



# Universidad Nacional del Litoral

Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas  
Facultad de Ingeniería Química  
Instituto de Física del Litoral

---

*Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de Magister en Física*

## Estudio de la implantación de carbono en Cu(111) como posible método precursor en el crecimiento de grafeno.

**Prof. Carlos Silva**

Director: Dr. Fernando Bonetto  
Co-Director: Dr. Ricardo Vidal

Laboratorio de Física de Superficies e Interfaces  
Instituto de Física del Litoral

**2017**

*Este trabajo está dedicado a mi familia, amigos y  
a todas aquellas personas que me han dado su apoyo incondicional.*

# Índice

Resumen	3
Abstract	4
Capítulo 1	
1. Introducción.....	5
1.1. Grafeno.....	5
1.1.1. Propiedades del grafeno.....	6
1.1.2. Técnicas de Producción del grafeno.....	7
1.1.2.1. Crecimiento de grafeno por deposición química por arrastre de vapor .....	7
1.1.2.2. Crecimiento a temperatura programada.....	8
1.1.2.3. Segregación.....	9
1.1.3. Grafeno sobre cobre.....	9
1.2. Técnicas de caracterización de grafeno.....	10
1.2.1. Microscopia de barrido de efecto túnel.....	10
1.2.2. Microscopia de fuerza atómica.....	12
1.2.3. Microscopia electrónica de transmisión.....	15
1.2.4. Microscopia electrónica de barrido.....	17
1.2.5. Microscopia y espectroscopia Raman.....	19
1.2.6. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-x y ultravioleta.....	21
1.3. Deposición inducida por haz de electrones.....	23
1.3.1. Principales características de EBID.....	23
1.3.2. Deposición de carbono por EBID.....	26
1.4. Objetivo general.....	27

Referencias.....	27
Capítulo 2	
2. Procedimientos y técnicas experimentales.....	33
2.1. Espectroscopia de electrones Auger.....	33
2.1.1. Proceso físico de emisión Auger.....	34
2.1.2. Análisis de superficies mediante electrones Auger.....	36
2.2. Espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS).....	40
2.2.1. Características principales de REELS.....	41
2.3. Arreglo experimental (espectrómetro comercial).....	43
2.4. Arreglo experimental para EBID.....	48
Referencias.....	50
Capítulo 3	
3. Resultados y discusión.....	51
3.1. Introducción.....	51
3.2. Resultados.....	53
3.2.1. Deposición de carbono: análisis de las intensidades Auger.....	53
3.2.2. Análisis estructural del carbono depositado: forma de la señal Auger.....	59
3.2.3. Análisis estructural por espectrometría de pérdida de energía de electrones reflejados (REELS).....	64
Referencias.....	69
Capítulo 4	
Conclusiones .....	71
Agradecimientos .....	74

## Resumen.

En este trabajo se presenta un estudio de muestras carbonáceas crecidas a partir de la deposición estimulada por bombardeo electrónico (EBID), de moléculas de etileno previamente adsorbidas en la superficie de un monocristal de Cu(111). Para la caracterización de las muestras se utilizaron las técnicas de “Espectroscopia de electrones Auger” y “Espectroscopia de pérdida de energía de electrones”. Estas técnicas nos permiten determinar, por un lado, la cantidad relativa de carbono depositado en la superficie, y, por otro lado, que tipo de enlaces carbono-carbono forman los átomos en la superficie.

El estudio se realizó para dos presiones de gas precursor en la cámara de ultra alto vacío, y para dos temperaturas de la superficie del monocristal. En todas las mediciones se partió de una muestra limpia y se mantuvieron constantes los demás parámetros intervinientes en el proceso, como la energía y densidad de corriente de los electrones y las condiciones de adquisición de los espectros.

Encontramos que a bajas exposiciones la temperatura del sustrato influye poco en la cantidad de carbono depositado. A altas exposiciones de etileno se observa que el incremento de la temperatura del sustrato provoca que se deposite menor cantidad de carbono. Sin embargo, un análisis de la forma de los espectros Auger finales del C KLL medidos después de cada deposición demuestra que la estructura química de los compuestos de carbono en la superficie es la misma.

La velocidad de deposición de carbono es constante en los primeros 4000 L para todas las mediciones realizadas, independientemente de las variaciones de presión (P) de etileno y de temperatura (T) del sustrato. Después de este nivel de exposición se observa cierta dependencia con P y T.

Tanto los espectros Auger como espectros de pérdida de energía de electrones reflejados indican una mayoría de enlaces de tipo  $sp^2$  en las estructuras de carbono formadas en la superficie, consistente con la formación de compuestos gráfiticos (o grafeno). La forma de línea de ambos espectros (Auger y EELS) obtenidos para las muestras crecidas también están en línea con esta aseveración.

## **Abstract.**

In the present work we study carbonaceous samples grown by electron beam induced deposition (EBID) from ethylene molecules previously adsorbed on a Cu (111) surface. To characterize the samples deposited we made use of "Auger Electron Spectroscopy" and "Electron Energy Loss Spectroscopy". These techniques allow us to determine the relative amount of carbon deposited on the surface, and to establish what type of carbon-carbon bonds form the atoms at the surface.

The study was performed for two pressures of the precursor gas in the ultra high vacuum chamber, and for two temperatures of the substrate. In the whole set of experiments, we started with a clean Cu(111) sample and the other parameters involved in the process such as the energy and current density of the electrons were kept constant.

We found that there is no influence of the substrate temperature on the amount of carbon deposited at low exposures. However, at high exposures of ethylene it is observed that the increase of the temperature of the substrate causes that less amount of carbon is deposited. An analysis of the shape of the final Auger spectra of the C KLL measured after each deposition demonstrates that the chemical structure of the surface carbon compounds is the same for all the samples grown by EBID.

The rate of carbon deposition is constant in the first 4000 L in all cases, regardless of the pressure (P) variations of ethylene and temperature (T) of the substrate. After this level of exposure, some dependence with P and T is observed.

Both, Auger and reflected electron energy loss spectra, indicate a majority of  $sp^2$  bonds in the carbon structures formed on the surface, consistent with the formation of a graphitic compound (or graphene). The line shape of both spectra (Auger and EELS) obtained are also in line with this assertion.

# Capítulo 1

## **Introducción**

### **1.1. Grafeno**

El grafeno, un estado alotrópico del carbono, es por definición, una monocapa plana de átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal de dos dimensiones. La longitud de los enlaces carbono-carbono es de 0,142nm [1]. Si bien la existencia del grafeno es conocida desde hace mucho tiempo, el nombre “grafeno” fue formalmente adoptado por la IUPAC en el año 1997 para reemplazar el término “capas de grafito” en su Compendio de Tecnología Química. El explosivo crecimiento en la investigación del grafeno comenzó entre los años 2004-2005 [2] con una serie de publicaciones de varios grupos pioneros en Manchester (Reino Unido) y en el Instituto de Tecnología de Georgia y Columbia (Estados Unidos) [3].

Las razones por las cuales el grafeno despertó el interés masivo de la comunidad científica son muy diversas. Las más remarcables son sus propiedades electrónicas, mecánicas, ópticas y de transporte, que han generado distintas vías de potenciales aplicaciones tecnológicas [4].

### 1.1.1. Propiedades del grafeno

La altísima conductividad térmica y eléctrica destaca entre las propiedades más excepcionales del grafeno, convirtiéndolo en un material muy atractivo para aplicaciones en la industria electrónica, por ejemplo.

Las peculiares propiedades electrónicas del grafeno se deben esencialmente a su estructura cristalina en forma de panal de abejas conformado por átomos de carbono, el cual puede ser considerado como dos redes triangulares interpenetradas. La configuración  $sp^2$  de los átomos de carbono hibridizados en el grafeno, poseen una distribución interna en la cual los orbitales  $2s$ ,  $2p_x$  y  $2p_y$  de cada átomo de carbono forman los orbitales híbridos  $sp^2$  que conforman los enlaces  $\sigma$  en el plano con los tres primeros vecinos. El orbital  $p_z$  restante, orientado perpendicular al plano del grafeno forma los enlaces  $\pi$  con los orbitales  $p_z$  vecinos para conformar estados deslocalizados a través del plano del grafeno. El fácil movimiento de electrones en estos estados  $\pi$  es el responsable de la extraordinaria conductividad eléctrica del grafeno.

La celda unidad del grafeno posee dos orbitales  $\pi$  formando dos bandas que podrían considerarse como ligantes (banda de valencia de menor energía) y antiligante (banda de conducción de mayor energía). A esto nos referiremos simplemente como  $\pi$  y  $\pi^*$  respectivamente. El gap entre las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  se cierran en los puntos K de la zona de Brillouin, resultando en una dispersión de energía-momentum que es aproximadamente lineal. Este comportamiento es una de las propiedades más fascinantes del grafeno y es en gran medida el motivo de interés por este material. Resulta interesante mencionar que este esquema básico de estructura de bandas del grafeno se conoce desde 1947 [5].

Sin embargo, existen otras propiedades notables del grafeno. Los enlaces  $\sigma$  entre los átomos de carbono son bastante fuertes, creando una unión similar a la que tienen en el diamante. Esto hace que la velocidad del sonido en el grafeno sea muy alta y también su conductividad térmica, que es gobernada principalmente por fonones. La conductividad es en efecto comparable a la del diamante y de un orden de magnitud mayor que en los semiconductores convencionales, lo cual podría ser aprovechado para diversas aplicaciones. En particular, el grafeno podría ser particularmente útil en dispositivos electrónicos ya que



una alta conductividad térmica facilita la difusión de calor en los contactos lo que posibilitaría circuitos más compactos.

Otras consecuencias de las uniones en el plano del grafeno son sus elevados módulo de elasticidad  $Y \approx 1\text{TPa}$  y resistencia a la tracción (130GPa [3]) que hacen del grafeno el material más fuerte jamás medido. Varias combinaciones de estas propiedades pueden ser usadas ya sea para reemplazar materiales existentes, o crear nuevos conceptos de dispositivos. Sin embargo un obstáculo importante en la transferencia de las pruebas en el laboratorio al sector comercial es la producción de grafeno de alta calidad en cantidades suficientes.

### **1.1.2. Técnicas de producción de grafeno**

Existen diversas técnicas de producción de grafeno en superficies metálicas, sin embargo nos concentraremos en dar una breve descripción de las técnicas de producción de grafeno en ultra alto vacío, debido a que nos interesa mostrar el marco en el cual el presente trabajo fue realizado. La técnica de producción de grafeno en cámaras de ultra alto vacío que más atención ha recibido es el crecimiento epitaxial.

#### **1.1.2.1. Crecimiento de grafeno por deposición química por arrastre de vapor**

Este método de crecimiento, denominado más comúnmente como CVD (*del inglés: Chemical Vapor Deposition*) es el más utilizado para crecer grafeno en superficies metálicas, este método se basa en la deposición de moléculas que contienen carbono en superficies metálicas que se mantiene a una temperatura elevada. Esta técnica en sí no necesita de ultra alto vacío. Usualmente se utiliza etano o metano como moléculas precursoras, sin embargo existe una gran cantidad de gases de base carbono que pueden ser utilizadas. Antes de la deposición del hidrocarburo, se realiza una limpieza de la superficie de transición metálica. La muestra es colocada en la cámara de ultra alto vacío, con una presión base de  $10^{-11}$  mbar y es sometida a ciclos de bombardeo iónico (*sputtering*) a temperatura ambiente y a flashes de calentamiento entre 1200 y 1500 K para su limpieza y reordenamiento. Luego la muestra se mantiene a una temperatura específica, por lo general superior a los 700 K. Las moléculas

en fase gaseosa son depositadas en la superficie caliente. La presión y el flujo del gas son regulados, de manera de producir diferentes flujos de moléculas en la superficie metálica.

Diferentes sustratos han sido utilizados para crecer grafeno. Estos incluyen sustratos cristalinos, como Cu(111) [6], Ni(111) [7, 8], Co(0001) [9, 10], Fe(110) [11], Au(111) [12], Pd(111) [13], Pt(111) [14], Re(10 $\bar{1}$ 0) [15], Ru(0001) [16], Rh(111) [17], Ir(111) [16, 18-20] y sustratos policristalinos. Es necesario indicar que la técnica CVD no requiere condiciones de ultra alto vacío, y es ampliamente utilizada para crear films en superficies por la industria.

### 1.1.2.2. Crecimiento a temperatura programada

El método de “crecimiento a temperatura programada” TPG (*del inglés: Temperature Programmed Growth*), consiste en la adsorción de carbono por la superficie a temperatura ambiente, luego se aumenta progresivamente la temperatura de la muestra de modo que el carbono se difunda en la superficie. En este método la reacción entre la especie adsorbida y la subsecuente formación de grafeno es inducida por el incremento en la temperatura [19, 21]. La principal diferencia con el método de producción de grafeno por CVD, es que en TPG las moléculas que contienen carbono son depositadas en la superficie fría, mientras que en CVD la superficie debe estar caliente.

Los experimentos de TPG son realizados en condiciones de ultra alto vacío, para prevenir la contaminación. Al igual que con CVD, inicialmente se limpia la superficie. La muestra se mantiene a temperatura ambiente y se la expone a un hidrocarburo en fase de gas, de esta manera las moléculas precursoras son adsorbidas en la superficie. Luego se eleva la temperatura del sistema, hasta un valor determinado (temperatura TPG). Tras el calentamiento, las moléculas adsorbidas experimentan una progresiva deshidrogenización. Una vez terminada la deshidrogenización, las especies de carbono resultante se ensamblan para formar especies como el carburo. Estas estructuras tienen un mayor ordenamiento conforme la temperatura se incrementa, para finalmente formar islas de grafeno en la superficie. Dependiendo de la temperatura de calentamiento, el crecimiento de grafeno progresará y las propiedades de las islas cambiarán. STM realizado después del enfriamiento [19] y durante el calentamiento [22] han proporcionado información valiosa sobre el crecimiento de grafeno mediante TPG.

### 1.1.2.3. Segregación

Un método menos utilizado para producir grafeno, el método de segregación hace uso de la solubilidad del carbono en diferentes sustratos, como el rutenio [23, 24] y el níquel [25]. Este método es aplicable a varios sustratos metálicos que son también, usualmente utilizados para crecimiento de grafeno por CVD o TPG, dado que el sustrato es calentado a altas temperaturas de modo que la solubilidad del carbono deja de ser despreciable. El método comienza con el calentamiento del sustrato a altas temperaturas hasta que el carbono es disuelto en el material. Esta temperatura depende fuertemente del material específico. El carbono puede ser agregado de manera usual a partir de moléculas de hidrocarburos. Luego la muestra es enfriada lentamente, principalmente para reducir la solubilidad del carbono en el material y, por lo tanto, causando la segregación de los átomos de carbono, desde el interior del material a la superficie, formando allí las islas de grafeno.

Sutter y otros [23] usando dispersión de electrones y microscopía como espectroscopia micro-Raman observaron y caracterizaron grafeno crecido en Ru(0001) por el método de segregación. El carbono es depositado a alta temperatura ( $>1423$  K) en la superficie de rutenio para su posterior adsorción al interior del metal. Luego la muestra es enfriada hasta 1098K de manera que los átomos de carbono difundan a la superficie. Se observa que las islas de grafeno crecen dispersadas y crecen incorporando especies de carbono en los bordes.

### 1.1.3. Grafeno sobre cobre

El grafeno puede crearse tanto en superficies de cobre cristalinas como policristalinas, por lo general utilizando CVD, con diferentes moléculas precursoras y en diferentes condiciones. En lo que se refiere al crecimiento de grafeno en Cu(111) y Cu(001) las islas que crecen en estas superficies demuestran diferentes morfologías lo cual puede indicar que el proceso de crecimiento de estas islas es diferente, dependiendo de las condiciones experimentales [26, 27]. El cobre y el grafeno interactúan débilmente, de manera que (i) el grafeno puede fácilmente subir escalones y (ii) las islas de grafeno crecen

con muchos dominios diferentes de rotación, como ocurre sobre el Ir(111) [19] y Pt(111) [14, 28].

Se ha demostrado que es posible crecer grafeno de una sola capa en Cu(111). En 2010 Gao y otros [6] al depositar etileno a una presión parcial de  $10^{-5}$  mbar en Cu(111) mediante repetidos ciclos de enfriamiento y flashes de calentamiento a 1273 K (temperatura muy próxima a la temperatura de fusión del cobre (1356 K)) lograron una cobertura de 0,35 monocapas luego de cuatro ciclos y 0,8 monocapas luego de ocho ciclos.

La estructura hexagonal densamente poblada de la superficie del monocristal, sumado a la baja solubilidad del carbono en este material y la débil interacción del grafeno con el cobre permite suponer que esta superficie es ideal para el crecimiento epitaxial de grafeno en condiciones de UHV.

## **1.2. Técnicas de caracterización de grafeno**

El direccionamiento de la parte experimental del crecimiento epitaxial de grafeno, esencialmente está orientado al estudio de la estructura del grafeno, un campo que cubre ocho órdenes de magnitud de escalas de longitud, en el caso del crecimiento de grafeno, desde sub-angstrom al milímetro. La naturaleza bidimensional del grafeno, con todos sus átomos en la superficie, hace que naturalmente sean las ciencias de la superficie las que se interesen por su estudio. Muchas de la técnicas que a continuación se describen pertenecen a este campo de estudio, sin embargo no todas (espectroscopia Raman o de transmisión de electrones por ejemplo) son en sí, técnicas de superficie.

### **1.2.1. Microscopia de barrido de efecto túnel**

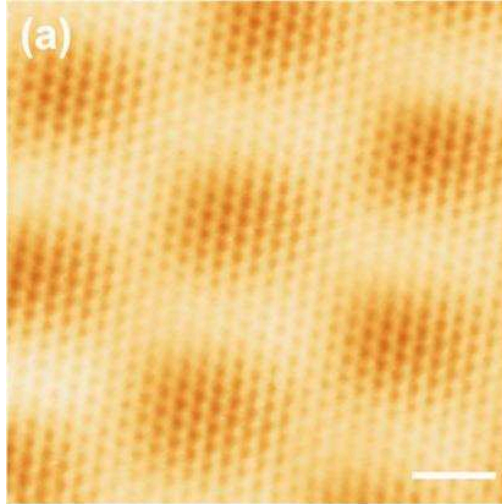
El microscopio de barrido de efecto túnel STM (*del inglés "Scanning Tunneling Microscope"*) fue inventado en 1982 [29]. Es una poderosa herramienta para el estudio de la estructura y las propiedades electrónicas de superficies conductoras que puede ser empleado en una variedad de entornos desde el ultra alto vacío, al aire y líquidos. Consiste en una punta afilada que escanea la superficie de la muestra a una cierta distancia que los

electrones deben atravesar por efecto túnel. En la práctica esto implica una muy corta distancia entre la superficie y la punta, del orden de 1 a 10 Å. Debido al decaimiento exponencial de la corriente de efecto túnel en función de la distancia entre la punta y la muestra, STM está intrínsecamente bien adaptado a la resolución de imágenes atómicas [30]. Dado que la conductancia (primera derivada de la corriente con respecto a la tensión) es aproximadamente proporcional a la densidad local de estados, la técnica también es capaz de realizar una espectroscopia electrónica local en un modo en el que la corriente se mide en función del voltaje aplicado entre la punta y la muestra.

Un experimento de STM se puede ejecutar en modo de corriente constante o en modo de altura constante. En el primer caso, un circuito electrónico de retroalimentación modifica la distancia entre la punta y la muestra sobre la marcha durante la exploración, asegurando así una corriente constante durante la adquisición de la imagen. En este caso, la imagen STM consiste en variaciones espaciales de la distancia aparente entre la punta y la muestra. Obsérvese que lo que se mide es sólo el cambio de la distancia muestra-punta durante la exploración, no la distancia absoluta real que permanece desconocida. Además, incluso el cambio de la distancia medida durante la exploración puede no corresponder necesariamente al cambio real de la altura de la superficie (por ejemplo, al escanear sobre una molécula) debido que básicamente lo que se mide es la densidad local de estados.

En el segundo modo, el circuito de retroalimentación se abre (o se establece con un tiempo de respuesta menor que la velocidad de exploración), dejando la distancia media punta-muestra constante, y entonces la imagen STM consiste en variaciones espaciales de la corriente de túnel. Este último modo permite una exploración más rápida, no estando limitada por el tiempo de respuesta mecánica de la punta y su soporte. Rudimentariamente hablando, esta es la base de la alta velocidad de imágenes STM, que va más allá de la velocidad de video. La mayoría de los estudios de STM se realizan desde temperatura ambiente hasta temperaturas bajas o muy bajas. Al operar a temperaturas de helio líquido o nitrógeno, proporciona estabilidad térmica que es beneficiosa para la formación de imágenes sin distorsión de alta resolución, y es también un requisito para análisis espectroscópico de alta resolución de energía. El funcionamiento del STM a temperaturas por encima de la temperatura ambiente es más problemático, en primer lugar debido a las apreciables derivas térmicas, y en segundo lugar debido a la escasa tolerancia de las partes del instrumento a temperaturas de unos 100K por encima de la temperatura ambiente [3, 31].

En la figura 1.1 se observa una imagen por STM a temperatura ambiente con resolución atómica de grafeno crecido sobre Ir(111). En él se observa un típico patrón de Moiré debido a la interferencia con la estructura cristalina del Ir(111).



**Figura 1.1:** Imagen por STM de grafeno crecido sobre Ir(111). La escala presentada en la figura corresponde a 1nm. El patrón de Moiré se puede observar claramente.

### 1.2.2. Microscopia de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica AFM (*del inglés: Atomic Force Microscope*) fue inventado en 1986, poco tiempo después del STM [32]. Desde entonces se ha convertido en una herramienta estándar para caracterizar superficies en condiciones atmosféricas, y es capaz de resolución atómica cuando se emplea en ultra alto vacío en modos de detección bien elegidos. Se basa en el escaneo de una superficie con una punta afilada lo suficientemente cerca de ella para que las fuerzas atómicas de corto alcance entre el vértice de la punta y la superficie varíen sustancialmente durante la exploración. La fuerza que experimenta la punta es convertida en una señal eléctrica, por ejemplo por medio de la detección óptica del movimiento del brazo que sostiene la punta.

