

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN  
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA  
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA  
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Estructuras de carbono con incorporación de silicio (\*)**

**por Lic. Emiliano Javier Di Liscia**

**Director**

**Dra. María E. Reinoso**

**(\*) Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Física***

**República Argentina**

**2024**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN  
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA  
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA  
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Carbon structures with silicon incorporation (\*)**

**by Lic. Emiliano Javier Di Liscia**

**Director**

**Dra. María E. Reinoso**

**(\*) Thesis for PhD in *Science and Technology, Physics Specialization***

**República Argentina**

**2024**

## Resumen

A lo largo de la historia de la ciencia, las formas sólidas de carbono han formado una parte importante en el desarrollo de nuevas tecnologías. En los últimos tiempos se han buscado formas de obtener nuevas propiedades de estas formas de carbono mediante su dopaje o combinación con otros elementos. El silicio siempre ha resultado uno de los elementos de interés por su afinidad química. En este trabajo nos propusimos estudiar diversas formas alotrópicas del carbono en combinación con silicio. Para cada caso se buscaron analizar propiedades específicas de los materiales producidos, según el tipo de dopaje o combinación elegida.

Se utilizaron diversos métodos de síntesis de deposición química en fase vapor (CVD), diseñando y construyendo equipos para sintetizar diamante puro y dopado con silicio, un material que combina fullerenos y silicio, así como equipos para la síntesis de grafeno y siliceno. A pesar de la diferencia entre materiales y técnicas, siempre utilizamos alguna variante del método CVD para producir los materiales: procesos térmicos como el CVD asistido por filamento caliente, el uso de sustratos calientes con efectos catalíticos, procesos electromagnéticos como el CVD asistido por microondas, o incluso PVD (deposición física en fase vapor) en el caso del depósito de fullerenos.

Pudimos sintetizar diamante de buena calidad. Se llevó a cabo un análisis del estrés presente en microcristales mediante mapeos por espectroscopia Raman, observando una región de alto estrés isotrópico alrededor del punto de nucleación. Al sintetizar microcristales dopados con silicio, utilizamos un precursor líquido (tetrametoxisilano en etanol) en lugar de silano, más frecuentemente utilizado en estos procesos de síntesis pero que presenta mayores complicaciones de seguridad y de mantenimiento de los equipos. Hallamos parámetros para maximizar el efecto de fotoluminiscencia de los centros de color del silicio en el diamante. Esto resulta de particular interés en el uso de biomarcadores basados en esta tecnología.

Sintetizamos un material compuesto por fullerenos y silicio, utilizando PVD para los primeros y HFCVD para el silicio. Se estudiaron las muestras por técnicas como SEM, EDS, WAXS, XPS, espectroscopía Raman y análisis de estabilidad térmica. Concluimos que se trata de un material cristalino, con fullerenos polimerizados a través de enlaces covalentes con átomos de silicio.

Simulamos diversos materiales bidimensionales compuestos por carbono y silicio por DFT (teoría del funcional de la densidad), y hallamos que una mezcla 50-50 simétrica es la más estable entre las examinadas. Luego se sintetizó con éxito grafeno de gran calidad, de acuerdo con resultados de espectroscopía Raman. Se intentó producir siliceno hidrogenado, aunque los resultados no fueron determinantes y se dejó planteada la hipótesis de haber generado silicio nanocristalino en su lugar.

**Palabras clave:** *Deposición química en fase vapor (CVD), carbono, silicio, diamante, fullerenos, grafeno, siliceno, espectroscopia Raman*

## Abstract

Throughout the history of science, solid forms of carbon have played a significant role in the development of new technologies. Recently, efforts have been made to derive new properties from these carbon forms by doping or combining them with other elements. Silicon has always been an element of interest due to its chemical affinity. In this work, we set out to study various allotropes of carbon in combination with silicon. For each case, we aimed to analyze specific properties of the produced materials, depending on the type of doping or combination chosen.

Various methods of Chemical Vapor Deposition (CVD) synthesis were used, designing and building equipment to synthesize pure and silicon-doped diamond, a material combining fullerenes and silicon, as well as equipment for the synthesis of graphene and silicene. Despite the difference between materials and techniques, we always used some variant of the CVD method to produce the materials: thermal processes like Hot Filament CVD, the use of hot substrates with catalytic effects, electromagnetic processes like Microwave Assisted CVD, or even Physical Vapor Deposition (PVD) in the case of fullerene deposition.

We were able to synthesize good quality diamond. An analysis of the stress present in microcrystals was carried out by Raman spectroscopy mapping, observing a region of high isotropic stress around the nucleation point. When synthesizing silicon-doped microcrystals, we used a liquid precursor (tetramethoxysilane in ethanol) instead of silane, more frequently used in these synthesis processes but which presents greater safety complications and equipment maintenance. We identified parameters to maximize the photoluminescence effect from the silicon color centers in diamond. This is of particular interest in the use of biomarkers based on this technology.

We synthesized a material composed of fullerenes and silicon, using PVD for the former and HFCVD for the silicon. The samples were studied by techniques such as SEM, EDS, WAXS, XPS, Raman spectroscopy, and thermal stability analysis. We concluded that it is a crystalline material, with fullerenes polymerized through covalent bonds with silicon atoms.

We simulated various two-dimensional materials composed of carbon and silicon using Density Functional Theory (DFT), and found that a symmetric 50-50 mix is the most stable among those examined. High-quality graphene was then successfully synthesized, according to Raman spectroscopy results. We attempted to produce hydrogenated silicene, although the results were inconclusive, leading us to propose the hypothesis that nanocrystalline silicon might have been generated instead.

**Keywords:** *chemical vapor deposition (CVD), carbon, silicon, diamond, fullerenes, graphene, silicene, Raman spectroscopy*

## LISTA DE PUBLICACIONES

- E.J. Di Liscia, F. Álvarez, E. Burgos, E.B. Halac, H. Huck, M. Reinoso, “Stress Analysis on Single-Crystal Diamonds by Raman Spectroscopy 3D Mapping”, *Materials Sciences and Applications* 4, 2013, pp. 191-197. DOI: 10.4236/msa.2013.43023
- E. J. Di Liscia, C. Huck-Iriart, E.B. Halac, M. Reinoso, H. Huck, “Fullerene-silicon polymerization evidence”, *Interdiscip. J. Chem.* 2(2), 2017. DOI: 10.15761/IJC.1000123
- E. J. Di Liscia, M. Reinoso, F. Álvarez, H. Huck, “Silicon-vacancy color centers in diamond microcrystals from ethanol and tetramethoxysilane”, *Applied Physics A* 125:484, 2019. DOI: 10.1007/s00339-019-2773-8

## PÓSTERS EN CONGRESOS

- E. J. Di Liscia, C. Huck-Iriart, M. Reinoso M., E. B. Halac, H. Huck, “Siliciuro de fullerenos: depósito y caracterización”, 101<sup>a</sup> Reunión de la Asociación Física Argentina. Tucumán, Argentina. Octubre de 2016.
- E. J. Di Liscia, C. Huck-Iriart, E. B. Halac, M. Reinoso M., H. Huck, “Fullerene and Silicon structures: Simulations and Experimental Results”, XXIII Latin American Symposium on Solid State Physics. Bariloche, Argentina. Abril de 2018.

## **PROYECTOS CIENTÍFICO-TECNOLÓGICOS INVOLUCRADOS**

- Estudio de materiales bidimensionales del grupo IV, tipo grafeno. PAI A013.  
UNSAM 2014-2016 Investigador. Ubicación: CNEA. Responsable: Emilia B. Halac.
- Estudio de estados de defectos en películas semiconductoras mediante técnicas Raman y de fotoluminiscencia. Agencia de Promoción Científico y Tecnológica (PICT-2015-1961). Investigador. Ubicación: CNEA. Directora: Paula Giudice.
- Estudio de propiedades ópticas de sistemas nanoestructurados por fotoluminiscencia y espectroscopía Raman. (PICT-2021-GRF-TII-00304). Investigador. Ubicación: CNEA. Directora: Paula Giudice.

# Índice

<b>CAPITULO 1: Introducción</b>	1
<b>1.1. El Carbono y sus formas</b>	1
1.1.1. Algo de historia	1
1.1.2. Propiedades electrónicas y formas alotrópicas del carbono	2
1.1.3. Diamante	6
1.1.4. Grafito	9
1.1.5. Grafeno	10
1.1.6. Carbono amorfo	13
1.1.7. Fullerenos	15
<b>1.2. Carbono y otros elementos</b>	18
1.2.1. Diamante dopado	18
1.2.2. Grafeno y siliceno	21
1.2.3. Carbono amorfo dopado	22
1.2.4. Fullerenos dopados	24
<b>1.3. Deposición química en fase vapor</b>	26
1.3.1. Procesos térmicos	27
1.3.2. Procesos químicos	27
1.3.3. Procesos eléctricos	27
1.3.4. Procesos electromagnéticos	28
<b>1.4. Espectroscopia Raman</b>	29
<b>1.5. Trabajo previo: carbono y silicio amorfos</b>	29
<b>CAPÍTULO 2: Diamante por MWCVD</b>	31
<b>2.1. Motivaciones y objetivos</b>	31
<b>2.2. Diseño y construcción del equipo de síntesis</b>	31
<b>2.3. Precursores y sustratos</b>	32
<b>2.4. Metodología y parámetros de crecimiento</b>	33
<b>2.5. Muestras producidas</b>	33

<b>2.6.</b>	<b>Caracterización y resultados</b>	33
2.6.1.	Morfología y microscopía electrónica	33
2.6.2.	Espectroscopía Raman	35
<b>2.7.</b>	<b>Estudio del estrés en microcristales</b>	37
2.7.1.	Cálculos de dinámica	37
2.7.2.	Cristales analizados	38
2.7.3.	Método de mapeo 3D y profundidad de campo	38
2.7.4.	Resultados del mapeo	40
<b>2.8.</b>	<b>Conclusiones</b>	43
	<b>CAPÍTULO 3: Diamante dopado con silicio</b>	44
<b>3.1.</b>	<b>Motivaciones y objetivos</b>	44
<b>3.2.</b>	<b>Diseño y construcción del equipo</b>	45
<b>3.3.</b>	<b>Precusores y sustratos</b>	47
<b>3.4.</b>	<b>Metodología y parámetros de crecimiento</b>	47
<b>3.5.</b>	<b>Caracterización y resultados</b>	48
3.5.1.	Microscopía óptica	48
3.5.2.	Espectroscopia Raman	49
3.5.3.	Fotoluminiscencia	50
<b>3.6.</b>	<b>Conclusiones</b>	53
	<b>CAPÍTULO 4: Polimerización de fullerenos y silicio</b>	54
<b>4.1.</b>	<b>Motivaciones y objetivos</b>	54
4.1.1.	Simulaciones por potenciales semi-empíricos de Tersoff	54
4.1.2.	Objetivos	55
<b>4.2.</b>	<b>Diseño y construcción del equipo</b>	56
<b>4.3.</b>	<b>Metodología y parámetros de depósito</b>	57
<b>4.4.</b>	<b>Muestras producidas</b>	57
<b>4.5.</b>	<b>Caracterización y resultados</b>	57

4.5.1.	Microscopía electrónica	57
4.5.2.	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X	58
4.5.3.	Espectroscopia Raman	58
4.5.4.	Difracción de rayos X	60
4.5.5.	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	61
4.5.6.	Estabilidad térmica	63
<b>4.6.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>63</b>
 <b>CAPÍTULO 5: Simulaciones de estructuras bidimensionales</b>		<b>65</b>
<b>5.1.</b>	<b>Motivaciones y objetivos</b>	<b>65</b>
<b>5.2.</b>	<b>Método de cálculo</b>	<b>65</b>
5.2.1.	Teoría del funcional densidad	65
5.2.2.	Procedimiento y parámetros	66
<b>5.3.</b>	<b>Resultados</b>	<b>67</b>
5.3.1.	Band-gap	67
5.3.2.	Energías	70
5.3.3.	Estructuras hidrogenadas	71
<b>5.4.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>74</b>
<b>5.5.</b>	<b>Apéndice</b>	<b>75</b>
 <b>CAPÍTULO 6: Grafeno por CVD</b>		<b>77</b>
<b>6.1.</b>	<b>Motivaciones y objetivos</b>	<b>77</b>
<b>6.2.</b>	<b>Método de síntesis</b>	<b>77</b>
<b>6.3.</b>	<b>Diseño y construcción del equipo</b>	<b>78</b>
<b>6.4.</b>	<b>Metodología y parámetros de crecimiento</b>	<b>80</b>
<b>6.5.</b>	<b>Caracterización y resultados</b>	<b>80</b>
<b>6.6.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>82</b>

<b>CAPÍTULO 7: Siliceno por CVD</b>	83
<b>7.1. Motivaciones y objetivos</b>	83
<b>7.2. Método de síntesis</b>	84
<b>7.3. Equipo de síntesis</b>	85
<b>7.4. Metodología y parámetros de crecimiento</b>	85
<b>7.5. Caracterización y resultados</b>	86
7.5.1. Difracción de rayos X	86
7.5.2. Microscopía electrónica de barrido	86
7.5.3. Espectroscopia Raman	87
<b>7.6. Conclusiones</b>	90
<b>CAPÍTULO 8: Conclusiones generales</b>	92
<b>APÉNDICES</b>	96
<b>A.1. Espectroscopia Raman</b>	96
A.1.1. Teoría	96
A.1.1.1. Fundamentos	96
A.1.1.2. Vibraciones moleculares	97
A.1.1.3. Vibraciones en sólidos	99
A.1.2. Equipo utilizado	100
A.1.3. Programación de scripts	102
<b>A.2. Multicapas de carbono y silicio amorfos</b>	106
A.2.1. Motivaciones y objetivos	106
A.2.2. Diseño y construcción del equipo	106
A.2.3. Metodología y parámetros de depósito	108
A.2.4. Películas depositadas	109
A.2.5. Caracterización y resultados	109
A.2.5.1. Espesor	110
A.2.5.2. Resistividad	110
A.2.5.3. Espectroscopia Raman	110

A.2.5.4.	Estabilidad térmica _____	111
A.2.5.5.	Espectroscopía por aniquilación de positrones _____	114
A.2.6.	Conclusiones _____	115
<b>Referencias</b>	_____	116
<b>Índice de Figuras</b>	_____	141
<b>Índice de Tablas</b>	_____	147
<b>Agradecimientos</b>	_____	148

## Objetivos y mapa de la tesis

La presente tesis doctoral tiene como objetivo central la síntesis de estructuras de carbono con incorporación de silicio, explorando sus propiedades de interés para potenciales aplicaciones. Este trabajo se enfoca en el desarrollo de materiales novedosos basados en carbono y silicio, investigando diferentes formas alotrópicas del carbono, como diamante, grafeno, carbono amorfo y fullereno, y su interacción con el silicio. Además, se busca comprender y caracterizar los materiales resultantes mediante diversas técnicas experimentales. Para ello se realizan desarrollos tecnológicos que permiten depositar los materiales mencionados.

Los objetivos globales de esta tesis involucran investigar métodos y técnicas basados en la deposición química en fase vapor (CVD), trabajar en el diseño y construcción de equipos que permitan producir distintas estructuras de carbono y silicio, sintetizar diamante dopado con silicio, estructuras co-cristalinas polimerizadas de fullerenos y silicio, grafeno y siliceno, caracterizar y analizar propiedades físicas, químicas, eléctricas, mecánicas, ópticas y de estabilidad térmica de estos materiales mediante técnicas como espectroscopia Raman, difracción de rayos X, microscopía electrónica, fotoluminiscencia, entre otras.

En resumen, la tesis doctoral busca ampliar el conocimiento sobre las estructuras de carbono con incorporación de silicio, proporcionando información valiosa para el desarrollo de nuevos materiales y tecnologías basadas en estas combinaciones.

El Capítulo 1 introduce conceptos fundamentales y el estado del arte en la síntesis y estudio de las propiedades de los materiales de interés, mientras que en los capítulos siguientes se presentan los detalles y los resultados de los trabajos realizados. Dichos trabajos, en conjunto, permiten una visión amplia de las posibilidades de sintetizar estructuras de carbono con incorporación de silicio mediante diversos métodos CVD, y proporcionan una base sólida para el avance en la comprensión de sus propiedades y aplicaciones potenciales. La investigación realizada en este trabajo no solo ha arrojado luz sobre cómo la incorporación de silicio en estructuras de carbono puede mejorar significativamente diversas propiedades en los materiales resultantes, sino que también ha contribuido al progreso en el campo de la ciencia de materiales y al descubrimiento de nuevas aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia y la tecnología.

# CAPÍTULO 1

## Introducción

### 1.1. El Carbono y sus formas

La presencia del carbono en el universo es sumamente significativa debido a su abundancia y su capacidad para formar una gran cantidad de compuestos. Como el cuarto elemento más abundante en masa después del hidrógeno, el helio y el oxígeno, el carbono se presenta en forma simple como carbón (grafitos y amorfos) y diamante, en compuestos inorgánicos como el dióxido y monóxido de carbono ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ ), y en una enorme cantidad de compuestos orgánicos, como el petróleo, el gas natural o como parte de la biomasa. Su capacidad para formar polímeros con facilidad permite que sirva como elemento común y fundamental en la vida conocida.

#### 1.1.1. Algo de historia

La humanidad ha estado familiarizada con el elemento químico carbono desde tiempos prehistóricos, cuando se conocía principalmente en forma de hollín y carbón vegetal. La evidencia de su primer uso aparece en el arte parietal del hombre de Cro-Magnon en las cuevas de Lascaux en Dordoña, Francia, pintado alrededor de 15.000 AC. Los pigmentos derivados del carbono representan un conjunto heterogéneo que comprende numerosos subgrupos, como carbono cristalino, carbones de llama, carbones vegetales y coques. En la actualidad suelen identificarse según la fuente o el proceso de fabricación empleado en su producción, estudiándose su origen tanto para obras arqueológicas como modernas. El carbón vegetal, uno de los primeros derivados del carbono, fue utilizado por egipcios y sumerios alrededor del 3750 AC en la producción de bronce, al utilizarlo como reductor de óxidos de cobre, zinc y estaño. El descubrimiento del diamante se remonta probablemente a alrededor del 2500 AC en China. Los antiguos egipcios describieron en un papiro del 1500 AC el primer uso medicinal del carbón vegetal, para la absorción de vapores olorosos de heridas en putrefacción. Investigaciones en naufragios de barcos mercaderes fenicios de alrededor del 450 AC y documentos hindúes de la misma época reportan la primera utilización del carbón vegetal como purificador de agua potable. Alrededor del año 850, los monjes taoístas desarrollaron pólvora negra similar a la que se utiliza hoy en día, estudiaron sus propiedades explosivas y desarrollaron aplicaciones pirotécnicas.

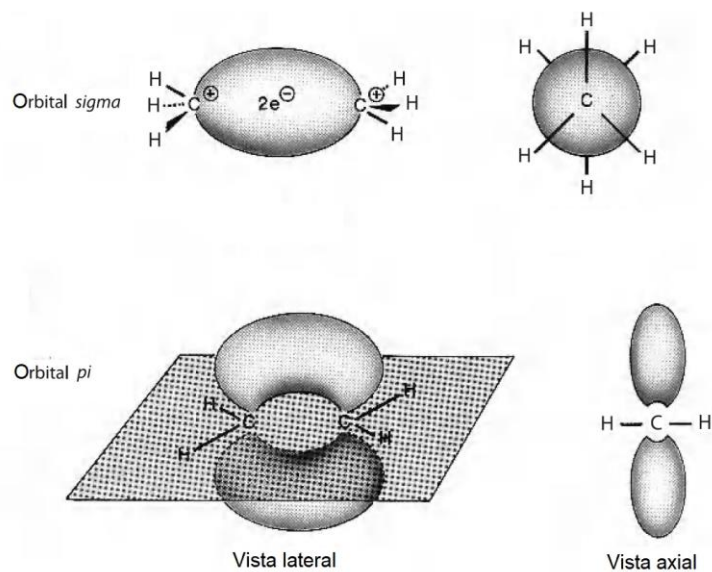
Durante el siglo 18, la comprensión científica del carbono se expandió aún más. En 1772, Lavoisier demostró que el carbón, el grafito y el diamante estaban compuestos por la misma sustancia, y en 1797 Tennant demostró que el diamante es carbono puro. En 1785, Lowitz estudió su efectividad para decolorar varias sustancias acuosas, así como su utilidad para la producción comercial de ácido tartárico. Poco tiempo después, comenzó a utilizarse en las refinerías para decolorar jarabes de azúcar.

