densidad de defectos es también mayor.

5.3.2. Capas de carbono depositado con aporte iónico de baja energía

El aporte de iones durante el depósito de materiales modifica el número, densidad y forma de los centros de nucleación, tiene efectos de *sputtering* sobre el material depositado y aumenta la movilidad de los adátomos. Con esta idea, se pretende estudiar si el bombardeo iónico durante el depósito de capas de carbono puede mejorar la calidad del material depositado.

c) Capas de carbono con bombardeo iónico de nitrógeno

Para poder observar el efecto del bombardeo iónico en el proceso de depósito, se depositaron capas de carbono usando los mismos valores de corriente del evaporador que en el caso sin bombardeo iónico. La Figura 5.14-a muestra los espectros Raman de estos experimentos. La señal de carbono es muy débil comparado con la señal del sustrato, y no puede apreciarse si se representan ambas señales de forma simultánea. La Figura 5.14-b muestra los mismos espectros acotados a la región de los picos D y G del carbono. El

espectro Raman de la muestra resultante para una corriente del evaporador $I_c=185$ mA y una corriente de iones $I_{beam}=45$ mA se muestra en negro. El espectro no muestra señal de carbono, lo que indica que los iones de nitrógeno están realizando *sputtering*. Para solucionar este problema, se utilizaron dos aproximaciones: aumentar la corriente del evaporador (espectro verde) y reducir la corriente de iones (espectro rojo). En ambos casos el espectro Raman ya muestra señal de carbono, pero de una intensidad menor al 2% comparada con la señal del sustrato, y con la forma correspondiente al carbono amorfo.

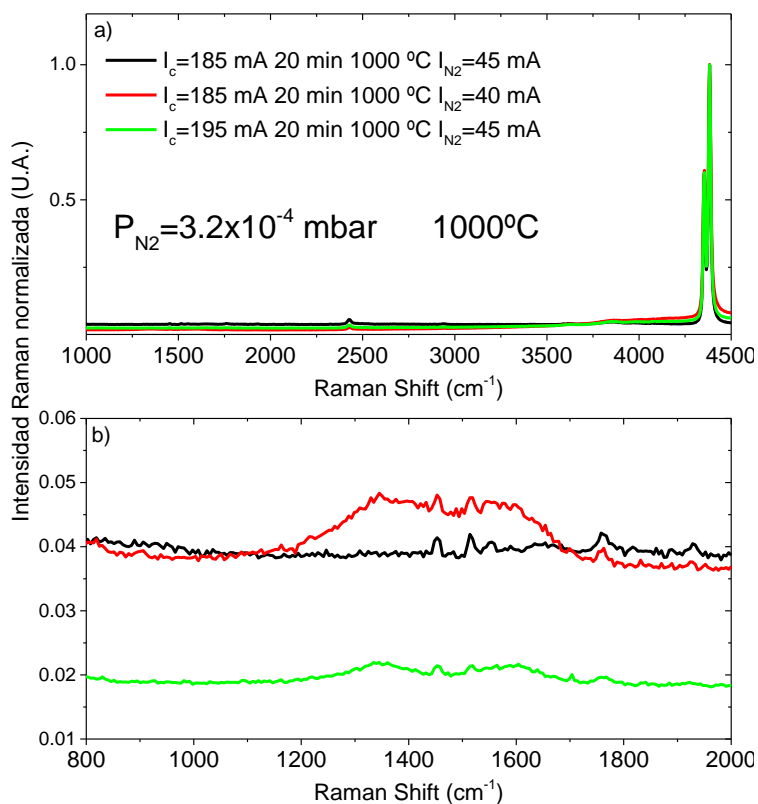


Figura 5.14 Espectro Raman de capa de carbono depositada con iones de nitrógeno a) espectro completo b) región de los picos D y G del carbono.

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

Es necesario aumentar la corriente del evaporador hasta $I_c=200$ mA y el tiempo de evaporación para conseguir una señal Raman intensa de carbono. La Figura 5.15-a muestra el espectro Raman de una muestra con bombardeo iónico de nitrógeno y una referencia de una capa de carbono depositada sin bombardeo iónico.

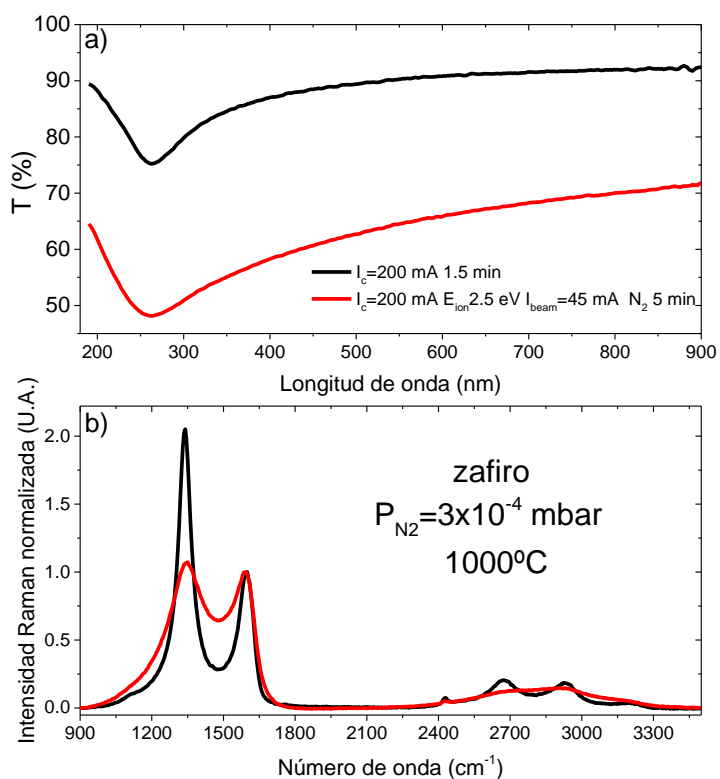


Figura 5.15 a) Espectro de transmisión UV-VIS-NIR de muestra de carbono con bombardeo iónico de nitrógeno y sin él b) Espectro Raman de muestra de carbono con bombardeo iónico de nitrógeno y sin él

La Figura 5.15-a muestra el espectro de transmitancia UV-VIS de ambas muestras. Para una caída de intensidad similar del pico de absorción, la muestra crecida con iones de nitrógeno presenta una anchura mayor, denotando una peor calidad cristalina de la muestra. Además, la transmisión baja desde un 90% a 550 nm de longitud de onda hasta un

65%, indicando una pérdida de transparencia en el material depositado. En el espectro Raman de la Figura 5.15-b los picos D y G se ensanchan, mostrando una mayor similitud con el espectro del carbono amorfo. Además, la región del pico 2D pierde totalmente su resolución, convirtiéndose en una señal continua donde se solapan los picos D+D'', 2D, D+D' y 2D'.

Los resultados de la Figura 5.15 permiten concluir que el bombardeo iónico con iones de nitrógeno no mejora la calidad de las capas de carbono depositadas mediante evaporación electrónica. El *sputtering* provocado por el bombardeo iónico dificulta el control del espesor depositado y los iones de nitrógeno reaccionan con los átomos de carbono provocando una pérdida de transparencia y de calidad estructural de la capa depositada. Investigaciones anteriores permiten descartar la formación de compuestos CN_x por la baja energía de los iones utilizados [35].

d) Capas de carbono con bombardeo iónico de argón.

Los iones de nitrógeno reaccionan con los átomos de carbono que llegan al sustrato y además el bombardeo iónico provoca *sputtering* sobre el material que estamos depositando. Aunque el *sputtering* es una consecuencia inevitable del proceso de bombardeo iónico, la reactividad de los iones con los átomos que llegan al sustrato puede evitarse con la elección adecuada de gases. Para suprimir la reacción química entre iones y átomos, se han realizado evaporaciones de carbono con bombardeo iónico de iones de argón de baja energía.

Los experimentos de bombardeo iónico con iones de argón se han realizado manteniendo la corriente del evaporador I_c a un valor constante de 200 mA y variando como parámetros la energía de los iones y el tiempo de depósito de carbono.

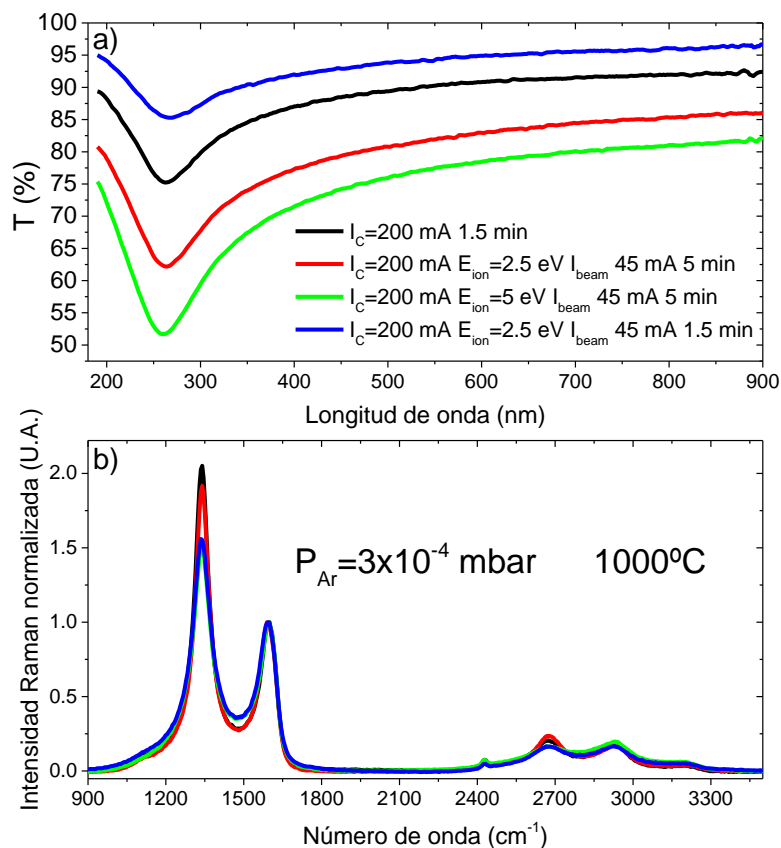


Figura 5.16 a) espectro de transmitancia UV-VIS de capas de carbono depositadas con bombardeo iónico de iones de argón b) espectro Raman de capas de carbono depositadas con bombardeo iónico de iones de argón

La Figura 5.16-a presenta los espectros de transmisión UV-VIS para las capas de carbono depositadas con iones de argón y una referencia de capa de carbono depositada sin iones. Comparando las muestras depositadas durante 1.5 minutos sin iones (en negro) y con iones (en azul) podemos ver que la transmisión a 550 nm de longitud de onda del 90%

(aproximadamente 4 monocapas de espesor) aumenta hasta el 94% (aproximadamente 2.5 monocapas), es decir, el espesor depositado se disminuye en aproximadamente un 40% por efecto del *sputtering*. No obstante, la caída en la intensidad de la transmisión provocado por el pico de absorción se reduce también de forma proporcional, por lo que no hay una pérdida de transparencia como ocurría al utilizar iones de nitrógeno.

Los espectros Raman no muestran cambios destacables, de lo que puede concluirse que el bombardeo iónico con iones de argón de baja energía no mejora la calidad de la capa de carbono.