El análisis detallado de la fuerza total detectada por la punta es bastante complejo: la interacción punta-superficie incluye muchas contribuciones que tienen diferente dependencia con la distancia a la superficie. Estas contribuciones pueden ser repulsivas o atractivas: van der Waals, electrostática, iónica, friccional, químicas y capilares. Algunas de estas contribuciones se vuelven más importantes en ultra alto vacío (por ejemplo, aquellas

de naturaleza química), otras, en condiciones atmosféricas (por ejemplo, fuerzas capilares ligadas a la presencia de un menisco de agua entre la punta y la superficie de la muestra). La resolución atómica, si se logra, se debe únicamente a fuerzas químicas y/o electrostáticas de corto alcance y a una estructura de vértice apropiada de la punta (que es casi imposible de controlar); las interacciones de largo alcance, tales como las fuerzas de van der Waals entre la superficie y la parte macroscópica de la punta, proporcionan la contribución de fondo que puede ser dominante. Esta es la razón principal por la que la resolución atómica con AFM, y en contraste con lo que ocurre con STM, es difícil de alcanzar. Sin embargo, se ha logrado en muchos casos para diferentes superficies en ultra alto vacío utilizando el modo dinámico de funcionamiento. En condiciones atmosféricas, el funcionamiento del AFM es, sin embargo, generalmente mucho más conveniente que el de un STM, ya que puede operar a mayores distancias de trabajo y por consiguiente hacer frente a la presencia de adsorbatos en la superficie. Además, a diferencia de STM, el uso de AFM no está restringido a muestras conductoras, es decir, el AFM es en principio mucho más versátil.

Dependiendo de la distancia de trabajo de la superficie y la punta, el AFM se caracteriza por diferentes comportamientos mecánicos que definen diferentes modos de operación [33]. En el modo estático, no se impone ninguna vibración a la punta, que simplemente se arrastra a través de la superficie durante la exploración. Este modo se basa en el movimiento de un brazo flexible, que puede ser desviado por las fuerzas atómicas débiles, y en frecuencias propias adecuadas que se alejan de la frecuencia de resonancia del brazo que sostiene la punta. Estos requisitos hacen que este modo aparentemente simple de operación sea difícil de implementar en muchas situaciones. Además, da como resultado que tanto la punta como la superficie se dañen durante la exploración.

Los modos dinámicos, en los que la punta oscila perpendicular a la superficie mientras se escanea, son los más empleados. En ellos, se hace oscilar a la punta con una amplitud que puede variar entre sub-Å para brazos rígidos a cientos de Å para los flexibles evitando el problema donde la punta salta en contacto con la superficie y por lo tanto mantiene la punta y la superficie intacta durante el escaneo. Se utilizan dos modos principales de escaneo: (i) en el régimen de modulación de amplitud la frecuencia de oscilación se mantiene constante y fuera de resonancia y se miden la amplitud de oscilación y la fase, mientras que (ii) en el régimen de modulación de frecuencia la frecuencia de oscilación se mantiene en resonancia durante el escaneo y la amplitud de oscilación se

mantiene constante. Este último modo, que es más adecuado para ultra alto vacío, para lograr una verdadera resolución atómica, puede ejecutarse manteniendo constante la frecuencia de resonancia y midiendo el correspondiente desplazamiento vertical de la muestra (similar al modo de corriente constante de STM), o manteniendo la altura de la muestra sin cambios y, por lo tanto, midiendo los cambios en la frecuencia de resonancia (desafinación), que es similar al modo de altura constante de STM. Este último modo también se denomina modo sin contacto (NC-AFM), cuando la distancia media de trabajo entre la superficie y la punta es de alrededor de 2- 4 Å, que está dentro de la región de las fuerzas de atracción. En el modo de contacto la distancia de trabajo es menor, y son medidas la mayoría de las fuerzas repulsivas.

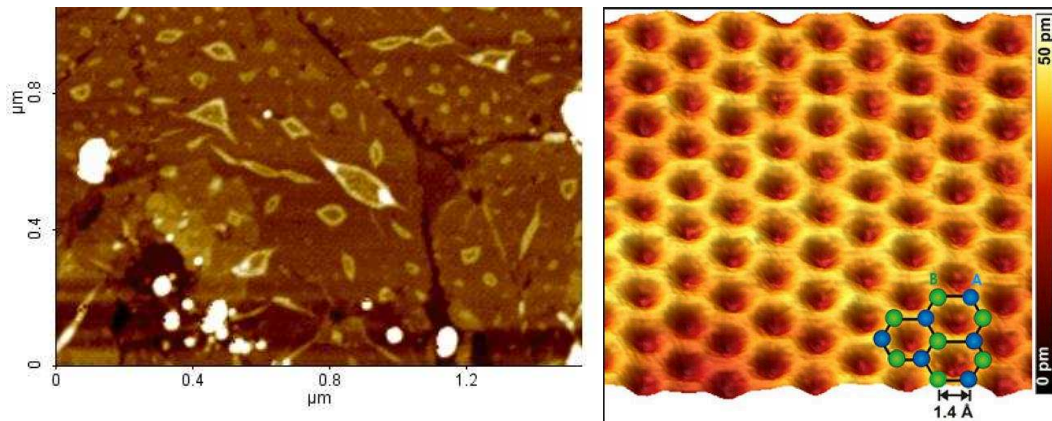
El sondeo en el modo dinámico de la superficie en AFM proporciona información sobre la topografía de la superficie a través de la medición del desplazamiento entre la excitación y la oscilación real de la punta necesaria para asegurar una vibración de amplitud de punta constante en modulación de frecuencia o la variación de la amplitud de excitación necesaria para garantizar una vibración de frecuencia de punta constante en la modulación de amplitud. AFM también proporciona información sobre la disipación de energía en las superficies. Esta información se obtiene monitoreando el desplazamiento de fase entre las frecuencias de vibración de excitación y la punta en el modo de modulación de amplitud o midiendo el cambio de amplitud durante el escaneo en la modulación de frecuencia.

La técnica de AFM se usa ampliamente en condiciones atmosféricas para una rápida y preliminar caracterización del grafeno sobre distintas superficies, usualmente a temperatura ambiente [34]. Se lo utiliza principalmente para comprobar la uniformidad del grafeno. También se observó que la señal de fase, que es sensible a las propiedades de disipación de los materiales bajo excitación mecánica de la punta, muestra un fuerte contraste de las regiones libres de grafeno a las cubiertas con grafeno, e incluso las cubiertas de una única capa de grafeno. Aunque aún falta comprender en profundidad el efecto que permite la determinación eficiente del número de capas y el tamaño de las láminas de grafeno o parches de múltiples capas.

Los estudios avanzados de AFM de alta resolución de grafeno son bastante escasos [34-36], especialmente en el caso del grafeno epitaxial (ver figura 1.2). Se demostró que para las determinaciones cuantitativas de altura se deben tener en cuenta tanto la interacción



química entre la punta y el grafeno, como el desplazamiento de frecuencia (es decir, el cambio en la frecuencia de resonancia al acercar la punta oscilante a la superficie desde el infinito) en imágenes de desplazamiento de frecuencia constante [34].



**Figura 1.2:** Imagen por AFM de grafeno crecido sobre Cu (izquierda). Las líneas oscuras representan el borde de grano crecido. Las islas blanquecinas son restos de PMMA (poli-metil metacrilato) usado en el proceso de crecimiento. A la derecha se observa una imagen AFM de grafeno con resolución atómica.

### 1.2.3. Microscopia electrónica de trasmisión

El desarrollo del microscopio electrónico de transmisión TEM (*del inglés Transmission Electron Microscope*) data de antes de la década de 1930 [37]. Los electrones generados por una fuente de electrones son inyectados en una columna por medio de lentes electromagnéticas que forman un haz de electrones de alta energía (de varias decenas de keV a unos pocos centenares). Los electrones a continuación pasan a través de una muestra y se obtiene una imagen plana de la muestra a través de otro conjunto de lentes electromagnéticas. La muestra debe ser suficientemente delgada para que sólo absorba una parte limitada del haz de electrones.

La alta energía de los electrones permite imágenes de alta resolución de la muestra; sin embargo, las aberraciones en la óptica electrónica restringieron la resolución final alcanzable con TEM durante mucho tiempo. Los instrumentos para la corrección de estas aberraciones están disponibles en la actualidad y las resoluciones alcanzadas son de 1 Å o menores [38].

La instrumentación de la óptica electrónica en un TEM convencional es diseñada

para realizar una imagen de campo completa de la muestra. Añadiendo bobinas de exploración y formando un pequeño punto electrónico, permite el funcionamiento del STEM, es decir, la obtención de imágenes de la muestra mediante escaneo. Esta técnica permite realizar espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, espectroscopia de pérdida de energía de electrones, o imagen de campo oscuro anular (este último, permite imágenes con contraste de números atómicos) con ultra alta resolución espacial. La aberración corregida de STEM, ofrece una resolución espacial de menos de 1 Å.

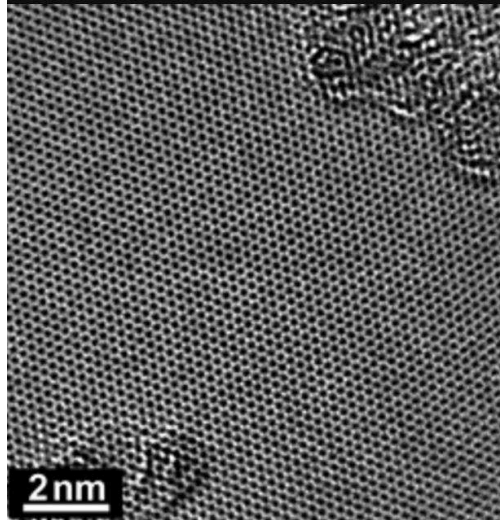
Con TEM es posible generar imágenes de alta resolución de muestras que se hallan a elevadas temperaturas. Una de las principales desventajas de esta técnica reside en que, debido al entorno alrededor de la muestra en TEM o STEM, hay poco espacio para realizar experimentos de crecimiento durante las mediciones.

El estudio de muestras frágiles, como las formadas por materia orgánica y/o compuestos por elementos ligeros (bajos números atómicos) como el grafeno y el nitruro de boro, requiere desarrollar alta resolución en TEM con energías de electrones por debajo de los 100 KeV para prevenir que se dañe la superficie de la muestra. Para el carbono, por ejemplo, este efecto se produce con electrones de alrededor de 80 KeV.

Tomar imágenes de grafeno sin acumular una cantidad importante de defectos sobre la muestra se torna imposible usando haces por encima de esta energía. La naturaleza bidimensional del grafeno es una dificultad adicional en el estudio de su crecimiento. Efectivamente, en una vista plana (el grafeno observado desde arriba), la presencia de un sustrato compuesto por electrones fuertemente dispersores (como los metálicos), y más grueso que varios nanómetros, hace imposible detectar la presencia de grafeno. En una sección transversal, detectar una simple lámina de grafeno es una tarea tediosa que requiere una simulación de las imágenes de TEM, y observar la proyección de un fenómeno bidimensional (el crecimiento en un sustrato plano) en una dimensión (perpendicular a la sección transversal) lo que hace complicada su comprensión.

En la práctica existen muy pocos estudios de crecimiento de grafeno con TEM. Una excepción notable es el estudio de la transformación del carbono amorfo en grafeno en presencia de un catalizador metálico delgado (pocos nanómetros) (ver figura 1.3). Cabe destacar también que en un estudio desarrollado en los años sesenta [39] se obtuvieron láminas de carbono preparado por evaporación de carbono sobre láminas metálicas. Tras el

crecimiento, estas láminas se transfirieron a las rejillas TEM mediante el decaído químico del sustrato metálico. Este enfoque, con algunas variaciones, se utilizó nuevamente algunos años más tarde.



*Figura 1.3: Imagen de alta resolución tomada por TEM de grafeno crecido sobre Cu.*

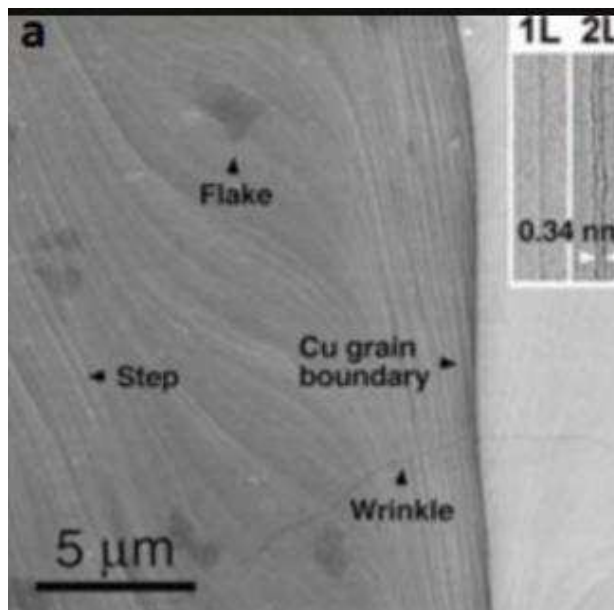
#### 1.2.4. Microscopia electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido SEM (*del inglés: Scanning Electron Microscope*) fue desarrollado alrededor de 1937 [40]. En él los electrones son producidos por un cañón de electrones, conformado por una columna con lentes electromagnéticas las cuales permiten enfocar el haz de electrones en la superficie de la muestra y escanearla con ayuda de bobinas. La energía del haz de electrones se encuentra entre los 100 eV a unos pocos KeV. Tanto los electrones secundarios (electrones que experimentaron pérdidas de energía por dispersión al incidir en la muestra) como los electrones retrodispersados (dispersados elásticamente) pueden analizarse por separado usando detectores específicos. Los electrones secundarios, tienen bajas energías, pueden escapar de la muestra si son generados suficientemente cerca del punto de impacto del haz en la superficie de la muestra, lo que permite una alta resolución espacial, del orden del nanómetro. Los electrones retrodispersados (back-scattered) son los electrones reflejados elásticamente por la muestra. Ya que tienen más bien altas energías, pueden provenir de profundidades típicas del orden de cientos de nanómetros por debajo de la superficie. Ya que la dispersión elástica de electrones es más eficiente para números atómicos elevados de la composición de la muestra,

estos electrones proveen información química de la muestra.

Los electrones reflejados elásticamente también pueden emplearse en experimentos de difracción, que son útiles en la determinación de la estructura interna de la muestra. Otros modos de detección útiles en un SEM, como los basados en la exploración de rayos X no son discutidos aquí. Naturalmente SEM fue desarrollado para un gran número de operaciones en el estudio de materiales, especialmente a altas temperaturas [41] (nótese sin embargo, que la resolución temporal está limitada por el tiempo de escaneo).

SEM es ampliamente utilizado para la caracterización *ex situ* del crecimiento de grafeno [42]. Debido al espesor de las capas de grafeno, estas son usualmente detectadas con electrones secundarios (usualmente no especificado en las publicaciones) los cuales sólo sondan una pequeña fracción de la parte superior de la muestra. Esto permite el estudio de defectos, similares a arrugas y proporcionó información valiosa en el crecimiento de grafeno en láminas de cobre (ver figura 1.4), que fue beneficioso, por ejemplo, en la comprensión de la dependencia de la forma de las islas de grafeno con las condiciones de crecimiento.



**Figura 1.4:** Imagen de alta resolución tomada por SEM de grafeno (indicado como 'flake' en la figura) crecido sobre Cu.

Usando electrones retro-dispersados (back-scattered electrons, EBSD), SEM también se empleó con éxito para relacionar la forma de las islas de grafeno, como se observa con los electrones secundarios, en los bordes de los granos de metal individuales en los

cuales se da el crecimiento. Aún no ha sido plenamente explotado el poder de SEM, especialmente en lo referido a estudios en simultáneo con otras técnicas, los cuales ahora son posibles a temperaturas por encima de 1300 K [33, 43].

### 1.2.5. Microscopia y espectroscopia Raman

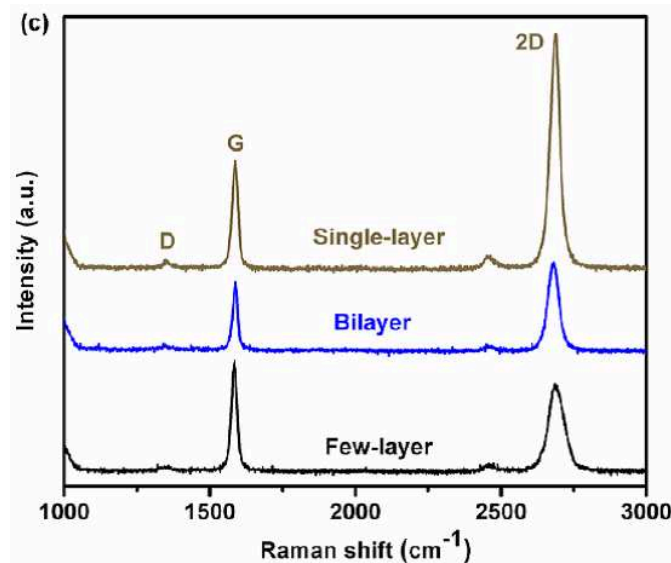
La espectroscopia Raman es utilizada para caracterizar materiales desde hace mucho tiempo [44]. La técnica se basa en el efecto Raman, en el que una onda electromagnética gana o pierde parte de su energía al excitar modos rotacionales o vibracionales en las moléculas que conforman un material. La energía ganada o perdida en un experimento de espectroscopia Raman, caracteriza, entre otras cosas, los enlaces (por ejemplo: interatómicos, van der Waals) responsables de la cohesión en el material de interés. De esta manera, un espectro Raman suele ser único para un determinado material, pudiendo, de este modo, identificarlo a partir de su espectro Raman. Cuando se lo usa de manera comparativa, la técnica provee información acerca de los procesos que debilitan o fortalecen los enlaces (como transferencia de cargas o de esfuerzo, por ejemplo) y sobre interacciones entre fonones y otras excitaciones (como ondas electrónicas, plasmones, etc.) Las pérdidas de energía típicas de fotones en la materia, están en el rango de unos 10 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ , es decir 1 – 100 meV [45].

En la práctica, la fuente de luz utilizada para un experimento de espectroscopia Ramanes luz visible o un láser infrarrojo. Luego de la interacción con la muestra, el haz se pasa a través de un filtro que rechaza la contribución más alta, que corresponde a la reflexión elástica (Rayleigh, o cero de pérdida de energía) y luego es inyectado en un espectrómetro acoplado a un detector de alta sensibilidad. En una configuración alternativa, se implementa la espectroscopia Raman en un microscopio confocal, permitiendo una alta resolución espacial (hasta el límite de difracción) de las muestras.

El grafeno tiene tres características principales en su espectro Raman (ver figura 1.5), los llamados modos D, G, y 2D (también denominado G'), apareciendo respectivamente a alrededor 1350, 1580 y 2700  $\text{cm}^{-1}$  [46]. El primer modo está solo presente en muestras con defectos. La intensidad relativa y el ancho del modo 2D así como la aparición de un modo de cizallamiento para pequeñas pérdidas de energía en experimentos de luz polarizada proporcionan información valiosa sobre el número de capas en pilas de grafeno. Por ejemplo,

el cociente entre la intensidad del modo 2D y el modo G suele ser mayor que 2 para una monocapa de grafeno y decrece fuertemente cuando el número de capas se incrementa.

La luz polarizada es útil para identificar la naturaleza de los bordes de las láminas de grafeno. La orientación relativa de las capas de grafeno en las pilas puede ser rastreada por espectros Raman específicos. La alta sensibilidad de la dispersión Raman a la masa del núcleo atómico hace posible el estudio con diferentes isótopos de carbono un área muy prometedora para entender el crecimiento de grafeno, por ejemplo la competencia entre los procesos de superficie y de volumen. Los modos Raman también están fuertemente afectados por diversas perturbaciones, incluyendo las deformaciones en los enlaces C-C que se producen bajo tensión, que modifican efectivamente la rigidez del enlace C-C y la transferencia de carga [47] a través del fuerte acoplamiento electrón-fonón en el grafeno. Esta sensibilidad puede explotarse, por ejemplo, para caracterizar la naturaleza de la interacción entre el grafeno y su sustrato.



**Figura 1.5:** Típico espectro Raman para grafeno con diferente número de capas. Allí se indican los picos característicos del grafeno.

### 1.2.6. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-x y ultravioleta

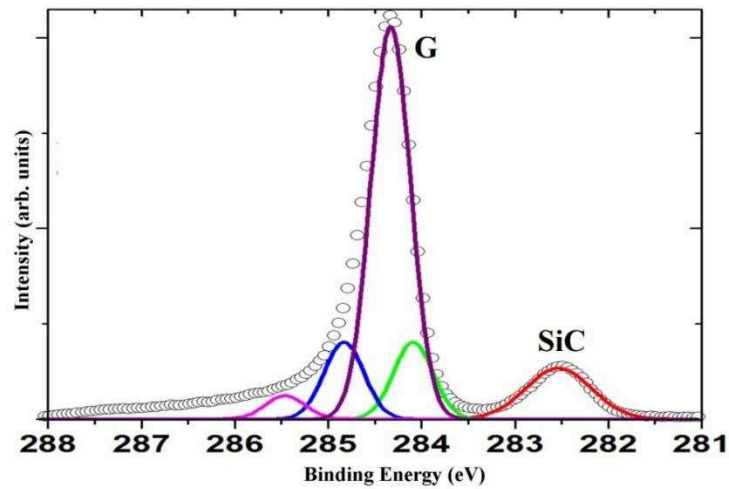
El desarrollo de la espectroscopia de fotoelectrones de rayos-x (XPS *del inglés: X-ray Photoelectron Spectroscopy*) y la espectroscopia de fotoelectrones ultravioleta (UPS *del inglés: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*), para la investigación de las propiedades de

los materiales, se remonta a los años 1950 [48] y 1960 [49] respectivamente. Estas técnicas están basadas en el efecto fotoeléctrico, por el que un fotón energético (rayo-X, UV) excita un electrón de un nivel interno por encima del nivel de Fermi. Si la energía del fotón es suficiente para que el fotoelectrón supere la función trabajo de la muestra, se crea un electrón libre con suficiente energía cinética que escapa de la muestra. Mediante la medición del umbral de energía para la fotoemisión, se puede extraer la función trabajo y luego restarla de la energía cinética del fotoelectrón, medida con la ayuda de un analizador de energía de electrones, de esta manera se adquiere una energía de enlace de electrones para cada uno de los niveles fotoexcitados.

En el laboratorio se utilizan ánodos metálicos (por ejemplo Al) y fuentes de descarga (por ejemplo He) como fuentes de rayos X y UV respectivamente. XPS y UPS se operan generalmente en condiciones de ultra alto vacío. Las fuentes de radiación de sincrotrón son alternativas valiosas que ofrecen un alto flujo de fotones (permitiendo así reducir considerablemente los tiempos de recuento) y optimización de la energía (y de este modo, la capacidad de ajuste sensible a la superficie). XPS y UPS son técnicas sensibles a la superficie, cuya profundidad de sondeo es establecida por la fuerte interacción entre los electrones y la materia: dependiendo del número atómico de la muestra, un fotoelectrón sólo escapará de la muestra, en el rango de energía de excitación de fotones usualmente empleado, desde profundidades de entre unas cuantas decenas de Ångströms. El valor preciso de la energía del nivel interno no sólo depende del elemento atómico de interés, sino también de la clase y naturaleza de los enlaces que estos átomos forman con su entorno: con XPS y UPS se identifican fácilmente la especie química, el estado de hibridación y los estados de transferencia de carga u oxidación.