Desde hace varias décadas se han venido descubriendo formas novedosas del carbono que han revolucionado el campo de la nanotecnología y la ciencia de materiales. En 1970, Aisenberg y Chabot produjeron accidentalmente un nuevo material, el cual hoy en día es conocido como carbono amorfo o diamond like carbon (DLC). En 1985, Curl, Kroto y Smalley descubrieron las moléculas de fullereno. En 1991, Iijima observó por primera vez la síntesis de nanotubos de carbono. El grafeno fue estudiado en forma teórica por primera vez en 1947 por Wallace. En 1948, Ruess y Vogt midieron por microscopía de transmisión de electrones varias capas de grafeno, pero no fue hasta el 2004 cuando Geim y Novoselov lograron aislar una capa de un sólo átomo de espesor y transferirla sobre un sustrato aislante ( $\text{SiO}_2$ ) para su caracterización.

### **1.1.2. Propiedades electrónicas y formas alotrópicas del carbono**

El átomo de carbono presenta una estructura electrónica compuesta por seis electrones cuantificados en los orbitales atómicos s y p:  $1s^2$ ,  $2s^2$  y  $2p^2$ . Su número atómico (z) es 6 y su masa atómica más abundante es 12. La capacidad de compartir sus electrones permite la creación de varios tipos de enlaces químicos covalentes a través del fenómeno de hibridación.

La combinación lineal de orbitales atómicos para formar orbitales moleculares, en particular, la superposición de los orbitales núcleo ( $1s$ ) y valencia ( $2s$  y  $2p$ ) da lugar a dos orbitales de enlace y dos orbitales antienlace, mediante interferencias constructivas y destructivas de las correspondientes funciones de onda. Estas combinaciones homopolares se pueden visualizar en la Figura 1.1 del diagrama energético clásico para hidrocarburos del tipo  $\text{C}_2$ . En el caso de la combinación de los orbitales s y  $p_z$ , la orientación de los mismos es hacia el eje del enlace interatómico, lo que da lugar a la formación del orbital molecular tipo  $\sigma$  con el correspondiente eje de simetría. Por otro lado, los orbitales  $p_x$  y  $p_y$  generan un segundo tipo de orbital molecular denominado  $\pi$ , que presenta un plano nodal de simetría.



**Figura 1.1.** Esquemas de orbitales  $\sigma$  y  $\pi$ : a) para una molécula de etano ( $C_2H_6$ ); b) para una molécula de etileno ( $C_2H_4$ ).[1]

Mediante una combinación lineal de todos los orbitales atómicos, que muestre la simetría adecuada, se producen fenómenos de hibridación que permiten la formación de enlaces covalentes dirigidos y estabilizados por la superposición inicial de los orbitales atómicos. En el caso del carbono, la construcción de estos orbitales conduce a tres tipos de enlaces clasificados como: hibridación lineal  $sp^1$  con un ángulo de enlace de  $180^\circ$  ( $C\equiv C$ ), hibridación plana trigonal  $sp^2$  con un ángulo de enlace de  $120^\circ$  ( $C=C$ ) e hibridación tetraédrica  $sp^3$  con un ángulo de enlace de  $109^\circ 28'$  ( $C-C$ ).

El descubrimiento de los fullerenos y los nanotubos de carbono ha llevado a la reconsideración de la hibridación  $sp^2$ , inicialmente definida para el caso de la simetría plana. Por ejemplo, la curvatura del plano del grafeno implica la pérdida del carácter  $sp^2$  puro al 100%: este es el proceso de re-hibridación descrito por Haddon, quien ha demostrado que se reintroduce un carácter  $sp^3$  en el orbital  $\pi$  en función de la distorsión local cuando la simetría del plano nodal ya no se respeta. En el caso del  $C_{60}$  y otros fullerenos más grandes, el enlace químico puede tener hasta un 10% de carácter  $sp^3$ , de acuerdo a resultados obtenidos a partir de cálculos de mecánica cuántica. Asociada a anillos de cinco miembros basados en carbono, la estructura puede estar curvada implicando un déficit de electrones  $\pi$ , lo que afecta las propiedades electrónicas de los fullerenos y, en menor medida, las de otros carbonos con superficies curvas, como los nanotubos.[1,2]

En la Tabla 1.1 se muestran las principales características estructurales de las fases de carbono en función de los tipos de hibridaciones orbitales [1]. Es destacable que la longitud de

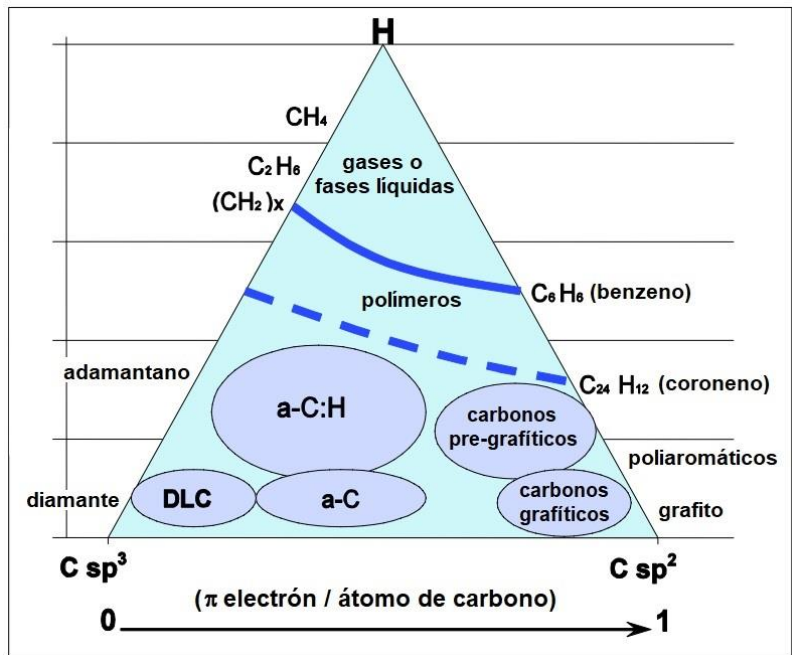
enlace se acorta al aumentar la cantidad de electrones de valencia compartidos, lo que resulta en mayores energías de unión. Este hecho conduce a altas energías de cohesión y fases termodinámicas muy estables. En la tabla se muestra también la clasificación de las diferentes variedades alotrópicas en función de su dimensionalidad estructural inherente.

Otro punto importante a destacar es la influencia de la anisotropía de las propiedades físicas, que están asociadas al tipo de enlace presente y que determinan las características fundamentales de cada fase. Por ejemplo, el diamante presenta una estructura tridimensional y es un material aislante con propiedades casi isotrópicas, mientras que el grafito, que presenta una estructura casi bidimensional, es laminar y conductor, lo que ilustra la presencia de propiedades esencialmente anisotrópicas.

**Tabla 1.1.** Características físicas fundamentales de las principales fases de carbono (valores obtenidos a temperatura ambiente y a presión atmosférica).[\[1\]](#)

Tipos de hibridación	$sp^3$	$sp^2$	$sp^1$	$sp^{2+\epsilon}$
Formas cristalinas	Diamante	Grafito	Caburos	Fullerenos/nanotubos
Número de coordinación	4	3	2	3
Dimensión física	3	2	1	0/1
Longitud de enlace (Å)	1,54	1,4	1,21	1,33/1,4
Energía de enlace (eV/mol)	15	25	35	>25

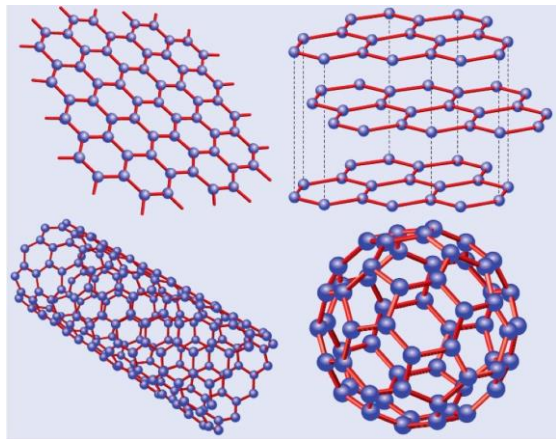
Hasta ahora se mencionaron las fases cristalinas del carbono. Sin embargo, existen varias familias de carbono generalmente definidas como no cristalinas. La Figura 1.2 presenta un diagrama ternario que incluye los tipos de coordinación del diamante y del grafito, más el hidrógeno como elemento adicional.[\[1\]](#) Este esquema, que incluye los principales precursores hidrogenados, nos permite clasificar las fases de carbono sólido no cristalinas, como lo sugiere Robertson. Entre el diamante y el grafito tenemos el carbono amorfo (a-C), un material sin orden ni de corto ni de largo alcance, pero homogéneo, que presenta una mezcla de enlaces tipo  $sp^3$ ,  $sp^2$  y en menor medida  $sp^1$ . A mayor proporción de enlaces tipo  $sp^3$ , presentará propiedades más similares al diamante, como una gran dureza mecánica, será química y electroquímicamente inerte y tendrá un amplio band gap. A mayor concentración de  $sp^2$ , irá perdiendo o invirtiendo estas propiedades.



**Figura 1.2.** Ejemplo de un diagrama ternario para carbonos y precursores no cristalinos.[1]

En resumen, el átomo de carbono tiene una estructura electrónica que permite la formación de varios tipos de enlaces químicos covalentes mediante el fenómeno de hibridación. Se han descubierto muchas formas alotrópicas de carbono, como el diamante, grafito, grafeno, fullerenos, nanotubos y carbono amorfo, entre otras, que tienen diferentes propiedades físicas. En la Figura 1.3 se esquematizan las estructuras de algunas de estas fases del carbono.

Este trabajo se centrará solo en algunas de las estructuras mencionadas. En lo que sigue, se discutirán las propiedades, aplicaciones y métodos de síntesis del diamante, el grafito, el grafeno, el carbono amorfo y los fullerenos, proporcionando mayor o menor cantidad de información, según se considere relevante para esta tesis y para mostrar una visión amplia de estos materiales basados en carbono.

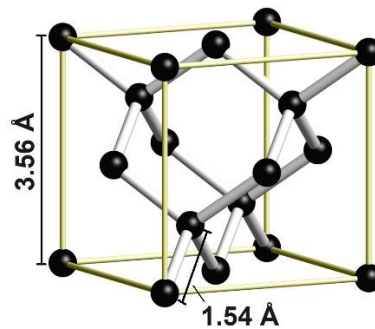


**Figura 1.3.** Esquemas de estructuras de grafeno, grafito, nanotubos y fullerenos.[3]

### 1.1.3. Diamante

#### Propiedades

La estructura del diamante pertenece al grupo espacial  $O_h^7$  (F4, /d 32/m) con dos átomos por celda primitiva. La estructura de la Figura 1.4 puede ser vista como dos redes cúbicas centradas en la cara (FCC), interpenetradas y desplazadas a lo largo de la diagonal cúbica por  $(1/4, 1/4, 1/4)a$ , donde  $a$  es la dimensión de la celda unitaria cúbica, o bien como una estructura cristalina FCC con una base compuesta por un carbono en el origen y otro en  $(1/4, 1/4, 1/4)a$ . Cada átomo tiene una configuración tetraédrica con orbitales atómicos híbridos  $sp^3$ . El plano cristalográfico  $\{111\}$  comprende anillos hexagonales de 6 átomos, con secuencia de apilamiento en la dirección  $\langle 111 \rangle$  de ABC ABC ABC. La constante de red es  $3,56 \text{ \AA}$  y la longitud del enlace es de  $1,54 \text{ \AA}$ .[\[4\]](#)



**Figura 1.4.** Estructura cristalina del diamante.

Debido al fuerte enlace químico, la estructura del diamante conduce a propiedades mecánicas y elásticas especiales. La dureza (102 GPa), densidad ( $3,514 \text{ g cm}^{-3}$ ) y módulo elástico de Young (1220 GPa) son de las más altas entre los materiales conocidos. El coeficiente de fricción dinámico es de solo 0,05, tan bajo como el del teflón. Posee una alta conductividad térmica de  $2200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (más de 4 veces la del Cu). También tiene uno de los menores coeficientes de expansión térmica conocidos, de  $1,06 \cdot 10^{-6}$  a temperatura ambiente; en cuanto a las propiedades eléctricas, tiene un band-gap de 5,5 eV, por lo que presenta una conductividad eléctrica insignificante, siendo la resistividad específica del orden de hasta  $10^{16} \text{ } \Omega \text{ cm}$ . Posee una baja constante dieléctrica de  $\epsilon \approx 5,7$  y una alta movilidad electrón/agujero de  $2200/1600 \text{ cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Las propiedades ópticas más importantes son un elevado índice de refracción y un pequeño coeficiente de absorción de la luz desde la región del infrarrojo hasta la región del ultravioleta. Es un material químicamente inerte, que no reacciona con ácidos comunes incluso a temperaturas elevadas. Sin embargo, se oxida fácilmente a altas temperaturas en atmósferas

de oxígeno y aire. Además, los hidróxidos fundidos, las sales de los oxácidos y algunos metales (Fe, Ni, Co, etc.) tienen un efecto corrosivo sobre el diamante.[3-5]

El diamante puede ser categorizado en cuatro tipos basados en su tamaño de dominio: diamante monocristalino, policristalino, microcristalino y nanocristalino. El diamante monocristalino está compuesto por una única estructura cristalina de alta calidad, con una conductividad térmica, transparencia óptica y propiedades mecánicas excepcionales. El diamante policristalino consiste en muchos cristales de varios micrómetros cohesionados; tiene un alto grado de tenacidad y resistencia al desgaste. El diamante microcristalino tiene tamaños de grano que varían desde decenas de nanómetros hasta unos pocos micrómetros; se utiliza típicamente como recubrimiento en aplicaciones que requieren acabados de superficie finos o alta precisión. El diamante nanocristalino tiene tamaños de grano en el rango de los nanómetros y está compuesto por pequeños cristales de diamante separados por fases de carbono no diamantino. Su alta relación área-volumen le confiere un conjunto único de propiedades que pueden ser ventajosas para diversas aplicaciones pasivas como la dispersión de calor, recubrimientos tribológicos, revestimientos ópticos, sistemas nanoelectromecánicos (NEMS), entre otras.[3]

### **Aplicaciones**

El diamante es un material ideal para diversas aplicaciones.[1-6] En aplicaciones mecánicas, el diamante se utiliza en herramientas de corte, para recubrir discos magnéticos y proteger los cabezales de lectura, entre otras.[3,6,7] Las aplicaciones que aprovechan las propiedades térmicas del diamante son variadas, destacando su uso como intercambiador de calor en dispositivos electrónicos de alta potencia, como láseres y módulos de múltiples chips. Se utiliza como ventana óptica en sistemas de sensores infrarrojos, en periscopios y en misiles, por su resistencia a la radiación y a las altas temperaturas.[8] Se puede utilizar para aplicaciones que involucren semiconductores (transistores de efecto de campo, diodos Schottky, interruptores de fotoconductores, interruptores de alta tensión y alta corriente), así como para el desarrollo de sensores y detectores. El gran gap del diamante combinado con su alta resistividad asegura una excelente protección contra el ruido térmico y permite su uso en detectores de gases de alta sensibilidad.[8] En cuanto a aplicaciones ópticas, se han montado diodos láser de alta potencia en diamante con el fin de mejorar el rendimiento y aumentar la potencia de salida. También se ha utilizado para la fabricación de polarizadores y membranas para máscaras de fotolitografía de rayos X.[9,10]

## **Métodos de producción**

El diamante se sintetiza en laboratorio desde mitades del siglo pasado. Los métodos actuales más relevantes son los de alta presión y alta temperatura (HPHT), la deposición química en fase vapor (CVD), el de detonación y el de compresión asistida por láser.

Los métodos de alta presión y alta temperatura para sintetizar diamante se dividen en cuatro categorías. Los de gradiente de solubilidad usan un solvente metálico bajo condiciones extremas para disolver grafito y permitir su precipitación como diamante en regiones de menor presión. Los métodos de gradiente de temperatura emplean una diferencia controlada de temperaturas dentro de un contenedor, donde el grafito disuelto en metal a alta temperatura precipita como diamante al alcanzar la zona más fría. En los métodos de conversión sin catalizador, el grafito se transforma directamente en diamante mediante la aplicación de alta presión y temperatura en ausencia de un catalizador metálico, usando en cambio un gas rico en carbono. Finalmente, los métodos de compresión de choque aprovechan las ondas de choque, creadas por explosivos o compresión rápida, para inducir las condiciones necesarias de presión y temperatura que favorecen la formación de diamante.[11, 12]

En la deposición química en fase vapor se utiliza normalmente una mezcla de hidrógeno y metano como precursores de la síntesis de diamante. La función principal del hidrógeno es completar los enlaces de carbono libre en la superficie de la capa de diamante. Además, los átomos de hidrógeno pueden separar los hidrocarburos neutros y crear radicales reactivos como el  $\text{CH}_2$ . Este hidrocarburo excitado puede unirse al carbono expuesto y formar uniones  $\text{sp}^2$  o carbono tetraédrico  $\text{sp}^3$ . Otro propósito del hidrógeno es prevenir el crecimiento de grafito. Esto es posible debido a que el hidrógeno atómico erosiona el grafito con enlaces  $\text{sp}^2$  mucho más rápido que el carbono con enlaces  $\text{sp}^3$  tipo diamante. De la misma manera que el hidrógeno separa los hidrocarburos, también suprime la acumulación de polímeros o estructuras tipo anillo grandes que podrían depositarse sobre la superficie en crecimiento. La temperatura del sustrato está limitada al rango de 1000 a 1400 K, ya que las velocidades de deposición se reducen mucho a temperaturas más bajas y el crecimiento de grafito domina a temperaturas más altas.[13]

La detonación es el método más antiguo para preparar diamante nanocristalino. Las partículas de 4 a 5 nm se crean bajo la energía proporcionada por una explosión. El mecanismo de formación de los nanodiamantes se puede describir como un proceso secuencial multi-etapa de condensación, nucleación homogénea y cristalización en carbono líquido a partir de vapor de carbono sobresaturado.[14]

En el método de compresión asistida por láser, un haz de láser pulsado ultra corto e intenso se aplica para vaporizar e ionizar instantáneamente el grafito, lo que conduce a la formación de

plasma con una presión máxima de decenas de GPa y una temperatura máxima de miles de K. La posterior expansión del plasma inducido por láser genera una onda de choque en el material que favorece la transición de la fase de grafito a diamante en forma nanocrystalina.[15]

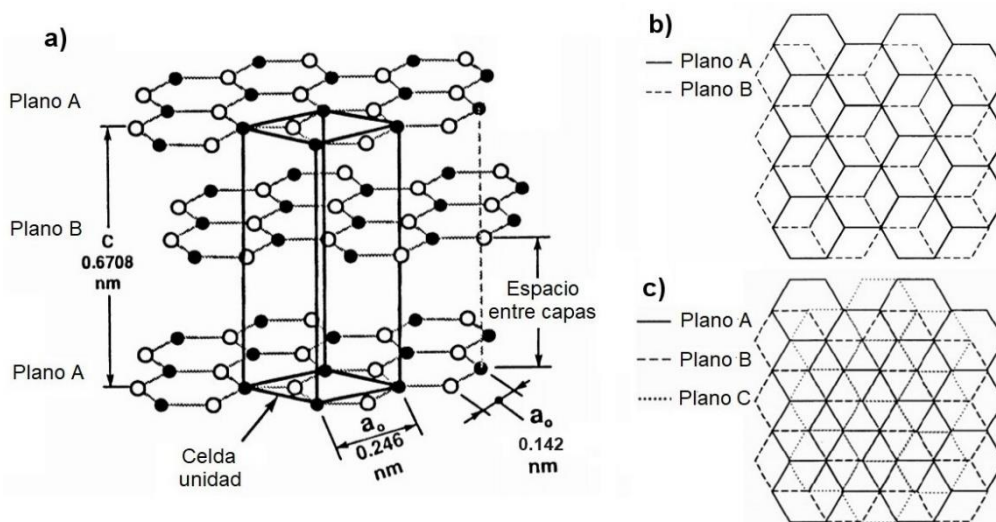
### 1.1.4. Grafito

#### Propiedades

El grafito está compuesto por una serie de planos de capas paralelas apiladas, como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.5.a. Dentro de cada capa, el átomo de carbono se une a otros tres con enlace trigonal  $sp^2$ , formando una serie de hexágonos continuos de forma bidimensional. El enlace es covalente ( $\sigma$ ) y tiene una longitud corta (0,142 nm) y alta resistencia (524 kJ/mol). El cuarto electrón de valencia hibridizado se empareja con otro electrón delocalizado del plano adyacente mediante un enlace van der Waals mucho más débil (un enlace secundario que surge de la polarización estructural) de solo 7 kJ/mol. El espaciado entre las capas es de 0,335 nm, más del doble del espaciado entre átomos dentro del plano basal.