5.3.3. Capas de carbono depositado a alta presión en atmósfera de argón.

En el capítulo 2, al explicar el sistema de vacío del equipo IBAD, se mencionó la posibilidad de trabajar en dos regímenes de trabajo distintos en función de la presión de gas elegida. Todos los resultados presentados hasta ahora se han desarrollado con una presión de trabajo entre 1×10^{-4} mbar y 5×10^{-4} mbar. En este rango de presiones nos encontramos en el régimen molecular de los gases ($K_N \approx 50$), donde la mayoría de los átomos llegan al sustrato sin haber sufrido colisiones. Elevando la presión hasta 5×10^{-3} mbar transitamos hasta el régimen viscoso, donde las líneas de flujo de los gases se cruzan y los átomos sufren colisiones antes de llegar al sustrato.

Realizando la evaporación de carbono en régimen viscoso de los gases esperamos alterar la dinámica del depósito de la capa de carbono y aumentar la movilidad superficial de los átomos de C evaporados para favorecer su ordenamiento cristalino.

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

Para estudiar las condiciones de crecimiento de capas de carbono en alta presión se procedió al depósito de capas de carbono en una atmósfera de argón de 5.3×10^{-3} mbar durante 20 minutos a 310 mA y durante 10 min a 320 mA de corriente del evaporador sobre sustratos de zafiro, h-BN perpendicular y h-BN paralelo. Las capas resultantes fueron analizadas mediante espectroscopía de absorción UV-VIS-NIR y mediante espectroscopía Raman. Los resultados se presentan en la Figura 5.17

El aumento de la presión en la campana provoca el cambio en la presión de evaporación del carbono. En los espectros de absorción UV-VIS de la Figura 5.17 se puede apreciar como las muestras depositadas con una corriente del evaporador de 310 mA, presentan una transmisión mayor que la muestra de referencia (en color negro) depositada con una presión de 3.2×10^{-4} mbar con una corriente del evaporador de 200 mA durante 1.5 minutos, indicando que la cantidad de carbono evaporada que llega a la superficie del sustrato es mucho menor. El análisis cuantitativo de estos espectros se presenta en la Tabla 5-2

Sobre zafiro, las capas de carbono tipo grafeno depositadas con alta presión de argón presentan un pico de absorción π - π^* más ancho que la referencia. La muestra de 2.2 ML de espesor presenta una ligera mejora en la ratio $I(2D)/I(G)$ en espectroscopía Raman, que podría venir dada por el menor espesor de la capa depositada.

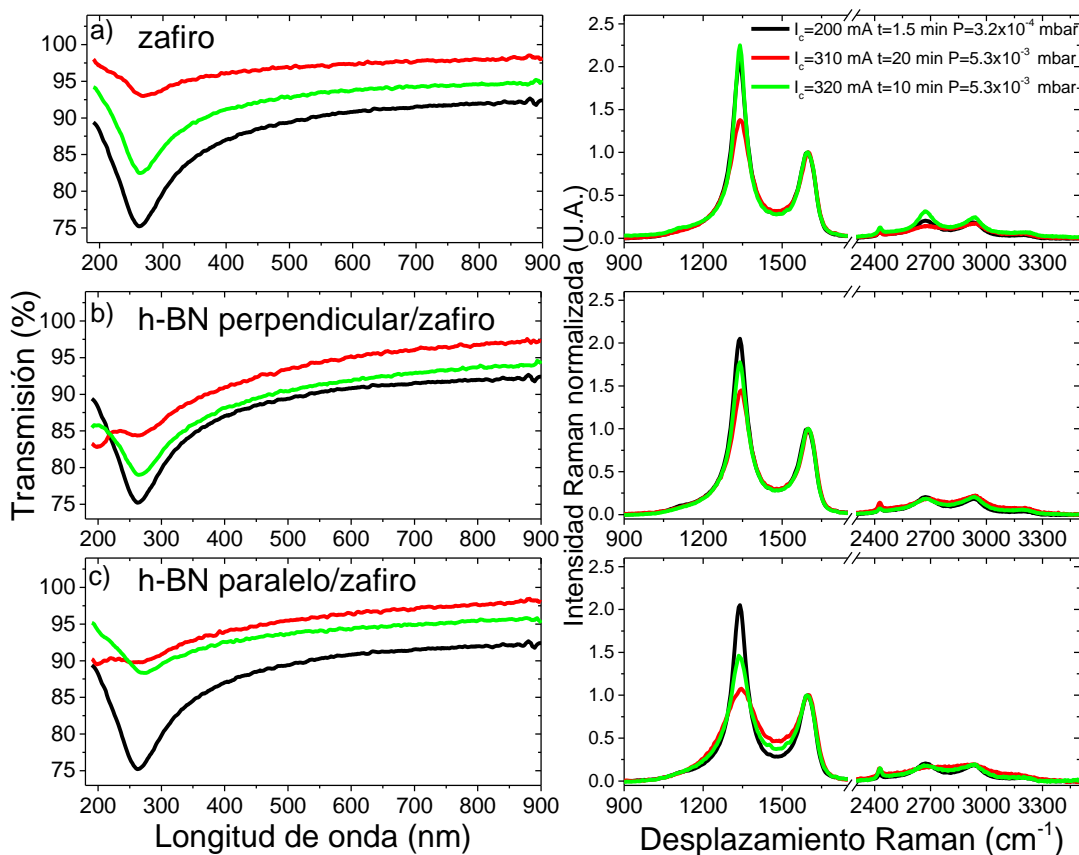


Figura 5.17 Espectros de absorción UV-VIS y Raman de capas de carbono tipo grafeno depositadas a alta presión sobre a)zafiro b)h-BN perpendicular c) h-BN paralelo.

Sobre h-BN perpendicular la muestra de 1.8 ML no muestra el pico de absorción π - π^* bien definido, y en la muestra de 2.2 ML es algo más estrecho (74 nm) que en la muestra de referencia (94 nm). En microscopía Raman disminuye la ratio $I(2D)/I(G)$

Para las capas depositadas sobre h-BN paralelo hay una ligera reducción en la anchura del pico de absorción π - π^* y una disminución de la ratio $I(D)/I(G)$ que pasa de 2 en la referencia a 1.08 en la muestra más fina.

Crecimiento	Ic=200 mA t=1.5 min P=3.2x10 ⁻⁴ mbar	Ic=310 mA t=20 min P=5.3x10 ⁻³ mbar	Ic=320 mA t=10 min P=5.3x10 ⁻³ mbar
Zafiro			
Espesor (UV-VIS) (ML)	3.2	1,8	2.2
Anchura (UV-VIS) (nm)	94	98	104
I(D)/I(G)	2	1.34	2.25
I(2D)/I(G)	0.21	0.14	0.31
FWHM(G) (cm ⁻¹)	80	80	75
h-BN perpendicular			
Espesor (UV-VIS) (ML)	3.2	1.8	2.5
Anchura (UV-VIS) (nm)	94	82	74
I(D)/I(G)	2	1.45	1.78
I(2D)/I(G)	0.21	0.19	0.19
FWHM(G) (cm ⁻¹)	80	75	80
h-BN paralelo			
Espesor (UV-VIS) (ML)	3.2	1	0.9
Anchura (UV-VIS) (nm)	94	92	88
I(D)/I(G)	2	1.08	1.44
I(2D)/I(G)	0.21	0.18	0.2
FWHM(G) (cm ⁻¹)	80	98	92

Tabla 5-2 Parámetros relevantes de los espectros presentados en la Figura 5.17

La calidad de las capas de carbono tipo grafeno depositadas en el régimen viscoso de los gases muestra una ligera mejora para las capas depositadas sobre sustrato de BN, lo que

sugiere que el cambio es debido a un incremento en la movilidad de los átomos de C sobre la superficie de BN.

5.4. Capas de grafeno transferidas mediante delaminación electromecánica

Los resultados de la sección anterior desvelan que la mejor calidad alcanzada para las capas de carbono depositada mediante evaporación electrónica no es competitivo con la calidad de las capas de grafeno depositadas mediante CVD. No obstante, el análisis de la viabilidad de las capas de h-BN como sustrato para dispositivos basados en grafeno sigue siendo uno de los objetivos de esta tesis. Por ello, se han establecido colaboraciones con otros grupos de investigación con experiencia en los procesos de transferencia de grafeno CVD sobre otros sustratos. A continuación se presentan los resultados.

El grupo de investigación de Camila Coletti en el Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) tiene gran experiencia en el proceso de síntesis y transferencia de grafeno crecido por métodos CVD [36–38] y hemos colaborado con ellos en el proceso de transferencia de G-CVD sobre BN-IBAD

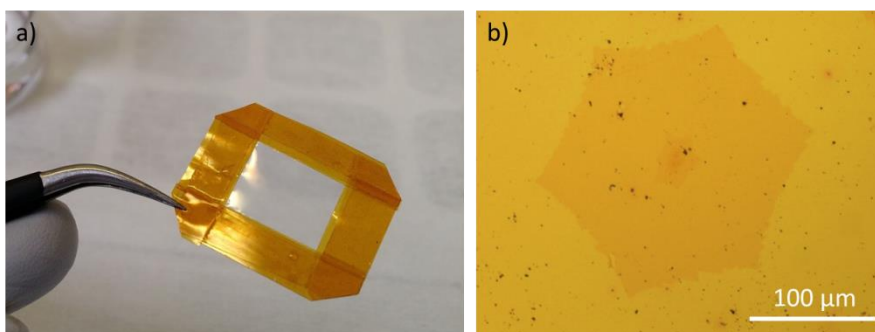


Figura 5.18 a) Fotografía de la membrana polimérica utilizada para el proceso de transferencia b) imagen de microscopía óptica del copo de grafeno sobre h-BN.

Para ello se les envió una muestra de h-BN sobre SiO_2 con sus planos basales orientados de forma paralela al sustrato ($1000\text{ }^\circ\text{C}$, iones de nitrógeno de 2.5 eV) y 7.5 nm de espesor.

El proceso de transferencia de grafeno sobre h-BN comienza con el depósito mediante *spin coating* de una capa de PMMA sobre la capa de grafeno. A continuación tiene lugar la delaminación electroquímica del grafeno del sustrato de Cu [39]. El sistema PMMA/Grafeno resultante se apoya en una estructura semirígida de Kapton para facilitar su manejo(Figura 5.18-a). Tras la inmersión en agua desionizada y posterior secado, la capa se sitúa sobre el sustrato deseado y se calienta suavemente para mejorar la adhesión al nuevo sustrato. A continuación se elimina la capa de PMMA con acetona e isopropanol.

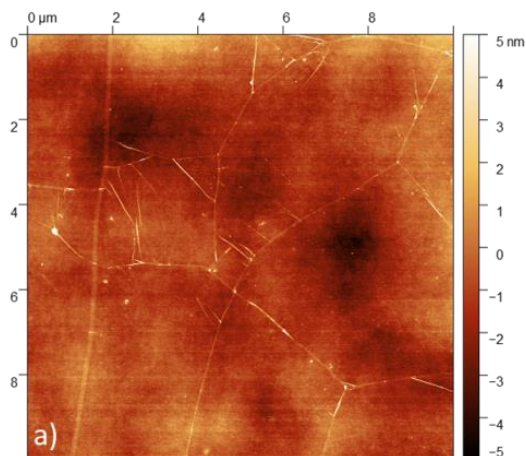


Figura 5.19 Medidas AFM de capas de grafeno transferido sobre h-BN a) zona 1 b) zona 2

La Figura 5.18-b presenta la imagen de microscopía óptica de un copo de grafeno transferido sobre h-BN. Tras el proceso de transferencia, el estado de la capa de grafeno fue analizado mediante microscopía AFM y espectroscopía Raman.

La Figura 5.19 presenta las medidas AFM de la capa de grafeno transferida sobre h-BN en un área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. La rugosidad rms de la capa de grafeno transferida, exceptuadas las corrugaciones propias de la capa, es de 0.4-0.5 nm. Además, no se aprecia la formación de burbujas bajo la capa de grafeno, fenómeno bastante típico en las capas transferidas y que perjudica la conductividad a través de la capa de grafeno [40,41].