XPS y UPS se usan habitualmente para caracterizar el grado de pureza y la presencia de óxidos en las muestras de grafeno, dicha información se obtiene mediante el análisis de los niveles internos de carbono (ver figura 1.6). XPS y UPS también han sido empleados desde la década de 1990 [50] para caracterizar films carbonáceos sobre metales, y más recientemente, grafeno sobre distintos sustratos [51, 52]. En estos estudios, la interacción entre el grafeno y su soporte, así como el número de capas de grafeno, fueron estudiados mediante el estudio de los niveles de energía internos del carbono. El estudio de los cambios en los niveles internos del metal en el crecimiento de grafeno también permitió investigar la interacción grafeno-metal. Cabe destacar también el uso de XPS en fuentes de sincrotrón

como una herramienta para el monitoreo in situ del crecimiento de grafeno y su dependencia con la temperatura [3].



**Figura 1.6:** Espectro de XPS del nivel  $1s$  del C de grafeno crecido sobre SiC. Los picos correspondientes al grafeno (G) y SiC están indicados. El pico del grafeno es ajustado por 4 gaussianas de ancho  $0,5\text{eV}$  (característico del grafeno) indicadas en el gráfico.

### 1.3. Deposición inducida por haz de electrones

La deposición inducida por haz de electrones EBID (*del inglés: Electron Beam Induced Deposition*) es una técnica litográfica que permite la definición de patrones sobre un sustrato utilizando un haz de electrones y un gas precursor sin requerir (en principio) un pre- o pos procesamiento. La técnica EBID es mayormente utilizada con la ayuda de microscopios electrónicos, ya que de ese modo es posible realizar la fabricación y la inspección de estructuras en el mismo lugar. El diámetro del haz de electrones es variable, desde el micrómetro hasta menores que un Angstrom, es decir, este proceso de escritura se sitúa en el orden del micro- y nanómetro.

La deposición inducida por haz de electrones es un proceso complejo, en el que están involucrados muchos factores a menudo mutuamente dependientes. El proceso ha sido estudiado por variados grupos de investigación durante muchos años en distintas configuraciones experimentales, por lo que no es sorprendente que haya una gran variedad de resultados experimentales en donde se ha usado la técnica [53-57].



### 1.3.1. Principales características de EBID

El principio básico de EBID es simple. Moléculas de un gas (por lo general un compuesto orgánico que contiene algún metal) son adsorbidas en un sustrato. Estas moléculas son sometidas a la acción de un haz de electrones, de manera que se disocian en componentes volátiles y no volátiles. Dependiendo del tipo de gas precursor utilizado, se realiza la deposición de material mediante la adhesión de los componentes no volátiles al sustrato. A partir de esta deposición las estructuras son crecidas. La deposición ocurre solo en el área en el cual el haz de electrones incide. Esta reacción inducida por el haz se produce sólo localmente o alrededor del área irradiada.

Los factores determinantes en EBID son:

- Dimensión del haz de electrones.
- Energía del haz.
- Gas precursor.
- Sustrato.

Ahora vamos a entrar en más detalle a describir las interacciones entre estos factores que desempeñan un papel importante en EBID.

#### A. Interacción entre la molécula precursora y el sustrato

Las diferentes interacciones involucradas dificultan considerablemente la descripción del proceso. En primer lugar, existen las interacciones entre el sustrato y las moléculas precursoras, tales como la difusión, la adsorción y la desorción. La adsorción de la molécula precursora puede ocurrir como quimisorción o fisisorción dependiendo de la combinación de precursor, sustrato y temperatura.

El tiempo de residencia  $\tau$  de la molécula precursora sobre el sustrato también puede afectar a los procesos inducidos por el haz. Un  $\tau$  más largo da una mayor probabilidad de disociación por los electrones entrantes o emitidos. Teniendo en cuenta que la mayoría de los experimentos EBID no se realizan en condiciones de UHV, se ignoran las condiciones

precisas en las que se encuentra el gas precursor y la superficie del sustrato en el momento del bombardeo electrónico. Además, tan pronto como comienza el proceso de deposición, la interfaz de interés cambia desde la superficie del sustrato hasta la superficie de depósito. Esta etapa de transición es específicamente importante para la fabricación de estructuras de alta resolución, donde el crecimiento se detiene en o poco después de la etapa de nucleación del depósito.

## **B. Interacción entre el sustrato y los electrones.**

Al comienzo de un experimento EBID, el haz de electrones (electrones primarios (EP)) se enfoca en un sustrato limpio. Los EP chocan con el sólido y se desvían de su trayectoria original. Si se produce una colisión inelástica, parte de la energía inicial puede transferirse de los EP a otros electrones en el sólido. Estos electrones interactuarán a su vez con el sólido y se dispersarán. Los electrones que salen del sustrato se llaman electrones secundarios si su energía al salir del sustrato es menor que 50 eV y electrones retrodispersados si su energía es mayor de 50 eV.

La longitud media que estos electrones viajan entre dos colisiones (camino libre medio) depende de su energía. Como resultado de todas estas colisiones, existe un volumen (con forma de cebolla) de los eventos de dispersión en el sólido por debajo del punto irradiado. La forma y el tamaño de este volumen dependen de la energía de los EP y el sustrato. A partir de este volumen, los electrones secundarios y los retrodispersados pueden escapar del sustrato y entrar en el vacío. Así, en la superficie del sustrato, alrededor del punto irradiado, hay un espectro de energía y una distribución espacial de electrones emitidos. Simulaciones de Monte Carlo se han desarrollado para modelar este proceso. La disociación de la molécula precursora puede ocurrir cada vez que un electrón atraviesa la interfase entre el sustrato y el vacío.

El proceso se torna más complicado por el hecho de que la forma y, a menudo, la composición del objetivo cambian durante un experimento de EBID. En el caso de la deposición inducida por haz, por ejemplo, un pilar puede crecerse y el volumen de dispersión de electrones se confinará más al pilar a medida que este se haga más largo. Los electrones (por ejemplo, los electrones dispersados hacia delante) también pueden cruzar la interfaz objetivo-vacío varias veces. Como resultado de la dispersión de electrones, existe una

transferencia de energía constante desde los EP al sustrato y/o a la estructura en crecimiento, lo que puede conducir al calentamiento inducido por haz electrónico. Además, si el sustrato no es conductor eléctrico, una diferencia entre los flujos de EP entrantes y los electrones secundarios y retrodispersados salientes puede conducir a la carga de la muestra. Finalmente, cuando la energía de EP es de alrededor de 50 keV o más grande, puede ocurrir pulverización catódica física del material del blanco por las EP de alta energía. Esto es especialmente relevante para los experimentos EBID en microscopios electrónicos de transmisión (TEM), donde la tensión de aceleración suele ser de 200 a 300 keV.

### **C. Interacción entre la molécula precursora y los electrones.**

La disociación de la molécula precursora es el ingrediente más relevante en procesos de crecimiento por EBID, aunque también lo es la desorción estimulada por el haz electrónico.

La probabilidad de que un electrón induzca la escisión de un enlace en una molécula precursora depende de la energía de los electrones y se expresa generalmente como una sección eficaz transversal  $\sigma_{(E)}$  ( $\text{cm}^2$ ). Cuanto mayor  $\sigma_{(E)}$ , mayor será la probabilidad de que se rompa un enlace en la molécula. La sección transversal para la disociación de moléculas adsorbidas es un parámetro difícil de analizar ya que depende de muchos factores. Depende, por ejemplo, de la energía de los enlaces dentro de la molécula y está fuertemente influenciada por el ambiente, las vías de reacción disponibles para el evento de disociación, o incluso la geometría específica en la que la molécula está adsorbida. Determinados estudios sobre la interacción entre moléculas adsorbidas y electrones de baja energía muestran que la unión disociativa electrónica y la disociación dipolar son procesos significativos. Las energías tan bajas como unos pocos eV pueden ser suficientes para inducir la división de los enlaces en las moléculas precursoras, tales como los hidrocarburos presentes en una muestra contaminada.

Los mecanismos de disociación mencionados tienen secciones transversales que tienen su máximo muy por debajo de 1 KeV. Uno puede estar tentado a concluir de esto que el crecimiento del depósito es determinado por electrones con energías menores a 1 KeV, pero eso podría ser prematuro. En un experimento de EBID típico, la densidad de corriente de electrones de más de 1 keV en el área directamente bajo el haz de los EP es muy alta en

comparación con la densidad de corriente de electrones de baja energía. Esto significa que, aunque las secciones absolutas de los electrones de alta energía pueden ser pequeñas, el número absoluto puede ser lo suficientemente alto como para que su contribución al crecimiento del depósito sea significativa. No obstante, no se pueden extraer conclusiones definitivas, ya que hay poca información sobre el equilibrio entre las contribuciones de electrones de baja y alta energía a la disociación de moléculas adsorbidas.

Aparte de influir en las tasas de crecimiento, también es concebible que los diferentes procesos de disociación influyan en la composición del depósito. Es posible que el mecanismo de disociación determine qué fragmento de la molécula se desorba después del impacto del electrón. Idealmente, todos los grupos portadores se desorben y sólo el material no volátil permanece en el depósito. En cualquier caso, para avanzar en la comprensión y modelización de EBID, es muy importante profundizar el estudio de procesos de disociación [58].

### **1.3.2. Deposición de carbono por EBID**

El fenómeno de carbonización inducido por el bombardeo con electrones es bien conocido [59-61]. Por ejemplo, en los microscopios SEM produce un efecto no buscado ya que contamina las muestras a analizar y degrada las partes del microscopio. Sin embargo usándolo de una manera controlada se lo podría utilizar, por ejemplo, para trazar caminos conductores de carbono sobre un sustrato.

En particular la deposición de carbono por EBID se ha estudiado, utilizando Si(100) como sustrato, etileno como molécula precursora y un cañón de electrones de un espectrómetro Auger y un filamento de Tungsteno como fuente de electrones. El estudio se realizó a temperatura ambiente.

Las moléculas de etileno fueron adsorbidas en la superficie y descompuestas por un haz de electrones. Las propiedades químicas y la estructura de la película de carbono resultante, así como su evolución con la dosis de etileno y la temperatura de recocido después de la dosificación, se investigaron mediante espectroscopia de electrones Auger (AES) (XPS) y por desorción a temperatura programada. Además, la estructura de carbono hidrogenado similar a carbono amorfo obtenida después de la deposición inducida por haz

de electrones (EBID) se convirtió completamente en SiC tras el recocido a 1150K como se evidencia por el desplazamiento de los picos de plasmón de pérdida Si(2p) y C(1s). La muestra generada por EBID también se comparó con la deposición química por arrastre de vapor de etileno sobre Si(100) en ausencia de un haz de electrones y se encontró que una estructura de carbono más estable puede ser formada por EBID. El trabajo postula que la deposición de C por EBID produce una película amorfa hidrogenada que contiene una fracción elevada de múltiples enlaces carbono-carbono, en comparación con las películas producidas por descomposición térmica del precursor de etileno. Esto conduce a una mayor temperatura de conversión a SiC [62].

#### **1.4. Objetivo General**

En este trabajo de tesis de maestría se estudia la deposición de compuestos carbonaceos sobre un monocristal de Cu(111) mediante deposición inducida por un haz de electrones (EBID), caracterizando las películas obtenidas mediante AES y EELS. Se pretende analizar la factibilidad de producir películas de grafeno, explotando las capacidades de EBID para realizar litografía.

#### **Referencias**

- [1] J.C. Slonczewski, P.R. Weiss, Band Structure of Graphite, *Physical Review*, 109 (1958) 272-279.
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306 (2004) 666-669.
- [3] H. Tetlow, J. Posthuma de Boer, I.J. Ford, D.D. Vvedensky, J. Coraux, L. Kantorovich, Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment, *Physics Reports*, 542 (2014) 195-295.
- [4] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y.S. Kang, Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35 (2010) 52-71.
- [5] P.R. Wallace, The Band Theory of Graphite, *Physical Review*, 71 (1947) 622-634.

- [6] L. Gao, J.R. Guest, N.P. Guisinger, Epitaxial Graphene on Cu(111), *Nano Letters*, 10 (2010) 3512-3516.
- [7] K. Yamamoto, M. Fukushima, T. Osaka, C. Oshima, Charge-transfer mechanism for the (monolayer graphite) /Ni(111) system, *Physical Review B*, 45 (1992) 11358-11361.
- [8] J. Lahiri, T. Miller, L. Adamska, I.I. Oleynik, M. Batzill, Graphene Growth on Ni(111) by Transformation of a Surface Carbide, *Nano Letters*, 11 (2011) 518-522.
- [9] D. Eom, D. Prezzi, K.T. Rim, H. Zhou, M. Lefenfeld, S. Xiao, C. Nuckolls, M.S. Hybertsen, T.F. Heinz, G.W. Flynn, Structure and Electronic Properties of Graphene Nanoislands on Co(0001), *Nano Letters*, 9 (2009) 2844-2848.
- [10] O. Rader, A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, D. Marchenko, A. Rybkin, A.M. Shikin, Is There a Rashba Effect in Graphene on  $\delta$ -Fe(110) Ferromagnets?, *Physical Review Letters*, 102 (2009) 057602.
- [11] N.A. Vinogradov, A.A. Zakharov, V. Kocevski, J. Ruzs, K.A. Simonov, O. Eriksson, A. Mikkelsen, E. Lundgren, A.S. Vinogradov, N. Mårtensson, A.B. Preobrajenski, Formation and Structure of Graphene Waves on Fe(110), *Physical Review Letters*, 109 (2012) 026101.
- [12] S. Nie, N.C. Bartelt, J.M. Wofford, O.D. Dubon, K.F. McCarty, K. Thürmer, Scanning tunneling microscopy study of graphene on Au(111): Growth mechanisms and substrate interactions, *Physical Review B*, 85 (2012) 205406.
- [13] S.-Y. Kwon, C.V. Ciobanu, V. Petrova, V.B. Shenoy, J. Bareño, V. Gambin, I. Petrov, S. Kodambaka, Growth of Semiconducting Graphene on Palladium, *Nano Letters*, 9 (2009) 3985-3990.
- [14] P. Sutter, J.T. Sadowski, E. Sutter, Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction, *Physical Review B*, 80 (2009) 245411.
- [15] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Y. Tontegode, Carbon interaction with the rhenium surface, *Surface Science*, 191 (1987) 185-202.
- [16] E. Loginova, S. Nie, K. Thürmer, N.C. Bartelt, K.F. McCarty, Defects of graphene on Ir(111): Rotational domains and ridges, *Physical Review B*, 80 (2009) 085430.
- [17] P. Stojanov, E. Voloshina, Y. Dedkov, S. Schmitt, T. Haenke, A. Thissen, Graphene on Rh(111): Combined DFT, STM, and NC-AFM Studies, *Procedia Engineering*, 93 (2014) 8-16.
- [18] L. Elena, C.B. Norman, J.F. Peter, F.M. Kevin, Evidence for graphene growth by C cluster attachment, *New Journal of Physics*, 10 (2008) 093026.
- [19] C. Johann, T.N.D. Alpha, E. Martin, B. Carsten, W. Dirk, B. Niemma, J.M.z.H. Frank, G. Raoul van, P. Bene, M. Thomas, Growth of graphene on Ir(111), *New Journal of Physics*, 11 (2009) 023006.

- [20] P. Lacovig, M. Pozzo, D. Alfè, P. Vilmercati, A. Baraldi, S. Lizzit, Growth of Dome-Shaped Carbon Nanoislands on Ir(111): The Intermediate between Carbodic Clusters and Quasi-Free-Standing Graphene, *Physical Review Letters*, 103 (2009) 166101.
- [21] N.C. Bartelt, K.F. McCarty, Graphene growth on metal surfaces, *MRS Bulletin*, 37 (2012) 1158-1165.
- [22] G.C. Dong, D.W.v. Baarle, M.J. Rost, J.W.M. Frenken, Graphene formation on metal surfaces investigated by in-situ scanning tunneling microscopy, *New Journal of Physics*, 14 (2012) 053033.
- [23] P.W. Sutter, J.-I. Flege, E.A. Sutter, Epitaxial graphene on ruthenium, *Nat Mater*, 7 (2008) 406-411.
- [24] K.F. McCarty, P.J. Feibelman, E. Loginova, N.C. Bartelt, Kinetics and thermodynamics of carbon segregation and graphene growth on Ru(0001), *Carbon*, 47 (2009) 1806-1813.
- [25] Y. Zhang, L. Gomez, F.N. Ishikawa, A. Madaria, K. Ryu, C. Wang, A. Badmaev, C. Zhou, Comparison of Graphene Growth on Single-Crystalline and Polycrystalline Ni by Chemical Vapor Deposition, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (2010) 3101-3107.
- [26] Q. Yuan, G. Song, D. Sun, F. Ding, Formation of Graphene Grain Boundaries on Cu(100) Surface and a Route Towards Their Elimination in Chemical Vapor Deposition Growth, *Scientific Reports*, 4 (2014) 6541.
- [27] H. Ago, Y. Ohta, H. Hibino, D. Yoshimura, R. Takizawa, Y. Uchida, M. Tsuji, T. Okajima, H. Mitani, S. Mizuno, Growth Dynamics of Single-Layer Graphene on Epitaxial Cu Surfaces, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 5377-5385.
- [28] T.A. Land, T. Michely, R.J. Behm, J.C. Hemminger, G. Comsa, STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition, *Surface Science*, 264 (1992) 261-270.
- [29] G.R. Binnig, H. , Scanning tunneling microscopy, *IBM Journal of Research and Development*, 30 (1986) 355-369.
- [30] D.A.B.B.D. Huey, Basic principles of scanning probe microscopy, in: *Scanning probe microscopy and spectroscopy: Theory, techniques, and applications* (2 ed.), New York: Wiley-VCH., 2001.
- [31] S. Günther, S. Dänhardt, M. Ehrensperger, P. Zeller, S. Schmitt, J. Wintterlin, High-Temperature Scanning Tunneling Microscopy Study of the Ordering Transition of an Amorphous Carbon Layer into Graphene on Ruthenium(0001), *ACS Nano*, 7 (2013) 154-164.
- [32] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters*, 56 (1986) 930-933.

- [33] S. Subramanian, In situ High Temperature Environmental Scanning Electron Microscopic Investigation of Sintering Behavior in Barium Titanate, in, University of Cincinnati, 2006.
- [34] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, J. Kong, Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition, *Nano Letters*, 9 (2009) 30-35.
- [35] C.H. Lui, L. Liu, K.F. Mak, G.W. Flynn, T.F. Heinz, Ultraflat graphene, *Nature*, 462 (2009) 339-341.
- [36] Y. Jiang, K.T. Turner, Measurement of the strength and range of adhesion using atomic force microscopy, *Extreme Mechanics Letters*, 9, Part 1 (2016) 119-126.
- [37] R. Rudenberg, Configuration for the enlarged imaging of objects by electron beams, in, 1931.
- [38] P.E. Batson, N. Dellby, O.L. Krivanek, Sub-angstrom resolution using aberration corrected electron optics, *Nature*, 418 (2002) 617-620.
- [39] S.M. Irving, P.L. Walker Jr, Interaction of evaporated carbon with heated metal substrates, *Carbon*, 5 (1967) 399-402.
- [40] M. von Ardenne, Das Elektronen-Rastermikroskop, *Zeitschrift für Physik*, 109 (1938) 553-572.
- [41] H. Erhart, R. Wang, R.A. Rapp, In situ SEM study of the high-temperature oxidation of an Fe-Mn-Al-Si alloy, *Oxidation of Metals*, 21 (1984) 81-88.
- [42] X. Chen, L. Zhang, S. Chen, Large area CVD growth of graphene, *Synthetic Metals*, 210 (2015) 95-108.
- [43] E. Mikmeková, L. Frank, I. Müllerová, B.W. Li, R.S. Ruoff, M. Lejeune, Study of multi-layered graphene by ultra-low energy SEM/STEM, *Diamond and Related Materials*, 63 (2016) 136-142.
- [44] A. Smekal, Zur Quantentheorie der Dispersion, *Naturwissenschaften*, 11 (1923) 873-875.
- [45] D.J. Gardiner, *Practical Raman spectroscopy*, Springer-Verlag, 1989.
- [46] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Physical Review Letters*, 97 (2006) 187401.
- [47] DasA, PisanaS, ChakrabortyB, PiscanecS, S.K. Saha, U.V. Waghmare, K.S. Novoselov, H.R. Krishnamurthy, A.K. Geim, A.C. Ferrari, A.K. Sood, Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor, *Nat Nano*, 3 (2008) 210-215.



- [48] K. Siegbahn, K. Edvarson,  $\beta$ -Ray spectroscopy in the precision range of 1 : 105, *Nuclear Physics*, 1 (1956) 137-159.
- [49] D.W. Turner, M.I.A. Jobory, Determination of Ionization Potentials by Photoelectron Energy Measurement, *The Journal of Chemical Physics*, 37 (1962) 3007-3008.
- [50] B. Hornetz, H.J. Michel, J. Halbritter, ARXPS studies of SiO<sub>2</sub>-SiC interfaces and oxidation of 6H SiC single crystal Si-(001) and C-(001) surfaces, *Journal of Materials Research*, 9 (2011) 3088-3094.
- [51] S. Shivaraman, M.V.S. Chandrashekar, J.J. Boeckl, M.G. Spencer, Thickness Estimation of Epitaxial Graphene on SiC Using Attenuation of Substrate Raman Intensity, *Journal of Electronic Materials*, 38 (2009) 725-730.
- [52] D. Ferrah, J. Penuelas, C. Bottela, G. Grenet, A. Ouerghi, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and diffraction (XPD) study of a few layers of graphene on 6H-SiC(0001), *Surface Science*, 615 (2013) 47-56.
- [53] K. Shuji, T. Hideaki, M. Katsumi, Microfabrication of diamond films by localized electron beam chemical vapour deposition, *Semiconductor Science and Technology*, 17 (2002) 1096.
- [54] S.J. Randolph, J.D. Fowlkes, P.D. Rack, Focused, Nanoscale Electron-Beam-Induced Deposition and Etching, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31 (2006) 55-89.
- [55] M. Song, K. Furuya, Fabrication and characterization of nanostructures on insulator substrates by electron-beam-induced deposition, *Science and Technology of Advanced Materials*, 9 (2008) 023002.
- [56] I. Utke, P. Hoffmann, J. Melngailis, Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 26 (2008) 1197-1276.
- [57] R. Erni, M.D. Rossell, C. Kisielowski, U. Dahmen, Atomic-Resolution Imaging with a Sub-50-pm Electron Probe, *Physical Review Letters*, 102 (2009) 096101.
- [58] W.F. van Dorp, C.W. Hagen, A critical literature review of focused electron beam induced deposition, *Journal of Applied Physics*, 104 (2008) 081301.
- [59] W. Ding, D.A. Dikin, X. Chen, R.D. Piner, R.S. Ruoff, E. Zussman, X. Wang, X. Li, Mechanics of hydrogenated amorphous carbon deposits from electron-beam-induced deposition of a paraffin precursor, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 014905.