El apilamiento de estas capas ocurre de dos maneras diferentes: hexagonal y romboédrico. La secuencia de apilamiento hexagonal (alfa) tiene un orden de apilamiento -ABAB-, es decir, los átomos de carbono se superponen entre sí cada dos capas, como se muestra en la Figura 1.5.b. La secuencia de apilamiento romboédrica tiene un orden de apilamiento -ABCABC-, en la cual los átomos de carbono se superponen cada tres capas, como en la Figura 1.5.c.[16]

La estructura cristalina del grafito tiene una considerable anisotropía, por lo que las propiedades del material varían cuando se miden a lo largo de las direcciones ab (dentro del plano basal) o la dirección c (perpendicular a los planos).[17-23]



**Figura 1.5.** a) Estructura cristalina del grafito. Secuencias de apilamiento de las capas. b) Apilamiento hexagonal -ABAB-. c) Apilamiento romboédrico -ABCABC-. [16]

## **Métodos de producción**

Los tipos más comunes de grafito, vistos desde el punto de vista de sus métodos de síntesis, son el moldeado y el pirolítico. El grafito moldeado es fabricado mediante un proceso de compactación a partir de una mezcla de material precursor de carbono y aglutinante orgánico.[24] El grafito pirolítico se produce mediante un método basado en un precursor gaseoso, llamado depósito químico en fase vapor, del cual se hablará en detalle más adelante. Aunque puede producirse en gran volumen, su uso principal es en forma de recubrimientos sobre diferentes sustratos.

### **1.1.5. Grafeno**

#### **Propiedades y aplicaciones**

El grafeno es un material bidimensional formado por átomos de carbono dispuestos en un patrón hexagonal bidimensional. Su estructura es igual a la de una capa de grafito, donde cada átomo se une a otros tres adyacentes mediante enlaces covalentes  $\sigma$  de tipo  $sp^2$ , formando hexágonos regulares de 0,142 nm de lado. Estos enlaces covalentes son fuertes y confieren al grafeno una alta resistencia mecánica. Debido a la disposición planar de la estructura, con un solo átomo de espesor, cada carbono en el grafeno está unido a otros tres átomos, y el cuarto electrón de valencia se encuentra en un orbital no hibridizado altamente delocalizado, lo que le confiere una alta movilidad electrónica.[25,26] Recientemente, se ha comenzado a llamar también grafeno al material compuesto por algunas capas, haciendo distinción entre grafeno monocapa y de pocas capas.

En los últimos años, se han descubierto muchas propiedades fascinantes a través de la investigación del grafeno prístino. Particularmente interesante es la naturaleza inusual de sus portadores de carga, que se comportan como partículas relativistas sin masa (fermiones de Dirac).[28] También se reportó un efecto cuántico Hall anómalo entero a temperatura ambiente.[29] Es un semiconductor sin band gap y tiene una alta conductividad electrónica.[30] Los portadores de carga pueden seleccionarse entre electrones y huecos, aplicando un voltaje de compuerta adecuado.[31] Con polarización positiva, el nivel de Fermi se eleva por encima del punto de Dirac, lo que promueve que los electrones se ubiquen en la banda de conducción, mientras que con polarización negativa, el nivel de Fermi desciende por debajo del punto de Dirac, lo que promueve que los huecos se ubiquen en la banda de valencia.

El grafeno monocapa absorbe el 2,3% de la luz incidente en un rango de longitudes de onda entre 300 y 2500 nm.[27,32, 33] Además, su transmisión óptica puede ser modificada

aplicando un campo eléctrico, volviéndolo atractivo para dispositivos optoelectrónicos, lo que ha permitido desarrollar una amplia gama de componentes tales como detectores, moduladores y emisores de infrarrojo.[34] Se ha sugerido que puede ser utilizado en fotodetectores ultra rápidos.[35,36] Xia *et al.*[35] demostraron que las propiedades únicas del grafeno permiten la detección de luz de muy alta velocidad de banda ancha (>500 GHz), con un rango de detección de longitud de onda muy amplio y con buena eficiencia cuántica. También es posible hacer que el grafeno sea fotoluminiscente induciendo un band gap adecuado.[37]

La tensión no deseada puede afectar el rendimiento y la vida útil de los dispositivos electrónicos. Ésta puede introducir un band gap en la estructura electrónica y modificar significativamente la propiedad de transporte electrónico.[38] Por espectroscopia Raman se observó la división del pico G y el desplazamiento hacia el rojo con el aumento de la tensión, mientras que el pico 2D también se corrió hacia el rojo sin división para pequeñas tensiones de alrededor del 0,8%.[39] Se ha detectado también una brecha de banda de 0,25 eV al aplicar esas tensiones.[38]

Se ha reportado una alta conductividad térmica a temperatura ambiente de hasta 5000 W/mK para monocapas,[40] que se ve afectada por factores como la dispersión por defectos de borde[41] y el dopaje isotópico[42].

### **Métodos de producción**

El grafeno se produce en laboratorio mediante varios métodos. Los más relevantes comprenden la exfoliación del grafito, la deposición química en fase vapor y la derivación química mediante la oxidación de grafito.

La exfoliación mecánica es un proceso sencillo de clivado en el cual una lámina de grafito altamente orientado y pirolítico (HOPG) disponible comercialmente se desgasta en plasma de oxígeno para producir películas de 5  $\mu\text{m}$  de profundidad. Luego, la película se cliva progresivamente con una cinta adhesiva. Las láminas delgadas restantes se lavan con acetona y se transfieren a una oblea de silicio. Se descubrió que estas láminas delgadas estaban compuestas por una o por pocas capas de grafeno.[43] Sin embargo, este enfoque está limitado por su baja producción. Por otro lado, puede oxidarse químicamente el grafito y exfoliarse con facilidad obteniendo óxido de grafeno monocapa.[44,45] La reducción química o el recocido térmico subsiguientes son incapaces de regenerar las estructuras del grafeno.[46] Blake *et al.* y Hernández *et al.* han demostrado que el grafito puede exfoliarse en N-metil-pirrolidona para producir grafeno monocapa sin defectos.[47,48] Lotya *et al.* han utilizado un surfactante (sulfonato de dodecibenceno de sodio) para exfoliar el grafito en agua.[49] De manera similar,

Green y Hersam han utilizado el colato de sodio como surfactante para exfoliar el grafito y luego aislar las láminas de grafeno resultantes utilizando ultracentrifugación en gradiente de densidad.[50] Liu *et al.* informaron la exfoliación-reintercalación-expansión del grafito para producir láminas de grafeno monocapa de alta calidad suspendidas de manera estable en solventes orgánicos.[51]

La deposición química en fase vapor es la técnica más prometedora para la producción a gran escala de monocapas o pocas capas de grafeno. El mecanismo de crecimiento sobre sustratos con una solubilidad de carbono mediana-alta ( $>0,1$  % atómico), como el níquel, es a través de la difusión del carbono en el sustrato de metal sometido a cierta temperatura y la posterior precipitación hacia la superficie al enfriarse. Con una presión de  $10^{-3}$  mbar y una temperatura inferior a  $1000$  °C, en presencia de un gas hidrocarburo diluido, el proceso de depósito comienza con la incorporación de una cantidad limitada de átomos de carbono en el sustrato, similar a un proceso de carburización. El posterior enfriamiento rápido hace que los átomos de carbono incorporados difundan hacia la superficie y formen capas de grafeno. Por lo tanto, el grosor y el orden cristalino del carbono precipitado (capas de grafeno) están controlados por la velocidad de enfriamiento y la cantidad de carbono disuelto, a su vez, determinada por el tipo y la concentración del precursor en el proceso.[52,53]

En contraste, la síntesis por CVD en sustratos de baja solubilidad de carbono ( $<0,001$  % atómico), como el cobre, ocurre principalmente en la superficie a través de un proceso de cuatro pasos descrito por Li y colaboradores [54]. Primero se produce la descomposición catalítica del metano sobre el cobre para formar  $C_xH_y$  al exponer el Cu a metano e hidrógeno. En este proceso, la superficie de Cu está sub-saturada, saturada o sobresaturada con especies de  $C_xH_y$ , dependiendo de la temperatura, la presión, el flujo de metano y la presión parcial de hidrógeno. Luego se da la formación de núcleos como resultado de la sobre-saturación local de  $C_xH_y$ , mientras que la superficie de Cu sub-saturada no forma núcleos. A continuación, los núcleos crecen para formar islas de grafeno en la superficie de cobre hasta que se produce la cobertura. La baja solubilidad del carbono en el cobre induce un crecimiento de grafeno auto-limitante, donde todo el proceso ocurre en la superficie y la presencia del grafeno inhibe el efecto catalítico del cobre sobre el metano.

La producción de grafeno a través del recocido en ultra alto vacío (UHV) de la superficie de SiC ha sido un enfoque atractivo, porque los productos se obtienen en sustratos de SiC y no requieren transferencia antes del procesamiento de dispositivos. Pero varios obstáculos, como la dificultad para controlar el número de capas, impiden su aplicación real.[55-56]

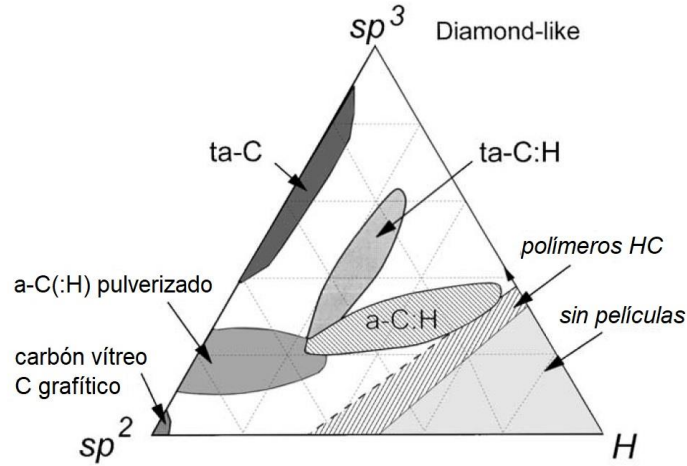
La conversión química del grafito a óxido de grafeno (GO) se ha utilizado para obtener láminas en cantidades considerables.[57] Se suele sintetizar mediante la oxidación del grafito utilizando ácido sulfúrico, ácido nítrico o permanganato de potasio, según el método de Hummers.[58] El óxido de grafeno es eléctricamente aislante y contiene defectos y desórdenes irreversibles. La reducción química podría restaurar parcialmente su conductividad, pero solo puede alcanzar órdenes de magnitud por debajo de la del grafeno prístino.[59-61]

### **1.1.6. Carbono amorfo**

#### **Propiedades y aplicaciones**

El carbono amorfo duro o *diamond-like carbon* (DLC) es un material con una gran fracción de enlaces  $sp^3$  (generalmente superior al 80%), que ha sido ampliamente estudiado debido a sus propiedades similares al diamante, lo que lo convierte en un material con diversas aplicaciones para la industria y la tecnología.

El enlace  $sp^3$  en el DLC le otorga una gran resistencia mecánica, inercia química y electroquímica, así como un amplio band gap. La composición del DLC incluye variantes de carbono amorfo hidrogenadas, conocidas como a-C:H. Para ilustrar las composiciones de las diferentes formas amorfas de C-H, es útil presentarlas en un diagrama de fase ternario como el que se muestra en la Figura 1.6.[2] Se han desarrollado técnicas de deposición que permiten generar a-C con crecientes grados de enlace  $sp^3$ . Es posible crear enlaces  $sp^2$  y  $sp^3$  mediante el método de sputtering. Si la fracción de enlace  $sp^3$  es elevada, comúnmente se refiere a él como carbón amorfo tetraédrico (ta-C), para diferenciarlo del a-C con predominio de enlace  $sp^2$ . [63] Existen diversos métodos de síntesis, como la deposición química en fase de vapor potenciada por plasma (PECVD), [64] que posibilitan llegar al interior del triángulo, resultando en a-C:H. Aunque se considera que lo producido es similar al diamante, el contenido de enlace  $sp^3$  no es tan alto y su contenido de hidrógeno es bastante significativo. Un material con mayor cantidad de enlaces  $sp^3$  pero con menos hidrógeno, se denomina carbón amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H). [65]



**Figura 1.6.** Diagrama de fase ternario para las distintas formas de carbono amorfo hidrogenado.[2]

Las propiedades del carbono amorfo varían con la proporción de enlaces  $sp^2$  y  $sp^3$  presente en una muestra, así como con la concentración de hidrógeno. En la Tabla 1.2 se presentan algunas propiedades para distintas formas de carbono amorfo.

**Tabla 1.2.** Propiedades de distintas clases de carbono amorfo. Se presentan también las del carbono evaporado para su comparación.

	$sp^3$ (%)	H (%)	Densidad (g/cm)	Gap (eV)	Dureza (GPa)	Ref.
<b>C evaporado</b>	0	0	1,9	0,4-0,7	3	[66]
<b>ta-C</b>	80 - 88	0	3,1	2,5	80	[63,67,68]
<b>a-C:H duro</b>	60	30 - 40	1,6 - 2,2	1,1 - 1,7	10-20	[64]
<b>a-C:H blando</b>	40	40 - 50	1,2 - 1,6	1,7 - 4	<10	[64]
<b>ta-C:H</b>	70	30	2,4	2-2,5	50	[65]

Las películas de carbono amorfo se han utilizado con éxito en diversas áreas, incluyendo la industria electrónica, óptica, médica y mecánica. Su alta resistencia al desgaste, baja fricción y capacidad de transmitir luz lo hacen ideal para estas aplicaciones.[69-74] La excelente biocompatibilidad del DLC lo vuelve atractivo para su uso en aplicaciones médicas, como el recubrimiento de prótesis y válvulas cardíacas. Es un material no tóxico y no alergénico, lo que reduce el riesgo de reacciones adversas en el cuerpo humano.[75]

### Métodos de producción

El carbono amorfo se produce mediante métodos como el haz de iones, sputtering, arco catódico, plasma generado por láser y varias técnicas de deposición química en fase vapor.

En la década del 70, Aisenberg y Chabot fueron los primeros en producir películas delgadas de DLC utilizando la técnica de deposición por haz de iones[76]: un haz rico en iones de

carbono o hidrocarburo de energía media (~100 eV) impacta contra el sustrato o la película en formación, induciendo la aparición de enlaces  $sp^3$ .[\[65\]](#) En sistemas convencionales de deposición por haz de iones, la producción de iones de carbono se lleva a cabo bombardeando un cátodo de grafito con plasma.[\[76,77\]](#) Otra alternativa implica ionizar un gas hidrocarburo, como el metano, en un plasma.[\[78\]](#) En investigaciones de laboratorio, se busca controlar la deposición de una única especie de ion a una energía específica y bien definida. Esto se consigue a través de la deposición de haces de iones seleccionados por masa (MSIB).[\[79,80\]](#)

Otro método utiliza el sputtering de corriente continua o de radiofrecuencia de un electrodo de grafito por un plasma de argón. El bombardeo de iones ayuda a la formación de enlaces  $sp^3$  y se puede aplicar un potencial eléctrico al sustrato para variar la energía de los iones.[\[81-83\]](#)

El método de arco catódico se inicia en alto vacío, al tocar un cátodo de grafito contra un electrodo de carbono y retirarlo. Esto produce un plasma con una alta densidad de iones, que se condensa sobre un sustrato. Se aplica un voltaje de cc o rf al sustrato para aumentar la energía de los iones incidentes.[\[63,67,84,85\]](#)

El proceso deposición por plasma generado por plasma (PLD) es simple: un haz de láser pulsado (15-30 ns) golpea un blanco de carbono (generalmente grafito) colocado en una cámara de vacío evacuada a  $10^{-5}$  -  $10^{-8}$  mbar, produciendo un flujo material evaporado, que se condensa sobre un sustrato para formar una película. El flujo de material fuertemente dirigido hacia adelante, llamado “*plasma plume*”, produce cinéticamente una energía iónica análoga a la del método de haces de iones o del arco catódico.[\[86\]](#)

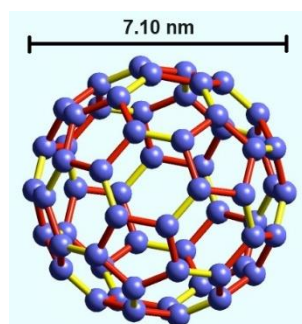
Las técnicas de deposición química en fase vapor (CVD) suponen una reacción química que tiene lugar en la fase gaseosa, seguida de un depósito sobre la superficie del sustrato. Más adelante se discute extensamente sobre los procesos involucrados en estas técnicas. Bajo condiciones apropiadas, dichos procesos dan lugar a la formación de carbono amorfo y en particular, de películas de carbono *diamond-like*.