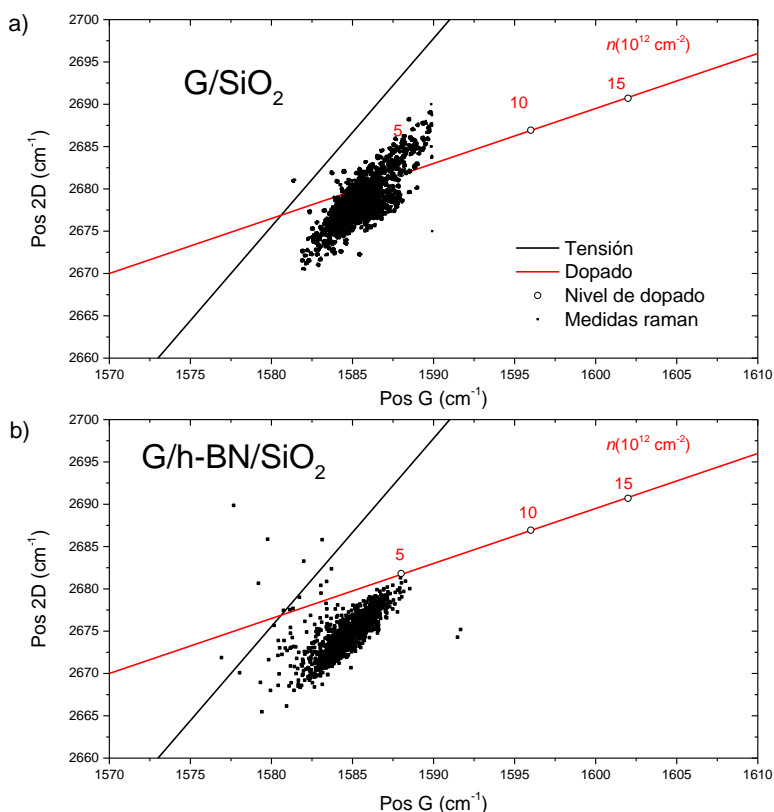


Figura 5.20 Posición del pico 2D frente a la posición del pico G a) Grafeno sobre SiO₂ b) Grafeno sobre h-BN

La Figura 5.20 presenta la posición del pico 2D frente al pico G para una capa de grafeno transferida sobre SiO₂ (Figura 5.20-a) y para grafeno transferido sobre h-BN-IBAD(Figura 5.20-b). En ambas capas la nube de puntos se distribuye en torno a la línea de dopado $n_D \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, pero sobre h-BN se reduce el nivel de tensión en la capa de grafeno.

La Figura 5.21 presenta la distribución de los ratios de intensidades I_{2D}/I_G para las muestras de grafeno sobre SiO₂ y grafeno sobre h-BN, el máximo de la distribución para la muestra de G/SiO₂ se centra en 2.5 y para la muestra de G/h-BN en torno a 6.5, mostrando

una gran mejora de la calidad de la capa de grafeno transferida sobre h-BN IBAD frente a la transferida sobre SiO₂.

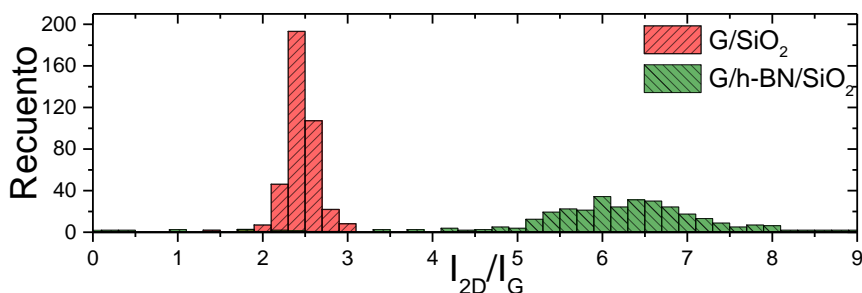


Figura 5.21 Distribución de los ratios de intensidades I_{2D}/I_G para G/SiO₂ y G/h-BN

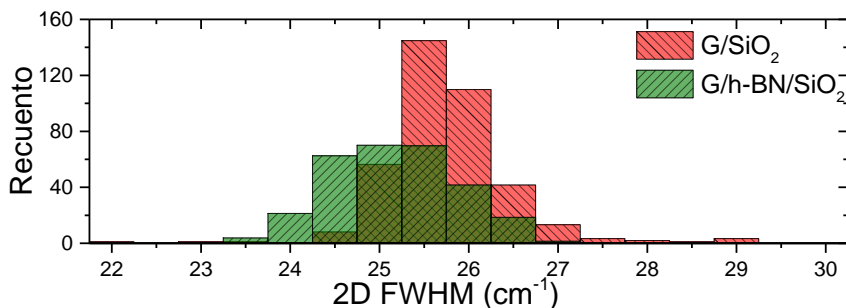


Figura 5.22 Distribución de las anchuras FWHM del pico 2D para G/SiO₂ y G/h-BN

La Figura 5.22 presenta la distribución de anchuras FWHM del pico 2D en ambas zonas medidas. El máximo de la distribución se encuentra entre 23 y 27 cm⁻¹, que es ligeramente mejor que los valores para grafeno sobre SiO₂, que se encuentran entre 24 y 29 cm⁻¹.

5.5. Conclusiones

En este capítulo se han abordado tres cuestiones relacionadas con capas de grafeno y sus aplicaciones para una tecnología basada en el mismo.

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

En primer lugar, el estudio del calentamiento de capas comerciales de grafeno CVD transferido sobre SiO₂ revela que el calentamiento más allá de 500 °C daña la capa de grafeno, provocando la aparición de agujeros en la capa de grafeno y la formación de una fracción de carbono amorfo, la aparición de tensión de tipo compresivo y el aumento de los niveles de dopaje debido a la reactividad con el oxígeno presente en el sustrato. El área de agujero aumenta según aumenta la temperatura, pero a 1000 °C la capa se desacopla del sustrato, reduciéndose la tensión acumulada en la estructura.

El depósito de capas de carbono tipo grafeno sobre distintos sustratos muestra que sobre zafiro la temperatura no influye en la calidad del material depositado, pero sobre h-BN perpendicular y h-BN paralelo los mejores resultados se obtienen a partir de 1000 °C, siendo el h-BN paralelo el sustrato con el que mejor calidad se obtiene.

El bombardeo iónico con iones de nitrógeno perjudica la calidad del material depositado por la reactividad de los iones de nitrógeno con los átomos de carbono que llegan al sustrato. Al usar iones de argón, se produce *sputtering* pero no mejora la calidad de las capas de carbono.

El depósito de capas de carbono en el régimen viscoso de los gases muestra una ligera mejora en la calidad de las capas depositadas, pero los cambios no son relevantes.

El grafeno transferido sobre h-BN-IBAD mediante delaminación electromecánica presenta un ratio I_{2D}/I_G entre 5.5 y 7, y se encuentra cercano al punto de neutralidad, lo que le hace el h-BN-IBAD un candidato muy prometedor como sustrato para una tecnología integrada de grafeno.

5.6. Bibliografía

- [1] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. *Science*. **306**:666-9 (2004).
- [2] Wang Y, Alsmeyer DC, McCreery RL. "Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra". American Chemical Society (2002).
- [3] Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, et al. *Phys Rev Lett*. **97**:187401 (2006).
- [4] Ferrari AC. *Solid State Commun*. **143**:47-57 (2007).
- [5] Ferrari AC, Basko DM. *Nat Nanotechnol*. **8**:235-46 (2013).
- [6] Ferrari AC, Robertson J, Ferrari AC, Robertson J. *Philos Trans R Soc Lond Ser Math Phys Eng Sci*. **362**:2477-512 (2004).
- [7] Ferrari AC, Robertson J. *Phys Rev B*. **61**:14095 (2000).
- [8] Tuinstra F, Koenig JL. *J Chem Phys*. **53**:1126-30 (1970).
- [9] Cançado LG, Jorio A, Ferreira EHM, Stavale F, Achete CA, Capaz RB, et al. *Nano Lett*. **11**:3190-6 (2011).
- [10] Das A, Pisana S, Chakraborty B, Piscanec S, Saha SK, Waghmare UV, et al. *Nat Nanotechnol*. **3**:210-5 (2008).
- [11] Pisana S, Lazzeri M, Casiraghi C, Novoselov KS, Geim AK, Ferrari AC, et al. *Nat Mater*. **6**:198-201 (2007).
- [12] Mohiuddin TMG, Lombardo A, Nair RR, Bonetti A, Savini G, Jalil R, et al. *Phys Rev B*. **79**:205433 (2009).
- [13] Casiraghi C, Pisana S, Novoselov KS, Geim AK, Ferrari AC. *Appl Phys Lett*. **91**:233108 (2007).
- [14] Lee JE, Ahn G, Shim J, Lee YS, Ryu S. *Nat Commun*. **3**:1024 (2012).
- [15] Mueller NS, Heeg S, Alvarez MP, Kusch P, Wasserroth S, Clark N, et al. *2D Mater*. **5**:015016 (2017).
- [16] Backes C, Abdelkader AM, Alonso C, Andrieux-Ledier A, Arenal R, Azpeitia J, et al. *2D Mater*. **7**:022001 (2020).
- [17] Kostogrud IA, Boyko EV, Smovzh DV. *Mater Chem Phys*. **219**:67-73 (2018).

- [18] Sharma S, Kalita G, Ayhan ME, Wakita K, Umeno M, Tanemura M. *J Mater Sci.* **48**:7036-41 (2013).
- [19] Schindelin J, Rueden CT, Hiner MC, Eliceiri KW. *Mol Reprod Dev.* **82**:518-29 (2015).
- [20] Kaniyoor A, Ramaprabhu S. *AIP Adv.* **2**:032183 (2012).
- [21] Armano A, Buscarino G, Cannas M, Gelardi FM, Giannazzo F, Schilirò E, et al. *Carbon.* **127**:270-9 (2018).
- [22] Liu F, Wang M, Chen Y, Gao J. *J Solid State Chem.* **276**:100-3 (2019).
- [23] Kahng YH, Lee S, Park W, Jo G, Choe M, Lee J-H, et al. *Nanotechnology.* **23**:075702 (2012).
- [24] Sun Y, Yanagisawa M, Homma T. *Electrochemistry.* **85**:195-8 (2017).
- [25] Hernández-Rodríguez I, García JM, Martín-Gago JA, de Andrés PL, Méndez J. *Diam Relat Mater.* **57**:58-62 (2015).
- [26] Garcia JM, Wurstbauer U, Levy A, Pfeiffer LN, Pinczuk A, Plaut AS, et al. *Solid State Commun.* **152**:975-8 (2012).
- [27] Moreau E, Ferrer FJ, Vignaud D, Godey S, Wallart X. *Phys Status Solidi A.* **207**:300-3 (2010).
- [28] Park J, Mitchel WC, Grazulis L, Smith HE, Eyink KG, Boeckl JJ, et al. *Adv Mater.* **22**:4140-5 (2010).
- [29] Torres R, Caretti I, Serin V, Brun N, Radnóczic G, Jiménez I. *Carbon.* **74**:374-8 (2014).
- [30] Jiménez I, Torres R, Caretti I, Gago R, Albella JM. *J Mater Res.* **27**:743-64 (2012).
- [31] Sheehy DE, Schmalian J. *Phys Rev B.* **80**:193411 (2009).
- [32] Nair RR, Blake P, Grigorenko AN, Novoselov KS, Booth TJ, Stauber T, et al. *Science.* **320**:1308-1308 (2008).
- [33] Yang L, Deslippe J, Park C-H, Cohen ML, Louie SG. *Phys Rev Lett.* **103**:186802 (2009).
- [34] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J-S, Zheng Y, et al. *Nat Nanotechnol.* **5**:574-8 (2010).
- [35] Gago R, Neidhardt J, Vinnichenko M, Kreissig U, Czigány Zs, Kolitsch A, et al. *Thin Solid Films.* **483**:89-94 (2005).