[60] K. Rykaczewski, W.B. White, A.G. Fedorov, Analysis of electron beam induced deposition (EBID) of residual hydrocarbons in electron microscopy, *Journal of Applied Physics*, 101 (2007) 054307.

[61] D.D. Kulkarni, K. Rykaczewski, S. Singamaneni, S. Kim, A.G. Fedorov, V.V. Tsukruk, Thermally Induced Transformations of Amorphous Carbon Nanostructures Fabricated by Electron Beam Induced Deposition, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3 (2011) 710-720.

[62] O. Guise, H. Marbach, J. Levy, J. Ahner, J.T. Yates Jr, Electron-beam-induced deposition of carbon films on Si(1 0 0) using chemisorbed ethylene as a precursor molecule, *Surface Science*, 571 (2004) 128-138.

## Capítulo 2

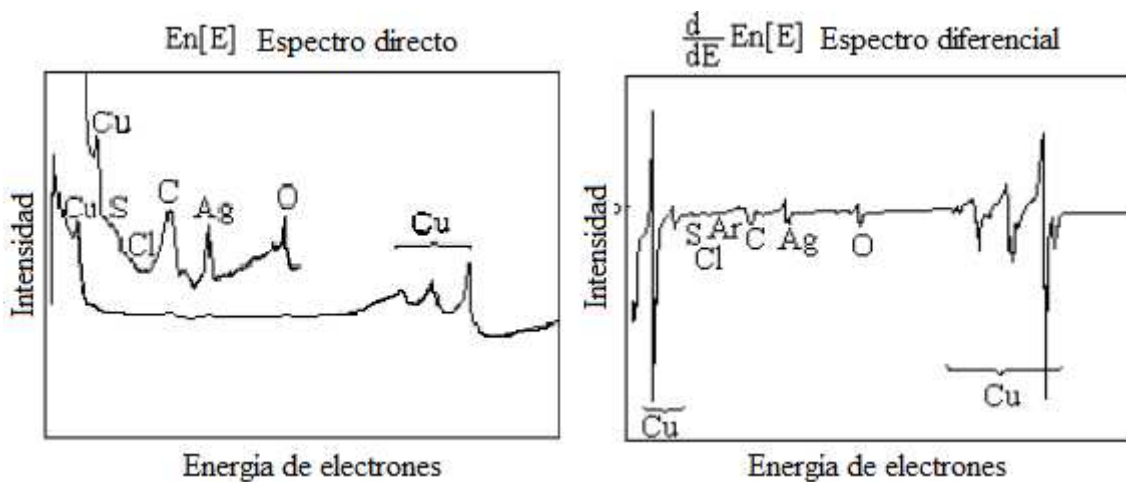
### **Procedimientos y técnicas experimentales**

#### **2.1. Espectroscopia de electrones Auger**

La espectroscopia de electrones Auger (AES del inglés *Auger Electron Spectroscopy*) es una técnica sensitiva de análisis de superficies de sólidos muy utilizada en las Ciencias de Superficies [1, 2]. Si bien los principios físicos involucrados en la emisión de electrones Auger son conocidos desde principios del siglo XX, su aplicación al análisis de superficies se desarrolló recién en los 70' con el advenimiento de la tecnología del ultra alto vacío. En AES, la excitación del analito es producida por un haz de electrones de energía conocida. Los electrones dispersados son colectados por un analizador de energía de electrones, pudiendo adquirirse espectros como número de cuentas en función de la energía cinética de los electrones dispersados; o bien su diferencial respecto de la energía, graficada también en función de la energía cinética de los electrones (figura 2.1).

Mediante esta técnica es posible detectar desde litio (número atómico 3) hasta uranio (número atómico igual a 92); aunque con técnicas especiales también es posible detectar los elementos transuránicos. Cada elemento químico, dentro de este rango de números atómicos, tiene un espectro de emisión de electrones Auger característicos, haciendo posible, de este modo, establecer una base de datos de espectros Auger de elementos puros.

A pesar de que la técnica presenta algunos inconvenientes sustanciales (principalmente efectos de carga en muestras no conductoras), la espectroscopia Auger es una técnica de análisis de superficie ampliamente utilizada que se ha aplicado con éxito en muchos campos diversos que van desde la química en fase gaseosa hasta la caracterización de nanoestructuras. El desarrollo de una nueva clase de analizadores de energía electrostática de alta resolución (los analizadores face-field (FFA) [3]) ha posibilitado el empleo de la técnica en superficies distantes o superficies con gran rugosidad. La sensibilidad, la resolución espacial, el detalle cuantitativo y la facilidad de uso son las principales ventajas que hacen que AES sea una técnica de caracterización funcional y práctica con aplicaciones tanto en los laboratorios de investigación como en entornos industriales.



**Figura 2.1:** Espectro adquirido en modo directo (izquierda) y en modo diferencial (derecha). En los gráficos se indican los picos correspondientes a los elementos presentes en la muestra analizada.

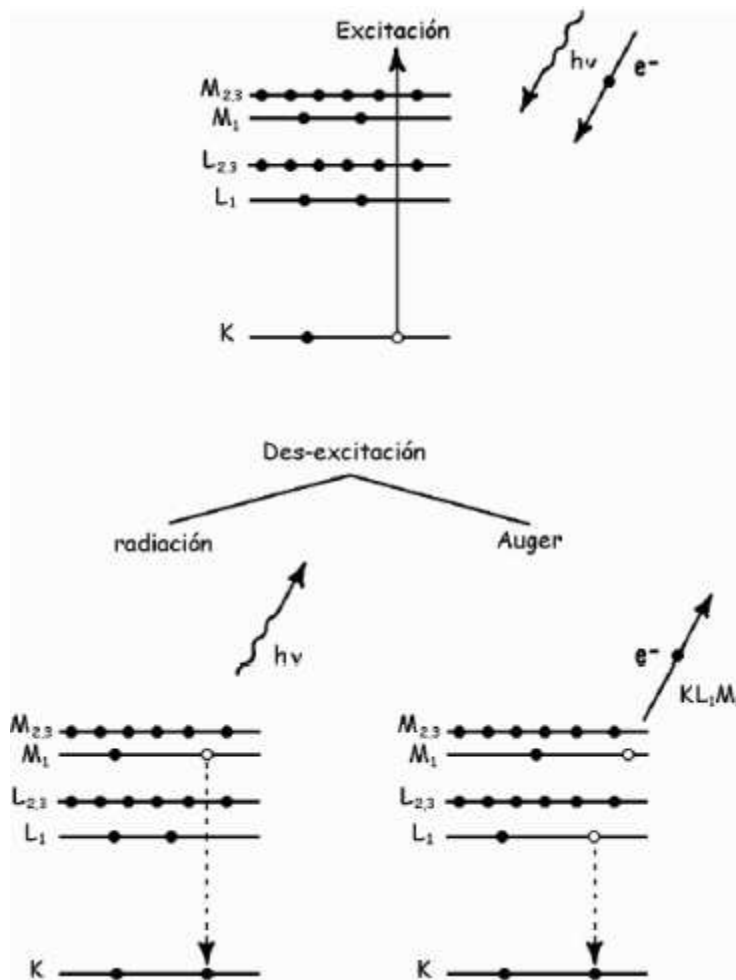
### 2.1.1. Proceso físico de emisión Auger

La emisión de electrones Auger es un proceso de desexcitación no radiativa que se da en dos etapas: i) la primera implica la ionización de un átomo con la generación de una vacancia en un nivel interno (esto puede realizarse mediante una partícula energética que puede ser un electrón de alta energía, un ion, o un fotón (rayos X)) y ii) una posterior desexcitación mediante la emisión de un electrón que se denomina “electrón Auger”.

La emisión radiativa y la emisión Auger son procesos competitivos [4]. En una transición radiativa ocurre un acomodamiento electrónico en el que un electrón de un nivel

superior de energía ocupa la vacancia y la diferencia energética es emitida en forma de un fotón de rayos X. La energía del fotón resultante es independiente del mecanismo de ionización y solo depende de la energía de los estados involucrados en la transición, por lo que también puede utilizarse para identificar especies químicas (fluorescencia de rayos x).

Si la desexcitación procede por vía no radiativa, el hueco generado por la ionización es llenado por un electrón de un nivel superior de energía. La energía excedente del electrón que realiza la transición (la diferencia de energía entre ambos niveles) es transferida mediante una interacción electrostática a un electrón que puede abandonar el átomo con energía cinética característica del elemento del que procede (electrón Auger). Lo antes descrito se esquematiza en la Figura 2.2. Si la vacancia es llenada por un electrón del mismo nivel (pero distinto subnivel) la transición se denomina de Coster-Kroning.



**Figura 2.2:** Esquema de los posibles procesos de desexcitación de un ion que posee una vacancia en un nivel interno [2].

A partir de la figura anterior puede calcularse la energía cinética del electrón Auger, en una primera aproximación, como:

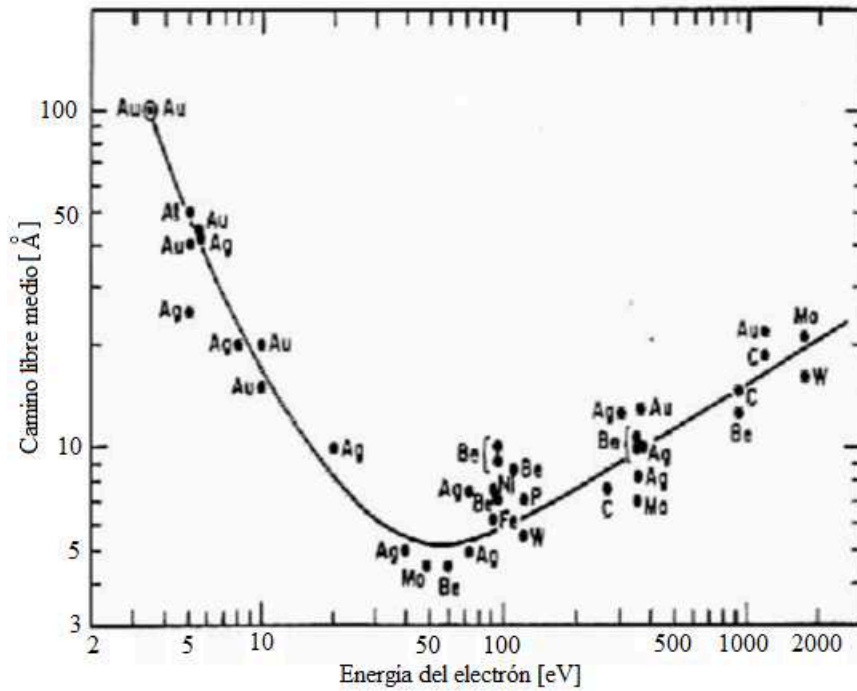
$$E_{KLM} = E_K - E_L - E_M \quad (2.1.1)$$

siendo  $E_i$  ( $i = K, L, M$ ) la energía de ligadura en el estado atómico fundamental del  $i$ -ésimo nivel involucrado y  $E_{KLM}$  es la energía del electrón Auger emitido (o bien la energía del fotón emitido). En esta aproximación simple se puede ver cómo la energía del electrón Auger es independiente de la fuente de excitación que origina la vacancia.

### **2.1.2. Análisis de superficies mediante electrones Auger**

La existencia de bandas características de energía en los sólidos constituye la diferencia fundamental entre los niveles energéticos de los electrones en un átomo aislado y aquellos de átomos que se hallan integrando un sólido. Estas bandas son producto de la interacción de los electrones de los niveles más externos (niveles de valencia) con el arreglo periódico de átomos adyacentes. Así, mientras las transiciones Auger que sólo involucran niveles internos, producen espectros de energía similares a los de átomos aislados. Aquellas en la que interviene la banda de valencia son muy diferentes. El ancho y la estructura de los picos en un espectro Auger para este tipo de transiciones brindan información de la densidad de estados de la banda de valencia.

Siendo los electrones de valencia aquellos que intervienen durante una reacción química y, dado que los electrones Auger poseen camino libre medio del orden de unas pocas decenas de Angstroms (Figura 2.3), estos picos Auger son ideales para el estudio de reacciones químicas sobre superficies.



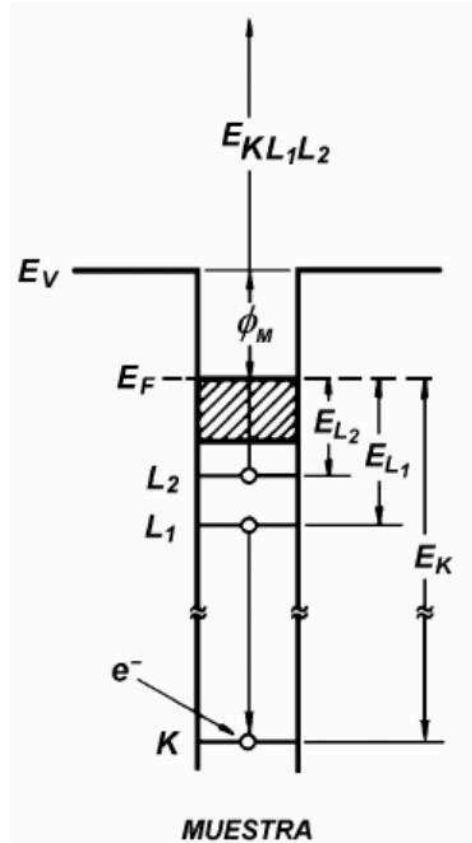
**Figura 2.3:** Dependencia del camino libre medio inelástico de los electrones en un sólido con la energía cinética del mismo [5].

Para una transición Auger que sólo involucre estados internos, el cálculo de la energía es similar al caso de átomos libres.

Para una transición KLL en el interior de un sólido (Figura 2.4) la energía del electrón Auger puede calcularse como:

$$E_{KL_1L_2} = E_K - E_{L_1} - E_{L_2} - \Phi_M \quad (2.1.2)$$

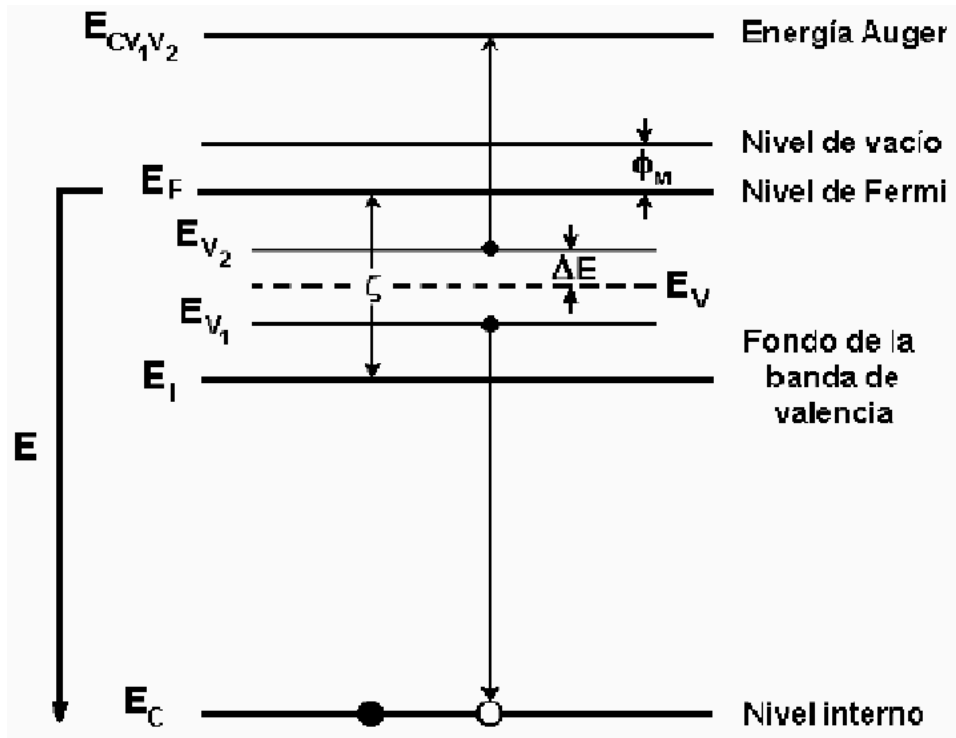
donde  $E_K$ ,  $E_{L_1}$  y  $E_{L_2}$  están indicados en la figura 2.4; y  $\Phi_M$  es la función trabajo de la muestra debido a que se ha tomado la energía de los estados internos con referencia al nivel de Fermi, y la energía del electrón Auger con referencia al vacío.



**Figura 2.4:** Esquema de niveles para una transición KLL.

Las transiciones en las que intervienen electrones de la banda de valencia del sólido se denominan CCV o CVV según involucren uno o dos electrones de la banda de valencia (V) respectivamente. En ambos casos, C representa el nivel interno donde se produce el hueco primario. En la Figura 2.5 se esquematiza una transición CVV donde C es el nivel interno donde se produce el hueco,  $V_1$  es el nivel del que proviene el electrón que ocupa el hueco y  $V_2$  es el nivel del que se emite el electrón Auger.





**Figura 2.5:** Esquema de niveles para transiciones CVV que involucran electrones de la banda de valencia de ancho  $\zeta$ .

La energía del electrón Auger puede calcularse como:

$$E_{KL_1L_2} = E_C - E_{V_1} - E_{V_2} - \Phi_M \quad (2.1.3)$$

En el marco de la teoría de electrón independiente, la distribución Auger  $N(E_{CV_1V_2})$  es igual a la suma sobre todas las transiciones Auger correspondientes a la misma energía final, pesadas con la probabilidad de transición Auger  $\gamma_{CVV}$  entre los estados involucrados [2].

Introduciendo la densidad de estado  $\rho(E)$ , la suma puede ser reemplazada por una integral, de modo que la señal Auger se puede calcular como:

$$N(E_{CV_1V_2}) = \int_0^{\zeta} \rho(E_V + \Delta E) \rho(E_V - \Delta E) \gamma_{C,E_V+\Delta E,E_V-\Delta E} d(\Delta E) \quad (2.1.4)$$

donde  $E_V = \frac{1}{2}(E_{V_1} + E_{V_2})$ . Asumiendo que  $\gamma_{C,E_V+\Delta E,E_V-\Delta E}$  es constante a lo largo de la banda de valencia [6], la señal Auger resulta proporcional a la auto-convolución de la densidad de estados en la banda de valencia:

$$N(E_{CV_1V_2}) = \gamma_{C,E_V+\Delta E,E_V-\Delta E} G(E_V) \quad (2.1.5)$$

donde

$$G(E_V) = \int_0^{\xi} \rho(E_V + \Delta E) \rho(E_V - \Delta E) d(\Delta E) \quad (2.1.6)$$

En el caso de transiciones del tipo CCV se tiene que la contribución a la señal Auger para la energía  $E_{CVV}$  es:

$$N(E_{CCV}) = \int_0^{\xi} \rho(E_V) \delta(E_V) \gamma_{CCE_V} dE_V \quad (2.1.7)$$

donde  $E_V$  recorre todos los estados de la banda de valencia. Suponiendo como en el caso anterior que  $\gamma_{CCE_V}$  es constante, se obtiene la siguiente relación:

$$N(E_{CCE_V}) = \gamma_{CCE_V} \rho(E_V) \quad (2.1.8)$$

donde se observa que las transiciones Auger del tipo CCV brindan información directa de la densidad de estados de la banda de valencia.

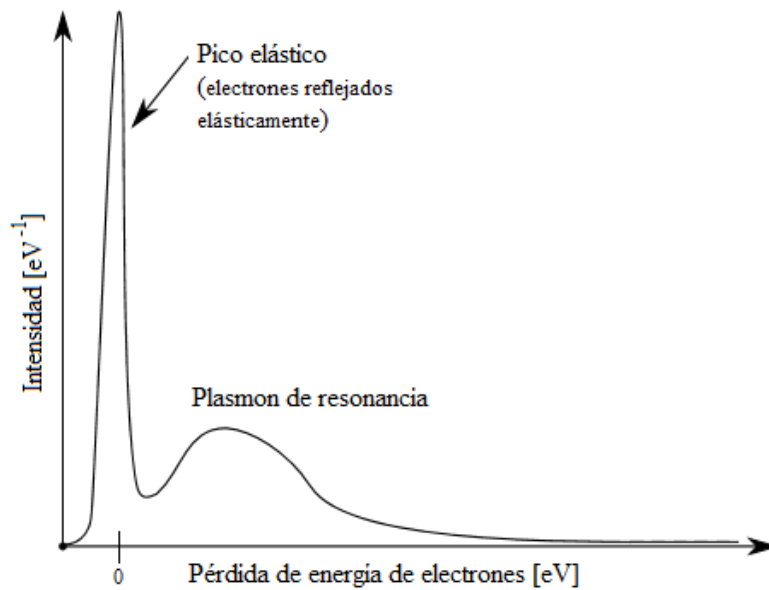
De las ecuaciones 2.1.5 y 2.1.8 se concluye que la forma de la línea Auger tanto en las transiciones CCV como CVV está determinada por la densidad de estados. Dado que cambios químicos en la superficie alteran la estructura de las bandas, estas alteraciones se manifiestan como cambios en la forma de la línea Auger.

## 2.2. Espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS)

La espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS *del inglés Electron Energy Loss Spectroscopy*) es una técnica que permite identificar estados electrónicos y estructuras de las especies que se hallan en la superficie estudiada a partir del análisis de los espectros de pérdida de energía de electrones que interactúan con la superficie. La técnica

EELS fue originalmente propuesta y demostrada por Hillier y Baker [7]. Fue la primera técnica espectroscópica vibracional con posibilidades de barrer de una sola vez y con rapidez la región del infrarrojo (IR) para estudiar capas adsorbidas en superficies metálicas.