### **1.1.7. Fullerenos**

#### **Propiedades**

La molécula de fullereno forma la base de una gran familia de materiales con propiedades interesantes. Existen fullerenos con distintos números de átomos de carbono, aunque el  $C_{60}$  o *buckyfullerene* es el tipo más común. Los 60 átomos en el  $C_{60}$  se encuentran en los vértices de un icosaedro truncado regular. Cada sitio de carbono en la molécula  $C_{60}$  es equivalente a cualquier otro sitio, como se puede ver en la Figura 1.7. Todos los átomos residen a una

distancia de 3,55 Å del centro de la molécula. La distancia media entre átomos de carbono vecinos es de 1,44 Å, cercana a la de grafito (1,42 Å) y cada átomo está unido trigonalmente a otros tres. El icosaedro truncado regular tiene 20 caras hexagonales y 12 caras pentagonales adicionales formando una cáscara cerrada aproximadamente esférica. Considerando que cada átomo de carbono exhibe una configuración electrónica que satisface plenamente su valencia, se puede inferir que la estructura cristalina del compuesto  $C_{60}$  se consolida mediante fuerzas intermoleculares de tipo van der Waals, y que presenta un band gap semiconductor, cuya magnitud es comparativa con el gap molecular HOMO-LUMO de ~1,9 eV (el gap entre el HOMO -orbital molecular más alto ocupado- y el LUMO -orbital molecular más bajo no ocupado-).[87]



**Figura 1.7.** Esquema de la estructura del fullereno  $C_{60}$ .

Las moléculas de  $C_{60}$  cristalizan en una estructura cúbica con una constante de red de 14,11 Å y una distancia  $C_{60}$ - $C_{60}$  entre vecinos de 10,02 Å,[88] con una densidad de masa de 1,72 g/cm<sup>3</sup>. Aprovechando tanto la forma casi esférica como la débil unión intermolecular, las moléculas de  $C_{60}$  a energías térmicas correspondientes a la temperatura ambiente, giran rápidamente alrededor de su posición de equilibrio en la red, con tres grados de libertad rotacional. En este estado de rotación rápida, las moléculas son equivalentes y se organizan en una red cúbica centrada en las caras (fcc) con una molécula de  $C_{60}$  por celda unitaria fcc primitiva, o 4 moléculas por celda unitaria cúbica simple convencional.[89,90]

El cristal de  $C_{60}$  es relativamente compresible, con una compresibilidad volumétrica isotérmica de 0,69 m/N, unas dos veces mayor que la del grafito en la dirección del eje c.[87] Una característica única es su capacidad para ser reducidos reversiblemente con hasta seis electrones. Esta alta afinidad electrónica se debe a la presencia de LUMOs triplemente degenerados y de baja energía. Son extremadamente fuertes, capaces de resistir grandes presiones, con un módulo de bulk efectivo teórico de 668 GPa cuando se comprime al 75% de su tamaño.[91]

## **Aplicaciones**

La alta afinidad electrónica y la gran capacidad de transporte de carga hacen de los fullerenos un excelente componente aceptor para celdas solares.[92] Si bien las células solares convencionales de silicio superan el 20% de eficiencia, las células orgánicas son atractivas por dos motivos principales: el costo de producción de los dispositivos orgánicos es mucho más bajo y las células solares orgánicas son flexibles y pueden enrollarse, cortarse y extenderse sobre cualquier superficie.[93] El fullereno puede ser potencialmente hidrogenado y deshidrogenado químicamente de manera reversible, lo cual lo vuelve interesante para su uso en almacenamiento de hidrógeno.[94] Se los ha utilizado para endurecer metales y aleaciones sin comprometer seriamente su ductilidad a temperatura ambiente. [95] La limitación óptica es un fenómeno óptico que se refiere a la disminución de la transmitancia de un material con el aumento de la intensidad de la luz incidente. Con la limitación óptica propia de los fullerenos, se puede diseñar un limitador óptico que permita la transmisión de toda la luz por debajo de un umbral de activación, lo cual ofrece una solución efectiva y versátil para la protección contra la exposición de ojos o sensores a fuentes de luz intensa.[94] Se ha desarrollado una nueva clase de sensores químicos de alta sensibilidad basados en capacitores interdigitados con películas de fullereno, con el objetivo de explorar aplicaciones sensoriales. Este diseño de sensor de estado sólido se basa en las propiedadesceptoras de electrones de películas de fullereno y en los cambios que ocurren cuando moléculas interactúan con la superficie de la película.[94] Por otro lado, derivados de fullerenos han resultado útiles en diversas áreas de la medicina.

## **Métodos de producción**

Las moléculas de fullereno suelen ser sintetizadas utilizando una descarga de corriente alterna entre electrodos de grafito, en una atmósfera de helio de aproximadamente 250 mbar. El calor generado entre los electrodos evapora el carbono para formar hollín y fullerenos. Típicamente, el hollín contiene hasta un 15% de fullerenos: C<sub>60</sub> (13%) y C<sub>70</sub> (2%), que son extraídos y separados según su masa, tamaño o forma, utilizando técnicas como la cromatografía líquida y un solvente como el tolueno.[87]

Las películas de C<sub>60</sub> prístinas utilizadas para mediciones de propiedades se depositan típicamente sobre una variedad de sustratos mediante la sublimación del polvo de C<sub>60</sub> en una atmósfera inerte (por ejemplo, Ar) o al vacío. Los cristales individuales pueden ser generados a partir de una solución, utilizando solventes como CS<sub>2</sub> y tolueno, o por sublimación al vacío, que produce cristales sin solvente y es el método preferido.[96-98]

## 1.2. Carbono y otros elementos

El carbono es un elemento químico versátil que puede formar enlaces con una variedad de elementos, incluyendo sus vecinos directos en la tabla periódica: el boro y el nitrógeno, que se encuentran en la misma línea, y el silicio, ubicado justo debajo. El silicio, por su parte, presenta una restricción en su coordinación, limitándose a la tetra-coordinación, mientras que el boro y el nitrógeno pueden presentar coordinaciones bi- o tri- según las condiciones. Estas características hacen posible el dopaje de diferentes variedades polimórficas de carbono de menor dimensionalidad, tanto cristalinas como amorfas, incluyendo los fullerenos.

A continuación se describen varios materiales dopados, que incluyen el diamante, el grafeno, el carbono amorfo y los fullerenos, de interés para el presente trabajo.

### 1.2.1. Diamante dopado

La solubilidad de átomos de otros elementos en el diamante es extremadamente baja debido a la estabilidad termodinámica de su estructura cristalina, lo que dificulta la introducción controlada de impurezas en el material. La técnica clásica de difusión atómica a alta temperatura, que se ha utilizado para incorporar impurezas en materiales cristalinos, no es eficiente en el diamante debido a la baja solubilidad. Por lo tanto, se han desarrollado técnicas específicas para la introducción intencional de impurezas en el diamante, basadas en el uso de procesos de síntesis química o en la implantación de iones en un cristal existente.

Mediante el método de deposición en fase de vapor, el dopaje se realiza utilizando precursores gaseosos con otros elementos, como boro, nitrógeno, fósforo o azufre, entre otros. La técnica de implantación iónica se basa en el bombardeo de la superficie del diamante con iones con alta energía cinética. Este proceso crea vacantes e intersticios en la red cristalina, lo que permite la introducción de varios elementos en la estructura del diamante. Sin embargo, la implantación iónica debe ser cuidadosamente controlada para evitar la creación de defectos puntuales irreversibles en la estructura del diamante. Otra alternativa explorada para incorporar impurezas es la síntesis por altas presiones y altas temperaturas, utilizando una mezcla de grafito y carburo de boro como precursor. Este proceso permite la introducción de una cantidad significativa de boro en la red cristalina del diamante.[3]

En electrónica de alta potencia, como diodos y transistores de microondas, se requiere dopaje tipo p o n para proporcionar conductividad.[99-102] El boro en el diamante genera dopaje tipo p con una energía de activación ( $E_a$ ) de 0,37 eV, mientras que el fósforo proporciona dopaje tipo n con  $E_a = 0,59$  eV.[103-108]

Durante la última década, ha aumentado la ingeniería de centros de color en diamantes para su uso en aplicaciones fotónicas y cuánticas. Estos centros de color son defectos ópticamente activos que exhiben luminiscencia brillante en el rango espectral visible e infrarrojo cercano y se consideran candidatos prometedores para la realización de fotónica cuántica en estado sólido, específicamente como emisores de fotones individuales. Entre los centros de color estables a temperatura ambiente que se han investigado para su uso en estas aplicaciones se encuentran las impurezas relacionadas con vacancias en la red del diamante, incluyendo el *nitrogeno-vacancia* (NV), el *silicio-vacancia* (SiV), el *germanio-vacancia* (GeV) y, más recientemente, los centros PbV y SnV.[109-110] Se espera que estos centros de color permitan la creación de bits cuánticos que operen en condiciones ambientales. Aunque los centros de color pueden formarse en diamantes mediante implantación iónica,[111] el dopaje *in situ* durante el crecimiento del diamante es preferible para evitar remanentes de daño inducido por la implantación, que podrían persistir incluso después de un recocido a alta temperatura. Se han investigado diversas técnicas para el dopaje *in situ*, incluyendo el dopaje con precursores gaseosos como el silano (SiH<sub>4</sub>) y el germano (GeH<sub>4</sub>) agregados al plasma.[112,113] La concentración del centro de color respectivo se controla mediante la tasa de flujo del dopante.[99]

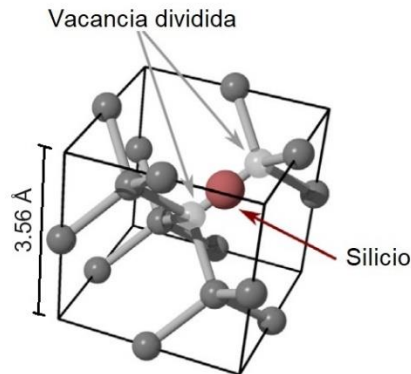
La detección e imagen de campos magnéticos débiles a escala nanométrica es un tema de gran importancia debido a su riqueza de aplicaciones. Se ha propuesto el uso de espines individuales como sensores cuánticos a escala nanométrica para la magnetometría de sonda de exploración. Esta propuesta constituye la base de la magnetometría de vacantes de nitrógeno (NV). El campo magnético local se evalúa observando el corrimiento Zeeman de los subniveles de espín electrónico mediante la detección óptica de la resonancia magnética.[114-118]

### **Dopaje con silicio**

En el marco de esta tesis resulta de especial interés el dopaje con silicio. Entre los diversos tipos de centros de color en el diamante, el centro de *silicio-vacante* cargado negativamente (SiV<sup>-</sup>) ha ganado atención en los últimos años por su potencial como fuente de fotones individuales. El centro SiV está compuesto por un solo átomo de silicio que ocupa una posición central entre dos sitios vacantes adyacentes, ilustrado en la Figura 1.8. Esta configuración geométrica presenta una simetría trigonal D<sub>3D</sub> y existe en estados de carga negativos y neutros.[123]

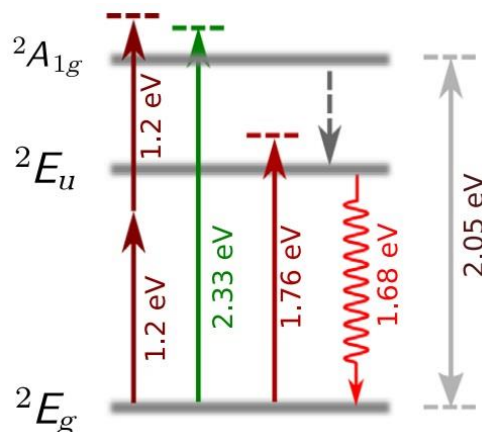
El centro SiV<sup>-</sup> presenta una línea de cero fonones (ZPL) a 1,68 eV (738 nm),[120] con un ancho de banda de solo unos pocos nanómetros (~0,7 nm), incluso para conjuntos de defectos

bastante grandes a temperatura ambiente.[121] Más del 70% de la emisión se concentra en el ZPL, lo que lo convierte en un candidato prometedor para la emisión de fotones individuales. En contraste con la amplia banda de emisión del centro  $NV^-$  (mucho más estudiado), el centro  $SiV^-$  emite luz en una región de longitud de onda donde hay baja fluorescencia de fondo del diamante. Informes recientes han encontrado, en saturación, valores de recuento de fotones individuales de hasta  $4,8 \cdot 10^6$  cuentas/segundo en saturación para  $SiV^-$ , que es significativamente mayor que las medidas para  $NV^-$ , de  $\sim 10^5$  cuentas/segundo.[119,121,122]



**Figura 1.8.** Celda unidad del diamante con un defecto silicio-vacancia.[123]

En la Figura 1.9 se muestra un diagrama de niveles energéticos propuesto por Rogers *et al.* que exhibe los estados fundamentales y excitados del centro de color. Se ha observado que la excitación del defecto desde el estado fundamental  ${}^2E_g$  al estado excitado  ${}^2E_u$  puede ser inducida tanto directamente como indirectamente a través de estados de mayor energía, como el estado  ${}^2A_{1g}$ , seguida de una relajación (presumiblemente no radiativa). Finalmente regresa al estado fundamental mediante la emisión de un fotón con energía de 1,68 eV (738 nm).[123,124]



**Figura 1.9.** Diagrama de niveles simplificado del centro de color  $SiV^-$  del diamante. Se muestran estados y transiciones ópticas relevantes.[123]

## 1.2.2. Grafeno y siliceno

Recientemente ha surgido la posibilidad de crecer capas monoatómicas de elementos distintos al carbono del grupo IV (Si, Ge, Sn).[126-129] Por ejemplo, el siliceno consiste en una sola capa de átomos dispuestos en una red hexagonal y ha ganado mucho interés en la comunidad científica. Una ventaja del siliceno para aplicaciones nano-electrónicas es su mejor compatibilidad e integración con la nanotecnología existente del silicio.[125]

En general, el carbono forma estructuras de panal de abeja debido a que la hibridación  $sp^2$  es más estable que la hibridación  $sp^3$ , mientras que para el silicio la situación es la inversa. Por lo tanto, no es energéticamente favorable formar espontáneamente siliceno a partir de átomos de silicio. A diferencia del grafeno, donde las subredes A y B (que componen la estructura hexagonal) están en exactamente el mismo plano, se encontró que las dos subredes en el siliceno están relativamente desplazadas en la dirección perpendicular al plano atómico, formando una estructura con una leve curvatura llamada "*low buckled structure*". Los átomos de silicio "superior" e "inferior", están separados por una distancia vertical de 0,44 Å. El desplazamiento vertical de los átomos de silicio permite una mayor superposición de sus orbitales y resulta en una hibridación mixta  $sp^2-sp^3$ . Los parámetros de red para una capa de siliceno sin soporte, obtenidos a partir de simulaciones DFT, son aproximadamente  $a = b = 3,87$  Å,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$  y la longitud del enlace Si-Si es de alrededor de 2,28 Å.[125]

El siliceno levemente pandeado es un semiconductor sin band gap, como el grafeno, con conos de Dirac en los puntos K de la zona de Brillouin hexagonal.[130] El pandeamiento es de particular interés porque permite ajustar sus propiedades electrónicas. La aplicación de un campo eléctrico perpendicular al plano del siliceno abre un band gap en los puntos K, que se debe a la transferencia de carga entre los átomos de silicio superior e inferior, lo que rompe la simetría de inversión del sistema.[131] La apertura del band gap inducida por el campo eléctrico en el siliceno es potencialmente valiosa para aplicaciones en electrónica de transistores.[125]

Además, se han reportado efectos del dopaje tipo p o n en la estabilidad, las propiedades electrónicas y vibratorias del siliceno.[132] Incluyendo el acoplamiento espín-órbita en los cálculos DFT (teoría del funcional de la densidad), se predice que al aplicar un campo eléctrico perpendicular al plano, el siliceno se convierte en un aislante topológico.[125,133]

El grafeno químicamente dopado, específicamente dopado covalentemente, es un área de estudio dentro de los derivados de grafeno. Al introducir intencionalmente un número controlado de heteroátomos, se pueden personalizar las propiedades del grafeno, lo que abre la puerta a diversas aplicaciones como la generación de energía de alta densidad, rentable, a largo

plazo, a gran escala y portátil; catálisis y síntesis industrial; y aplicaciones adaptables y portables en biología.[135-138] A diferencia de otros enfoques como la funcionalización y la composición, el dopaje químico del grafeno es excepcionalmente eficiente, ya que una pequeña cantidad de dopante puede alterar significativamente las propiedades del material.[134]

Se han informado varios métodos para el dopaje del grafeno, como los enfoques hidrotermales,[139] de calcinación,[140] solvotérmicos[141] y de implantación iónica[142]. Estos métodos han dado lugar a materiales de grafeno con mono[143] y codopantes[144]. Por la naturaleza única de cada dopante, las aplicaciones basadas en grafeno se han expandido aún más, incluida la electrónica y la detección. Algunos de los dopantes más utilizados son nitrógeno, boro, azufre, fósforo, silicio, halógenos (flúor, cloro y bromo), así como metales como hierro y cromo.[145-150]

En el dopaje con silicio, se ha observado una notable distorsión de la estructura plana del grafeno, que le confiere una actividad catalítica (sin metales) para diversas reacciones, como la oxidación de CO. Además, el silicio puede formar una estructura plana al establecer un enlace de doble vacancia con cuatro átomos de carbono.[151]

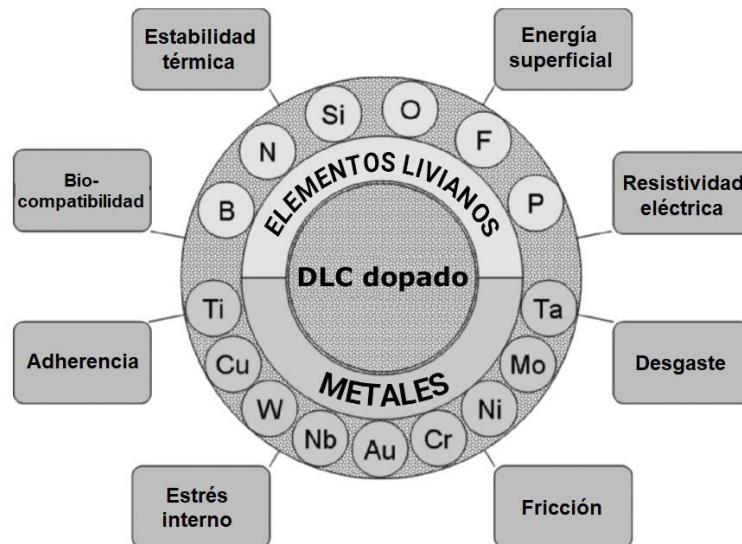
Los dopantes, por sus configuraciones electrónicas de valencia y tamaño atómico, causan dos transformaciones clave: la destrucción de la simetría hexagonal y la alteración de la estructura electrónica. Estos cambios influyen en las propiedades del grafeno dopado, como la banda prohibida, momento magnético, estabilidad térmica, movilidad electrónica, densidades de spin, reactividad, características ópticas y fotorrespuestas.[148,152,153] La capacidad de personalizar las propiedades del grafeno mediante el dopaje con heteroátomos es esencial para ampliar sus posibles aplicaciones en diversos campos.[134]

### **1.2.3. Carbono amorfo dopado**

Existen diversas posibilidades de dopaje en el *diamond-like carbon* (DLC) con distintos elementos como Si, F, N, O y metales, así como combinaciones de ellos, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.10. El objetivo de este dopaje es modificar la naturaleza del DLC, ajustando de forma continua propiedades como la estabilidad térmica, dureza, estrés interno, propiedades tribológicas, conductividad eléctrica, energía superficial y biocompatibilidad a un valor deseado para aplicaciones específicas.[154]

Estas películas modificadas se depositan utilizando las mismas técnicas, pero incorporando otros precursores para los dopantes. Los recubrimientos DLC presentan alta dureza y bajo coeficiente de fricción. Sin embargo, también presentan un gran estrés compresivo

independiente de la técnica de crecimiento. Éste puede provocar que la película se despegue del sustrato. Eliminar o minimizar el estrés es un desafío importante para muchas de sus aplicaciones tecnológicas.



**Figura 1.10.** Esquema de elementos típicos para dopar DLC y lograr propiedades optimizadas para distintos campos de aplicación.[154]

Entre los enfoques tradicionales de dopaje se encuentran aumentar la temperatura de deposición o disminuir las energías de las especies de carbono que llegan al sustrato. Desafortunadamente, estas soluciones reducen la relación de enlaces  $sp^3/sp^2$ . Además, en muchas aplicaciones se requieren otras propiedades, como características antiadherentes o energías superficiales ajustadas, que se obtienen introduciendo elementos ligeros como Si, O, N o F.[154-169] Por otro lado, las películas de aleaciones DLC con diversos metales, como Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ru, Fe, Co, Ni, Al, Cu, Au y Ag, se han obtenido principalmente mediante la técnica de pulverización magnetrón de blancos metálicos en presencia de acetileno u otro gas hidrocarburo. La incorporación de metales en recubrimientos DLC trae consigo varios beneficios, como la reducción del estrés interno compresivo, la mejora de la adherencia y una mayor resistencia al desgaste.[170-182]

### **Dopaje con silicio**

En el marco de esta tesis se estudió con especial interés el carbono amorfo dopado con silicio, que combina las ventajas del carbono amorfo con una mayor estabilidad térmica y otras propiedades mejoradas.

Reinoso *et al.*[183] desarrollaron un método de haz de iones de alta energía para depositar películas de  $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$  de manera sistemática y eficiente. Este proceso permitió controlar el contenido de silicio y obtener películas con bajo contenido de hidrógeno y homogéneas en volumen, depositadas en una variedad de sustratos. Además, se determinó que la incorporación de hasta un 30% de silicio en la matriz de carbono amorfo mejora significativamente la estabilidad térmica y la adherencia al sustrato, aunque afecta las propiedades de dureza y resistencia.