- [36]Miseikis V, Convertino D, Mishra N, Gemmi M, Mashoff T, Heun S, et al. *2D Mater.* **2**:014006 (2015).
- [37]Miseikis V, Bianco F, David J, Gemmi M, Pellegrini V, Romagnoli M, et al. *2D Mater.* **4**:021004 (2017).
- [38]Miseikis V, Xiang S, Roddaro S, Heun S, Coletti C. "*Perfecting the Growth and Transfer of Large Single-Crystal CVD Graphene: A Platform Material for Optoelectronic Applications*". En: Morandi V, Ottaviano L, editores. *GraphITA: Selected papers from the Workshop on Synthesis, Characterization and Technological Exploitation of Graphene and 2D Materials Beyond Graphene*. Springer International Publishing p. 113-24(Carbon Nanostructures). (2017).
- [39]Wang Y, Zheng Y, Xu X, Dubuisson E, Bao Q, Lu J, et al. *ACS Nano.* **5**:9927-33 (2011).
- [40]Hallam T, Berner NC, Yim C, Duesberg GS. *Adv Mater Interfaces.* **1**:1400115 (2014).
- [41]Iwasaki T, Endo K, Watanabe E, Tsuya D, Morita Y, Nakaharai S, et al. *ACS Appl Mater Interfaces.* (2020).

Capítulo 6. Nitruro de boro como capa encapsulante para grafeno

En el capítulo 4 analizamos las propiedades del h-BN depositado mediante IBAD reactivo como sustrato para el depósito o transferencia de grafeno. A continuación, se analiza la posibilidad de utilizar la tecnología IBAD para depositar BN sobre grafeno a modo de capa protectora, centrándonos en los cambios en la calidad de la capa de grafeno antes y después del proceso de depósito.

6.1. Introducción

La técnica de la exfoliación mecánica se ha utilizado para el estudio de las heteroestructuras h-BN/G/h-BN [1,2]. Aunque este método consigue capas de alta calidad, no es escalable al tamaño de obleas para su uso a nivel industrial. Es por ello que se han estudiado distintas rutas de síntesis para la fabricación de dichas estructuras.

Las técnicas CVD han conseguido la síntesis de heteroestructuras h-BN/G o G/h-BN donde el sustrato había sido obtenido mediante exfoliación mecánica. También ha habido implementaciones de procesos CVD en dos etapas para conseguir la síntesis de heteroestructuras h-BN/G [3,4]. Sin embargo, todavía se está trabajando en la mejora de la calidad de los materiales producidos mediante estas técnicas y su escalabilidad para la síntesis en grandes áreas.

En este contexto, la síntesis de h-BN mediante IBAD reactivo se presenta como una alternativa muy ventajosa para la deposición de una capa protectora para el grafeno.

6.2. Antecedentes

En la tesis de José Cascales [5] se consiguió realizar en el mismo proceso, de forma secuencial, el crecimiento de una estructura tricapa BN/G/BN sobre SiO₂. La Figura 6.1 resume los principales resultados obtenidos en aquellos experimentos.

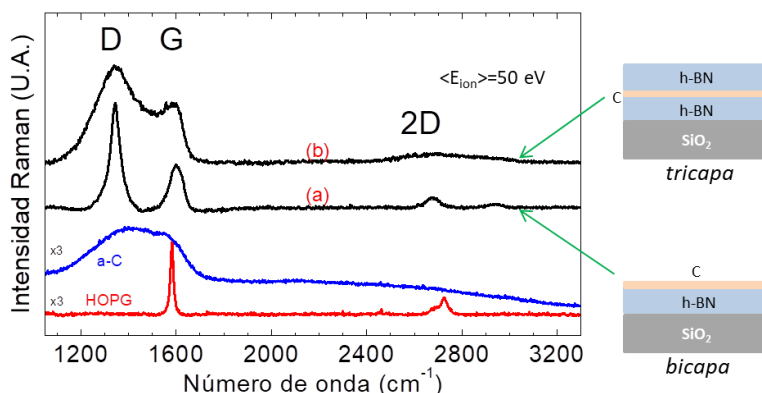


Figura 6.1 Espectros Raman de (i) bicapa G/BN y (ii) tricapa BN/G/BN. Se incluyen los espectros de HOPG y a-C/Si(100) como referencia.

La Figura 6.1 presenta los espectros Raman en la región del carbono de una muestra de G/BN y otra muestra BN/G/BN así como referencias de carbono amorfo (a-C) y de carbono altamente orientado (HOPG, *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) [6]. Las diferencias entre los espectros de las capas depositadas son notables: al depositar la capa de BN sobre el carbono para formar la tricapa se pierde el orden estructural del carbono. Sin embargo, no ocurre la total amorfización del mismo, pues las bandas D y G todavía presentan una estructura diferenciada, como no ocurre en la capa de a-C.

Este trabajo da pie a distintas vías para mejorar los resultados obtenidos: el uso de un grafeno de alta calidad, para partir de una capa con mayor orden estructural, la reducción de la energía de los iones, para reducir el posible daño inducido por los mismos durante la

deposición de h-BN o la reducción de la temperatura, si el daño generado en la misma capa de carbono proviniese del calentamiento durante la deposición. A continuación se presentan los avances obtenidos en esta línea de investigación.

6.3. Nitruro de boro sobre grafeno transferido: estructura h-BN/SLG/SiO₂

La primera aproximación al problema ha combinado dos de las tres mejoras anteriormente propuestas: reducir la energía de los iones usando el sistema de retardo de iones desarrollado en el capítulo 3 de esta tesis, y el uso de grafeno de alta calidad. En concreto, se han usado muestras de grafeno sobre SiO₂ de la empresa Graphenea. El proveedor describe grafeno sintetizado mediante métodos CVD y transferido mediante transferencia húmeda sobre 300 nm de SiO₂. Garantizan una cobertura mayor al 95%, una transparencia mayor al 97% y la caracterización Raman de control precisa un ratio $I(G)/I(2D) < 0.7$ y un ratio $I(D)/I(G) < 0.1$.

En el capítulo anterior analizamos la resistencia de las capas de dicho fabricante a los tratamientos térmicos. Experimentalmente se observó que tras el proceso de *annealing*, existen grandes áreas donde el grafeno conserva buena calidad, pero en otras se abren agujeros en la capa y se induce tensión en toda la estructura.

Puesto que se conservan zonas amplias de buena calidad de la capa de grafeno, se procedió a depositar h-BN con temperatura de 1000 °C e iones de baja energía sobre las capas de grafeno, buscándose para la caracterización las zonas con mayor calidad de grafeno, que son las que sobrevivieron al calentamiento a 1000 °C.

Se depositaron 3 capas de h-BN de distinto espesor sobre sustratos de SLG/SiO₂ (*Single Layer Graphene/SiO₂*) de Graphenea con energías de iones de 1, 2.5 y 5 eV con una temperatura del sustrato de 1000 °C. Seguidamente se procedió a su caracterización mediante microscopía óptica, Raman y SEM.

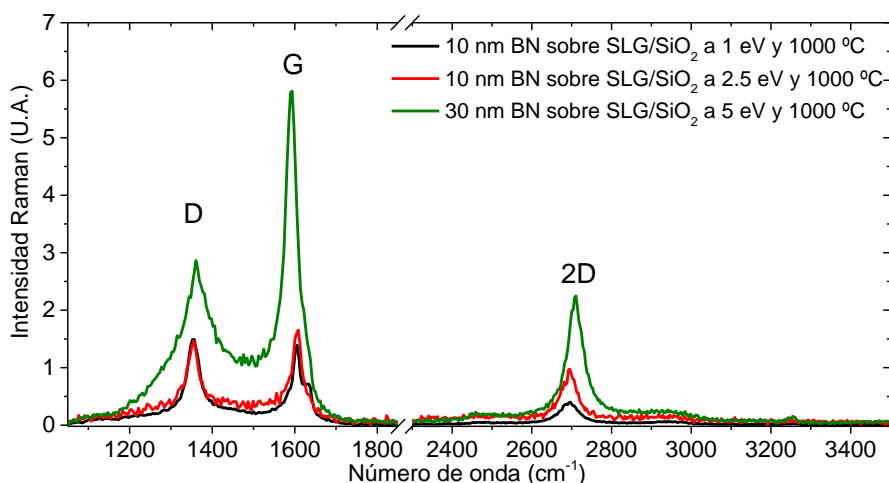


Figura 6.2 Espectro Raman de h-BN sobre grafeno depositado a 1 ,2.5 y 5 eV de energía de los iones y 1000 °C

La Figura 6.2 presenta los espectros Raman en la región del grafeno tras el depósito de h-BN. Se aprecian las siguientes variaciones en los espectros: la disminución de la ratio $I(2D)/I(G)$ de aproximadamente 1 en la muestra antes del crecimiento hasta 0.4 en el caso más extremo, el ensanchamiento de las bandas 2D y G y la aparición de una banda D intensa junto con un fondo de carbono amorfo.

La disminución del ratio $I(2D)/I(G)$ junto con el ensanchamiento de las bandas 2D y G implica que se ha producido un deterioro en la calidad de la capa de grafeno al depositarse encima BN. Además, el aumento de la intensidad de la banda D y la aparición del fondo de carbono amorfo también son señales del deterioro de la capa de carbono.

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

La Figura 6.3 presenta las imágenes de microscopía óptica y SEM de las muestras anteriores. En la muestra de 1 eV de energía de los iones se pueden apreciar en microscopía óptica la aparición de defectos y las zonas donde se ha abierto la capa de grafeno. La imagen de microscopía electrónica presenta sin embargo un acabado moteado y rugoso, donde se pueden ver las fronteras de grano subyacentes.

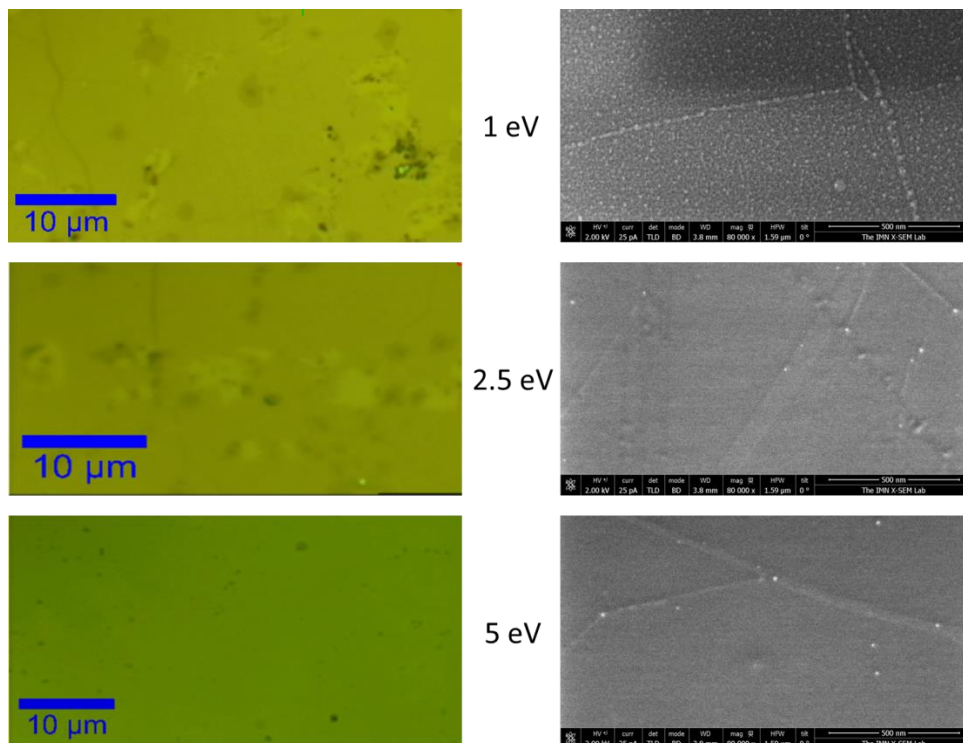


Figura 6.3 Imágenes de microscopía óptica (izquierda) y SEM (derecha) de muestras de h-BN sobre SLG/SiO₂ depositadas a 1, 2.5 y 5 eV de energía de iones y 1000 °C.