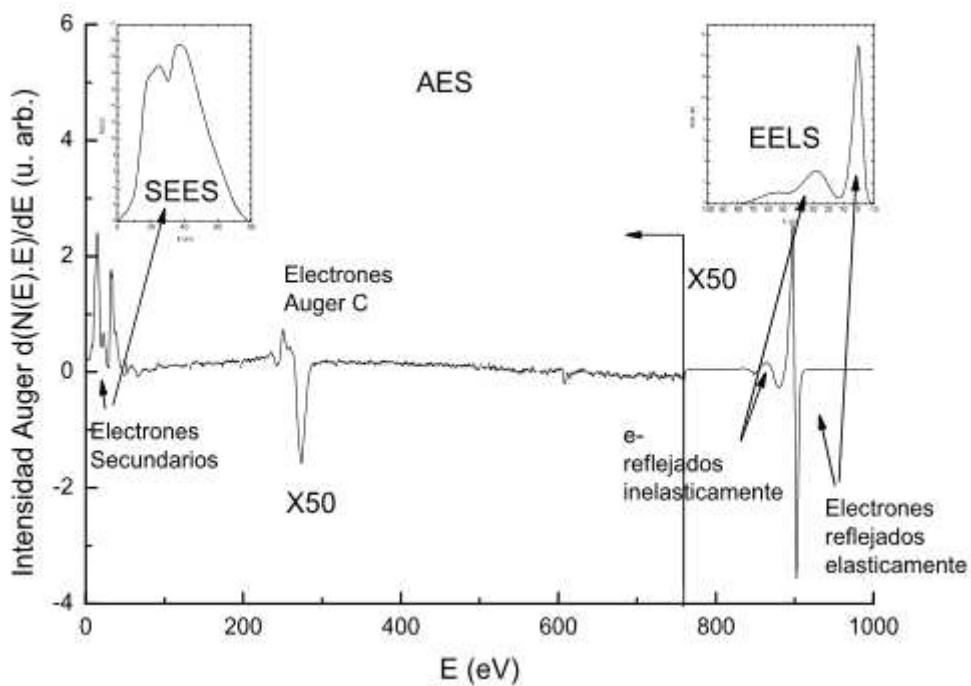
Una de las modalidades de la espectroscopia EELS es la espectroscopia de pérdida de energía de electrones reflejados (REELS del inglés *Reflection Electron Energy-Loss Spectroscopy*). En esta modalidad (usada en el presente trabajo de tesis) una muestra es bombardeada con un haz de electrones de baja energía (100eV por ejemplo) con el fin de medir la distribución de energía de los electrones reflejados (Figura 2.6). Dicha distribución contiene información correspondiente a pérdidas discretas de energía de estos electrones reflejados debido a la excitación de estados vibracionales y plasmones. Como la presencia de estos estados dinámicos dependen fuertemente del tipo de ligaduras presentes en las superficies estudiadas, la técnica provee información química y estructural de la muestra analizada.



**Figura 2.6:** Distribución de pérdida de energía de electrones reflejados. El valor de energía cero corresponde a los electrones que se reflejan elásticamente (sin pérdida de energía).

### 2.2.1. Características principales de REELS

La espectroscopia de pérdida de energía de electrones reflejados es una técnica de análisis de superficie que se complementa con AES debido a que esta última realiza la identificación elemental, y mediante el análisis de la forma de la señal Auger (line shape) también se puede obtener información de la estructura electrónica del elemento químico en superficie, mientras que REELS brinda información de las propiedades electrónicas de la superficie y del tipo de ligaduras químicas presentes en ella.



**Figura 2.7:** Posiciones relativas de las diferentes técnicas de caracterización, en un espectro Auger.

Físicamente, esta técnica se basa en la interacción de electrones de una energía definida con los electrones de las primeras capas atómicas. Los electrones dispersados inelásticamente pierden su energía de manera discontinua debido a varios procesos entre los que se pueden mencionar la excitación de fonones, transiciones inter e intra bandas, excitación de plasmones superficiales, ionizaciones de electrones de capas internas y radiación de Cherenkov.

La técnica tiene alta sensibilidad superficial (que depende fuertemente de la energía de los electrones incidentes) y con ella se pueden detectar enlaces y estados de oxidación de

las especies presentes en la superficie estudiadas. Esto se debe a que la región de baja pérdida de energía ( $< \sim 100\text{eV}$ ) está fuertemente asociada con las excitaciones plasmónicas y las transiciones electrónicas interbandas. Un plasmón es una oscilación colectiva de los electrones de valencia. Por lo tanto, la energía perdida por los electrones incidentes al interactuar con un plasmón estará fuertemente relacionada con la densidad de estados electrónicos de valencia y será sensible a cualquier cambio en la estructura de dicha banda [8]. La excitación de electrones de capas más internas corresponde a una pérdida mayor de energía ( $< \sim 100\text{eV}$ ) por parte de los electrones incidentes por lo que es factible separar estos procesos en los espectros EELS.

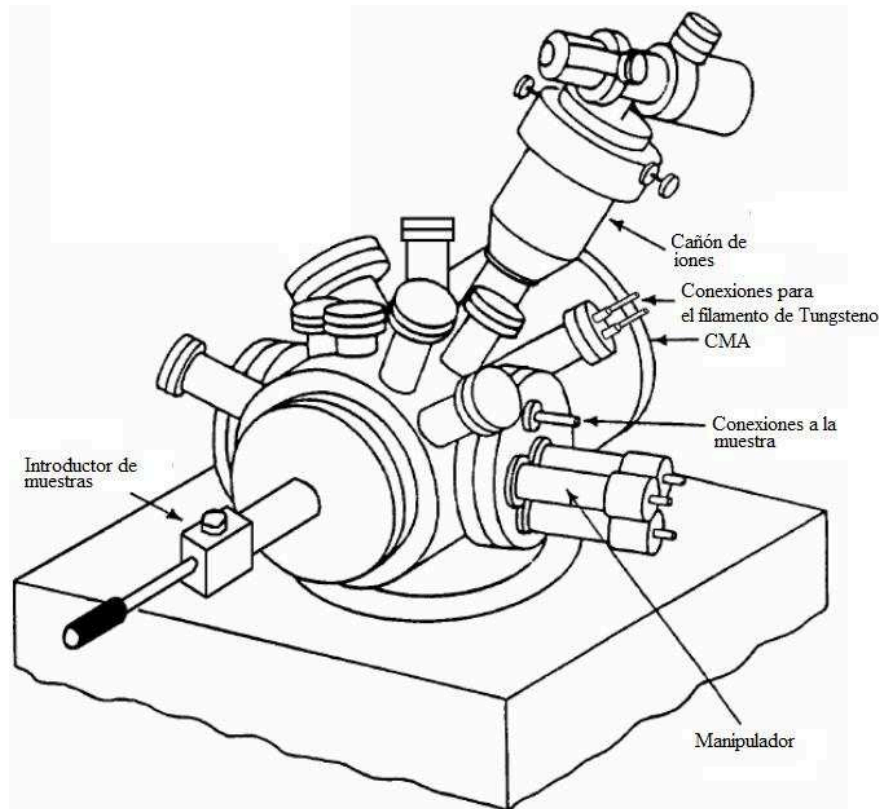
A partir de un análisis cuantitativo de los espectros de EELS y con la ayuda de ciertos algoritmos es posible obtener información directa de la función dieléctrica del material estudiado y, por lo tanto, de sus propiedades electrónicas [9].

### **2.3. Arreglo experimental (Espectrómetro comercial)**

El trabajo de tesis fue realizado íntegramente en el Laboratorio de Física de Superficies e Interfaces del Instituto de Física del Litoral (CONICET-UNL) en un espectrómetro de electrones Auger de tipo comercial.

Un sistema de espectroscopia de electrones Auger consiste en una cámara de ultra alto vacío, un cañón de electrones para excitar la muestra y un analizador de energías, para la detección de los picos de electrones Auger en la distribución total de energías de electrones secundarios [10]. El espectrómetro Auger comercial utilizado fue un Perkin Elmer PHI 590 cuyos componentes principales se detallan a continuación (la parte superior del espectrómetro es esquematizada en la figura 2.8):

- Cámara de ultra alto vacío.
- Cañón de electrones como fuente de excitación primaria.
- Cañón de iones de gases nobles (He, Ar, Ne)
- Analizador de energías de los electrones de Espejo Cilíndrico de paso simple (CMA).
- Detector – Multiplicador de electrones (CEM).



**Figura 2.8:** Esquema de la parte superior del espectrómetro Perkin Elmer PHI 590 utilizado.

### ***Cámara de ultra alto vacío***

Dentro de la cámara las muestras son colocadas en un portamuestras montado sobre un carrusel en forma de disco, que permite la rotación sobre su propio eje y tres movimientos traslacionales (x,y,z) mediante el manipulador. El carrusel cuenta con ocho bahías para colocar los portamuestras, dos de las cuales cuentan con un sistema de calentamiento, que consiste de un filamento de tungsteno que se ubica detrás del portamuestras. Este sistema permite realizar recocidos mediante radiación térmica y bombardeo electrónico. La presión base en la cámara es del orden de  $10^{-10}$ Torr.

### ***Cañón de electrones***

La fuente de excitación de este espectrómetro genera un haz monocromático de electrones entre 0,1 y 5 keV de energía. Los electrones son emitidos termoiónicamente al calentar un cristal de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ). El calentamiento se realiza por efecto Joule haciendo circular por él una corriente de 2A. El  $\text{LaB}_6$  posee menor función trabajo y

por lo tanto una mayor emisividad ( $10^6$  A/cm<sup>2</sup>) que el tungsteno ( $10^4$  A/cm<sup>2</sup>), el cual es el material elegido como emisor termoiónico típico.

El haz de electrones es focalizado por un sistema conformado por dos lentes condensadoras y una objetiva. Se pueden lograr diámetros del haz de 30µm a una corriente y energía de 1µA y 2 keV respectivamente. Las corrientes máximas que suministra este cañón son de 5µA a 0,5 keV y 10µA y 2 keV. El cañón de electrones es concéntrico al analizador cilíndrico. Una característica muy importante de este tipo de cañón es su bajo nivel de ruido.

### ***Cañón de iones***

El uso principal del cañón de iones de gases nobles es proveer al equipo de la posibilidad de: a) limpiar las muestras por decapado iónico y b) realizar análisis químicos en profundidad. Durante este tipo de análisis el cañón dispara iones de gases nobles (usualmente Ar) cuyo impacto sobre la muestra erosiona (de ser suficiente la energía de los iones) la superficie haciendo accesible el análisis mediante AES de la misma. Sin embargo, también puede ser utilizado como fuente de excitación para técnicas como espectroscopia de masas de iones secundarios o bien espectroscopia de electrones secundarios emitidos inducida por bombardeo iónico. Consta de una cámara de ionización en cuyo interior el gas a una presión de entre  $10^{-6}$  Torr y  $10^{-5}$ Torr es bombardeado por el flujo de electrones entre un filamento de tungsteno y una grilla polarizada a +200 V contra la que son acelerados. Los iones producidos son extraídos mediante la aplicación de un potencial de -200 V entre el filamento y una placa perforada.

Los iones son acelerados y enfocados a través de una serie de lentes electrostáticas. Finalmente, el haz puede ser deflectado o barrido mediante la generación de campos eléctricos entre pares de placas cruzadas a la salida del cañón. El cañón produce haces iónicos de entre 0,5 y 5 keV y la corriente de iones puede ser variada mediante el aumento de la corriente del filamento o bien aumentando la presión en la cámara.

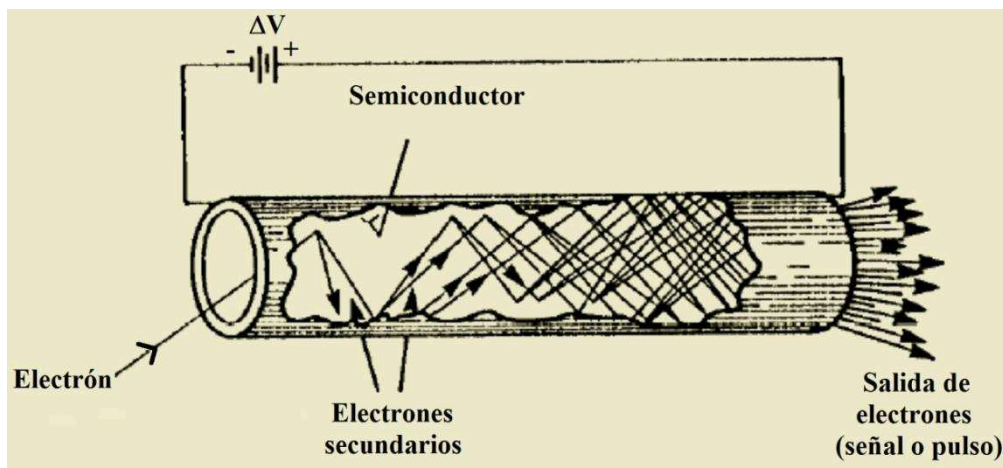
Mientras las densidades de corrientes usuales para la limpieza de las muestras por decapado iónico están en el orden del µA/cm<sup>2</sup>, las utilizadas en los experimentos en la cual se usa el cañón como fuente de excitación son del orden del nA/cm<sup>2</sup>. El haz iónico incide sobre la muestra, localizada a 5 cm del cañón en un ángulo fijo de 54° con respecto a la

normal de la muestra. El centrado grueso del haz de iones se realiza por medio de tornillos de ajuste externos que permiten un desplazamiento de 4 mm en horizontal y vertical. El centrado fino se realiza mediante las placas deflectoras ya mencionadas. Se debe notar que al carecer de filtro de masas se debe garantizar el correcto horneado y mantener la pureza de los gases en los tubos, manifold y elementos de conducción. Este punto merece especial atención debido a la elevada sensibilidad de las técnicas involucradas a la contaminación.

### **Analizador de energías de Espejo Cilíndrico de paso simple (CMA)**

El analizador de electrones del equipo es un analizador dispersivo de espejo cilíndrico (CMA) de paso simple. Está formado por dos cilindros coaxiales con el cañón de electrones, el cilindro interno es mantenido al potencial de referencia (tierra) mientras el externo es negativo.

Variando el potencial del cilindro externo se permite el paso a electrones de distintas energías hasta el multiplicador de electrones (generalmente conocido como Channeltron, ver figura 2.9). Cuando el multiplicador recibe electrones se produce en su interior una avalancha de electrones favorecida por la alta emisividad electrónica del material que lo compone, la aplicación de un potencial acelerante y por la geometría del mismo. Así la cantidad de electrones producida por cada electrón incidente es de entre  $10^6$  y  $10^8$  electrones.



*Figura 2.9: Esquema del amplificador (Channeltron).*



La corriente de electrones generada es enviada a un contador de pulsos, fuera de la cámara, que la integra en un dado período de tiempo obteniendo así en número de cuentas ( $N(E)$ ).

Debido a que la ganancia del multiplicador de electrones no es constante para electrones con energía menor que 200eV, los electrones son acelerados hacia una grilla situada en la entrada del Channeltron. Un efecto adverso de tal polarización es que el número de electrones generados en el Channeltron desciende, al disminuir la diferencia de potencial que acelera los electrones en el interior del multiplicador.

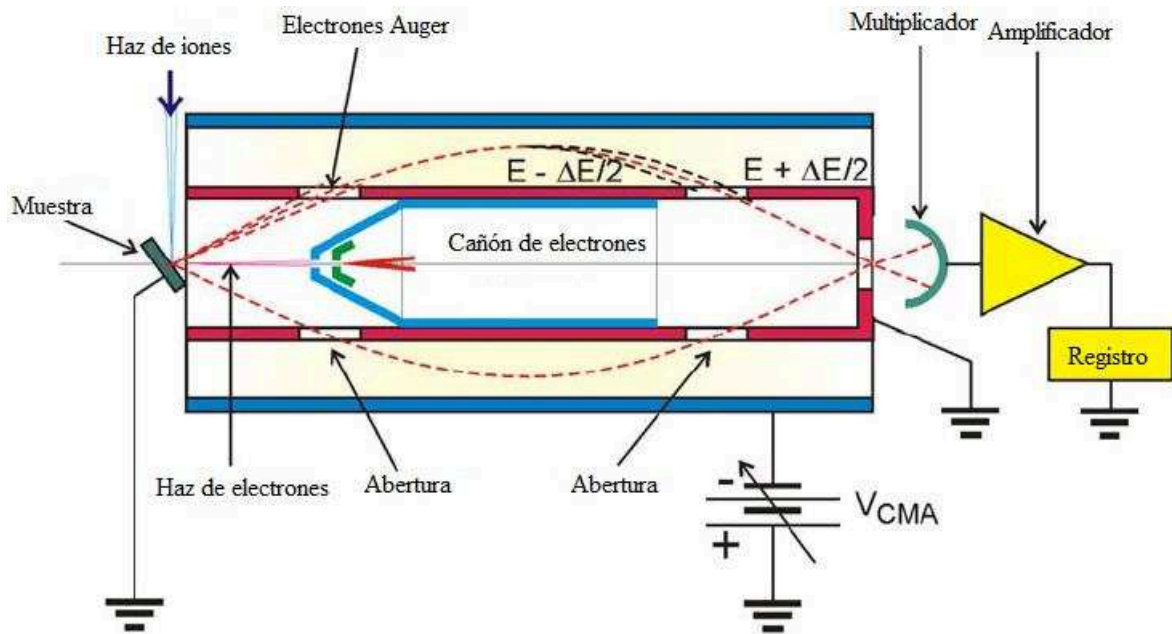
La adquisición de los espectros puede realizarse en dos modos distintos. Uno de los modos es el llamado modo pulso, en el cual el número de cuentas generado por el contador de pulsos se registra en forma directa en función de la energía. La transmisión de este tipo de analizadores es proporcional a la energía por lo que la ordenada de espectros resultantes da cuenta del producto  $N(E)*E$ .

El otro modo en el que se realiza la adquisición es el modo “Lock in”. En este modo se suma una pequeña señal sinusoidal de tensión al potencial impuesto al cilindro externo del analizador. La corriente de electrones ( $I$ ) generada en estas condiciones por el multiplicador es introducida a un amplificador sensible a fase (conocido comúnmente como Lock in) cuya referencia de fase es proporcional a la señal sinusoidal sumada al cilindro externo del analizador. Así se tiene que la corriente es una función del potencial dispersivo ( $V$ ) aplicado al cilindro externo y a la tensión de modulación sinusoidal. Recuperando la señal en fase con la modulación se obtiene una magnitud proporcional a la derivada de la señal inicial.

Dado que los picos Auger suelen tener magnitudes pequeñas y hallarse montados sobre una línea de base ancha de suave dependencia funcional producida por electrones que han sufrido una colisión inelástica, la derivada resalta la presencia de estos electrones.

Debido a que solo la señal que posee la misma fase que la modulación es tenida en cuenta, el ruido resulta mucho menor que en el caso del modo pulso. Por el contrario, trabajar con una tensión pico a pico grande en la modulación ( $k$ ) puede producir ensanchamiento y pérdida de detalle en las estructuras debido que disminuye la resolución. Es de notar que en el caso de ser necesaria la derivada segunda de la señal deberá sintonizarse el “lock in” al doble de frecuencia y/o desfasado  $90^\circ$  con respecto a la fase de la modulación [11].

En la figura 2.10 se puede observar un esquema del analizador y su posición dentro del espectrómetro.



**Figura 2.10:** Esquema del analizador CMA y su posición relativa a los demás elementos del espectrómetro Perkin Elmer PHI 590.

Una vez obtenido los datos, estos son enviados a un ordenador donde los espectros pueden observarse directamente por medio de un monitor a la vez que son almacenados en el mismo.

## 2.4. Arreglo experimental para EBID

Un esquema general del proceso de generación por deposición inducida por bombardeo electrónico puede observarse en la figura 2.11. En ella se distinguen tres etapas: *i*) el sustrato en presencia del gas precursor (en nuestro caso etileno), *ii*) bombardeo electrónico de la muestra; y *iii*) formación de la muestra sobre el sustrato.

Todas las muestras crecidas por EBID en esta tesis fueron realizadas dentro del espectrómetro comercial descrito en la sección precedente con una presión base en el rango de  $10^{-10}$  Torr. Dos técnicas de análisis fueron empleadas: Espectroscopia de Electrones Auger (AES) y Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones (REELS).

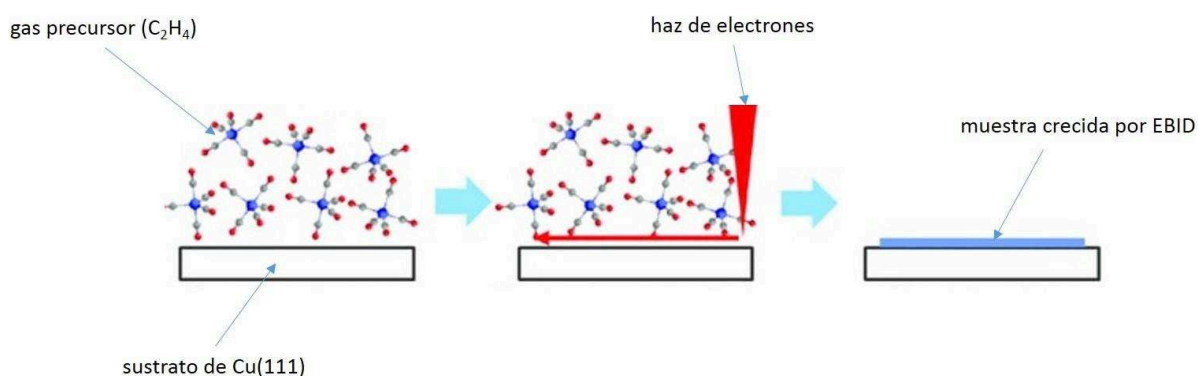
Los espectros AES fueron adquiridos en el modo diferencial (amplitud de modulación 4 Vp-p, resolución del analizador de 0,3%), la energía de electrones primario de 3 keV y una corriente de electrones primaria de 1  $\mu$ A.

La superficie del monocristal de Cu (111) se limpió mediante ciclos de bombardeo con iones  $\text{Ar}^+$  de 2 keV y 1 keV, y posterior recocido a una temperatura de 820 K por 5 minutos, hasta que no se observan contaminantes en los espectros AES.

La fuente de electrones empleada para EBID consiste de un filamento de tungsteno de 0,15mm de diámetro colocado frente a la muestra ( $\sim 2$ cm). Una diferencia de potencial de 350V es aplicada entre el filamento y la muestra, obteniéndose una densidad de corriente de 2mA/cm<sup>2</sup>. Estas condiciones se mantuvieron constantes durante todas las deposiciones. Debido a la incidencia de los electrones sobre la muestra, la temperatura mínima sobre la misma fue de 570K.

El etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ , pureza de 99,7%) fué introducido al sistema usando una válvula de pérdida para UHV y la presión (en el rango de  $10^{-7}$  Torr.) fue medida con un manómetro de ionización Bayard-Alpert.

Un filamento colocado detrás del monocristal fue utilizado para calentar adicionalmente la muestra hasta 870K. La temperatura fue medida con una termocupla chromel-alumel posicionada en contacto directo con la muestra.