Ray *et al.*[184] investigaron las propiedades electrónicas y de enlace de las películas de carbono amorfo hidrogenado ( $a\text{-C:H}$ ) dopadas con silicio, utilizando deposición química en fase de vapor asistida por plasma (PECVD) para preparar películas de  $a\text{-C:H:Si}$  con diferentes concentraciones de silicio. También observaron una disminución en el módulo de Young y la dureza de las películas al aumentar la cantidad de enlaces C-H y Si-H.

Zhang *et al.*[185] investigaron propiedades estructurales y ópticas de películas de carbono amorfo hidrogenado dopado con silicio ( $a\text{-C:Si:H}$ ) utilizando el método de deposición química de vapor asistida por plasma de radiofrecuencia autopolarizado. Las muestras producidas presentaron una relación de silicio en carbono (Si/C) que varió desde 0 hasta 0,37. Al aumentar la relación Si/C en las películas, se observó una disminución significativa del coeficiente de extinción ( $k$ ) en la región visible del espectro, lo que indica una menor absorción de luz.

#### 1.2.4. Fullerenos dopados

Como se ha mencionado, los fullerenos han sido objeto de numerosos estudios debido a sus interesantes propiedades y aplicaciones potenciales en diversos campos. Se han investigado diferentes formas de modificarlos para mejorar o añadir nuevas propiedades. A continuación, se presentan algunas de las técnicas más exploradas:

Los fullerenos endohedrales son estructuras que consisten en una jaula de átomos de carbono, que albergan en su interior a otros átomos o moléculas. Estas inclusiones pueden ser nitruros, sulfuros u óxidos de metales, carbonilos, entre otros. La funcionalización endohedral de fullerenos es una estrategia en campos como el magnetismo, la superconductividad, la óptica no lineal, la radioinmunoterapia, la resonancia magnética y la conversión y almacenamiento de energía solar.[186-189] Por otro lado, la funcionalización exohedral de fullerenos implica la modificación de la superficie externa mediante la unión covalente con diversos grupos químicos, como grupos alquilo, arilo u otros. Esto afecta propiedades como la solubilidad, la reactividad y la estabilidad, lo que abre nuevas posibilidades en términos de aplicaciones prácticas y avances científicos.[190-199]

Los heterofullerenos son compuestos donde algunos átomos de carbono son reemplazados por heteroátomos, como nitrógeno o boro. Los azafullerenos, fullerenos con sustitución por nitrógeno, poseen notables propiedades espectroscópicas y fotofísicas, que permiten la formación de conjugados con fluoróforos y porfirinas. Éstos pueden utilizarse en antenas de recolección de luz artificial y en la transducción de energía direccional, resultando prometedores en las áreas de la fotofísica y la energía solar. Los heterofullerenos de boro han mostrado propiedades semiconductoras y mayor estabilidad térmica, además de tener una reactividad química más alta, útil en la producción de celdas solares y sensores químicos. Heterofullerenos con base de metal se han sintetizado y poseen propiedades únicas y aplicaciones en catálisis y medicina. También se han sintetizado heterofullerenos con oxígeno y azufre, entre otros. Los heterofullerenos basados en silicio han exhibido mayor solubilidad en solventes orgánicos, con aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y materiales compuestos.[200]

Los fullerenos y sus derivados poseen propiedades químicas, electrónicas y ópticas notables, pero no han sido ampliamente explotados en productos comerciales debido a dificultades en su procesamiento y solubilidad. Los fullerenos puros son insolubles en agua, lo que limita su aplicación en áreas como medicina. Una alternativa prometedora es incorporar fullerenos en polímeros, lo que facilitaría la manipulación, el procesamiento y la utilización de los fullerenos en diversas aplicaciones y campos, como la electrónica, la energía, la medicina y la ciencia de materiales. Desde la síntesis de  $C_{60}$  en 1990,[201] se han estudiado varios tipos de polímeros de fullereno, incluyendo estructuras de "collar de perlas", "pulsera de dijes", polímeros organometálicos de  $C_{60}$ , entrecruzados, con extremos terminales, en forma de estrella, supramoleculares y de carbono puro.[202]

Los co-cristales de fullerenos han despertado un gran interés por sus propiedades y la posibilidad de ajustarlas mediante la co-cristalización con una amplia variedad de moléculas y especies químicas. Se han reportado numerosos enfoques con diferentes materiales como moléculas orgánicas, gases como  $H_2$ ,  $NH_4$ ,  $CO$  y  $O_2$  en los intersticios intermoleculares, metales alcalinos, amoníaco, moléculas aromáticas o solvatos.[203]

Los fullerenos se pueden incorporar en otros materiales o matrices, como polímeros, cerámicas o metales, para crear materiales híbridos, los cuales combinan las propiedades de los fullerenos, como su alta afinidad electrónica o resistencia mecánica, con las del material huésped. Sus aplicaciones incluyen nanocompuestos, electrónica flexible y dispositivos de almacenamiento de energía.

## **Polimerización con silicio**

La polimerización de fullerenos mediante puentes de silicio ha surgido como un enfoque innovador para la síntesis de nuevos materiales con propiedades mejoradas. A través de la unión fullerenos con átomos de silicio, es posible estabilizar las películas y modificar sus propiedades eléctricas y ópticas. Este proceso ha sido estudiado teóricamente y corroborado experimentalmente.

Desde la teoría, se han realizado cálculos *ab initio* dentro de la aproximación de densidad local (LDA) a la teoría funcional de la densidad (DFT) para investigar la unión de átomos de silicio a una o dos moléculas de C<sub>60</sub>. Estos estudios han demostrado que la geometría más estable se obtiene cuando el átomo de silicio se une a los bordes hexágono-hexágono de las moléculas de C<sub>60</sub>, con energías de unión calculadas de 2,82 y 3,65 eV, respectivamente.

En cuanto a la parte experimental, la técnica de deposición de haz de racimo de baja energía (LECBD) ha demostrado ser particularmente efectiva para obtener películas de C<sub>60</sub>-Si con una relación estequiométrica controlada. Los resultados han confirmado las predicciones sobre la naturaleza de la unión Si-C<sub>60</sub>. Mediante la técnica de la estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS), se ha observado que el átomo de silicio se une principalmente a las caras hexagonales, pero también en configuraciones metaestables a las caras pentagonales y a bordes pentágono-hexágono.[204]

En conclusión, la polimerización mediante puentes de silicio ha demostrado ser un enfoque prometedor para la síntesis de materiales nanoestructurados con propiedades controladas y mejoradas. Los resultados obtenidos hasta ahora sugieren que es posible modificar las propiedades eléctricas y ópticas de las películas de C<sub>60</sub> mediante la incorporación de átomos de silicio, lo que podría tener aplicaciones en dispositivos electrónicos y ópticos.[204-207]

### **1.3. Deposición química en fase vapor**

La deposición química en fase vapor (CVD) conlleva una reacción química en la fase gaseosa, así como un depósito sobre un sustrato. Se detallarán a continuación sus características y distintas variantes, ya que será el método común a todos los trabajos realizados en esta tesis, ya sea sintetizando diamante, una estructura de fullerenos y silicio, grafeno o siliceno.

La diferencia significativa entre las distintas técnicas CVD se basa en el tipo de suministro de energía utilizado para la descomposición y activación de los precursores. La activación puede ser generada por microondas (MW), radiofrecuencia (RF), inducción láser (LI), corriente continua (DC), filamento caliente (HF) o activación química (CA). En iguales condiciones de presión, flujo, área calentada y potencia aplicada, diferentes suministros de energía generan

diferentes fracciones molares y distribuciones de temperatura. Las naturalezas de estas excitaciones pueden dividirse en térmica, química, eléctrica o electromagnética.[13]

### 1.3.1. Procesos térmicos

En los procesos térmicos, la fase gaseosa se activa con filamentos o superficies calientes. El gas alcanza temperaturas de alrededor de 2300 a 2900 K, insuficientes para alcanzar niveles de energía de ionización, por lo que solo se habla de gas calentado térmicamente.

En un proceso de filamento caliente (HFCVD), el filamento puede alcanzar los 2600 K y la temperatura del gas cerca del filamento suele rondar los 2000 K. En lugar de utilizar gas, es posible utilizar un disco o varilla sólida compuesta de grafito como fuente de carbono. En este caso, la zona caliente se crea mediante un disco de grafito calentado. Durante la deposición, se suministra hidrógeno al proceso. Este método se llama reacción de transporte químico (CTR). Estos métodos tienen la ventaja de tener configuraciones simples con equipos de bajo costo. Aunque sólo alcanzan una baja tasa de crecimiento.[13]

### 1.3.2. Procesos químicos

En 1988, Hirose *et al.* describieron el depósito químico de vapor de diamante utilizando una llama de combustión con temperaturas en el rango de 2000 a 3550 K. Este método se basa en la conversión química exotérmica de los gases precursores, ya que la energía generada es demasiado baja para producir ionización. En la configuración más simple, la llama se genera a través de un soplete de oxiacetileno comercial, que está montado sobre un bloque enfriado por agua. Por lo general, el proceso se controla midiendo la temperatura del sustrato y ajustando la relación de  $O_2/C_2H_2$  a través de un flujo de masa regulado. Este método tiene la ventaja de utilizar equipos de bajo costo con configuraciones simples para lograr altas tasas de crecimiento lineal. Sin embargo, sólo se logra recubrir áreas pequeñas y con un alto calentamiento de las muestras.[13]

### 1.3.3. Procesos electromagnéticos

Dos procesos utilizados que utilizan corriente continua (DC), descarga *glow* y descarga de arco, están principalmente influenciados por el voltaje aplicado, el flujo de corriente, la disposición del electrodo y la presión predominante. A través del uso de voltaje sobre una cámara con gases precursores, los portadores de carga pueden ser acelerados y, mediante la ionización por impacto, el gas puede ser ionizado. Si el voltaje es lo suficientemente alto, la ionización puede ser mejorada a través de una avalancha de electrones.[13]

Otros procesos CVD utilizan ondas electromagnéticas, abarcando una amplia gama de longitudes de onda. Las publicaciones se centran en tres enfoques: radiofrecuencia (RFCVD), microondas (MWCVD) e inducción de plasma con láser (LIPCVD). El rango de RF va desde 3 kHz hasta 3 GHz, siendo en su mayoría una onda con una frecuencia en el rango de varios MHz. Las microondas se utilizan generalmente con una frecuencia de 2,45 GHz, ya que esta longitud de onda se utiliza normalmente en los calentadores de microondas de la industria y, por lo tanto, está disponible con alta potencia. Para LIP, se utilizan diferentes tipos de láser, como el excímero (3000 THz), el Nd:YAG (281 THz) y el láser de CO<sub>2</sub> (28,3 THz).[\[13\]](#)

Cualquier proceso CVD electromagnético puede describirse esencialmente en dos fases: una inicial donde sólo se tiene gas inerte sin portadores de carga y luego una fase de plasma. En cada fase serán distintos los fenómenos que permiten la absorción de la radiación electromagnética.

En la fase inicial la absorción se describe por la interacción de electrones, fotones, iones, átomos y moléculas, lo que incluye una amplia gama de procesos de excitación y colisión. Sin embargo, al principio de la mayoría de los procesos sólo existe la fase gaseosa. Dado que el gas no tiene portadores libres, la absorción de las ondas electromagnéticas sólo puede producirse a través de átomos y moléculas eléctricamente neutros. La energía de los fotones individuales, en el rango de frecuencia utilizado, generalmente no es lo suficientemente alta para la absorción mediante el "efecto fotoeléctrico" o la "producción de pares". En su lugar, el gas se calienta por calentamiento dieléctrico y absorción multifotónica.

En el primer caso las ondas electromagnéticas calientan a través de la rotación y vibración de dipolos moleculares; a densidades de potencia alta puede causar ionización. En el segundo caso los átomos absorben múltiples fotones en un corto lapso de tiempo para alcanzar la energía de ionización sin interactuar con electrones libres.

Con la conversión del gas en plasma, aumentan los mecanismos de absorción e interacción mediante tres mecanismos adicionales. En la absorción libre-libre, un electrón en un campo eléctrico alternante absorbe un fotón cerca de una partícula cargada, transfiriendo energía al plasma mediante colisiones. Por otro lado, el calentamiento óhmico ocurre cuando el plasma, como conductor eléctrico, se calienta por la corriente inducida por el campo electromagnético, absorbiendo energía a través de colisiones de electrones acelerados. Finalmente, el calentamiento estocástico se da cuando la oscilación del borde de la envoltura del plasma, que refleja electrones, aumenta su energía sin necesidad de colisiones.

Los métodos electromagnéticos pueden clasificarse según la formación de un plasma-jet o una plasma-ball. El plasma-jet se produce a partir de una excitación puntual, con un flujo de

gas a través de él. La forma del plasma-jet depende de varios factores, como los mecanismos de absorción dominantes, el diseño de la boquilla y la guía de ondas. La formación de una plasma-ball se puede lograr mediante la modulación de una cámara de resonancia y el ajuste de las condiciones de absorción, lo que resulta en una onda estacionaria dentro de la cámara.[13]

## **1.4. Espectroscopia Raman**

La espectroscopía Raman, una técnica vibracional no destructiva, ha jugado un rol fundamental en la caracterización detallada de las estructuras de carbono presentadas en este trabajo. Esta técnica se basa en la dispersión inelástica de la luz, permitiendo la observación de vibraciones moleculares específicas.[208-211] A través de la espectroscopía Raman, hemos podido obtener información crucial sobre las propiedades estructurales de los materiales estudiados, incluyendo el amorfismo, la cristalinidad y la presencia de defectos.

Para realizar las mediciones se utilizó un micro espectrómetro LabRAM HR800 UV-Vis-NIR de Horiba Jobin Yvon, que dispone de un láser de Helio-Neón con una longitud de onda de 632,8 nm, uno de Argón de 514,5 nm y otro de tipo diodo de 785 nm. El microscopio está equipado con objetivos de 10X, 50X y 100X y cuenta con una cámara digital. Con el objetivo de 100X, utilizado en las mediciones de este trabajo, se obtiene un spot con un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$ . El espectrógrafo es un Czerny-Turner asimétrico con dos redes de difracción móviles de 1800 y 600  $\text{g}/\text{mm}$ , con una resolución menor a 2,5  $\text{cm}^{-1}$  y una precisión de 1  $\text{cm}^{-1}$ . Además, está equipado con un detector CCD de 1024x256 píxeles de 26  $\mu\text{m}$ .

En el Apéndice 1 se detalla la teoría subyacente y las técnicas de medición. Se discuten también más aspectos técnicos del equipo de espectroscopía Raman utilizado y las metodologías de análisis de datos, que han sido fundamentales para las conclusiones presentadas en este trabajo.

## **1.5. Trabajo previo: carbono y silicio amorfos**

En el campo de los materiales amorfos, el carbono tipo diamond-like carbon (DLC) ha mostrado ser una opción prometedora debido a sus múltiples aplicaciones potenciales, dada su alta dureza, resistividad eléctrica elevada, y otras propiedades favorables como la biocompatibilidad y resistencia química. Sin embargo, su aplicación como recubrimientos enfrenta desafíos significativos, principalmente relacionados con el estrés compresivo que se desarrolla durante la síntesis, lo cual afecta la adherencia del recubrimiento al sustrato y puede provocar la delaminación del material.[212]

Durante un trabajo previo se exploró la síntesis de películas multicapas de carbono y silicio amorfos utilizando la técnica de deposición por haz de iones, intentando abordar el problema del estrés compresivo, una solución propuesta para otros materiales.[213-216] La elección del silicio se basó en su capacidad para formar enlaces tipo  $sp^3$  y su compatibilidad química con el carbono, características que han motivado otros trabajos sobre carbono amorfo con incorporación de silicio.[217-219]

Se diseñó y construyó un equipo de síntesis que incluía una cámara de vacío y fuentes de iones adaptadas para trabajar con metano y silano como gases precursores. Las fuentes de iones fueron diseñadas para maximizar la eficiencia de ionización del gas sin generar sobrecalentamiento. Se emplearon obleas de silicio cristalino y láminas de acero como sustratos para evaluar la adherencia, resistividad y estabilidad térmica de las películas depositadas. Las películas depositadas fueron de carbono amorfo solo y combinaciones de carbono amorfo con silicio amorfo en configuraciones multicapa.

Los resultados mostraron que las películas multicapas mantuvieron las propiedades del DLC, estimando dureza y contenido de hidrógeno por espectroscopia Raman.[220,221] Además, presentaron mejor estabilidad térmica cuando terminaban con una capa de silicio amorfo. Esto se evaluó mediante pruebas de resistividad y análisis de espectroscopía Raman después de someter las muestras a recocidos a diversas temperaturas. Se observó que las películas terminadas en silicio exhibieron en efecto una mayor resistencia al proceso de grafitización del carbono amorfo.

Se aplicó la espectroscopía por aniquilación de positrones, utilizando la técnica Doppler broadening spectroscopy, para analizar la definición de las multicapas. Este método, ya utilizado para analizar carbono y silicio amorfos, [222-229] nos proporcionó una herramienta para evaluar los espesores de cada capa.

En conclusión, la implementación de películas multicapa de carbono y silicio amorfo por deposición de haz de iones representa un avance significativo en la tecnología de recubrimientos DLC. Se mejora la estabilidad térmica y la adherencia del recubrimiento, ampliando potencialmente las aplicaciones industriales. Los resultados sugieren que futuras investigaciones podrían explorar aún más las propiedades emergentes de estas estructuras multicapas, especialmente si se logra un método con el cual generar intracapas de pocos nanómetros de espesor. Más detalles sobre este trabajo pueden encontrarse en los Apéndices.

## **CAPÍTULO 2**

### **Diamante por MWCVD**

#### **2.1. Motivaciones y objetivos**

Las propiedades intrínsecas del diamante, tanto en su forma pura como dopada, lo vuelven muy atractivo para diversidad de aplicaciones y de investigaciones científicas. En particular, la técnica de crecimiento de diamante por deposición química en fase vapor, asistida por plasma generado por microondas (MWCVD), ofrece una gran flexibilidad a la hora de determinar el tipo de diamante que se produce. Esta metodología permite sintetizar diamante mono-, micro- y nanocristalino de gran calidad sobre diversos sustratos. Además, esta técnica facilita el dopado del material *in situ* durante el crecimiento con precursores gaseosos del dopante.

En este contexto, la construcción de un equipo de estas características y el estudio del material producido resulta de gran interés para avanzar sobre distintas líneas de investigación asociadas al proceso de síntesis y al estudio de sus propiedades. En este capítulo, se detallarán el diseño, construcción y puesta a punto de un equipo de síntesis, así como la caracterización de monocristales de diamante, películas microcristalinas y microcristales aislados sobre distintos sustratos.