La imagen óptica de la muestra de 2.5 eV presenta una imagen similar a la de 1 eV. No obstante, la imagen de SEM (con mayor resolución) nos muestra una superficie plana y poco rugosa.

La imagen óptica de la muestra de 5 eV, al ser esta más gruesa (30 nm frente a los 10 nm de las otras dos muestras) no muestra mucha información sobre la capa subyacente de grafeno. Sin embargo, la imagen de microscopía electrónica revela de nuevo una superficie suave, con fronteras de grano y poca rugosidad.

Si bien hemos conseguido mejorar los resultados existentes presentados en la sección 6.1, de los espectros Raman de la Figura 6.2 y del estudio de los efectos del calentamiento sobre la capa de grafeno, deducimos que los daños inducidos en el sustrato pueden tener dos posibles orígenes: el calentamiento del sustrato para poder depositar h-BN con iones de baja energía, y el daño iónico inducido por dichos iones.

Los métodos de transferencia húmeda como el utilizado en las muestras de grafeno de Graphenea, provocan la aparición de tensiones compresivas en el grafeno y dopado inintencionado [7]. Además, el calentamiento provoca la liberación de oxígeno desde el SiO₂ del sustrato, el cual reacciona con el carbono de la capa de grafeno, induciendo daño en la misma.

Ante dicha problemática, se han investigado dos posibles soluciones:

En primer lugar se propone el uso de una capa protectora (*buffer*) de boro que absorba el daño producido por los iones en los primeros instantes de la síntesis de BN. Esta aproximación nos permite explorar la síntesis de BN paralelo (baja energía de los iones, alta temperatura) y perpendicular (alta energía de los iones, temperatura ambiente)

En segundo lugar se propone abandonar el sustrato SLG/SiO₂ y sustituirlo por SLG/SiC. El grafeno sintetizado mediante calentamiento de SiC da lugar a un grafeno de gran calidad estructural [8], y nos permite evitar el problema de la desorción de oxígeno

del SiO₂. Ello nos permite depositar h-BN a alta temperatura con baja energía de los iones, comprobando así la naturaleza del daño por bombardeo iónico provocado por el proceso de deposición.

6.4. Capa de boro como absorbente del daño iónico: estructura B/SLG/SiO₂

Para tratar de disminuir los efectos del bombardeo iónico, se decidió depositar la estructura h-BN/B/SLG/SiO₂ con el objetivo de conseguir una capa protectora de boro que absorbiese el daño provocado por los iones en los primeros momentos del proceso de depósito de h-BN.

Un punto fundamental es saber si la capa de boro depositada es continua y si es estable frente al sustrato de SLG. Para ello se depositaron capas de 1 y 20 nm de boro a temperatura ambiente y a 1000 °C sobre muestras de SLG/SiO₂ y se inspeccionó la calidad de la capa de grafeno mediante microscopía Raman y la superficie de la muestra mediante microscopía SEM.

La Figura 6.4 muestra los espectros Raman de los experimentos anteriormente descritos. La Figura 6.4-a muestra los espectros Raman para las muestras de 1 y 20 nm de boro depositado a temperatura ambiente. Se puede observar cómo el depósito de boro a temperatura ambiente no deteriora la calidad de la capa de grafeno. Para la muestra de 1 nm de boro la ratio I(2D)/I(G) aumenta de 1 a 2, indicando incluso una mejora en la calidad de la capa de grafeno. Este aumento de la intensidad del pico 2D corresponde a pasar de una capa de grafeno con fragmentos bicapa, a una situación más cercana a la monocapa perfecta. Como se mostró en la Figura 5.3 y 5.6-a del capítulo anterior, las

muestras de Graphenea tienen pequeñas islas de grafeno bicapa e incluso tricapa. La reactividad de estas islas con el boro depositado explicaría la mejora de la señal Raman observada, ya que es conocida la facilidad para la mezcla entre átomos de B y C [9].

Para la capa de 20 nm de boro, el ratio $I(2D)/I(G)$ permanece aproximadamente igual a 1, aunque el desplazamiento de las bandas 2D y G con respecto de la referencia indica que se ha inducido algo de tensión de tipo compresivo en la estructura de la capa.

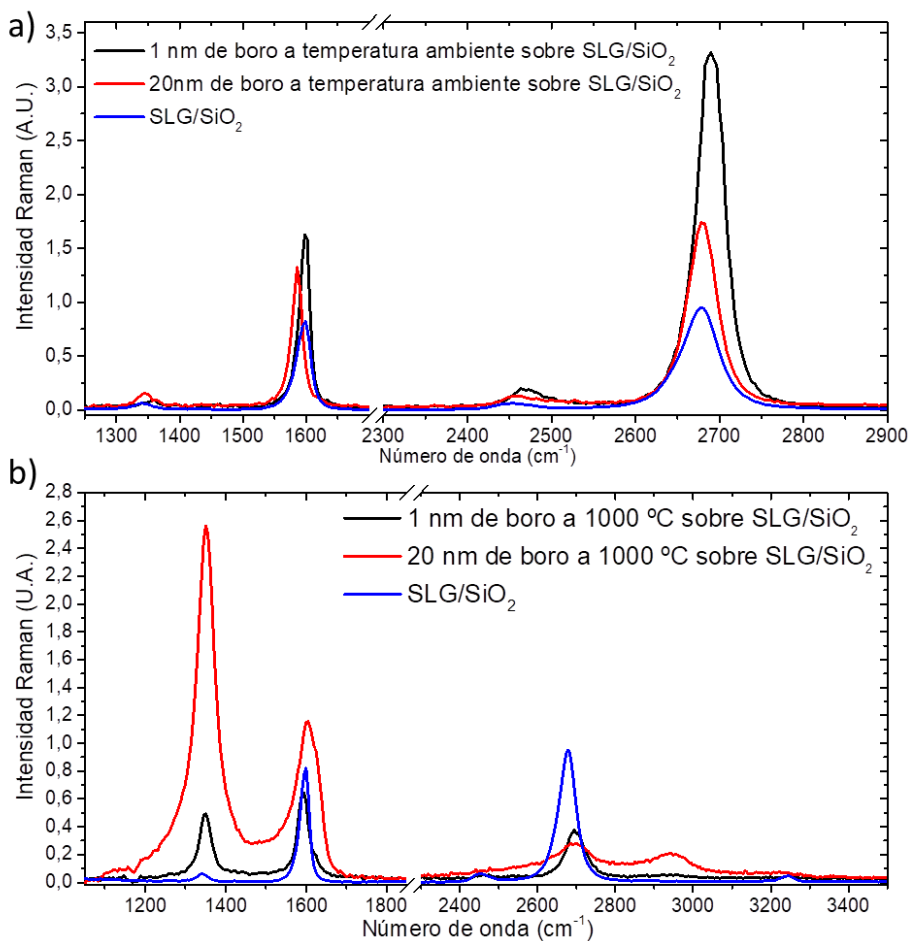


Figura 6.4 Espectros Raman en la región de grafeno de muestras de a) 1 y 20 nm de boro a temperatura ambiente b) 1 y 20 nm de boro a 1000 °C.

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

Cuando la capa se deposita con el sustrato a 1000 °C (Figura 6.4-b), el boro depositado reacciona con el grafeno. Para el caso de 1 nm, se produce una pérdida de intensidad y desplazamiento en la banda 2D, además de un aumento de intensidad de la banda D. Para el caso de 20 nm, ocurre la misma pérdida de intensidad de la banda 2D, junto con un aumento mucho más acusado de la banda D. Además, la banda G ahora presenta una asimetría provocada por la aparición del pico D'. En la región de la banda 2D ahora aparecen diferenciados los picos D+D'', D+D' y 2D', indicando un gran deterioro en la calidad de la capa de grafeno enterrada.

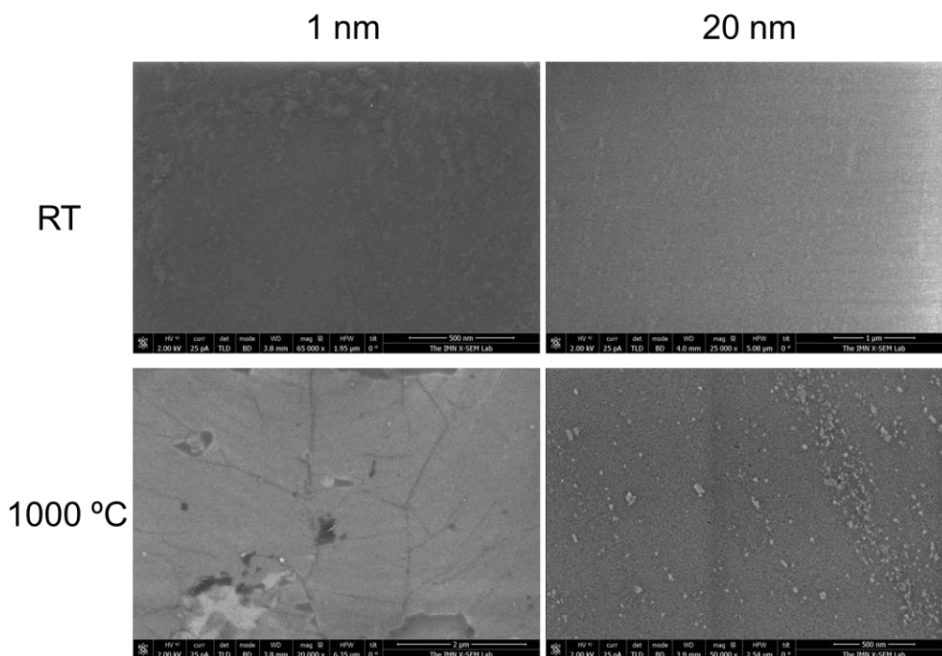


Figura 6.5 Imágenes SEM de muestras de 1 y 20 nm de h-BN depositadas a temperatura ambiente y 1000 °C.

La inspección SEM de las muestras de boro depositado sobre grafeno se muestra en la Figura 6.5. El depósito de boro sobre grafeno a temperatura ambiente da lugar a superficies suaves, con pocos defectos. No se aprecian grandes diferencias entre la muestra de 1 nm y

la de 20 nm, por lo que el espesor no parece ser un factor clave para la morfología de la superficie de las capas de boro depositadas a temperatura ambiente.