**Figura 2.11:** Esquema general del proceso de generación de muestras crecidas por EBID.

## Referencias

- [1] D. Chattarji, The theory of Auger transitions, Academic Press, 1976.
- [2] R. Weissmann, K. Müller, Auger electron spectroscopy - a local probe for solid surfaces, Surface Science Reports, 1 (1981) 251-309.
- [3] A.M. Ilyin, New class of electrostatic energy analyzers with a cylindrical face-field, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 500 (2003) 62-67.
- [4] D. Coster, R.D. L. Kronig, New type of auger effect and its influence on the x-ray spectrum, Physica, 2 (1935) 13-24.
- [5] M.P. Seah, W.A. Dench, Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, Surface and Interface Analysis, 1 (1979) 2-11.
- [6] J.J. Lander, Auger Peaks in the Energy Spectra of Secondary Electrons from Various Materials, Physical Review, 91 (1953) 1382-1387.
- [7] J. Hillier, R.F. Baker, Microanalysis by Means of Electrons, Journal of Applied Physics, 15 (1944) 663-675.
- [8] H.C. Shin, D. Tahir, S. Seo, Y.R. Denny, S.K. Oh, H.J. Kang, S. Heo, J.G. Chung, J.C. Lee, S. Tougaard, Reflection electron energy loss spectroscopy for ultrathin gate oxide materials, Surface and Interface Analysis, 44 (2012) 623-627.
- [9] W.S.M. Werner, Simple algorithm for quantitative analysis of reflection electron energy loss spectra (REELS), Surface Science, 604 (2010) 290-299.
- [10] N.C.M. L. E. Davis, P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Eden Prairie, Minnesota (USA), 1976.
- [11] G. Ruano, Caracterización Superficial de Nanomateriales y Sistemas de Interés Nanotecnológico, in, Universidad Nacional del Litoral., 2010.

## Capítulo 3

### **Resultados y discusión**

#### **3.1. Introducción**

Tal como se menciona en el capítulo anterior los experimentos de EBID fueron realizados en un sistema de análisis de superficies comercial de ultra alto vacío con una presión base de  $10^{-10}$ Torr. Durante la realización del experimento se alcanza una presión máxima de  $2 \times 10^{-7}$ Torr. La determinación de la temperatura del sustrato se realiza por medio de una termocupla tipo K integrada al portamuestras. La regulación de la presión de etileno en la cámara se realiza por medio de una válvula de pérdida (Varian leak valve) y la medición de la presión se realiza con un manómetro de ionización. Los espectros Auger y REELS fueron adquiridos mediante el uso de un analizador electrostático de espejo cilíndrico (CMA) con una resolución de 0,3%. Las mediciones de REELS fueron realizadas utilizando el modo de contador de pulsos del espectrómetro y los espectros de electrones Auger se adquieren en el modo diferencial *lock in*. Como fuente de electrones se utilizó un filamento de Tungsteno toriado que se polariza respecto de la muestra. Las deposiciones, la medición de los espectros y la limpieza de la muestra de Cu(111) se realizan *in situ*. La elección del monocristal de Cu(111) se fundamenta en la estructura cristalina (hexagonal centrada) que presenta el cobre en esta proyección. Este tipo de estructura es similar a la del grafeno, por lo que, si se pretende crecer este material, las condiciones para hacerlo sobre Cu(111) serán indudablemente mejores que en alguna otra cara del mismo metal.

En los experimentos realizados se varió la presión de etileno en la cámara y la temperatura del sustrato, manteniendo constante los demás parámetros, como la energía y la corriente de los electrones, y las condiciones de adquisición de los espectros Auger y

REELS. En la Tabla 3.1 se resumen los experimentos realizados. En primer lugar se realizó un experimento de control que consistió en bombardear la muestra con electrones de 350eV pero sin introducir etileno en la cámara. Con esta configuración experimental, el carbono que se deposita es el residual de la cámara (con una presión de  $2 \times 10^{-9}$ Torr) y se observa que la temperatura del sustrato asciende a 570K, debido al bombardeo electrónico. De este modo, ésta es la mínima temperatura del sustrato, para la corriente y energía de bombardeo electrónico elegidas. Como se detalló en el capítulo 2, para elevar la temperatura de la muestra, el portamuestra consta de un sistema de calentamiento por bombardeo electrónico en su reverso.

<b>Presión de etileno en la cámara</b>	<b>Temperatura del sustrato</b>	<b>Energía de los electrones</b>
<b>Sin gas (<math>2 \times 10^{-9}</math>Torr)</b>	570K	350eV
<b><math>1 \times 10^{-7}</math>Torr</b>	570K	350eV
	870K	350eV
<b><math>2 \times 10^{-7}</math>Torr</b>	570K	350eV
	870K	350eV

**Tabla 3.1:** Resumen de los experimentos realizados.

La deposición de etileno se realizó a dos presiones diferentes, y en cada caso se varió la temperatura del sustrato. Para realizar un seguimiento de la deposición, durante cada experimento se grafican las relaciones de las intensidades pico a pico del Cu MVV (o Cu LVV) y el C KLL de los espectros Auger adquiridos.

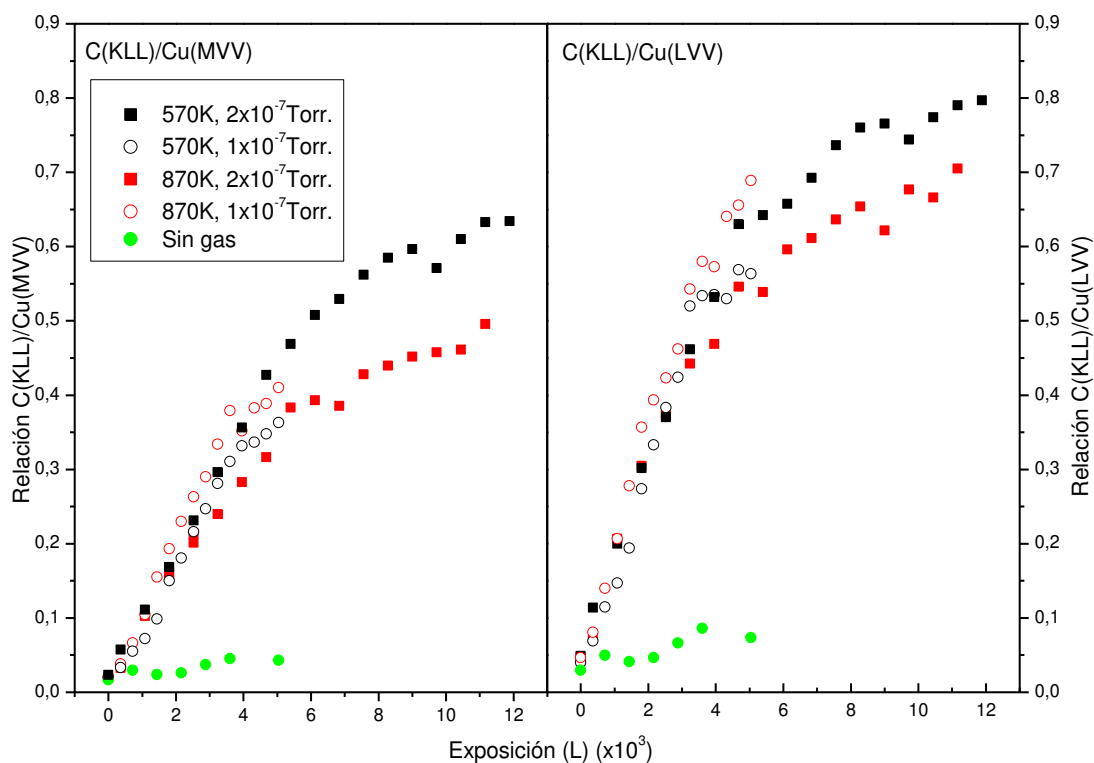
En la adquisición de los espectros Auger se utilizaron como fuente de excitación electrones de 3keV de energía, una corriente adsorbida de  $0,5 \mu\text{A}$ , una magnificación de 200X (que se elige de modo de no modificar significativamente la muestra con una elevada densidad de corriente del cañón de electrones), una sensibilidad de 100X y un voltaje de multiplicación de 1350V. Los espectros REELS fueron adquiridos con electrones de 200eV, una corriente adsorbida de  $0,05 \mu\text{A}$ , una magnificación de 1000X, un voltaje de multiplicación de 1600V, una polarización de 200V en la entrada del channeltron, y se trabajó

en el modo contador de pulsos del espectrómetro. Estas condiciones de adquisición se mantuvieron constantes durante todas las mediciones realizadas.

## 3.2. Resultados

### 3.2.1. Deposición de Carbono: análisis de las intensidades Auger

En la figura 3.1 se muestran las relaciones entre las intensidades Auger C(KLL) y Cu(MVV) (figura a) y Cu(LVV) (figura b) para todos los experimentos listados en la Tabla 3.1 en función de la exposición. La exposición se encuentra expresada en Langmuir [L] ( $1L = 10^{-6}$ Torr.s) y se debe hacer notar que en todos los experimentos el tiempo de exposición máximo fue de 16 hs aproximadamente.



**Figura 3.1:** Dependencia de las relaciones de intensidades entre los picos Auger C(KLL) /Cu(MVV) (a) y C(KLL) / Cu(LVV) (b) con la exposición del sustrato. Los resultados se muestran para dos temperaturas del sustrato diferentes y dos presiones diferentes indicadas en el gráfico. El caso “sin gas” corresponde a un tiempo de exposición de 7hs (la exposición en [L] es irreal, por motivos de escala).

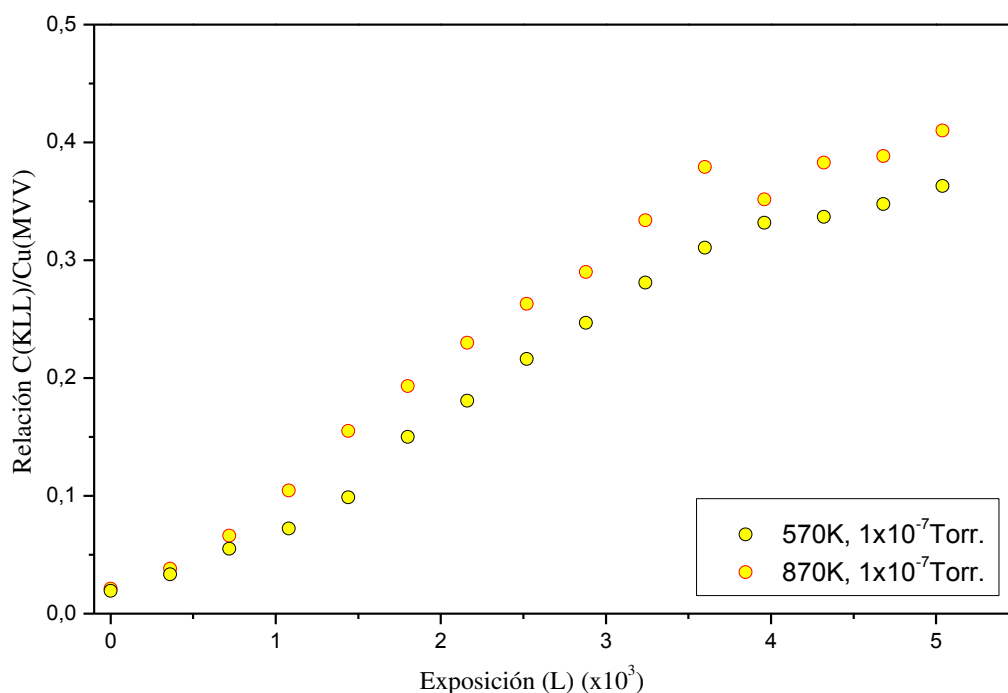
Lo primero que puede observarse de esta figura es que, en el experimento realizado sin introducir gas en la cámara ( $P = 2 \times 10^{-9}$  Torr) en el que la muestra limpia es bombardeada con electrones de 350 eV, la cantidad de carbono residual depositado es despreciable frente a las cantidades luego medidas en presencia de etileno.

En esta figura se observa también que, en los primeros 4000 L, la velocidad de deposición de carbono en la superficie del cristal depende ligeramente de las condiciones de presión y temperatura. Por encima de este valor de exposición y a altas presiones de etileno, se observa una dependencia más fuerte con la temperatura, depositándose más carbono a menor temperatura, consistentemente con lo observado en otros trabajos en ausencia de bombardeo electrónico [1]. A partir de estos resultados se puede concluir que, en lo que a cantidad de carbono depositado se refiere, la situación de máxima deposición analizada corresponde a una presión de etileno de  $2 \times 10^{-7}$  Torr y a una temperatura de sustrato de 573 K.

En la figura 3.1 también se observa que ambas relaciones presentan dependencias con la exposición similares por lo que el análisis se realizará sobre solo una de ellas:  $C(KLL)/Cu(MVV)$ .

Para un estudio más detallado se separarán las dependencias para alta y baja presión obtenidas. En la Figura 3.2 se muestra la relación entre las intensidades pico a pico de las señales Auger entre el pico C(KLL) y el Cu(MVV) en función de la exposición para una presión de etileno en la cámara de  $1 \times 10^{-7}$  Torr. Estos resultados se muestran para dos temperaturas diferentes del sustrato: 570 K (temperatura mínima) y 870 K.

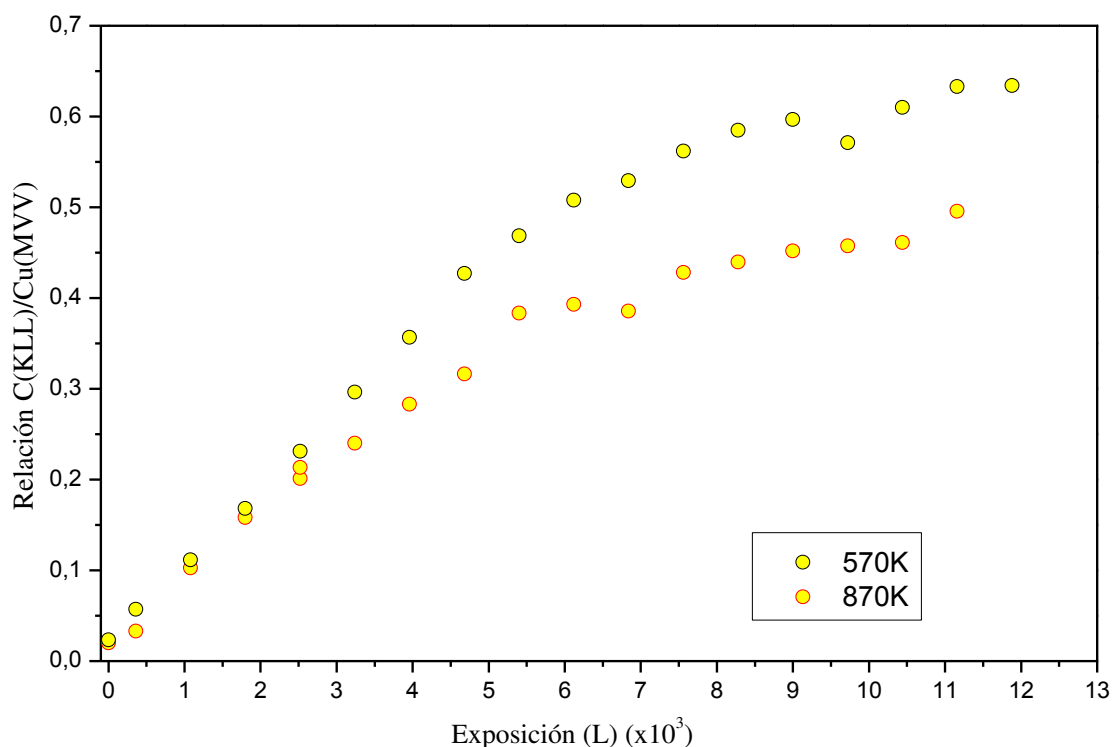




**Figura 3.2:** Dependencia de las relaciones de intensidades entre los picos Auger C(KLL) y Cu(MVV) con la exposición del sustrato a  $1 \times 10^{-7}$  Torr de etileno. Los resultados se muestran para dos temperaturas del sustrato diferentes.

Si bien en la figura 3.2 no se observan cambios significativos al aumentar la temperatura del sustrato, la relación de intensidades Auger C(KLL)/Cu(MVV) es claramente mayor cuando la temperatura del sustrato se lleva a 870K en casi todo el rango de exposición analizado. Este resultado demuestra que a ésta temperatura se favorece la adsorción de carbono por parte de la superficie del Cu(111). El cambio más importante se da en los primeros 2000 L donde la velocidad de deposición aumenta con el incremento en la temperatura del sustrato. Para valores mayores de exposición, la velocidad de deposición es similar para ambas temperaturas estudiadas.

En la Figura 3.3 se muestran curvas análogas al caso anterior, en donde la presión de etileno se incrementó a  $2 \times 10^{-7}$  Torr. y los demás parámetros se mantuvieron constantes.



**Figura 3.3:** Dependencia de las relaciones de intensidades entre los picos Auger C(KLL) y Cu(MVV) con la exposición del sustrato a  $2 \times 10^{-7}$  Torr de etileno. Los resultados se muestran para dos temperaturas del sustrato diferentes.

En la Figura 3.3 se observa que el comportamiento de la deposición de carbono con la temperatura es inverso al observado en el caso anterior. Para una presión de etileno de  $2 \times 10^{-7}$  Torr la mayor temperatura del sustrato provoca que se deposite menos carbono. Además, las diferencias más importantes se obtienen para exposiciones mayores que los 3000L, a diferencia de lo observado a menor presión.

Es de esperar que, si la formación de compuestos carbonáceos creciera de forma continua y uniforme con la exposición la relación de intensidades tendería a infinito para valores de exposición suficientemente grandes, ya que mientras la señal del C(KLL) crecería continuamente con la exposición, la del Cu(MVV) decaería con el espesor del material carbonáceo en forma exponencial, con una constante de decaimiento equivalente al camino libre medio de los electrones Auger MVV del Cu (0,36nm [2]). Como experimentalmente no se observa esta situación, es evidente que el espesor del material carbonáceo depositado es menor que el camino libre medio de los electrones del Cu y/o la cobertura de la superficie del sustrato no es completa. La tendencia hacia la saturación para exposiciones

suficientemente grandes está íntimamente relacionada a un decrecimiento en la velocidad de formación del compuesto carbonáceo. Esto implicaría que las señales Auger del C y del Cu cambian poco cuando la exposición aumenta (idem para la relación C(KLL)/Cu(MVV)).

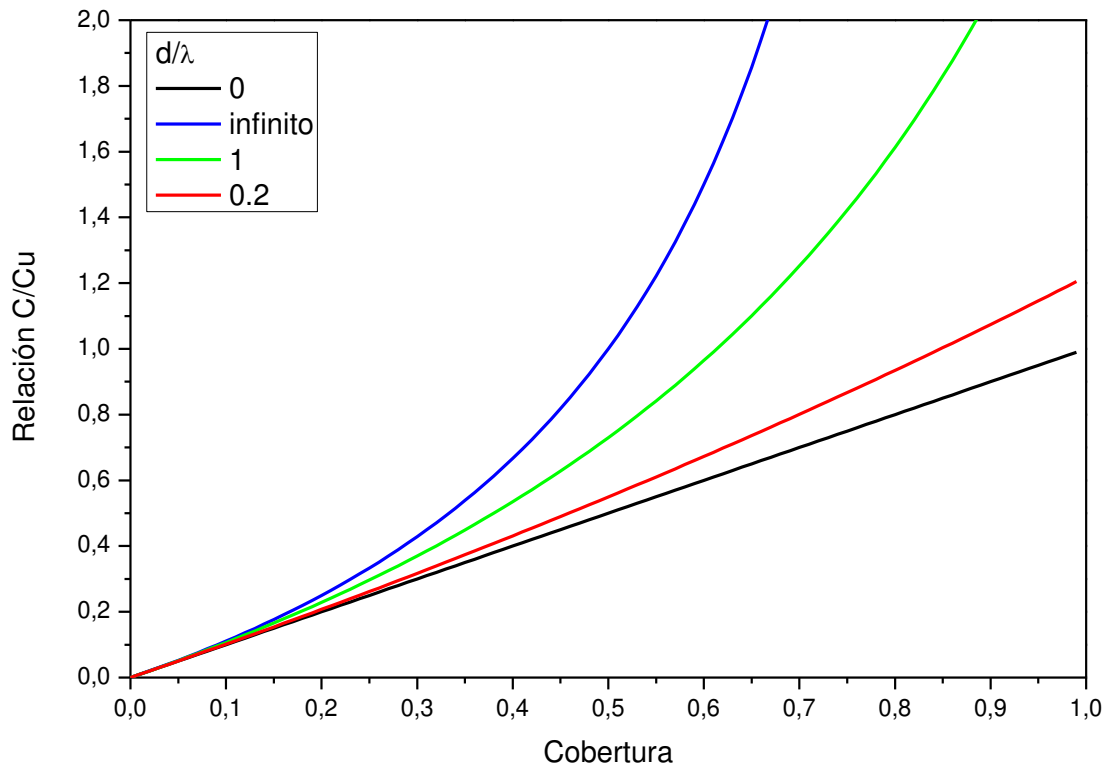
Para explicar la dependencia de la relación de intensidades C/Cu con la exposición observada en la primera etapa de formación del compuesto carbonáceo se plantea el siguiente modelo simple. Sea  $x$  el porcentaje de cobertura del sustrato (con  $0 < x < 1$ );  $d$  el espesor de la capa del material carbonado formado (asumido monocapa en las primeras etapas de formación);  $\lambda$  el camino libre medio de los electrones del Cu;  $I_C$  la intensidad de la señal Auger para el C(KLL); y  $I_{Cu}$  la intensidad de la señal Auger para el Cu. Luego:

$$I_C = \alpha_C x \quad I_{Cu} = \alpha_{Cu} \left( (1-x) + x e^{-d/\lambda} \right) \quad \alpha_C, \alpha_{Cu} \text{ constantes}$$

$$\Rightarrow \frac{I_C}{I_{Cu}} = \frac{\alpha_C}{\alpha_{Cu}} \frac{x}{(1-x) + x e^{-d/\lambda}} \quad (1)$$

Para  $\frac{\alpha_C}{\alpha_{Cu}} = 1$ , se puede demostrar fácilmente que la derivada de la relación de intensidades respecto de  $x$  es siempre mayor o igual a 1, independientemente del valor de  $d/\lambda$ , y alcanza el valor 1 solo para  $d/\lambda = 0$ .