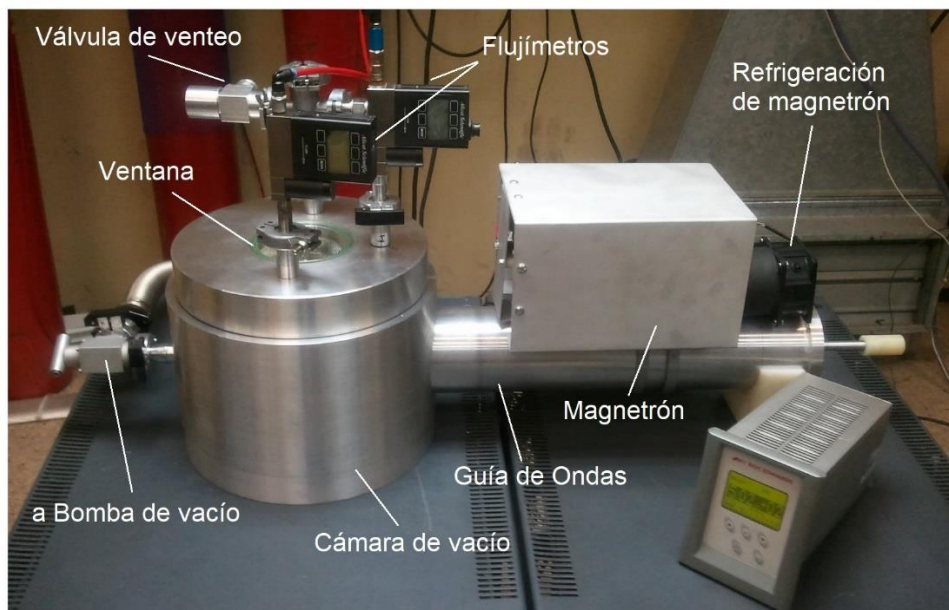
#### **2.2. Diseño y construcción del equipo de síntesis**

El equipo de MWCVD diseñado y construido puede verse en la foto de la Figura 2.1. Éste cuenta con una cámara de aluminio, material elegido por ser muy reflector para las microondas y sencillo de refrigerar. Se le dio forma cilíndrica vertical con 21 cm de diámetro interior y 19 cm de altura interior. Estas dimensiones resultan apropiadas para generar una región de resonancia e ionización en el centro. Se colocó una tapa superior en la recámara, con una ventana de cuarzo para observar el proceso de síntesis (aparición del plasma y calentamiento del sustrato) y una rejilla metálica para evitar la fuga de microondas. Sobre la misma tapa se ubicaron dos medidores de flujo másico de hasta 1000 sccm para el ingreso de los precursores y un medidor de vacío Penning. Sobre los laterales de la cámara se encuentran la entrada de una guía de ondas y la conexión hacia la bomba de vacío.

Se utilizó como portamuestras un cilindro de TZM (aleación de titanio, tungsteno y molibdeno) con un diámetro de 35 mm y 90 mm de altura, ubicado aproximadamente en el centro de la base de la cámara. Se eligió esta aleación por poseer un punto de fusión cercano a

los 2600 °C, capaz de resistir fácilmente las temperaturas que puede alcanzar debido al plasma (que pueden superar los 1000 °C).

Las microondas son generadas por un magnetrón con 1 kW de potencia y una frecuencia de 2,45 MHz. Construimos una guía de ondas de aluminio de sección circular con 92 mm de diámetro, cuya longitud puede modificarse con precisión para generar una zona de resonancia en el centro de la cámara. En esa zona de resonancia, la energía entregada por las microondas al gas alcanzará para disociar e ionizar las moléculas generando un gas de iones o plasma. Los grupos metil de carbono se irán depositando sobre el sustrato y dadas las condiciones de presión y temperatura adecuadas, el depósito crecerá en forma de diamante.



**Figura 2.1.** Equipo para síntesis de diamante por MWCVD.

### 2.3. Precursores y sustratos

Como gases precursores se utilizó una mezcla de metano (99,99%) e hidrógeno (99,999%) en una relación 0,1 CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> para el proceso de síntesis, una proporción común en la literatura, pero que fue testada previamente para optimizar la calidad del diamante, según su caracterización por espectroscopia Raman.

Para observar las características del material producido y analizar las ventajas de cada uno se utilizaron distintos sustratos: semillas de diamante (100) comerciales de 3 mm de lado para crecer diamante monocristalino, obleas de silicio (100) de 5 mm de lado y placas molibdeno y tantalio de 10 mm para crecer películas microcristalinas o microcristales aislados.

En el caso de sustratos de molibdeno o tantalio, se realizó un pulido de la superficie con lijas progresivamente de menor grano y finalmente con polvo de alúmina de 0,25  $\mu\text{m}$  en polietilenglicol. Este último paso resulta de utilidad para limpiar la superficie de óxidos y reduce la cantidad de sitios de nucleación.

## **2.4. Metodología y parámetros de crecimiento**

Se inicia el proceso con un prevacío de  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar. Con el ingreso de 200 sccm de la mezcla de metano e hidrógeno, se alcanza una presión de 15 mbar y se enciende el magnetrón. Se ajusta entonces la longitud de la guía de ondas hasta generar el plasma sobre el portamuestras. Luego de esperar unos 60 segundos para que el sustrato aumente su temperatura, lo que ayuda a fijar o “anclar” el plasma sobre el mismo, se llevan los parámetros a los valores finales de síntesis. Estos pasos son fundamentales para la generación de un plasma estable. El proceso de crecimiento del diamante se produce a una presión de 60 mbar, con una temperatura del sustrato de  $800 \pm 20^\circ \text{C}$ .

## **2.5. Muestras producidas**

Se logró el crecimiento epitaxial de diamante monocristalino sobre obleas de diamante, de 3 mm de lado y 0,5 mm de espesor.

Por otra parte, se sintetizó también una película policristalina. Para ello es necesario generar suficientes puntos de nucleación para que se produzca la coalescencia de los cristales. Se utilizaron como sustratos obleas de silicio monocristalino rayadas con pasta de diamante.

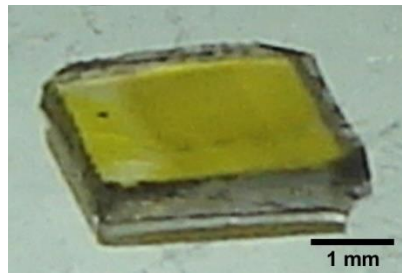
Reduciendo el número de sitios de nucleación es posible crecer cristales aislados de varias decenas de micrómetros. Se utilizaron para ello sustratos de molibdeno y de tantalio, con el proceso de pulido descrito. Estos materiales no resultan recomendables para la síntesis de películas policristalinas, debido a problemas de adherencia, dada la gran diferencia de coeficiente de dilatación térmica entre estos materiales ( $1,5 \cdot 10^{-7}$  -  $2,6 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) y el diamante ( $3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ).[\[230\]](#) Pero en el caso de los microcristales aislados esto no representa un problema.

## **2.6. Caracterización y resultados**

### **2.6.1. Morfología y microscopía electrónica**

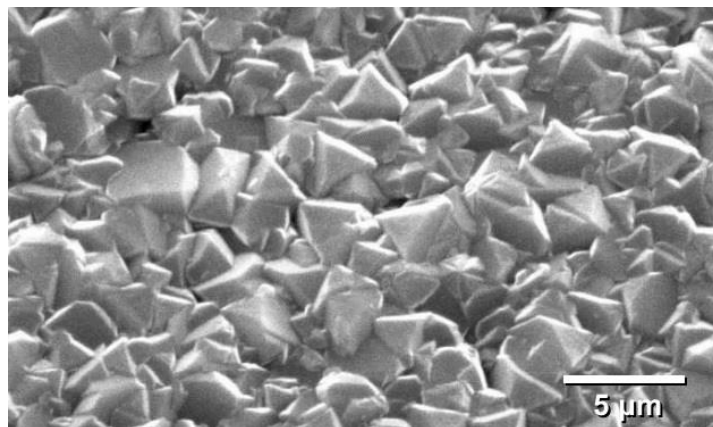
En la Figura 2.2 se muestra una fotografía de los monocristales sintetizados. Se logró una velocidad de crecimiento de 50  $\mu\text{m}/\text{h}$ . El color amarillento proviene de la semilla, que se

encuentra dopada con nitrógeno, pero al observar el cristal de canto resulta claramente transparente.



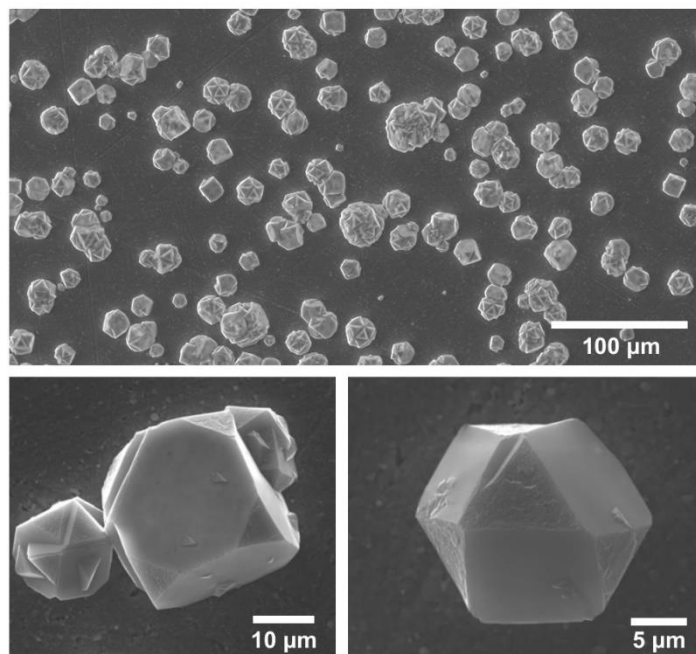
**Figura 2.2.** Fotografía de un diamante monocristalino crecido sobre una semilla de diamante dopada con nitrógeno.

En la Figura 2.3 se muestra una imagen representativa de las películas microcristalinas sintetizadas, obtenida por microscopía electrónica de barrido. Puede verse una superficie muy facetada, compuesta por las diferentes direcciones de crecimiento de los distintos granos microcristalinos. Estas películas se crecieron con velocidades entre 30 y 40  $\mu\text{m}/\text{h}$ .



**Figura 2.3.** Película de diamante microcristalino crecida sobre una oblea de silicio, observada por microscopía electrónica de barrido.

Al sintetizar microcristales aislados, se obtuvieron cristales con tamaños entre 10 y 30  $\mu\text{m}$ . Como puede verse en la imagen de microscopía electrónica en la Figura 2.4, no todos los cristales crecen hasta alcanzar el mismo tamaño. Esto se debe a que la nucleación no ocurre para todos con la misma rapidez o de manera simultánea. Sin embargo, pueden tomarse los cristales más grandes y dividir su tamaño por el tiempo de síntesis, para obtener una velocidad de crecimiento bastante aproximada de 20  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Se observaron direcciones preferenciales de crecimiento que corresponden a las superficies de menor energía: la 111, correspondiente a las caras superiores triangulares, y la 001, correspondiente a las cuadradas.



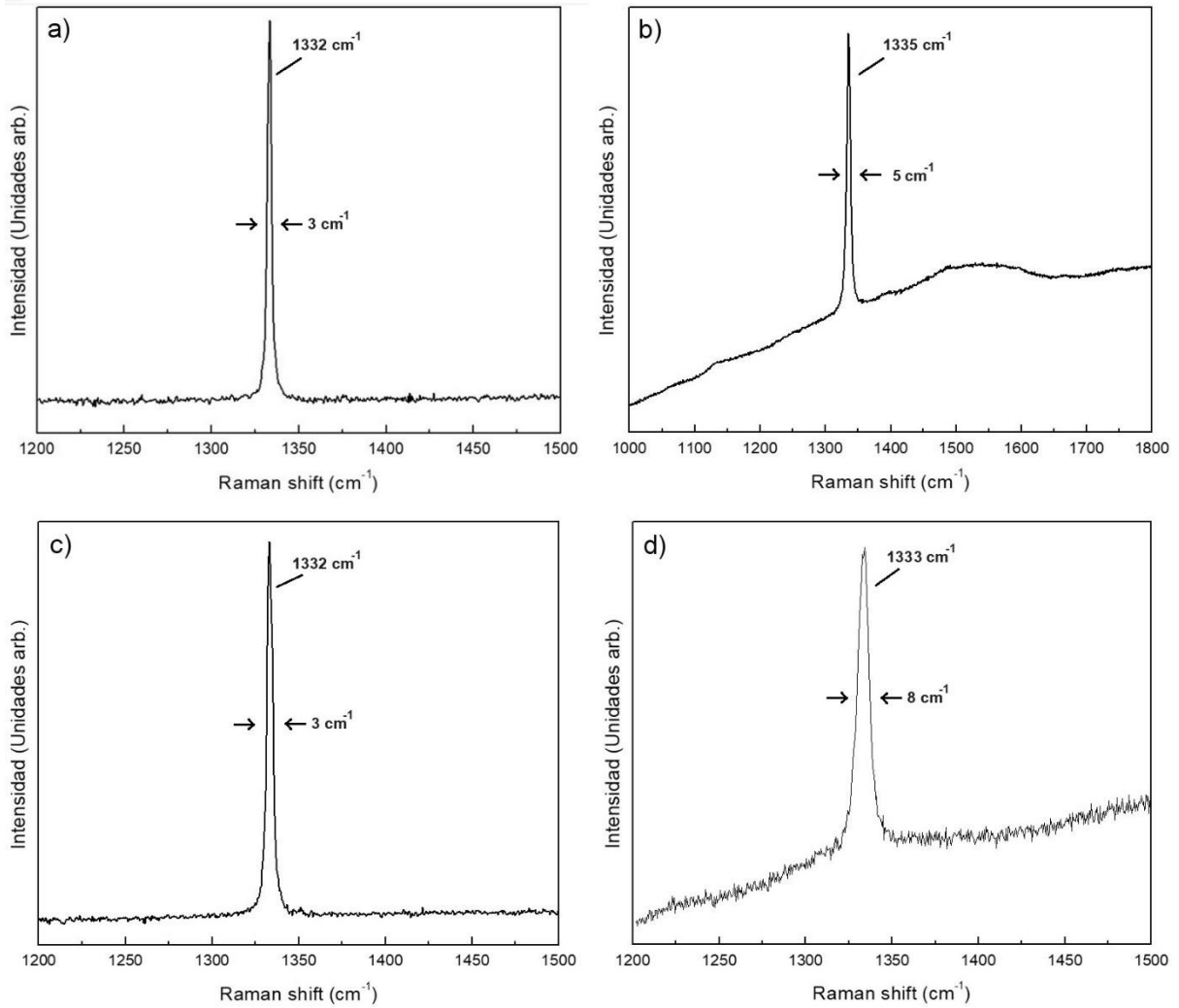
**Figura 2.4.** Muestra con microcristales de diamante aislados crecidos sobre molibdeno, observada por microscopía electrónica de barrido.

### 2.6.2 Espectroscopia Raman

El espectro Raman del diamante se caracteriza por tener un pico delgado en  $1332\text{ cm}^{-1}$ , con un ancho de  $3\text{ cm}^{-1}$ . La posición de este pico puede variar con la temperatura, el estrés presente en la muestra e incluso con el tamaño de grano cuando éste se acerca a la escala nanométrica. El ancho puede aumentar con la presencia de defectos en el cristal. También resulta común observar la señal correspondiente al carbono amorfo, lo cual puede deberse a una mala formación cristalina o bien a una presencia superficial que no altera la calidad del diamante y que puede ser eliminada por un recocido a  $600\text{ °C}$ .

En la Figura 2.5(a) se muestra un espectro Raman característico del diamante monocristalino crecido sobre semillas de diamante, con un pico en  $1332\text{ cm}^{-1}$  y un ancho de  $3\text{ cm}^{-1}$ , parámetros típicos de estructuras cristalinas de gran calidad.

En la Figura 2.5(b) se presenta un espectro característico de las películas de diamante microcristalino sintetizadas. Es usual observar la señal del carbono amorfo, una banda ancha alrededor de  $1550\text{ cm}^{-1}$ , que se forma en los intersticios entre granos, así como el desplazamiento y ensanchamiento del pico de diamante, debido al estrés intrínseco y otros defectos. Se observa entonces, para este espectro en particular, una frecuencia de  $1335\text{ cm}^{-1}$ , con un ancho de  $5\text{ cm}^{-1}$ . A lo largo de una misma película, estos valores oscilan entre  $1331$  y  $1335\text{ cm}^{-1}$ , con anchos entre  $3$  y  $6\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 2.5.** Espectros Raman característicos de muestras sintetizadas correspondientes a: a) diamante monocristalino, b) película microcristalina, c) microcristales aislados crecidos en dirección cristalina 001 y d) microcristales aislados crecidos en dirección cristalina 111.

En la Figura 2.5(c) y 2.5(d) se muestran espectros de microcristales aislados crecidos sobre sustratos de silicio. Se hablará más en detalle sobre el espectro a lo largo de un cristal en la siguiente sección, pero puede observarse que la superficie de los cristales crecidos con dirección 001 presentan una señal más intensa y angosta que la que se observa sobre la superficie de cristales crecidos en la dirección 111. Stuart *et al.*[231] adjudican la aparición de un pico extra en  $1326\text{ cm}^{-1}$  a fallas de *stacking* en los sectores 111 de los microcristales, lo que se observa como un ensanchamiento del pico y ocasiona la aparición de carbono amorfo (que puede notarse por la presencia de un fondo elevado en el espectro de la Figura 2.5(d)).

## 2.7. Estudio del estrés en microcristales

Distintas técnicas han sido utilizadas en la bibliografía para evaluar el estrés interno de diamante natural o producido por CVD; las más frecuentes son el estudio de la curvatura del sustrato, la difracción por rayos X y la espectroscopia Raman.[232-235] Dada la alta concentración de defectos que pueden aparecer en este material, puede generarse un cambio en su densidad que se corresponde a una variación en las distancias promedio entre átomos, afectando la energía de los fonones y modificando la posición del pico Raman característico. Un desplazamiento y la división del pico ha sido reportado y asociado con la presencia de estrés anisotrópico.[235,236] A continuación, se detalla el estudio realizado por micro-espectroscopia Raman, mediante mapeos 3D, del estrés presente en los microcristales sintetizados.

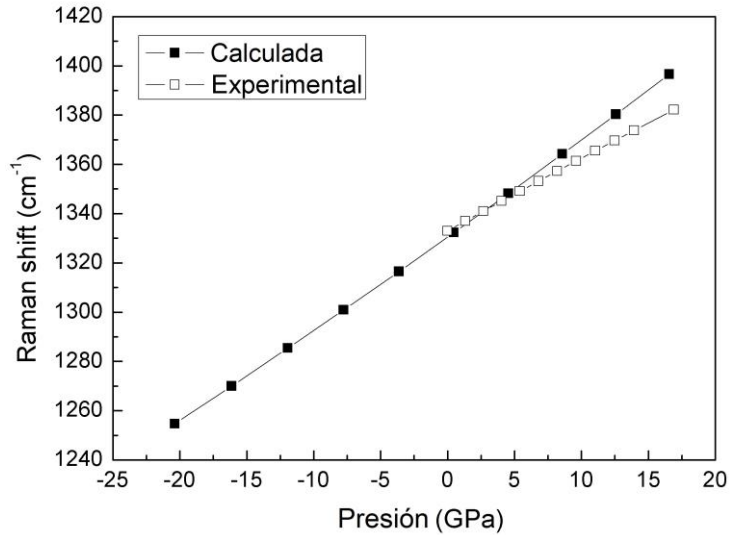
### 2.7.1. Cálculos de dinámica

Con el objetivo de estudiar el comportamiento de la frecuencia Raman del diamante en presencia de presiones tanto isotrópicas como anisotrópicas, se realizaron cálculos utilizando dinámica de redes clásica con potenciales semi-empíricos de Tersoff, con las modificaciones propuestas por Burgos, Halac y Bonadeo para trabajar con estos materiales.[238,239]

Para testear el potencial, se compararon las frecuencias calculadas para el caso de presión isotrópica con resultados experimentales.[240] En este caso, la frecuencia óptica mantiene la triple degeneración. Se calcularon frecuencia y energía atómica de empaquetamiento, variando el parámetro de la red cúbica ( $a = b = c$ ) en el rango  $a/a_0 = 0,8$  a  $1,02$ , donde  $a_0$  es el parámetro de la red en equilibrio. Se obtuvo una excelente correspondencia para la frecuencia Raman vs. volumen por átomo en comparación con resultados experimentales previos. La presión correspondiente a cada compresión-expansión se calculó ajustando la curva obtenida de energía vs. volumen con un polinomio cuadrático, obteniendo nuevamente resultados comparables con los experimentales en el rango 0 - 5 GPa.[330] La siguiente ecuación expresa la relación entre la presión  $P$  y el cambio en la frecuencia Raman del diamante ( $\Delta\nu = \nu - 1331,8 \text{ cm}^{-1}$ ), calculada mediante un ajuste lineal de los datos mostrados en la Figura 2.6. Ésta permite establecer una relación entre las frecuencias medidas y la presión de estrés presente en nuestras muestras:

$$P = 0,34 \text{ GPa cm } \Delta\nu \quad \text{Ec. 2.1}$$

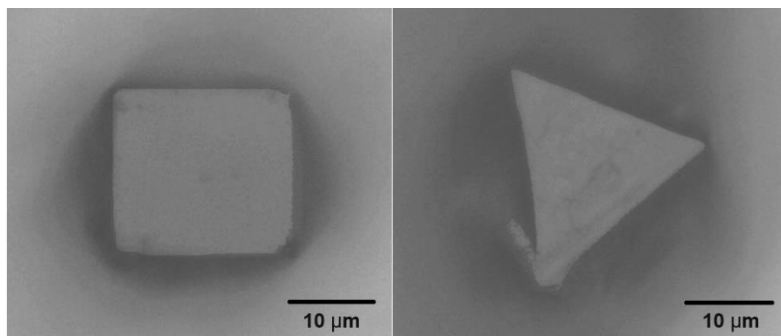
En el caso de presiones anisotrópicas, se consideraron dos deformaciones: tetragonal (a lo largo de [001]) y romboédrica (a lo largo de [111]). En ambos casos se rompe la triple degeneración de la banda del diamante, produciendo un desdoblamiento en dos frecuencias correspondientes al modo longitudinal y a un modo doblemente degenerado.