Las muestras depositadas a 1000 °C son más distintas entre sí. La capa de 1 nm presenta una superficie generalmente suave, pero con defectos bastante abruptos: agujeros en la capa y granos de boro a distinto nivel. Además, se distinguen las fronteras de grano de la capa de grafeno. La capa de 20 nm de boro depositada a 1000 °C presenta una superficie con defectos: granos de boro repartidos sobre toda la superficie, sin llegar a distinguirse la capa de grafeno subyacente.

Una vez estudiados los efectos de la capa protectora de boro sobre la capa de grafeno, y establecido que la capa de boro debe depositarse a temperatura ambiente, se procedió a depositar h-BN en condiciones de alta temperatura y baja energía de los iones y de temperatura ambiente y alta energía de los iones.

6.5. h-BN paralelo con capa protectora de boro: h-BN/B/SLG/SiO₂

El siguiente experimento realizado consistió en depositar capas de 1,10 y 20 nm de boro a temperatura ambiente sobre grafeno y, a continuación, 20 nm de h-BN a 1000 °C y 2.5 eV de energía de los iones. La calidad de la capa de grafeno se investigó mediante microscopía Raman.

La Figura 6.6 presenta los resultados de la microscopía Raman de estas muestras. Con respecto a la referencia de grafeno, todas las capas han resultado dañadas, apareciendo un pico D intenso y ensanchándose las bandas G y 2D, lo que indica que la capa de boro a alta temperatura no es inerte y reacciona con el grafeno, perdiendo su carácter protector. En la

región de los picos G y D, la muestra con la capa de 1 nm de boro presenta picos más estrechos que las muestras con las capas de 10 nm y 20 nm de boro, que son prácticamente iguales. La banda 2D va disminuyendo en intensidad según aumenta el espesor de la capa de boro, hasta que desaparece totalmente para la muestra de 20 nm de boro.

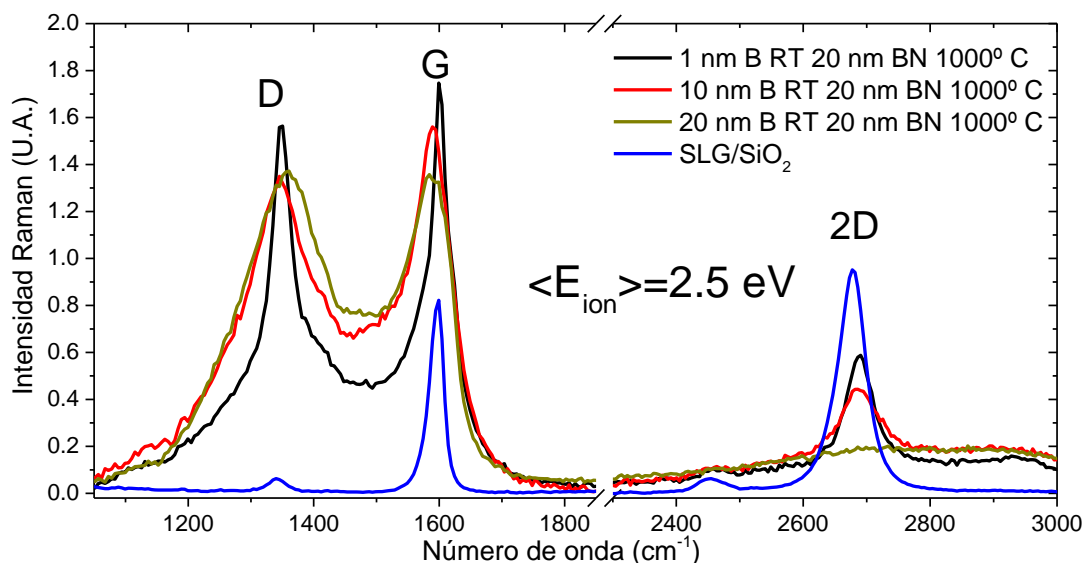


Figura 6.6 Espectros Raman de h-BN/B/SLG/SiO₂ con 1, 10 y 20 nm de B.

Los espectros Raman de la Figura 6.6 indican un grafeno de peor calidad que los obtenidos cuando se depositaba h-BN sin la capa protectora de boro (Figura 6.2) por lo que parece concluyente que en este caso el daño generado en la capa de grafeno está inducido por la reacción con la capa de boro al ser activada térmicamente.

6.6. h-BN perpendicular con capa protectora de boro:

h-BN/B/SLG/SiO₂

Los resultados de la sección anterior apuntan a la necesidad de reducir la temperatura del sustrato para poder depositar BN mediante IBAD en las estructuras B/SLG/SiO₂.

En el capítulo 4 concluimos que era posible sintetizar h-BN con sus planos basales orientados de forma perpendicular al sustrato utilizando iones de alta energía y con el sustrato a temperatura ambiente.

Aunque de esta forma conseguimos evitar el daño inducido por el calentamiento del sustrato, los iones de alta energía ($E_{ion} > 300$ eV) necesarios para la síntesis de h-BN sí que pueden inducir daño en la estructura del grafeno [10,11]. De esta forma, se propone de nuevo el uso de una capa protectora de boro para absorber el daño provocado por los iones de alta energía.

Se depositaron capas de espesor variable de boro (1, 2, 4 y 8 nm) seguidos de 25 nm de h-BN a temperatura ambiente con iones de 400 eV sobre muestras SLG/SiO₂ de Graphenea y sobre sustratos de zafiro simultáneamente. dando lugar a las estructuras BN/B/SLG/SiO₂/Si y BN/B/Al₂O₃ respectivamente. De esta forma podemos obtener información sobre la capa SLG mediante espectroscopía Raman y de la capa de BN/B mediante espectroscopía de absorción UV-VIS para la muestra depositada sobre el sustrato de zafiro.

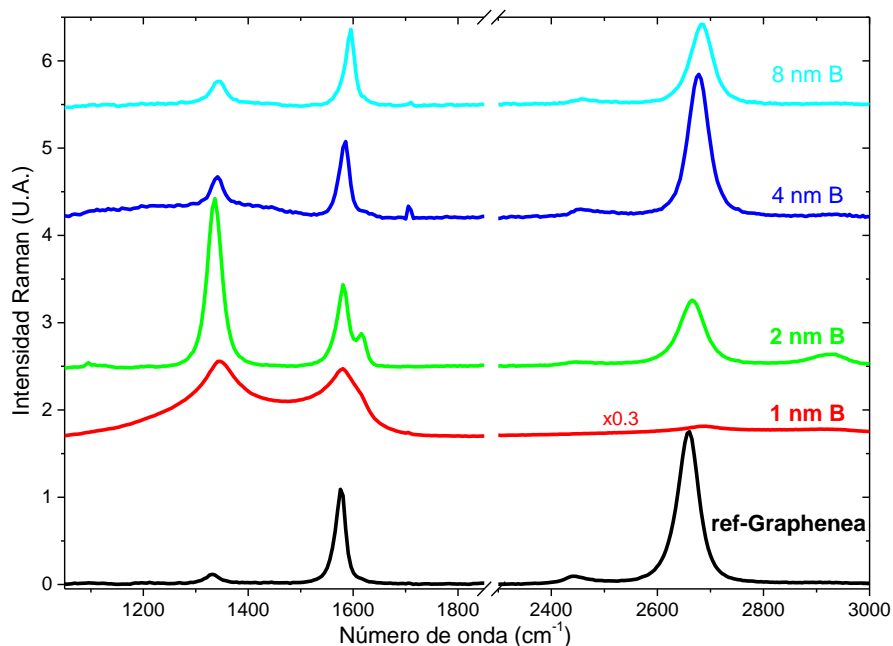


Figura 6.7 Espectro Raman de muestras h-BN/B/SLG/SiO₂ con capa de boro de espesor variable.

La Figura 6.7 muestra el espectro Raman de las muestras de h-BN/B/SLG/SiO₂ con capa de boro de espesor variable, más la referencia de la capa de grafeno antes del depósito. Los espectros evolucionan desde carbono amorfo para la muestra con 1 nm de boro y grafeno con alto número de defectos para la muestra de 2 nm de boro hasta grafeno con bajo número de defectos aunque con una ligera tensión de tipo compresivo (los picos G y 2D se encuentran desplazados hacia mayores números de onda) para las muestras de 4 y 8 nm de boro.

Estos espectros confirman el efecto protector de la capa de boro ante el bombardeo iónico. Sin embargo, no revelan qué sucede con la capa boro enterrada. Dado que durante los primeros momentos del depósito de h-BN, la capa de boro está expuesta a iones de nitrógeno de 400 eV, estos iones pueden reducir el espesor de la capa de boro mediante

sputtering o formar BN por reacción de los iones de nitrógeno con el boro de la capa protectora. En espectroscopía de transmitancia UV-VIS, el boro provoca una caída de la transmisión en la región visible del espectro electromagnético, permitiéndonos así identificar el estado de la capa de boro enterrada.

La Figura 6.8 presenta los espectros de transmisión UV-VIS de las capas h-BN/B depositadas sobre zafiro. Las muestras con la capa de boro de 1 y 2 nm presentan la absorción característica del h-BN, indicando que la capa de boro ha desaparecido totalmente de la muestra.

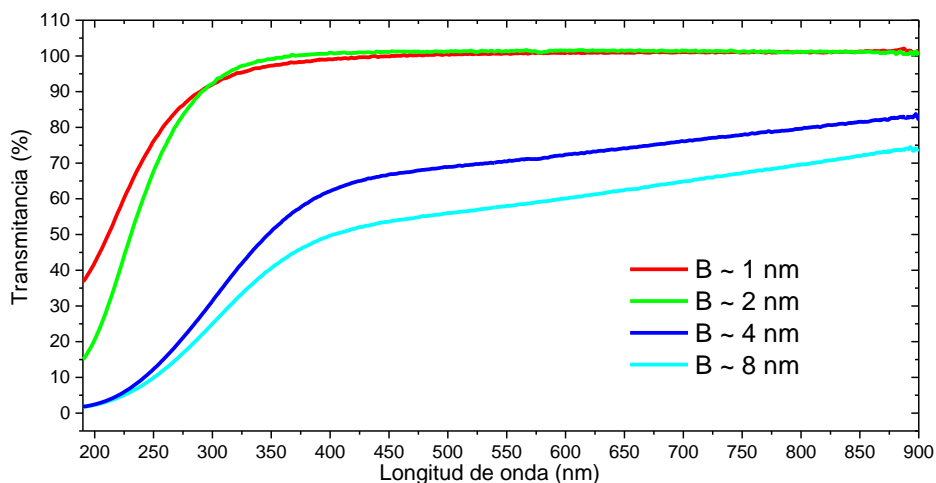


Figura 6.8 Espectro de transmisión UV-VIS de muestras de h-BN/B/Al₂O₃ con capa de boro de espesor variable.

Las muestras de 4 y 8 nm presentan absorción por boro en la región del espectro visible, indicando que parte de la capa permanece tras el depósito.

Los espectros Raman de la Figura 6.7 confirman la capacidad de la capa de boro de proteger al grafeno frente al daño iónico. La Figura 6.8 establece la existencia de un

espesor óptimo para dicha capa de boro, entre 2 y 4 nm, para el cual toda la capa es eliminada por los iones de alta energía durante la deposición de BN, pero es capaz de proteger la capa de grafeno del daño iónico.

6.7. h-BN paralelo sobre Grafeno/SiC: h-BN/SLG/SiC

Los experimentos de las secciones anteriores de este capítulo se han llevado a cabo utilizando muestras de grafeno transferido sobre SiO₂ de Graphenea. Todos los experimentos que implican el calentamiento del sustrato dañan fuertemente la capa de grafeno. Además, la capa protectora de boro reacciona con el grafeno a alta temperatura, haciendo inviable esta estrategia para la síntesis de h-BN con los planos basales paralelos al sustrato. La alternativa que presentamos en esta sección es el uso de grafeno sobre carburo de silicio, mucho más resistente al calentamiento.