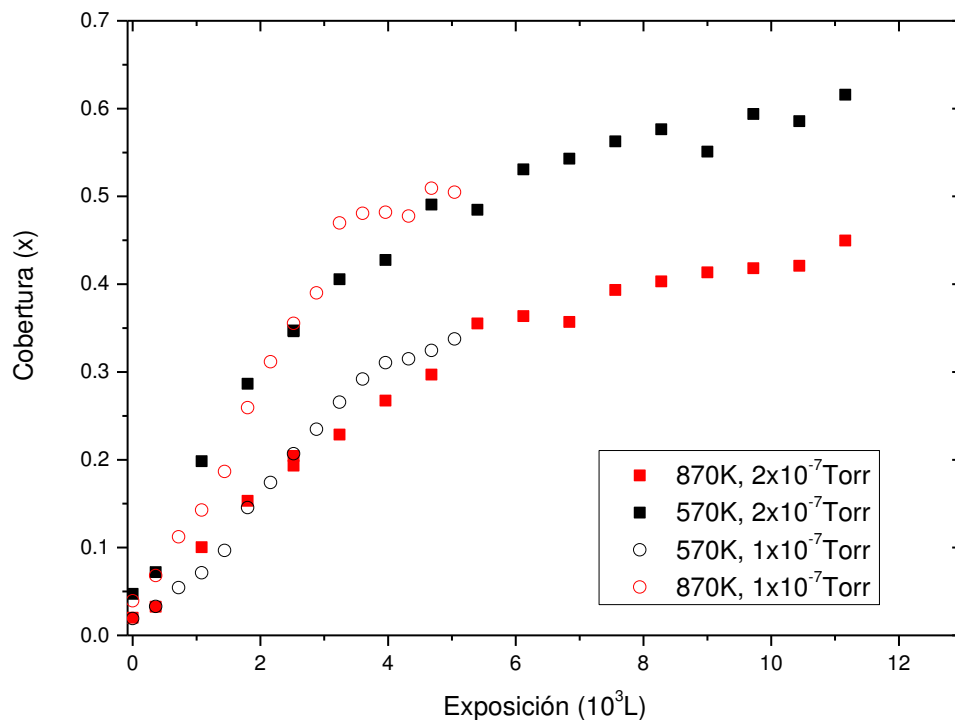
Si bien el parámetro  $\lambda$  es conocido (0,36nm para los electrones del Cu(MVV) y 0,54nm para los electrones Cu(LVV) [2]), el parámetro  $d$  podría variar dependiendo del compuesto carbonáceo formado. En la figura 3.4 se grafica la relación de intensidades mostrada en la ecuación (1) en función de  $x$  (cobertura del sustrato) para distintos valores de  $d/\lambda$ , asumiendo que  $\frac{\alpha_C}{\alpha_{Cu}} = 1$ . Es relevante destacar que si el compuesto carbonáceo formado fuese grafeno, el espesor  $d$  tomaría el valor 0,37nm [3], y el parámetro sería  $d/\lambda \sim 1$  para Cu(MVV) (línea verde, figura 3.4) o 0,2 para Cu(LVV) (línea roja, figura 3.4).



**Figura 3.4:** Dependencia de las relaciones de intensidades entre los picos Auger C(KLL) y Cu(MVV) con la cobertura del sustrato ( $x$ ) de acuerdo a la ecuación (1). Los resultados se muestran para distintos valores del parámetro  $d/\lambda$ .

Si la dependencia de la cobertura con la exposición fuese lineal la figura 3.4 debería describir correctamente el comportamiento mostrado en las figuras 3.2 y 3.3. El hecho de que este modelo sencillo no explique por completo el comportamiento experimental estaría indicando que el recubrimiento no es proporcional a la exposición y que existirían al menos dos etapas con velocidades de formación diferentes: una hasta  $\sim 5000$  L y la otra sensiblemente menor para exposiciones mayores.

Con el fin de profundizar lo descrito anteriormente, en la figura 3.5 se grafica la cobertura ( $x$ ) en función de la exposición para todos los experimentos, pero utilizando la relación C(KLL)/Cu(LVV), de manera que el factor  $d/\lambda \sim 0,2$  y para  $\frac{\alpha_C}{\alpha_{Cu}} = 1$  utilizando la ecuación 1. En la figura 3.5 se evidencian dos regímenes de crecimiento para todas las deposiciones realizadas, desde que se inicia hasta un valor que ronda los 4000L se observa una velocidad de crecimiento, que se atenúa significativamente por encima de este valor de exposición.

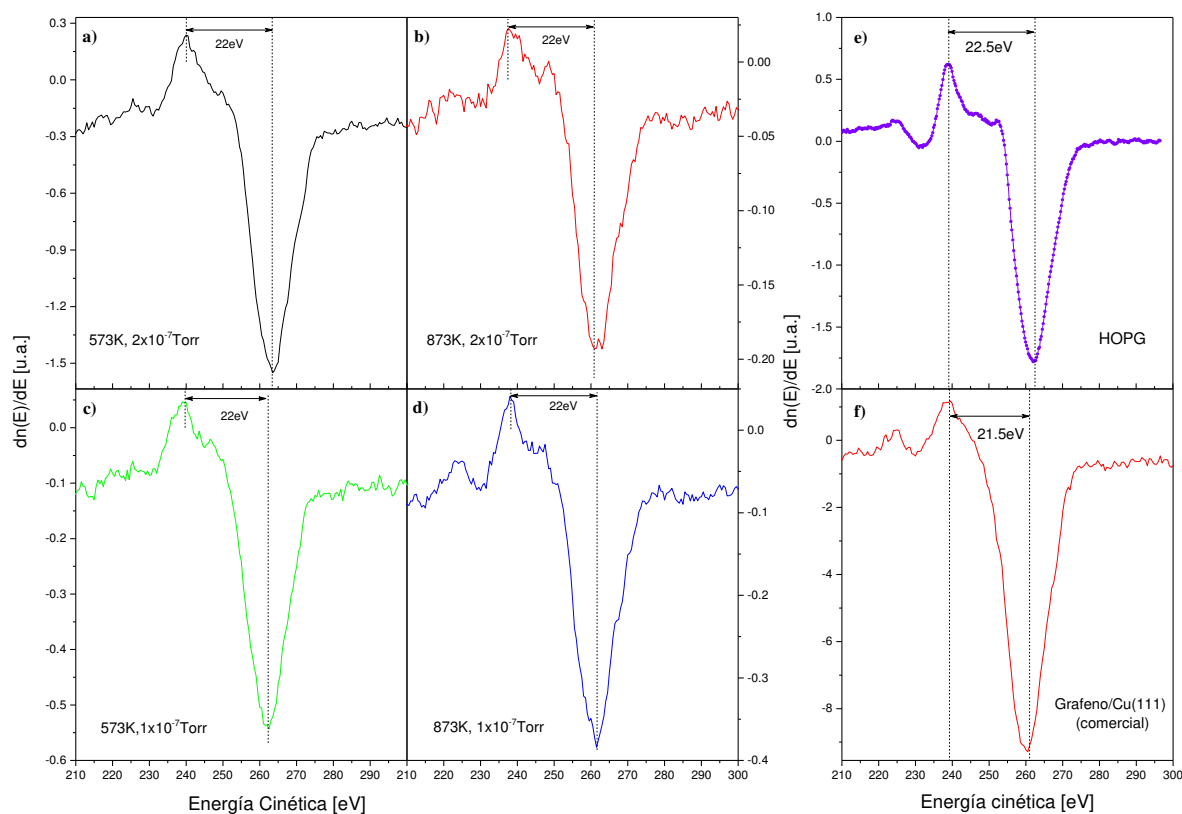


**Figura 3.5:** Dependencia de la cobertura ( $x$ ), (calculada a partir de la Ecuación 1) con la exposición del sustrato. Los resultados se muestran para dos temperaturas y presiones del sustrato diferentes.

### **3.2.2. Análisis estructural del Carbono depositado: forma de las señales Auger**

Con el objeto de obtener información acerca de la estructura molecular del carbono depositado, se realizó un análisis de la forma de los picos Auger (*line shape*) del C(KLL) [4-7]. Es conocido que, tanto la energía como la forma de línea de los picos Auger contienen información acerca del entorno químico de los átomos. Si bien todavía se desconoce en detalle la relación entre los distintos tipos de entorno químico posibles con cada característica de los picos Auger ya que las predicciones teóricas son muy dificultosas, el análisis se suele basar en comparaciones con espectros Auger de referencia.

En la Figura 3.6. se muestran los espectros finales del C(KLL) para todas las deposiciones por EBID realizadas.



**Figura 3.6:** Señal Auger del carbono correspondiente al pico C(KLL) después de las deposiciones por EBID para distintos valores de presión de etileno  $P$  y temperatura del sustrato,  $T$ : a)  $P=2 \times 10^{-7}$  Torr.,  $T=573$  K; b)  $P=2 \times 10^{-7}$  Torr.,  $T=873$  K; c)  $P=1 \times 10^{-7}$  Torr.,  $T=573$  K; y d)  $P=1 \times 10^{-7}$  Torr.,  $T=873$  K. Para comparación se presentan las señales Auger correspondientes al grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) (e); y de la muestra de grafeno comercial (monocapa) crecida sobre Cu(111) (f)

En primer lugar, la comparación directa entre todas las señales Auger C(KLL) presentadas en la Figura 3.5 (a-d) arroja una notoria similitud en la forma de los picos en todos los casos analizados. Un análisis cualitativo de estos espectros muestra que, aunque con diferente cantidad de material depositado, el compuesto carbonáceo formado sería el mismo para todas las configuraciones experimentales analizadas. La comparación de la forma de línea de estos cuatro espectros con la señal Auger obtenida para grafeno comercial crecido sobre Cu(111) indica que, más allá de algunas pequeñas diferencias ('hombro' a  $\sim 13$  eV del mínimo, segundo máximo a  $\sim 37$  eV en el mínimo), las mismas guardan mucha similitud entre ellas.

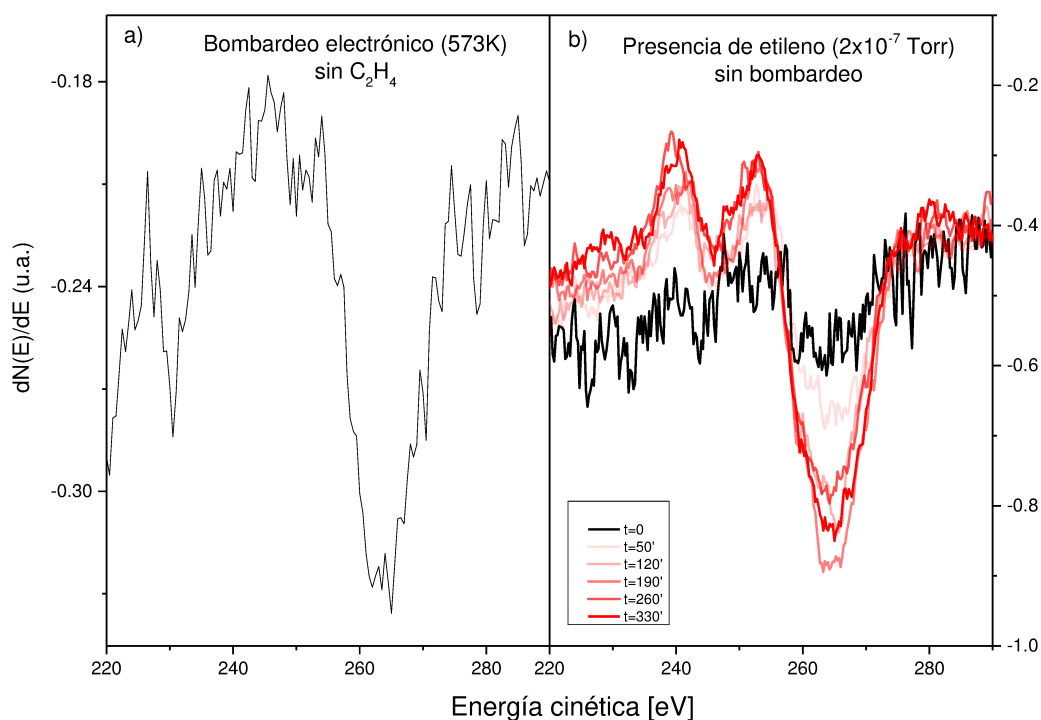
Por otro lado, se puede extraer información química adicional usando el parámetro D del pico Auger C(KLL) [5-7]. De acuerdo a las referencias [5, 7], la distancia entre los

valores de energía para los cuales se obtienen las intensidades máximas y mínimas del pico Auger C(KLL) está directamente asociado a la relación de ligaduras  $sp^3$  y  $sp^2$  entre los átomos de carbono presentes en el compuesto carbonáceo analizado. De este modo, compuestos cuya estructura molecular es similar a la del grafito (con 100% de ligaduras con hibridización  $sp^2$ ) tienen un parámetro D del orden de 22eV, mientras que compuestos cuya estructura molecular es similar a la del diamante (100% de ligaduras  $sp^3$ ) presentan un parámetro D del orden de 14eV. Análogamente, el carbono amorfo tiene un parámetro D próximo al del diamante.

En la Figura 3.6 se indica claramente que el parámetro D del compuesto carbonáceo obtenido (22eV aprox.) por EBID posee la mayoría de sus ligaduras con hibridización  $sp^2$ . La comparación directa con el espectro obtenido para la muestra de grafeno comercial crecido sobre Cu(111) y HOPG indica que las muestras crecidas por EBID son consistentes con la formación de un compuesto gráfitico sobre el monocristal de Cu(111).

Por otro lado, en los dos experimentos de control que se llevaron a cabo (Fig. 3.7), la forma de línea de los picos Auger C(KLL) son completamente diferentes tanto de los compuestos de referencia (grafeno, HOPG) como de los compuestos obtenidos por EBID. La forma de línea en el caso de los experimentos de control se altera de tal forma que resulta difícil determinar sin ambigüedad el factor D que corresponde a estos espectros.

De la Fig. 3.7 se puede advertir que: *i*) en presencia de etileno sin bombardeo, la señal Auger crece a medida que el etileno se va depositando sobre la superficie de Cu; *ii*) la misma satura para tiempos de deposición suficientemente grandes (~260 minutos); *iii*) las formas de línea de ambos casos son completamente diferentes entre sí indicando que los compuestos carbonáceos que se forman en ambos casos son completamente diferentes; y *iv*) la forma de línea observada en presencia de etileno (figura 3.5b) es característica de carbono amorfo depositándose sobre una superficie [8], consistentemente con lo observado previamente sobre Si [9].



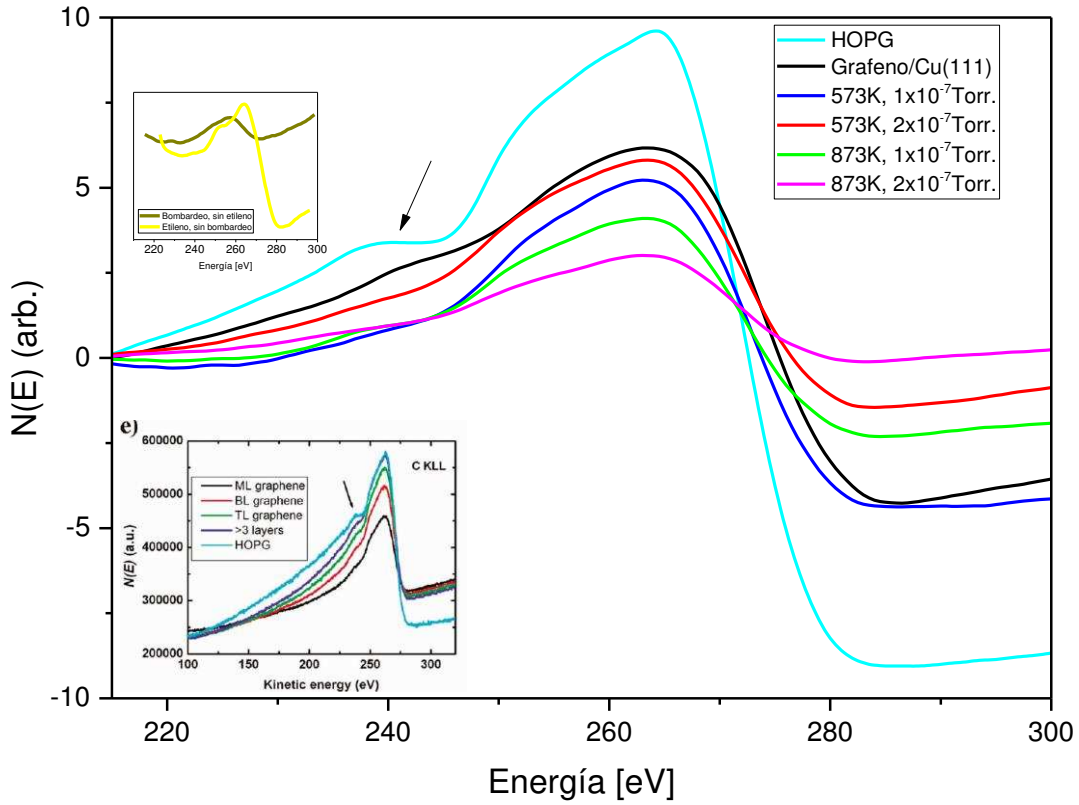
**Figura 3.7:** Señal Auger C(KLL) para experimentos control, a) solo bombardeando la muestra de Cu(111), en ausencia de etileno y b) en presencia de etileno, sin bombardeo electrónico para distintos tiempos de deposición.

Si bien la forma de línea de los espectros Auger derivados o integrados contienen la misma información, recientemente se ha reportado que los espectros Auger C(KLL) integrados de HOPG y grafeno presentan diferencias fácilmente reconocibles [10]. En este trabajo se observó un pico a  $\sim 240$  eV ( $\sim 20$  eV por debajo del máximo) cuya intensidad decrece con el número de capas de grafeno (ver inset en Fig. 3.8). Con el objeto de determinar la presencia de este pico se integraron y compararon los espectros Auger para los distintos casos. La figura 3.8 muestra estos espectros integrados correspondientes a las muestras obtenidas por EBID, contrastados con los respectivos espectros de referencia (HOPG y grafeno).

Varias observaciones pueden hacerse a partir de la figura 3.8: i) los espectros integrados de HOPG y grafeno muestran un pico en  $\sim 240$  eV (indicado en la figura) y son muy similares a los obtenidos por Xu et al. (inset inferior); ii) los espectros integrados correspondientes a las muestras obtenidas por EBID se asemejan más al del grafeno, siendo el correspondiente al caso 573K,  $2 \times 10^{-7}$  Torr el que presenta más similitudes, y iii) los



espectros integrados de los ‘casos control’ (inset superior) son completamente diferentes a los correspondientes a las muestras obtenidas por EBID.



**Figura 3.8:** Señales Auger C(KLL) integradas las distintas muestras obtenidas por EBID bajo las diferentes condiciones experimentales analizadas comparadas con las muestras de comerciales de grafeno/Cu(111) y HOPG. Por comparación se incluyen los espectros obtenidos para los experimentos control (inset superior izquierdo) y los espectros análogos obtenidos en [10] para HOPG y distintas capas de grafeno crecidas sobre Si.

Es de hacer notar también que el pico a aprox. 240eV, claramente observado en el HOPG y que ligeramente aparece en el grafeno, no está presente en las muestras obtenidas por EBID. Esto se podría deber a la existencia de islas, con un recubrimiento no homogéneo, en donde se dificulta la observación del tenue máximo local, apenas detectable en la muestra de grafeno comercial.

### **3.2.3. Análisis estructural por Espectrometría de pérdida de energía de electrones reflejados (REELS).**

La técnica REELS provee información de la estructura electrónica de la muestra bajo análisis, y cuando se usan electrones de baja energía, la técnica es altamente sensible a las primeras capas atómicas de la superficie. Análogamente a lo que sucede con los espectros Auger, generalmente se usa de manera comparativa de modo que, a partir de diferencias relativas en los espectros REELS, se pueden conjeturar cambios en la estructura electrónica de los compuestos analizados. De esta manera, con el fin de obtener información extra acerca de las características de los enlaces químicos y la estructura electrónica del material depositado luego de cada deposición de carbono por EBID, se adquirieron espectros REELS para las distintas situaciones analizadas. Los espectros fueron normalizados y posteriormente se sustrajo el pico elástico previamente ajustado por una gaussiana asimétrica.

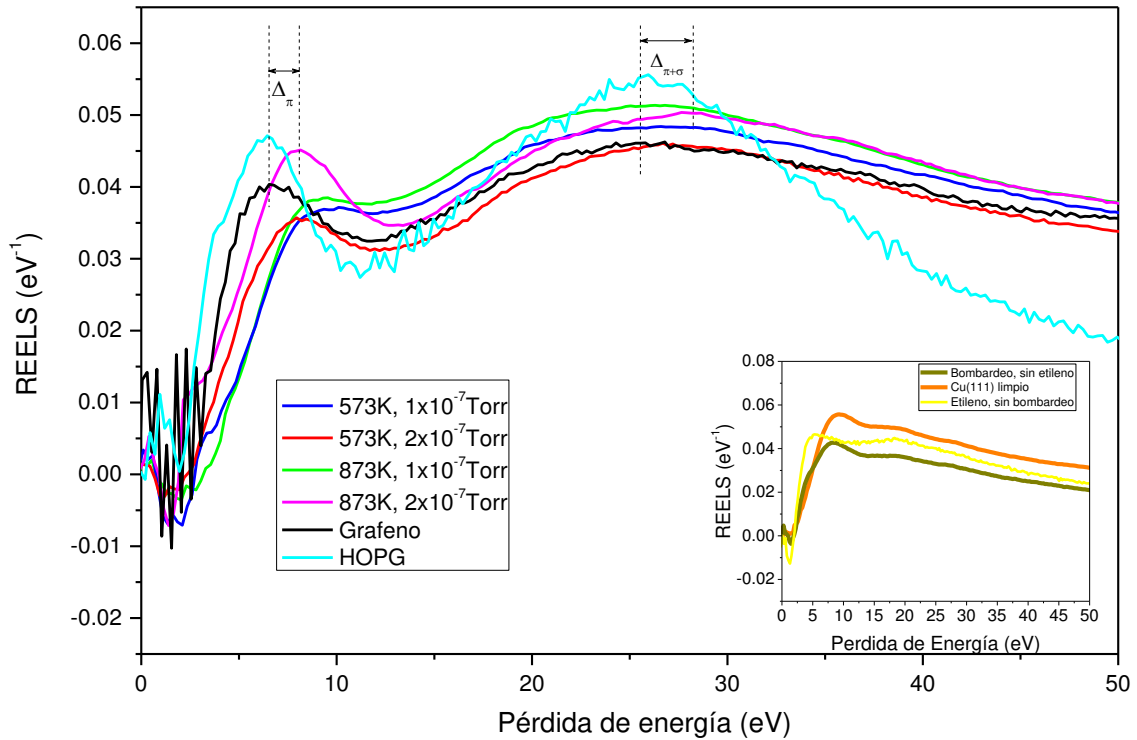
La distribución de pérdida de energía de electrones reflejados para distintos estados alotrópicos del carbono en superficie ha sido estudiada en profundidad de modo que se pueden relacionar la energía de ciertos picos distintivos y la forma de línea en general con determinados compuestos con estructuras bidimensionales o tridimensionales de carbono en superficie [11-13].

En la Figura 3.9 se presentan los resultados de las mediciones de REELS realizadas después de cada deposición con EBID en las distintas condiciones experimentales estudiadas, comparadas con muestras comerciales de HOPG y grafeno/Cu(111). También se muestran los espectros REELS de control para las dos situaciones analizadas: i) superficie de Cu bombardeada con electrones pero en ausencia de etileno; ii) superficie de Cu(111) limpia en presencia de etileno, sin bombardeo electrónico.