**Figura 2.6.** Raman shift del diamante versus presión para la deformación isotrópica: datos calculados (negro) y experimentales (blanco).[\[239\]](#)

### 2.7.2. Cristales analizados

Se obtuvieron cristales con caras superiores cuadradas y triangulares, como puede verse bajo microscopía óptica en la Figura 2.7, pero el fondo, espesor y desplazamiento intrínseco de la señal Raman en cristales con dirección de crecimiento 111 hacen difícil una caracterización fina de la distribución de estrés en dichos cristales. Entonces seleccionamos cristales aislados de entre 20 y 25  $\mu\text{m}$  con direcciones de crecimiento 001 (caras superiores cuadradas) para realizar el estudio.



**Figura 2.7.** Microcristales con orientación 001 (izquierda) y 111 (derecha), por microscopía óptica.

### 2.7.3. Método de mapeo 3D y profundidad de campo

Se definieron redes de puntos con pasos de 2  $\mu\text{m}$  en el plano paralelo a la superficie superior  $xy$  y de 1  $\mu\text{m}$  en profundidad. En el Apéndice 1 se describen *scripts* desarrollados para realizar dichas mediciones de forma automática con el espectrómetro utilizado.

Utilizando espectroscopia micro-Raman confocal se puede adquirir la luz dispersada en el plano focal, descartando aquella proveniente de áreas fuera de foco. Sin embargo, debido a las diferencias de índices de refracción entre el aire y el material estudiado, la escala en profundidad resulta artificialmente comprimida y la resolución en profundidad puede malograrse en órdenes de magnitud.[241,242] Ignorar estos efectos puede provocar una interpretación errónea de los resultados. Se han propuesto varias soluciones, incluyendo el uso de objetivos de inmersión o la realización de correcciones numéricas de los datos.[243,244] Por otro lado, considerando cuidadosamente los resultados de este efecto, la espectroscopia micro-Raman confocal ha podido ser utilizada para estimar formas y tamaños de partículas en sistemas heterogéneos sin necesidad de modificar el dispositivo de medición.[245]

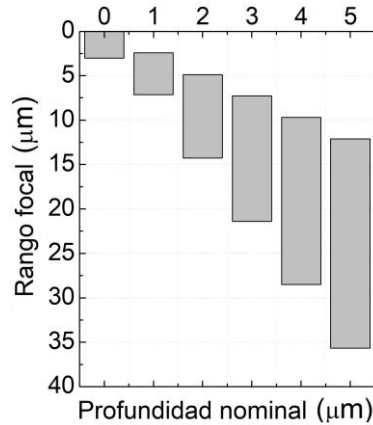
En nuestro caso decidimos considerar con cuidado la influencia del efecto de la refracción para analizar los resultados. Utilizamos una posición nominal (ubicación  $z$  medida desde la superficie del cristal) para nombrar los planos en los que se realizó la medición; sin embargo, la posición focal y la profundidad focal fueron calculadas utilizando el modelo de Everall, para conocer la región observada durante cada medición, mediante la siguiente ecuación[241]:

$$z_m = \Delta \left[ m^2 \cdot \frac{NA^2(n^2-1)}{(1-NA^2)} + n^2 \right], \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde  $z_m$  es la posición focal que varía entre un mínimo y un máximo al variar  $m$  entre 0 y 1, definiendo la profundidad focal. NA es la apertura numérica del objetivo, en nuestro caso de 0,95, y  $n$  es el índice de refracción del material medido, con  $n = 2,42$  para el diamante. De acuerdo con este modelo, el mapeo nominal dentro del cristal corresponde a los rangos focales presentados en la Tabla 2.1 y en la Figura 2.8.

**Tabla 2.1.** Relación entre los valores nominales de posición en  $z$  desde la superficie del cristal y el rango focal de donde se obtiene señal Raman durante la medición.

Posición nominal ( $\mu\text{m}$ )	Posición focal ( $\mu\text{m}$ )	
	Desde	Hasta
1	2,4	7,1
2	4,8	14,3
2,5	6	17,8
3	7,3	21,4
4	9,7	28,5
5	12,1	35,6

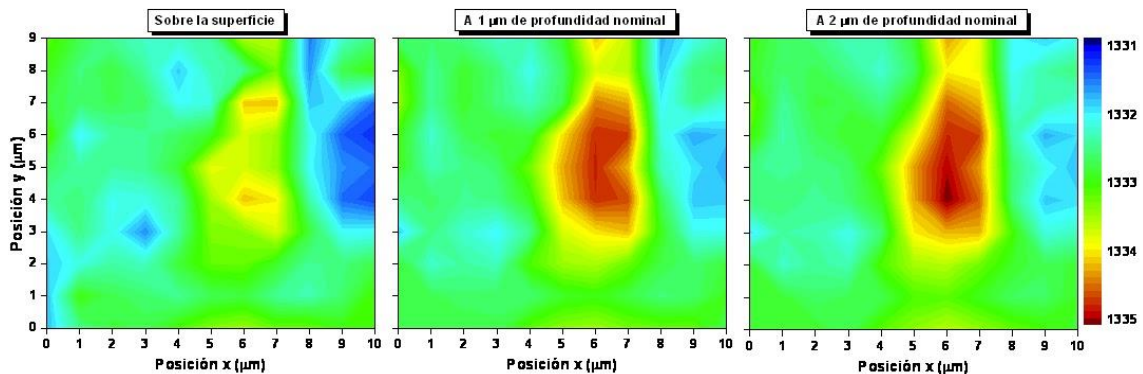


**Figura 2.8.** Rangos o profundidades focales para distintas posiciones nominales.

### 2.7.4. Resultados del mapeo

Se realizaron mediciones en decenas de cristales y en diferentes regiones sobre cada cristal, realizando mapeos paralelos a la superficie y en profundidad. Se presentan a continuación los resultados de las mediciones para un cristal con orientación 001 de 20 µm de lado, característico de las muestras generadas.

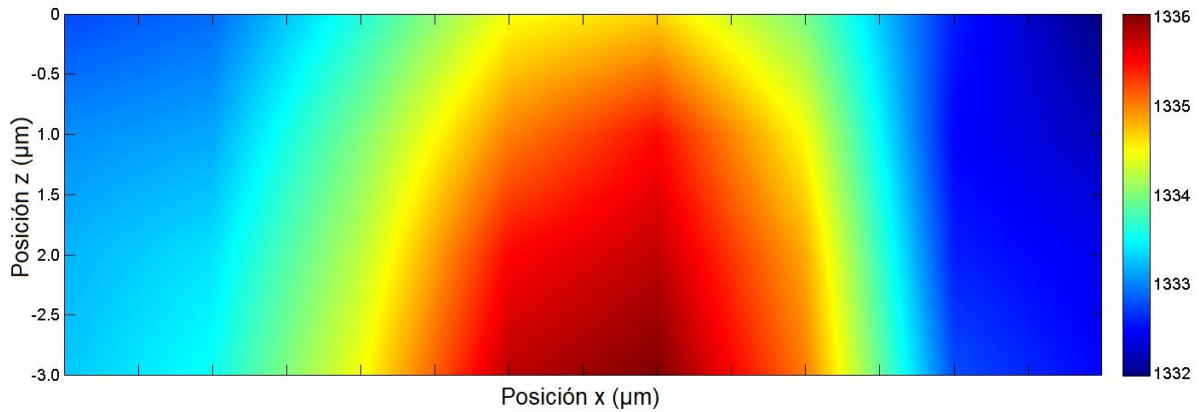
En la Figura 2.9 se muestra la posición del pico Raman característico del diamante medido en una red de puntos sobre la superficie de un cristal, a 1 µm y a 2 µm de profundidad nominal. Se observa sobre la superficie que las posiciones varían entre 1331 y 1334 cm<sup>-1</sup>. Esto puede correlacionarse con valores de estrés entre -0,41 y 1,29 GPa, de acuerdo con la Ecuación 2.1. Puede notarse que el estrés compresivo aumenta hacia el centro de la cara del cristal, así como al bajar en profundidad, alcanzando valores de 1336 cm<sup>-1</sup> a 2 µm de profundidad nominal.



**Figura 2.9.** Mapa de la posición del pico Raman del diamante sobre la superficie, a 1 µm y a 2 µm de profundidad nominal.

Para discutir en mayor detalle la dependencia con la profundidad, en la Figura 2.10 se muestra un mapeo en un plano  $xz$  que atraviesa el centro del cristal. Al igual que en la figura anterior, puede verse que la posición del pico Raman, y por lo tanto el estrés compresivo,

aumentan hacia el centro de la base del cristal. Por otro lado, la posición del pico varía sólo ligeramente lejos del centro, al desplazarse en z. Esto sugiere que el cristal está fuertemente ligado al sustrato sólo en el centro de la base (usualmente la zona de nucleación). Esto genera alto estrés en esta región.

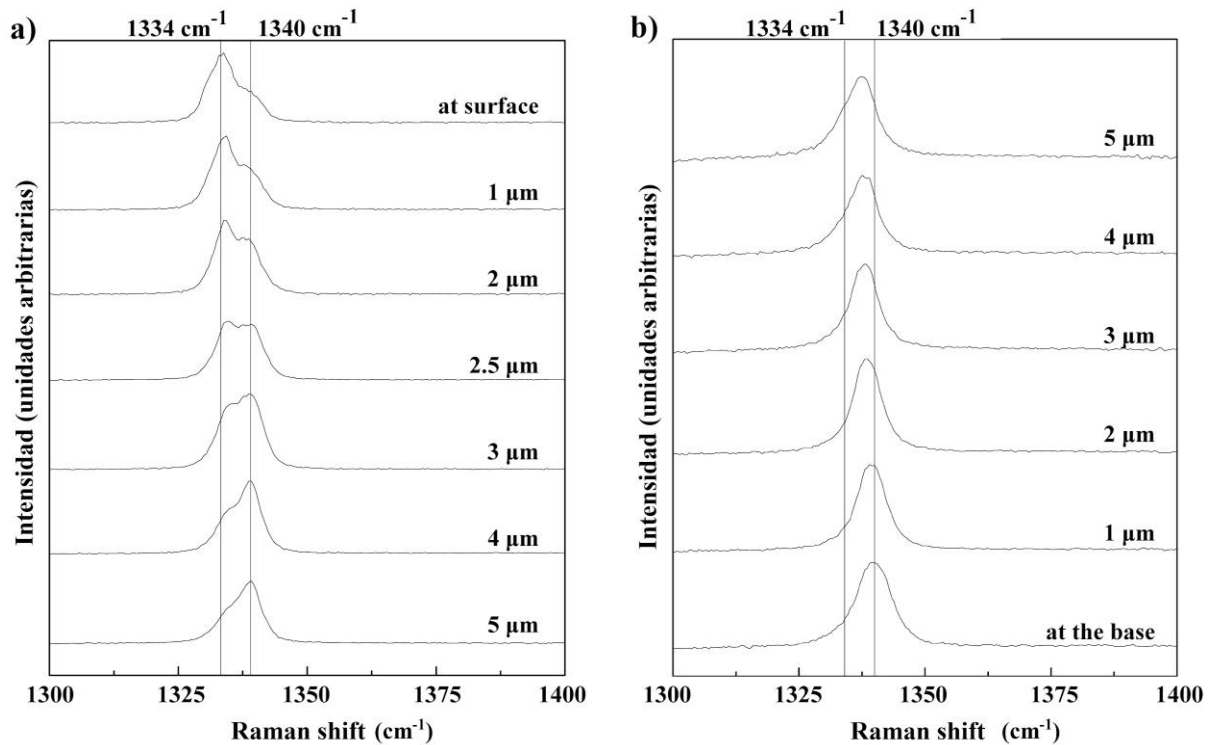


**Figura 2.10.** Mapa de la posición del pico Raman del diamante sobre un corte vertical que pasa por el centro del diamante.

Además, el ancho de los picos también varía a lo largo del cristal. Sobre la superficie encontramos valores entre 3 y 5  $\text{cm}^{-1}$ , con los mayores en la zona central. El ancho también aumenta con la profundidad a la que se realiza la medición. Esto podría atribuirse a la presencia de estrés anisotrópico, el cual generaría un *splitting* de la señal. Sin embargo, dado que la resolución focal empeora con la profundidad, cada espectro obtenido corresponde a múltiples puntos (a lo largo de una línea) con distintas posiciones en z simultáneamente y por lo tanto con distintos niveles de estrés. Esto también podría ocasionar un ensanchamiento del pico Raman observado.

Otra observación de interés es que el espectro en el centro del cristal presenta un comportamiento distinto. Aparece un segundo pico diferenciado en  $1340 \text{ cm}^{-1}$ . Al realizar un mapeo lineal en profundidad en esta región, pueden encontrarse, para profundidades nominales de 0, 1, 2, 2,5, 3, 4 y 5  $\mu\text{m}$ , espectros como los que se muestran en la Figura 2.11(a). Mientras que en la superficie se observa una relación de intensidades  $I_{1334}/I_{1340}$  de 3,7, ésta se reduce a 0,5 en 4  $\mu\text{m}$  de profundidad nominal. El origen de este pico podría ser una zona altamente estresada en el centro de la base del cristal, con un valor de 2,6 GPa de acuerdo con la Ecuación 2.1. Esto explicaría la variación en la relación de intensidades: al medir cerca de la superficie la señal proviene del borde de la región focal y su intensidad es débil. A medida que se enfoca a mayor profundidad la señal aumenta y la relación de la señal de menor frecuencia con el pico de  $1340 \text{ cm}^{-1}$  se invierte. Otra posible explicación es la presencia de estrés anisotrópico que

cause un *splitting* de la señal. Pero, si este fuese el caso, no debería producirse la inversión observada en la relación de intensidades. Por otro lado, si el estrés anisotrópico estuviese presente sólo en el centro de la base del cristal, la distancia entre los picos debería aumentar gradualmente.



**Figura 2.11.** Espectros Raman de un perfil de profundidad en el centro de: a) cristal de diamante sobre el sustrato; b) cristal de diamante removido del sustrato e invertido en posición z. La profundidad nominal se indica para cada espectro.

Para encontrar respuesta a este comportamiento del espectro se decidió remover varios cristales de los sustratos y realizar mediciones desde la base hacia la superficie. Los espectros obtenidos para estas mediciones desde la base se muestran en la Figura 2.11(b). Se observa un pico en  $1340\text{ cm}^{-1}$  sobre la base, que se desplaza hacia valores menores a medida que se miden espectros cada vez más cerca de la superficie. Esto indica que el estrés de 2,6 GPa del centro de la base del cristal no se relaja al remover el sustrato y la inexistencia de un *splitting* demuestra que no hay estrés anisotrópico presente, a diferencia de lo propuesto en la bibliografía preexistente[235,237].

## 2.8. Conclusiones

Se ha construido un equipo para la síntesis de diamante por deposición química en fase vapor asistida por microondas, que permitió la síntesis de diamante micro y monocristalino. Se logró obtener diamante de gran calidad, de acuerdo con las mediciones por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía Raman, en diversos sustratos. Se pudieron realizar las síntesis con notables velocidades de crecimiento, de hasta 50  $\mu\text{m/h}$  para el caso del diamante monocristalino.

En particular, se realizó un estudio exhaustivo del estrés en microcristales aislados crecidos con orientación 001 utilizando como técnica la micro-espectroscopía confocal Raman. Fue posible comprender que, a diferencia de lo mencionado en la bibliografía, el pico extra observado en estos cristales (en  $1440\text{ cm}^{-1}$ ) no se debe a la presencia de estrés anisotrópico, sino a la existencia de una zona de alto estrés en la región de nucleación del cristal, cuya señal es comúnmente recolectada junto al resto al realizar mediciones por espectroscopía Raman.

## CAPÍTULO 3

### Diamante dopado con silicio

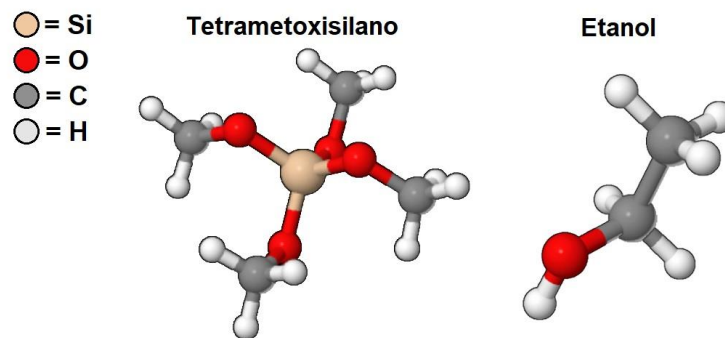
#### 3.1. Motivaciones y objetivos

El dopaje con silicio del diamante puede generar centros de color del tipo silicio-vacancia (SiV), los cuales están resultando de gran interés en los últimos años por sus propiedades de fotoluminiscencia para aplicaciones de información cuántica.[246-248] Además, su casi inexistente fotoblanqueo y la ausencia de parpadeos hacen del diamante dopado un material prometedor para su uso en aplicaciones como marcadores biológicos, sensores cuánticos para campos magnéticos y cercanos al óptico, así como sensores y monitores para haces de radiación por sincrotrón.[249-256] El diamante puede producir más de 500 centros de color, entre los que el nitrógeno-vacancia (NV) y silicio-vacancia han sido los más estudiados.[257] En particular, el centro SiV<sup>-</sup> presenta una estrecha banda de fotoluminiscencia de *zero-phonon* en 738 nm, comparada con las bandas anchas de 100 nm del NV<sup>0</sup> y NV<sup>-</sup> en 575 nm y 638 nm respectivamente, a temperatura ambiente. Aún mejor, más del 70% de la fotoluminiscencia del SiV<sup>-</sup> se encuentra concentrada en el pico en 738 nm, haciendo que los centros SiV<sup>-</sup> sean una mejor elección para aplicaciones que necesitan fotones distinguibles.[258-261]

Hasta el momento se han utilizado principalmente tres métodos para la generación de centros de color SiV<sup>-</sup>. Se ha dopado el diamante mediante la implantación de iones silicio, lo que permite un gran control en el dosaje, pero daña la estructura cristalina del material; además, sólo una fina capa cerca de la superficie puede ser implantada.[262-264] También se ha dopado *in situ* el diamante durante su crecimiento, utilizando fuentes sólidas para el silicio. En estos casos se utilizan obleas de silicio, de dióxido de silicio o carburo de silicio, e incluso en los primeros experimentos se ha llegado a utilizar la contaminación proveniente de las paredes o ventanas de las cámaras de vacío donde se genera el diamante.[265-268] Frecuentemente, los átomos de silicio se obtienen del propio sustrato, el cual se descompone por la acción del plasma generado durante la producción del diamante. En cualquier caso, estos métodos que utilizan precursores sólidos no permiten un gran control sobre el grado de dopaje que recibe la estructura cristalina. Por último, se han utilizado precursores gaseosos, principalmente el silano, como origen del silicio para dopar el diamante *in situ* durante su crecimiento. Con este último método es posible lograr un control fino de la cantidad de silicio presente en la cámara e, indirectamente, del grado de dopaje de la estructura cristalina. El silano, a pesar de su pureza atómica (silicio e hidrógeno, estando el segundo ya presente en la producción del diamante),

genera problemas de mantenimiento en los sistemas de vacío y resulta un precursor peligroso para trabajar por su naturaleza pirofórica.