Las muestras de grafeno sobre carburo de silicio fueron provistas por el grupo de la Prof. Camila Coletti del IIT (Pisa, Italia). La Figura 6.9 presenta los espectros Raman de la misma muestra de grafeno sobre SiC en tres estados: como fue recibida, después de un calentamiento a 1000 °C en atmósfera de nitrógeno, y después del depósito de 30 nm de h-BN a 1000 °C con iones de nitrógeno de 2.5 eV. El depósito de BN se realizó simultáneamente sobre SLG/SiC y sobre sustratos de referencia de Al₂O₃ y Si pulido por las dos caras que permiten caracterizar la capa de BN mediante espectroscopía de transmisión UV-VIS y FTIR.

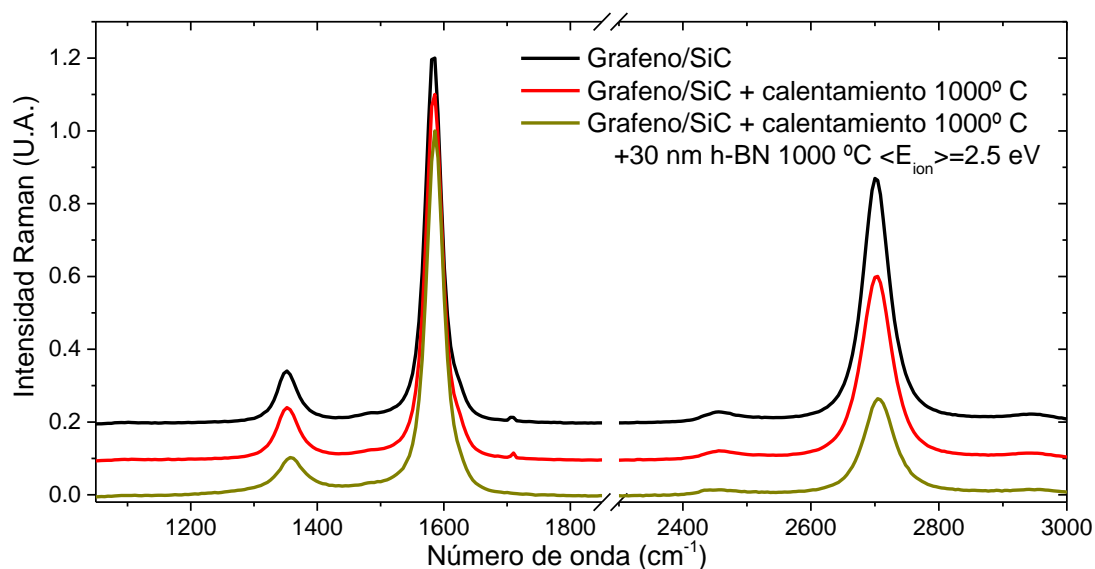


Figura 6.9 Espectro Raman de muestras de grafeno sobre SiC: sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico y con depósito de h-BN

Los espectros se presentan normalizados al pico G del grafeno para facilitar su comparación y ligeramente desplazados en vertical para facilitar la visualización de los mismos.

La primera diferencia que se aprecia en los mismos es la disminución de la ratio $I(2D)/I(G)$, que pasa de un valor de 0.67 para la muestra recién recibida, 0.5 para la muestra tras el calentamiento y 0.26 para la muestra tras el depósito de h-BN, lo que corresponde a la transformación de grafeno monocapa a grafeno bicapa, de lo que podemos interpretar que el calentamiento de la muestra a 1000 °C provoca la segregación de carbono desde el sustrato de SiC, formando una nueva capa de grafeno. Este explicación queda confirmada por la disminución de la ratio $I(2D)/I(G)$ sucedida tras el primer calentamiento, lo que permite descartar que la segregación de carbono esté provocada por el proceso de depósito de BN

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

La segunda diferencia apreciable es el ligero desplazamiento hacia mayores números de onda y ensanchamiento del pico a 1350 cm^{-1} que ocurre en la muestra cubierta de BN. En la Figura 6.10 se presentan los espectros deconvolucionados en la región del pico D para las tres muestras anteriores. En verde se presenta la componente del pico D de grafeno, centrada en 1352 cm^{-1} y con una anchura FWHM de 40 cm^{-1} . Esta componente aparece sin cambios en los tres estados de la muestra estudiada. Para la muestra tras el depósito de h-BN aparece una nueva componente (en azul) a 1370 cm^{-1} y con una anchura FWHM de 34 cm^{-1} que se corresponde con el h-BN [12]. Estos parámetros son similares a los encontrados en el estudio Raman del h-BN presentado en el capítulo 4 de esta tesis, confirmando la buena calidad del h-BN depositado sobre grafeno.

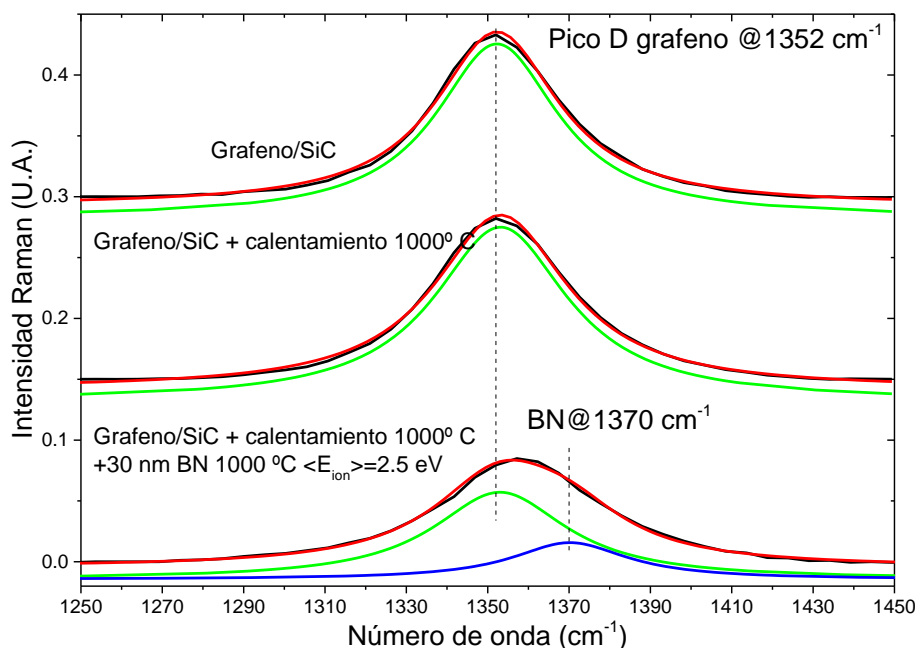


Figura 6.10 Espectro Raman deconvolucionado en la región del pico G de muestras de grafeno sobre SiC: sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico y con depósito de h-BN

La Figura 6.11 presenta los espectros de transmitancia UV-VIS y FTIR del h-BN depositado de forma simultánea sobre sustratos de zafiro y de Si pulido por las dos caras. La muestra depositada sobre zafiro (Figura 6.11-a) es transparente en la región del infrarrojo cercano, visible y ultravioleta hasta los 300 nm, donde empieza la absorción del h-BN. El h-BN depositado sobre zafiro tiene un *gap* calculado mediante la ecuación de Tauc de 5.8 eV. El h-BN depositado sobre Si (Figura 6.11-b) muestra una absorción fuerte en la región del infrarrojo cercano, con una transmitancia que cae de 100% a aproximadamente 93% entre 1200 y 1400 cm^{-1} .

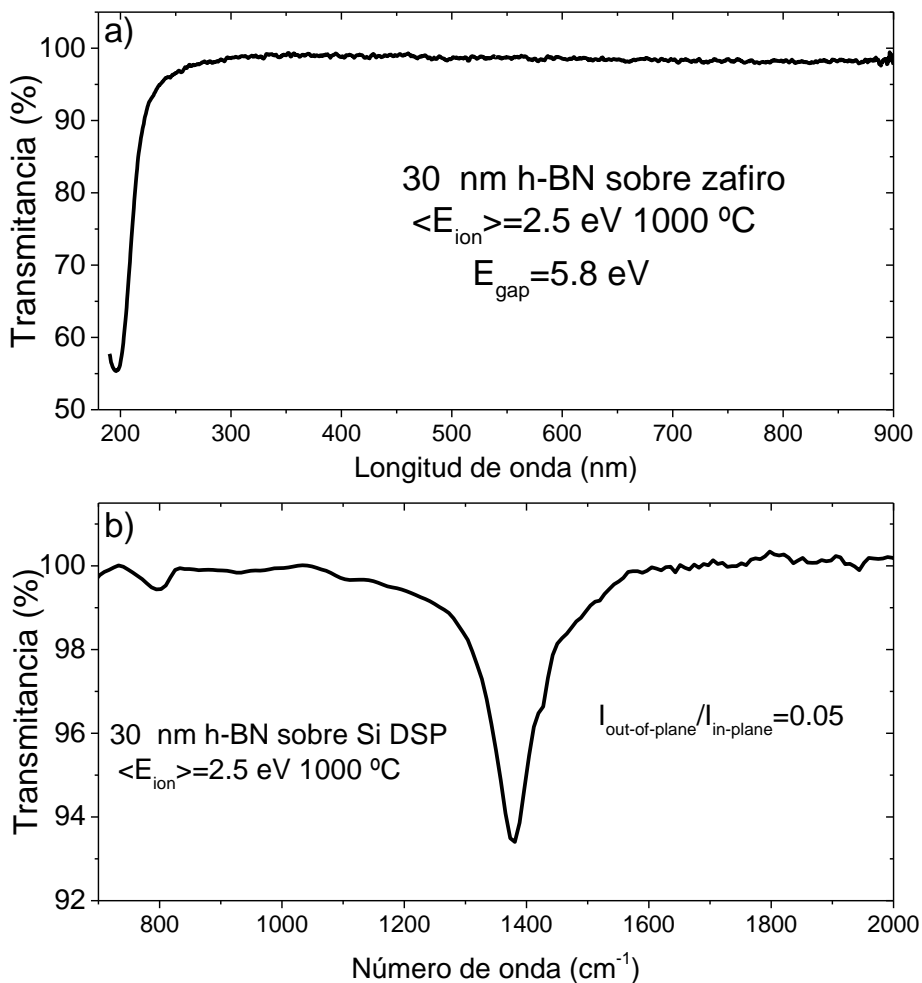


Figura 6.11 a) Espectro de transmitancia UV-VIS de 30 nm de h-BN sobre zafiro b) Espectro de transmitancia FTIR de 30 nm de h-BN sobre Si

El espectro de transmitancia FTIR presentado en la Figura 6.11-b confirma la estequiometría del material depositado, pues las bandas de absorción se encuentran centradas en 780 cm^{-1} y 1378 cm^{-1} , como se desarrolló en el capítulo 4. Además, la ratio I_o/I_i es 0.05, confirmando que el h-BN tiene sus planos basales orientados de forma paralela al sustrato (Ver Figura 4.13 en capítulo 4).

6.8. Conclusiones

En este capítulo se ha investigado la utilización del h-BN depositado mediante tecnología IBAD como capa protectora para grafeno, investigando el estado de la capa de grafeno tras la deposición de h-BN en distintas condiciones.