Examinando las distribuciones de pérdida de energía de electrones reflejados, se pueden hacer varias observaciones relevantes:

- 1) Existen marcadas diferencias entre los espectros de los experimentos de control (inset figura 3.9) y los espectros correspondientes a las muestras obtenidas por EBID, indicando que los compuestos carbonáceos formados en uno y otro caso son completamente diferentes. La diferencia más notoria radica que en los experimentos de control para Cu limpio y la muestra simplemente bombardeada se

observa la ausencia del plasmón híbrido  $\pi+\sigma$  (alrededor de los 25 eV). Especial atención merece el caso de etileno sin bombardeo en el que el plasmón  $\pi$  aparece a alrededor de 5eV y el plasmón  $\pi+\sigma$  a  $\sim 20$ eV. Estos resultados son consistentes con los obtenidos en la literatura para carbono amorfo [14, 15] y con los resultados obtenidos por Auger arriba mostrados.



**Figura 3.9:** Espectros de REELS finales después de las deposiciones por EBID bajo las distintas condiciones de presión y temperatura analizadas (indicadas en el gráfico) contrastadas con los espectros correspondientes a las muestras comerciales de grafeno y HOPG. También se muestran los espectros obtenidos en los tres experimentos de control señalados.

- 2) Las formas de línea de los espectros correspondientes a las muestras obtenidas por EBID son similares a la del grafeno y HOPG. En los compuestos obtenidos a alta presión ( $2 \times 10^{-7}$  Torr, curvas magenta y roja) el pico correspondiente al plasmón  $\pi$  aparece más claramente definido.
- 3) Cuando son contrastados con el grafeno, existe un corrimiento hacia mayores pérdidas de energía en las posiciones de los picos correspondientes a ambos plasmones,  $\pi$  y  $\pi+\sigma$ . Estos corrimientos (shifts relativos a las posiciones de los correspondientes picos del grafeno) son detallados en la siguiente Tabla, en donde el

significado de las cantidades  $\Delta_{\pi}$  y  $\Delta_{\pi+\sigma}$  está descrito gráficamente en la Fig. 3.8 (ejemplificado para el caso 873K,  $2 \times 10^{-7}$ Torr, línea magenta):

Shift \ Cond. Exp.	573K, $2 \times 10^{-7}$ Torr (rojo)	873K, $2 \times 10^{-7}$ Torr (magenta)	573K, $1 \times 10^{-7}$ Torr (azul)	573K, $1 \times 10^{-7}$ Torr (verde)	HOPG (celeste)
$\Delta_{\pi}$	1,6eV	1,6eV	3,0eV	2,7eV	0eV
$\Delta_{\pi+\sigma}$	1,1eV	2,7eV	1,1eV	1,2eV	0,5eV

**Tabla 3.2:** Corrimientos en energía del plasmón  $\pi$  ( $\Delta_{\pi}$ ) y  $\pi+\sigma$  ( $\Delta_{\pi+\sigma}$ ) en el espectro REELS de las muestras obtenidas por EBID, relativo a los correspondientes picos del grafeno. Los resultados se muestran para las distintas condiciones experimentales estudiadas.

De la Tabla 3.2 se observa que, al igual que lo descrito para los espectros Auger, bajo la condición experimental ‘573K,  $2 \times 10^{-7}$ Torr’ se obtiene la muestra cuyo espectro de REELS es más consistente con la del grafeno comercial (menores corrimientos en energía).

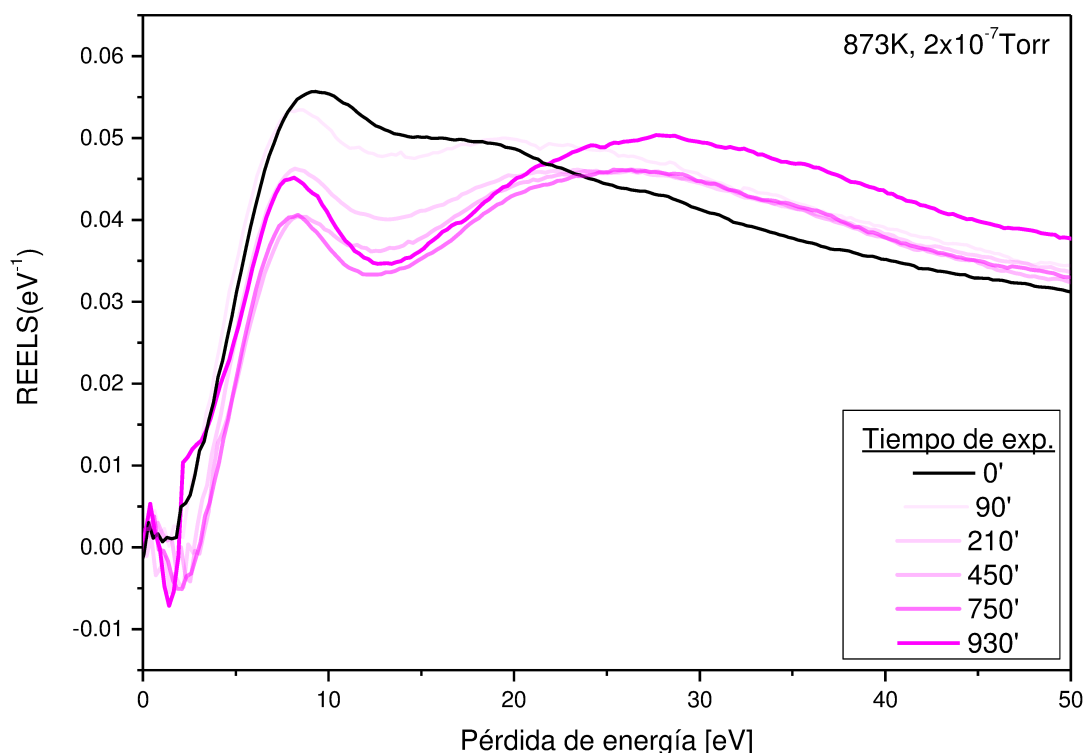
- 4) Las posiciones de los picos  $\pi$  y  $\pi+\sigma$  de grafeno y HOPG observadas en la Fig. 3.8 son similares.

Estudio previos [12,16] en grafeno autosotenido muestran que corrimientos positivos en pérdida de energía en espectros REELS están relacionados a la existencia de un mayor número de capas de grafeno. De acuerdo a lo descrito en estas referencias dichos corrimientos se incrementan linealmente con el número de capas de grafeno, y alcanza un valor límite de 2,5 eV cuando se pasa de grafeno autosostenido (4,5eV) a HOPG (7eV). Mucho más importantes son los cambios en la posición del pico  $\pi+\sigma$  (15eV para grafeno, 26,7eV para HOPG). Sin embargo, los cambios reportados en los espectros de REELS entre HOPG y grafeno crecido sobre láminas de cobre policristalino son mucho menores [15]. Para el plasmón  $\pi$  se observan cambios menores (6eV grafeno y 6,5eV para HOPG) y un poco más importantes para el  $\pi+\sigma$  (23eV grafeno y 26,9eV para HOPG), más

en línea con lo observado en nuestro trabajo. De estas observaciones se puede concluir que la influencia del sustrato es sustancial en la posición de los picos en los espectros de REELS.

Para las muestras obtenidas por EBID se desconoce el origen del corrimiento observado en ambos plasmones pero se especula podría deberse a una mayor contribución del sustrato por la presencia de islas de material grafítico que no llegan a cubrir toda la superficie del mismo. Si bien este punto podría dilucidarse con la asistencia de técnicas experimentales como STM o mediante la posible discriminación de la contribución del Cu al espectro de REELS a través de distintos modelos. Este punto queda abierto para futuros estudios.

Finalmente, y relacionado a lo anteriormente expuesto se estudió la evolución de los espectros REELS con el tiempo de exposición a EBID para determinar si los corrimientos y forma de líneas observados dependían de cuanto material se depositaba en la superficie. La figura 3.10 muestra la dependencia descrita para el caso de 873K,  $2 \times 10^{-7}$ Torr.



**Figura 3.10:** Evolución de los espectros de REELS con el tiempo de exposición EBID para la condición de mayor temperatura y presión analizadas ( $T=873\text{K}$ ,  $2 \times 10^{-7}\text{Torr}$ ). El rango de valores en tiempos de exposición (minutos) se corresponde con el rango de valores de exposición (en Langmuirs) mostrados en la figura 3.2.

De la inspección de esta figura se pueden hacer varias observaciones. En primer lugar es importante remarcar que los espectros REELS obtenidos para los tiempos límites  $t=0'$  y  $t=930'$  se corresponden con los espectros mostrados en la figura 3.9 para Cu limpio (línea naranja, inset) y 873K,  $2 \times 10^{-7}$ Torr. (línea magenta).

En segundo lugar, se observa que a medida que el compuesto carbonáceo se va formando los picos correspondientes a los plasmones  $\pi$  y  $\pi+\sigma$  van cambiando su posición en energía y su intensidad relativa. En la Tabla 3.3 se listan estos valores.

Tiempo Posic.	90'	210'	450'	750'	930'	Grafeno	HOPG
Pico $\pi$	8,4eV	8,3eV	8,3eV	8,2eV	8,1eV	6,5eV	6,5eV
Pico $\pi+\sigma$	19,3eV	23,5eV	25eV	25,6eV	28,3eV	25,5eV	26eV
Intens. Rel. ( $(\pi+\sigma)/\pi$ )	0,94	1	1,15	1,14	1,12	1,14	1,18

**Tabla 3.3:** Posiciones e intensidades relativas de los picos correspondiente a los plasmones  $\pi$  y  $\pi+\sigma$  para los espectros REELS mostrados en la figura 3.8. También se tabulan los correspondientes al grafeno y HOPG. Los errores absolutos estimados son de  $\pm 0,1$ eV y  $\pm 0,02$  en la determinación de la posición de los picos e intensidades relativas respectivamente.

En esta tabla se observa que mientras el pico  $\pi$  se desplaza hacia valores de pérdida de energía menores (hacia la izquierda en el espectro de REELS), lo opuesto sucede con el pico  $\pi+\sigma$ . En ambos casos las posiciones de los picos tienden hacia los valores obtenidos para grafeno y HOPG, aunque sin alcanzarlos. En cuanto a la intensidad relativa (obtenida haciendo el cociente entre los valores máximos de los picos correspondientes en los espectros REELS mostrados en la figura 3.10), tiende a crecer a medida que aumenta el tiempo de exposición, pero luego se estabiliza o decrece levemente alrededor de un valor muy similar al obtenido para el grafeno. El comportamiento observado es consistente con la idea de la formación de un compuesto gráfico que crece a medida que la exposición aumenta pero deja de hacerlo (o crece mucho más lentamente) para largas exposiciones. De hecho, este comportamiento está en línea con lo mostrado en figura 3.2 en donde se observa que la señal Auger C(KLL)/Cu(MVV) tiende a saturar.

En tercer lugar se debe destacar que la influencia del Cu en el espectro REELS se vuelve menos importante para mayores tiempos de exposición (mayor cantidad de material carbonáceo formado) aunque no desaparece ya que la posición del plasmón de superficie  $\pi$  correspondiente al grafeno nunca se alcanza. De nuevo, se especula que este comportamiento está vinculado a la formación de islas que no cubren toda la superficie del sustrato, en donde la temperatura del sustrato juega un rol fundamental en el tamaño de las mismas.

## Referencias

- [1] L. Gao, J.R. Guest, N.P. Guisinger, Epitaxial Graphene on Cu(111), *Nano Letters*, 10 (2010) 3512-3516.
- [2] H.D. Daas, O.L.J. Gijzeman, J.W. Geus, Low-energy Auger electron spectroscopy of clean and oxidized Cu(100) and Fe/Cu(100) surfaces, *Surface and Interface Analysis*, 18 (1992) 397-402.
- [3] H. Jussila, H. Yang, N. Granqvist, Z. Sun, Surface plasmon resonance for characterization of large-area atomic-layer graphene film, *Optica*, 3 (2016) 151-158.
- [4] D.E. Ramaker, Bonding information from Auger spectroscopy, *Applications of Surface Science*, 21 (1985) 243-267.
- [5] A. Mezzi, S. Kaciulis, Surface investigation of carbon films: from diamond to graphite, *Surface and Interface Analysis*, 42 (2010) 1082-1084.
- [6] D. Caschera, P. Cossari, F. Federici, S. Kaciulis, A. Mezzi, G. Padeletti, D.M. Trucchi, Influence of PECVD parameters on the properties of diamond-like carbon films, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 4087-4091.
- [7] S. Kaciulis, Spectroscopy of carbon: from diamond to nitride films, *Surface and Interface Analysis*, 44 (2012) 1155-1161.
- [8] L.E. Davis, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 1995.
- [9] O. Guise, H. Marbach, J. Levy, J. Ahner, J.T. Yates Jr, Electron-beam-induced deposition of carbon films on Si(1 0 0) using chemisorbed ethylene as a precursor molecule, *Surface Science*, 571 (2004) 128-138.
- [10] M. Xu, D. Fujita, J. Gao, N. Hanagata, Auger Electron Spectroscopy: A Rational Method for Determining Thickness of Graphene Films, *ACS Nano*, 4 (2010) 2937-2945.
- [11] S.R.P. Silva, V. Stolojan, Electron energy loss spectroscopy of carbonaceous materials, *Thin Solid Films*, 488 (2005) 283-290.
- [12] T. Eberlein, U. Bangert, R.R. Nair, R. Jones, M. Gass, A.L. Bleloch, K.S. Novoselov, A. Geim, P.R. Briddon, Plasmon spectroscopy of free-standing graphene films, *Physical Review B*, 77 (2008) 233406.

- [13] W.S.M. Werner, A. Bellissimo, R. Leber, A. Ashraf, S. Segui, Reflection electron energy loss spectrum of single layer graphene measured on a graphite substrate, *Surface Science*, 635 (2015) L1-L3.
- [14] K.A. Mkhoyan, A.W. Contryman, J. Silcox, D.A. Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S. Miller, M. Chhowalla, Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide, *Nano Letters*, 9 (2009) 1058-1063.
- [15] A. Siokou, F. Ravani, S. Karakalos, O. Frank, M. Kalbac, C. Galiotis, Surface refinement and electronic properties of graphene layers grown on copper substrate: An XPS, UPS and EELS study, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 9785-9790.
- [16] L. Persichetti, F. Tombolini, S. Casciardi, M. Diociaiuti, M. Fanfoni, G. Palleschi, A. Sgarlata, F. Valentini, A. Balzarotti, Folding and stacking defects of graphene flakes probed by electron nanobeam, *Applied Physics Letters*, 99 (2011) 041904.



# Capítulo 4

## Conclusiones

En esta tesis analizamos la deposición de carbono en la superficie de un monocristal de Cu(111) utilizando la técnica de EBID (Electron Beam Induced Deposition) en UHV. Para la caracterización de las superficies se utilizaron las técnicas de AES (Espectroscopia de electrones Auger) y EELS (Espectroscopia de pérdida de energía de electrones). Estas técnicas nos permiten, por un lado, determinar la cantidad relativa de carbono depositado sobre la superficie, y por otro lado indicar que tipo de enlaces carbono-carbono forman los átomos en la superficie.

El estudio se realizó a dos presiones de etileno en la cámara de ultra alto vacío, y a dos temperaturas diferentes de la superficie del monocristal, manteniendo constantes los demás parámetros como la densidad de corriente y energía de los electrones así como las condiciones de adquisición de los espectros. En todas las mediciones se partió de una muestra que se limpió *in situ*.

Encontramos que a bajas exposiciones (<4000L) la temperatura del sustrato influye poco en la cantidad de carbono depositado, y la velocidad de deposición es casi constante en este rango de exposición y para los experimentos realizados a altas exposiciones de etileno (>4000L) se observa que el incremento de la temperatura del sustrato provoca que se deposite menor cantidad de carbono y una notable disminución en la velocidad de deposición. Sin embargo un análisis de la forma de los espectros Auger finales del C KLL medidos después de cada deposición demuestra que la estructura química de los compuestos de carbono en superficie es la misma.

La velocidad de deposición de carbono es prácticamente constante en los primeros 4000 L para todas las mediciones realizadas, independientemente de las variaciones de presión de etileno y de temperatura del sustrato, después de este nivel de exposición se observa una dispersión.

Para grandes exposiciones (>10000L) el cociente de intensidades Auger varía ligeramente, indicando que la formación del compuesto carbonáceo se ralentiza fuertemente cuando la exposición aumenta.

Mediante un modelo simple se describieron las primeras etapas de crecimiento del compuesto carbonáceo sobre el sustrato, obteniéndose una relación entre el cociente de las intensidades Auger y la cobertura de la muestra. La dependencia obtenida permitió argumentar que el recubrimiento no varía en forma lineal con el tiempo pero el proceso se puede separar en dos etapas con velocidades de recubrimiento distintas: uno hasta ~4000 L y otro, con una velocidad sensiblemente menor a partir de dicho valor.

Las señales C(KLL) Auger derivadas obtenidas para las cuatro muestras crecidas por EBID son muy similares entre sí y semejantes a las obtenidas para el grafeno y HOPG. El análisis del factor D indica que las muestras tienen la mayoría de sus enlaces con hibridación  $sp^2$  consistente con la formación de un compuesto grafítico. Del mismo modo, las formas de línea de los espectros obtenidos para los experimentos de control son muy diferentes, indicando que tanto la exposición al etileno como el bombardeo electrónico son significativos en la formación del compuesto carbonáceo crecido por EBID. El análisis de la forma de línea cuando la muestra se encuentra solo en presencia de etileno (sin bombardeo) indica que el compuesto formado en este experimento de control sería carbono amorfo. Este resultado fue posteriormente corroborado por el espectro REELS obtenido en este caso.

El análisis de la forma de línea de los espectros Auger integrados nos permitió encontrar diferencias notables entre el HOPG y el grafeno y, más importante aún, las formas de línea de los espectros integrados de las muestras obtenidas por EBID guardan mayor similitud con la del grafeno que con la del HOPG. Para ambos casos (espectros integrados y derivados) se encontraron mayores similitudes con la forma de línea correspondiente al grafeno para la muestra obtenida por EBID a 573K y  $2 \times 10^{-7}$  Torr.

Por otro lado en los espectros de pérdida de energía de electrones reflejados se observa la existencia del plasmón híbrido denominado  $\pi+\sigma$  que demuestra, al igual que los espectros Auger, la existencia de enlaces de tipo  $sp^2$  en las estructuras de carbono formadas en la superficie, fuertemente asociado a compuestos grafíticos.

Se encontraron marcadas diferencias en los espectros REELS entre las muestras crecidas a alta presión ( $2 \times 10^{-7}$  Torr) y baja presión ( $1 \times 10^{-7}$  Torr) fundamentalmente en la

posición del plasmón  $\pi$ . Se especula que esta diferencia tiene su origen en las distintas exposiciones a las que fueron sometidas ambas muestras.

Las muestras crecidas a alta presión presentaron espectros REELS muy semejantes a los encontrados para el grafeno y HOPG aunque la posición en energía de los picos  $\pi$  y  $\pi+\sigma$  presenta algunas diferencias. Se plantea que estas diferencias pueden surgir por una mayor influencia del sustrato en las muestras obtenidas por EBID (que en el grafeno) debido a una cobertura inferior a una monocapa (presencia de islas). Se prevén futuros análisis con el objeto de discriminar las distintas contribuciones, de la muestra carbonácea crecida por EBID y del sustrato de Cu, en los espectros REELS obtenidos.

El análisis de la evolución del espectro REELS con el tiempo de exposición mostró que las posiciones en energía de ambos picos ( $\pi$  y  $\pi+\sigma$ ) tienden a las posiciones correspondiente a la muestra de grafeno (o HOPG) a medida que el tiempo de exposición aumenta, permitiendo obtener también el tiempo de exposición a partir del cual el plasmón  $\pi+\sigma$  (relacionado a enlaces  $sp^2$ ) se puede diferenciar claramente.

Si bien se ha demostrado que existen fuertes indicios que la muestra crecida es un compuesto grafitico, con las técnicas de caracterización usadas no se puede concluir que se ha logrado crecer grafeno. Por este motivo, una manera natural de proseguir con este tema es utilizar técnicas de caracterización de superficies complementarias para la detección de grafeno, tales como espectroscopia Raman, TEM, XPS, STM, LEIS, etc.

La mayoría de los trabajos relacionados al crecimiento de grafeno sobre sustratos de cobre, concluyen en que la formación de grafeno comienza por encima de los 900°C, temperatura próxima a la temperatura de fusión del cobre, por lo que si se puede crecer grafeno a menor temperatura (utilizando electrones para promover la descomposición de las moléculas adsorbidas, en lugar de la temperatura del sustrato) representaría una importante ventaja sobre las técnicas que hasta ahora se utilizan. Igualmente, si se lograra demostrar fehacientemente que la muestra crecida es grafeno, y dado que EBID constituye una técnica litográfica reconocida y ampliamente utilizada, esta forma de crecerlo abriría la posibilidad de ‘dibujar’ o diseñar a voluntad patrones de grafeno específicos sobre un sustrato de cobre.

## **Agradecimientos.**

En este apartado quiero agradecer lo mucho que he recibido de tanta gente, ya sea en apoyo logístico, emocional, económico o académico.

Muchas gracias al IFIS LITORAL que me abrió las puertas y me permitió aprender tanto. En particular mis gratitudes a quienes conforman LASUI, a la Dra. Silvia Montoro y al Dr. Ricardo Vidal en especial por tenerme tanta paciencia en el laboratorio. Al Dr. Fernando Bonetto, mi director, por estar siempre más allá de sus obligaciones enseñándome lo básico de la investigación y por toda la ayuda brindada. Mis gratitudes al Dr. Claudio Bonín y al Dr. Mario Passeggi Jr. por todas las enseñanzas impartidas en el laboratorio. A mis compañeras, Vanessa, Adriana, Luisa, Luisina, por los buenos momentos compartidos.

Mis gratitudes y mi aprecio a la Dra. Edith Goldberg y Dr. Julio Ferrón, por hacerme sentir como en mi casa desde el primer día que arribe a Santa Fe. Por estar siempre para todo, y por toda la ayuda brindada.

Al Dr. Silvano Sferco, por todo el conocimiento compartido y por sus consejos, que no me permitieron bajar los brazos.

Gracias a la EPES N° 72 y a la EPET N°7 del Ministerio de Cultura y Educación de la Provincia de Formosa, por todo el apoyo recibido con los trámites administrativos.

Gracias a mi familia y a mis amigos por darme siempre su apoyo de forma incondicional.

Finalmente gracias a todos los que de una u otra forma me han ayudado en esta empresa.

Carlos Silva