Para capas de grafeno transferido sobre SiO_2 de Graphenea se han conseguido los siguientes resultados:

- El calentamiento a alta temperatura necesario para depositar h-BN con sus planos basales paralelos al sustrato degrada la calidad de la capa de grafeno, disminuyendo la intensidad de la banda 2D, ensanchando los picos D y G y provocando la aparición de un fondo de carbono amorfo en microscopía Raman. Estos cambios son independientes de la energía de los iones utilizada y están provocados por la desorción de oxígeno desde el sustrato de SiO_2 que reacción con el carbono de la SLG y por la degradación de restos del polímero utilizado durante la transferencia de grafeno y que quedan atrapados bajo ella en el proceso.
- Para depositar h-BN a temperatura ambiente, es necesario la utilización de una capa protectora de boro para evitar que los iones de alta energía destruyan la

capa de grafeno. Existe un espesor óptimo de la capa de boro entre 2 y 4 nm en el cuál la capa es completamente eliminada por efecto del bombardeo iónico pero es capaz de proteger la capa de grafeno del daño iónico.

Para capas de grafeno sobre SiC se han observado los siguientes resultados tras el depósito de BN a 1000 °C:

- El calentamiento del sistema G/SiC a 1000 °C provoca la disminución de la intensidad de la banda 2D del grafeno por la segregación de carbono procedente del sustrato de SiC.
- La posición y anchura de las bandas G y D del grafeno no cambia, pudiendo llegar a resolverse el pico de h-BN tras el depósito del mismo.
- La capa de grafeno sobre SiC no se ve dañada por el depósito de h-BN paralelo.

6.9. Bibliografía

- [1] Liu Z, Ma L, Shi G, Zhou W, Gong Y, Lei S, et al. *Nat Nanotechnol.* **8**:119-24 (2013).
- [2] Liu Z, Song L, Zhao S, Huang J, Ma L, Zhang J, et al. *Nano Lett.* **11**:2032-7 (2011).
- [3] Yang W, Chen G, Shi Z, Liu C-C, Zhang L, Xie G, et al. *Nat Mater.* **12**:792-7 (2013).
- [4] Gao T, Song X, Du H, Nie Y, Chen Y, Ji Q, et al. *Nat Commun.* **6**:6835 (2015).
- [5] Cascales Fernández, José. "*Estudio de capas nanométricas de h-BN y grafeno para su apilamiento en multicapas*". Universidad Autónoma de Madrid
- [6] López-Honorato E, Meadows PJ, Shatwell RA, Xiao P. *Carbon.* **48**:881-90 (2010).
- [7] Wu Z, Zhang X, Das A, Liu J, Zou Z, Zhang Z, et al. *RSC Adv.* **9**:41447-52 (2019).
- [8] de Heer WA, Berger C, Wu X, First PN, Conrad EH, Li X, et al. *Solid State Commun.* **143**:92-100 (2007).

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

- [9] Serin V, Brydson R, Scott A, Kihn Y, Abidate O, Maquin B, et al. *Carbon*. **38**:547-54 (2000).
- [10] Bangert U, Pierce W, Kepaptsoglou DM, Ramasse Q, Zan R, Gass MH, et al. *Nano Lett*. **13**:4902-7 (2013).
- [11] Bai Z, Zhang L, Liu L. *Nanoscale*. **8**:8761-72 (2016).
- [12] Golberg D, Bando Y, Huang Y, Terao T, Mitome M, Tang C, et al. *ACS Nano*. **4**:2979-93 (2010).

Capítulo 7. Conclusiones

Durante esta tesis se ha estudiado el uso de la tecnología IBAD para la síntesis de BN y grafeno y su utilización en una tecnología basada en grafeno. El material resultante se ha caracterizado mediante diversas técnicas para entender sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y dieléctricas. También se ha investigado la posibilidad de utilizar iones de muy baja energía ($E_{\text{ion}} < 50$ eV) utilizando una fuente de iones tipo Kaufman. Las conclusiones principales de esta tesis se presentan a continuación.

7.1. Desarrollo de un sistema de retardo de iones

Utilizar una fuente de iones de alta energía para obtener iones de baja energía requiere una caracterización muy detallada de la misma. Esto se ha llevado a cabo mediante la automatización del sistema de medida, lo que ha permitido recorrer todos los parámetros del sistema con alto nivel de precisión.

Para la caracterización del cañón de iones se ha utilizado una copa de Faraday de diseño propio con la capacidad de discriminar los iones según su energía.

La densidad de corriente iónica del cañón de iones aumenta según lo hace la corriente drenada, pero alcanza un límite de saturación debido a la repulsión electrostática entre los iones.

El uso de un potencial retardador permite disminuir la energía de llegada de los iones al sustrato, o desviarlos si el potencial es mayor que la energía de los iones. Esto provoca tres regímenes de comportamiento: el régimen de frenado, donde todos los iones llegan al

sustrato pero su energía se ve disminuida, el régimen de desvío, donde algunos iones son desviados y el régimen nulo, donde ningún ión llega al sustrato. La reducción de la energía de los iones provoca también la reducción de la dispersión cromática del haz de iones, al desviarse aquellos iones con energía mayor que el potencial retardador.

Esta caracterización nos ha permitido implementar un sistema de retardo de iones compatible con la tecnología IBAD, lo que ha constituido un desarrollo fundamental para la síntesis de BN y de capas gráficas ordenadas en las siguientes secciones.

7.2. BN como sustrato para grafeno

En este capítulo hemos estudiado las propiedades del BN como sustrato para una tecnología basada en grafeno. En primer lugar hemos comprobado que somos capaces de crecer BN con una relación de átomos de boro y nitrógeno 1:1. Además, el espesor del material depositado y sus propiedades dieléctricas son homogéneas a lo largo de una diagonal de 70 mm y su composición presenta un perfil constante en profundidad.

La orientación de los planos basales del BN ha sido estudiada mediante espectroscopía FTIR y XANES. La posibilidad de depositar BN usando iones de muy baja energía permite sintetizar BN con sus planos basales orientados de forma paralela al sustrato si la temperatura del sustrato es lo suficientemente alta. Usando iones de alta energía sin calentamiento los planos basales se orientan de forma paralela al sustrato.

Los parámetros que controlan la orientación de los planos basales son el momento transferido por átomo y la temperatura del sustrato. La fase cristalina más favorable del nitruro de boro es la hexagonal. Si la temperatura del sustrato es suficiente para que los

átomos de boro tengan cierta movilidad en su llegada al sustrato y los iones de nitrógeno son de baja energía, los planos se orientan de forma paralela al sustrato. Al aumentar la energía de los iones, estos inducen tensión en la estructura cristalina del material depositado, provocando que los planos cambien su orientación, y permanezcan así si la temperatura no es lo suficientemente alta.

El modelo que explica la orientación de los planos basales ha sido corroborado mediante experimentos donde se ha reemplazado parte del nitrógeno por helio para disminuir el momento transferido por átomo, dando lugar a muestras de BN que en FTIR no presentan el modo *out-of-plane*. Estos experimentos se encuentran aún en desarrollo.

Las propiedades dieléctricas del h-BN cambian con la orientación de los sustratos. El BN paralelo presenta un *gap* de 5.8 eV si lo consideramos directo y de 5.5 eV si lo consideramos indirecto, calculado mediante el método de Tauc y de 5.3 eV mediante elipsometría espectroscópica. Estos valores descienden hasta 5.5 eV, 4.5 y 4.2 eV respectivamente en el caso del h-BN perpendicular. Además, sus constantes dieléctricas (índice de refracción y coeficiente de absorción) presenta un comportamiento cuantitativamente similar pero cualitativamente distinto.

Se ha medido mediante microscopía AFM la rugosidad de las capas depositadas en función del espesor del material depositado, la temperatura del sustrato y la energía de los iones. Las muestras con sus planos basales perpendiculares al sustrato presentan un valor de rugosidad rms de 0.15 nm para muestras de hasta 150 nm. Las muestras con los planos basales paralelos al sustrato escalan su rugosidad con el espesor, pasando de una rugosidad de 0.1 nm para capas de 0.5 nm a rugosidad de 0.5 nm para capas de 50 nm de espesor.

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

Se ha comprobado mediante TEM que es posible depositar de forma secuencial capas de BN con distintas orientaciones de los planos basales. Esto confirma que ambas fases son estables ante los procesos de calentamiento y bombardeo iónico.

Se ha estudiado mediante espectroscopía XANES la formación de la intercara de h-BN paralelo para sustratos de Si, SiO₂, Cu y C altamente estructurado. Los resultados muestran que el h-BN depositado es estable desde 1 nm sobre Si y C y desde 2.5 nm sobre SiO₂ y Cu (pues reacciona con el oxígeno presente en los sustratos). La calidad estructural cuantificada a través de la FWHM de los picos XANES mejora en todos los casos a partir de 2.5 nm, así como disminuye el número de defectos.

7.3. Grafeno

En la sección sobre grafeno hemos abordado tres problemas diferentes relacionados con el grafeno y sus aplicaciones.

La primera sección consiste en el estudio de la estabilidad térmica frente al calentamiento de capas comerciales de SLG/SiO₂ y revela que la reactividad del oxígeno presente en el sustrato provoca la aparición de agujeros en la capa, la formación de una fracción de carbono amorfo, la aparición de tensión de tipo compresivo y el aumento de los niveles de dopado. El área de agujero aumenta con la temperatura, pero a 1000 °C la capa de grafeno se desacopla del sustrato, reduciéndose la tensión acumulada en la estructura

La segunda sección describe la síntesis de capas de carbono tipo grafeno mediante tecnología IBAD a alta temperatura, con bombardeo iónico de nitrógeno y argón y en atmósfera de argón a alta presión. El bombardeo iónico no mejora la calidad con respecto a

las capas depositadas a alta temperatura. La síntesis en régimen viscoso de los gases muestra una ligera mejora de la calidad del material depositado pero el cambio no es significativo.

En la última sección se presentan los resultados de experimentos de transferencia de grafeno sobre sustrato de BN-IBAD: El grafeno transferido sobre BN-IBAD mediante delaminación electromecánica presenta un ratio I_{2D}/I_G entre 5.5 y 7, y se encuentra cercano al punto de neutralidad, lo que le hace el h-BN-IBAD un candidato muy prometedor como sustrato para una tecnología integrada de grafeno.

7.4. h-BN como encapsulante

En esta sección abordamos distintas alternativas para la utilización de h-BN sintetizado mediante IBAD como capa protectora para grafeno. Los resultados muestran que para las capas de grafeno crecido mediante técnicas CVD y transferido sobre SiO_2 , el calentamiento de la muestra daña gravemente la capa de grafeno, provocando la amorfización de la misma, la aparición de defectos e incluso de agujeros en la capa.

El uso de una capa protectora de boro sobre las muestras de G/SiO_2 reacciona a alta temperatura, pero sólo provoca un ligero tensionado de la estructura cristalina a temperatura ambiente. Esto permite depositar h-BN con sus planos basales orientados de forma perpendicular al sustrato (temperatura ambiente e iones de alta energía). La capa de boro protege al grafeno del daño provocado por los iones de alta energía. Existe un espesor crítico de boro (entre 2 y 4 nm) para el cual la capa de grafeno no sufre daño iónico y la capa de boro es completamente volatilizada por efecto de los iones de alta energía.

Formación de multicapas grafeno/nitruro de boro por técnicas de crecimiento en vacío

El grafeno sobre carburo de silicio (G/SiC) es mucho más resistente al calentamiento que el grafeno transferido sobre SiO₂. El único efecto del calentamiento es la segregación del Si y el C presentes en el sustrato, lo que provoca un aumento del número de monocapas de grafeno. Esto permite la deposición directa de h-BN con sus planos basales orientados de forma paralela al sustrato (baja energía de los iones y alta temperatura del sustrato) sin dañar la capa de grafeno.