Nos propusimos entonces utilizar un precursor líquido para obtener el silicio. Esta metodología elimina muchos de los problemas asociados con el silano, pero mantiene la ventaja de un gran control sobre la cantidad de silicio en la mezcla gaseosa en la cámara y, por lo tanto, sobre el grado de dopaje del diamante. Al igual que en el capítulo anterior, se utilizó el método de deposición química en fase vapor, asistida por plasma generado por microondas, para producir el diamante. Utilizamos una solución de tetrametoxisilano (TMOS -  $\text{SiC}_4\text{H}_{12}\text{O}_4$ ) en etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) como precursor para el dopaje; en la Figura 3.1 pueden verse esquemas de ambas moléculas. Se eligió el TMOS por su solubilidad en etanol y su presión de vapor adecuada para utilizar con un burbujeador.



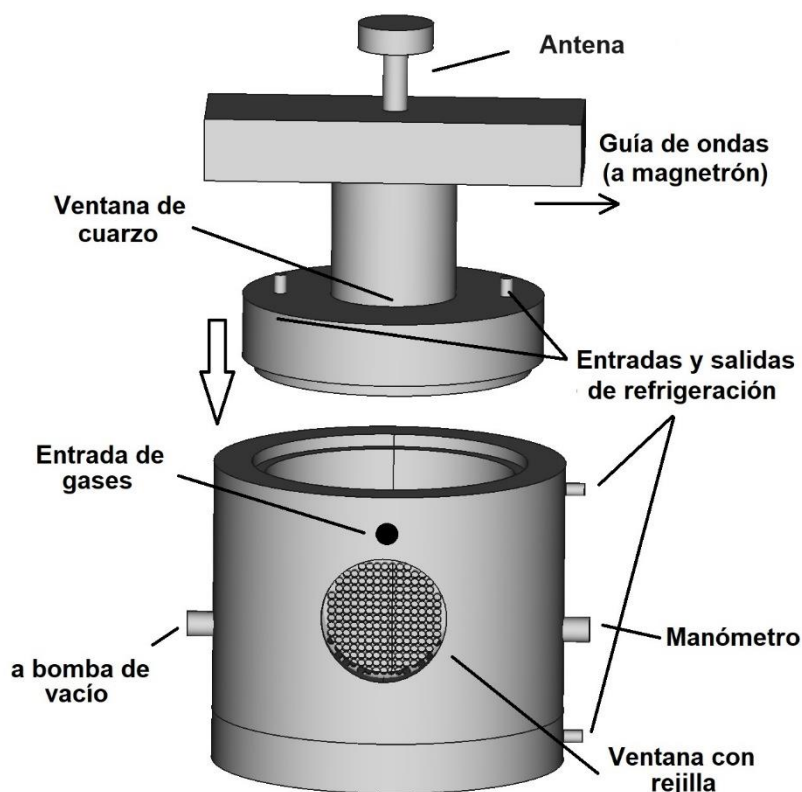
**Figura 3.1.** Esquemas de las estructuras moleculares del tetrametoxisilano y del etanol.

El objetivo de este trabajo fue encontrar la relación entre la concentración de tetrametoxisilano en etanol y la intensidad del pico de fotoluminiscencia en 738 nm, buscando la concentración donde este pico es máximo, lo que resulta de particular interés en aplicaciones del diamante dopado con silicio como biomarcadores.[269]

### 3.2. Diseño y construcción del equipo

Para sintetizar diamante dopado se utilizó un nuevo equipo con una fuente de microondas de 3 kW. El aumento en la potencia de la fuente, respecto al equipo anterior, se realizó con el objetivo de poder producir diamante sobre áreas mayores y lograr mayor velocidad de crecimiento. La guía de ondas, el sintonizador y otros elementos para la protección del magnetrón fueron provistos por el fabricante de la fuente. Dada la potencia de las microondas, fue necesario diseñar un mecanismo de refrigeración líquido para la cámara de vacío.

Se diseñó y construyó la cámara en aluminio, con forma cilíndrica vertical de 21 cm de diámetro y 19 cm de altura interior con una tapa superior. Se acopló la guía de ondas sobre dicha tapa, utilizando una ventana de cuarzo para cerrar al vacío y permitir el ingreso eficiente de las microondas. Se colocó otra ventana lateral en la cámara para observar el plasma, con una rejilla metálica para prevenir la fuga de las microondas. Se agregó una entrada para los gases precursores encima de la ventana y otras dos sobre los laterales para medir presión y realizar el vaciado mediante una bomba mecánica. En la Figura 3.2 se muestra un diagrama de la cámara y la guía de ondas.



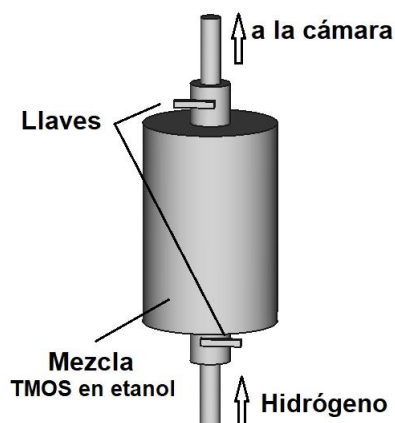
**Figura 3.2.** Esquema del sistema de vacío y el acople a la guía de ondas.

Al construir la cámara se realizaron agujeros pasantes verticales sobre la pared, así como una cavidad en la base inferior. De esta forma logramos hacer circular líquido refrigerante y mantener una temperatura de trabajo aceptable en todo el equipo.

El portamuestras se construyó en aluminio en la parte inferior para lograr un mejor contacto térmico con la base de la cámara, y en molibdeno en la parte superior, por su resistencia térmica a las altas temperaturas del plasma.

Para el ingreso de los precursores se colocó la solución de TMOS en etanol dentro de un burbujeador con hidrógeno, como se muestra en el esquema de la Figura 3.3. Se utilizaron dos

controladores de flujo másico de 1000 sccm para hacer ingresar a la cámara el gas producido por el burbujeador e hidrógeno.



**Figura 3.3.** Esquema del burbujeador agregado al equipo de síntesis de diamante por MWCVD.

### 3.3. Precursores y sustratos

Como precursores se prepararon soluciones de TMOS (Fluka AG: 98%) y etanol (99,4%). Para analizar la relación entre la intensidad del pico de fotoluminiscencia y el dopaje con silicio realizamos muestras a partir de soluciones de TMOS/etanol desde el 0,25% hasta el 20% de concentración, lo que se traduce en fracciones molares entre  $0,1 \cdot 10^{-2}$  hasta  $8 \cdot 10^{-2}$  M. En particular, sintetizamos muestras con concentraciones de 0,25%, 0,5%, 1%, 2%, 3%, 5%, 7,5%, 8,75%, 10%, 12,5%, 15%, 17,5% y 20%. Además, se hizo ingresar a la cámara hidrógeno gaseoso adicional (99,999%) para generar las condiciones idóneas para la nucleación y el crecimiento del diamante.

En pruebas preliminares se utilizó solo etanol como precursor, sobre sustratos de silicio (100) y sobre molibdeno, para estudiar la influencia del sustrato de silicio en el pico de fotoluminiscencia de los centros  $\text{SiV}^-$ .

Como sustratos se utilizaron cuadrados de molibdeno, de aproximadamente 10 mm de lado y 0,5 mm de espesor, a los que se les realizó un pulido progresivo de la superficie con lijas al agua y finalmente con polvo de alúmina de  $0,25 \mu\text{m}$  en un paño con polietilenglicol. Este último paso resulta de utilidad para limpiar la superficie de óxidos y para reducir la cantidad de puntos de nucleación. Finalmente se limpiaron los sustratos mediante la inmersión en un baño por ultrasonido en acetona.

### 3.4. Metodología y parámetros de crecimiento

El proceso de depósito se comienza llevando la cámara de vacío a una presión inicial de  $10^{-5}$  mbar. Luego se incorpora el precursor desde el burbujeador a través de un controlador de

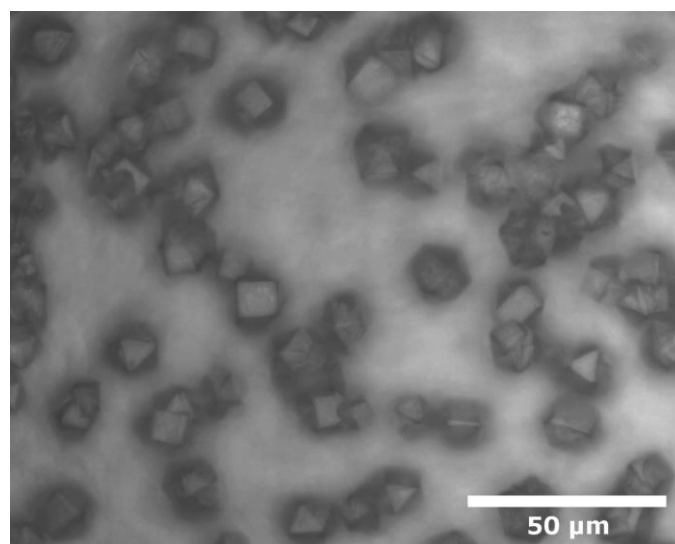
flujo másico hasta alcanzar los 600 sccm y se cierra progresivamente la válvula del sistema de vaciado para producir un aumento de la presión en la cámara. Al alcanzar aproximadamente los 20 mbar, se enciende el generador de microondas, aumentando lentamente su potencia y ajustando el sintonizador. Es importante elevar la potencia a medida que la presión va aumentando para evitar inestabilidades en la posición y formación de la bola de plasma. Esta etapa inicial lleva entre 2 y 3 minutos.

La síntesis del diamante se realiza a una presión de 200 mbar y una temperatura del sustrato de  $800 \pm 20^\circ \text{C}$ , con una potencia final de la fuente de microondas fija en 1800 W. Estos mismos parámetros resultaron óptimos para generar diamante puro de buena calidad en pruebas previas. Con una velocidad de crecimiento entre 10 y 15  $\mu\text{m/h}$ , un proceso de 40 minutos resulta en cristales aislados, que facilitan la caracterización por luminiscencia.

### 3.5. Caracterización y resultados

#### 3.5.1. Microscopía óptica

En la Figura 3.4 se muestra una imagen por microscopía óptica de una muestra sintetizada sobre molibdeno con una fracción molar de TMOS en etanol de  $0,1 \cdot 10^{-2}$ . La decisión de no superar los 40 minutos de tiempo de síntesis, permitió evitar la coalescencia de cristales al punto de formar una película microcristalina. La mayor cantidad de defectos de borde presentes en ese tipo de diamante altera negativamente las mediciones de fotoluminiscencia. [269,270] Se observó una morfología cristalina similar a la de la figura en todas las muestras producidas.

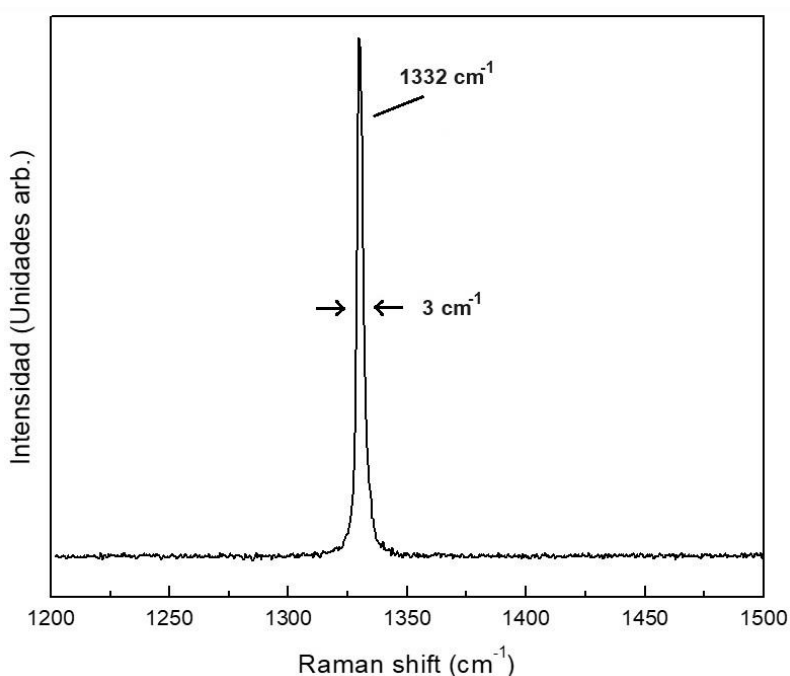


**Figura 3.4.** Imagen de microscopía óptica de una muestra con fracción molar de  $0,1 \cdot 10^{-2}$ . Se observó una morfología cristalina similar en todas las muestras.

### 3.5.2. Espectroscopia Raman

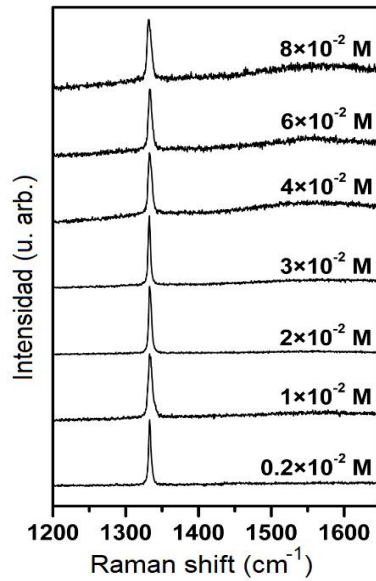
Se analizaron las muestras utilizando el micro-espectrómetro LabRAM HR Raman system (Horiba Jobin-Yvon) descrito en los Apéndices 1, con el cual se obtuvieron los espectros Raman y de fotoluminiscencia de los todos cristales estudiados.

En la Figura 3.5 se muestra un espectro Raman característico de los cristales producidos utilizando sólo etanol e hidrógeno como precursores. Los picos se ubicaron entre 1331 y 1334  $\text{cm}^{-1}$ , con anchos de entre 2,5 y 6  $\text{cm}^{-1}$ . Estos valores son los esperados para microcristales sintetizados por este método, debido al estrés intrínseco generado durante los procesos de nucleación y crecimiento. Utilizamos mediciones correspondientes a puntos intermedios entre el centro y el borde de cada cristal para el análisis de los resultados, para evitar los efectos del estrés central y de los defectos de borde en la intensidad de la fotoluminiscencia.



**Figura 3.5.** Espectro Raman característico de los cristales producidos utilizando sólo etanol. Los picos se observaron entre 1331 y 1334  $\text{cm}^{-1}$ , con anchos de entre 2,5 y 6  $\text{cm}^{-1}$ .

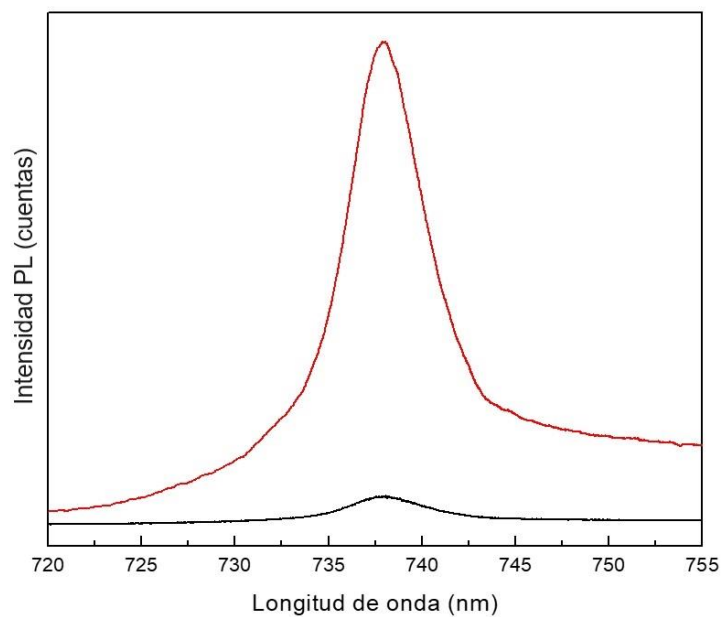
En la Figura 3.6 se muestran espectros Raman de muestras con distintos precursores. Se observa que al aumentar el dopaje aparece una señal cada vez más intensa de carbono amorfo, algo predecible ya que, a mayor cantidad de silicio en la estructura del diamante, mayor cantidad de defectos y desorden, lo que conduce a la aparición del a-C. No se encontró correlación entre la posición y el ancho del pico de diamante con la concentración de TMOS utilizada en el precursor.



**Figura 3.6.** Espectros Raman para cristales de diamante con una fracción molar de  $0,2 \cdot 10^{-2}$ ;  $1,2 \cdot 10^{-2}$ ;  $2 \cdot 10^{-2}$ ;  $3 \cdot 10^{-2}$ ;  $4 \cdot 10^{-2}$ ;  $6 \cdot 10^{-2}$  y  $8 \cdot 10^{-2}$  de TMOS/etanol.

### 3.5.3. Fotoluminiscencia

El espectro de fotoluminiscencia característico de los centros de color  $\text{SiV}^-$  presenta un pico angosto en 738 nm, de unos pocos nanómetros de espesor. En todas las muestras medidas observamos este pico en una posición entre 738 y 739 nm con un ancho entre 3,7 y 5 nm. Ambos parámetros resultaron independientes del dopaje y observamos valores diferentes en distintos puntos de un mismo cristal, así como en distintos cristales de una misma muestra.

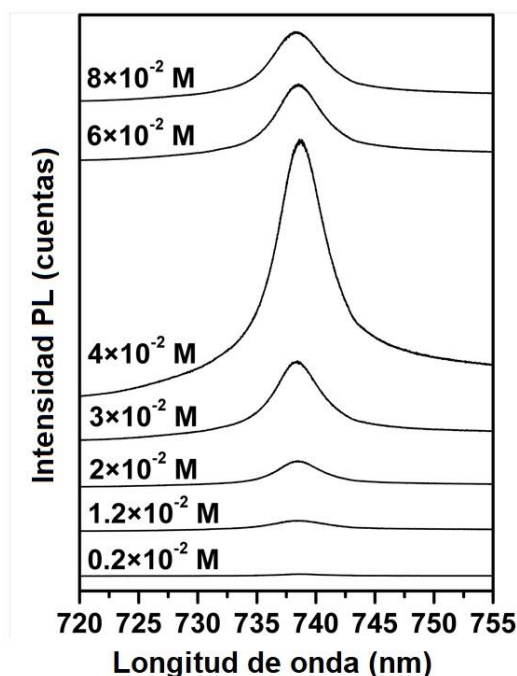


**Figura 3.7.** Fotoluminiscencia típica de cristales crecidos sobre silicio, donde: (Negro) el sustrato aporta todo el silicio, (Rojo) se dopó con una fracción molar de  $4 \cdot 10^{-2}$  M de TMOS/etanol.

Para comparar intensidades, en la Figura 3.7 se muestra la fotoluminiscencia de cristales crecidos sobre silicio, utilizando sólo etanol e hidrógeno como precursores, así como un espectro de fotoluminiscencia de una muestra con una fracción molar de  $4 \cdot 10^{-2}$  M de TMOS en etanol. Al dopar sólo mediante el sustrato de silicio se observa una señal clara, pero débil respecto a las encontradas al dopar con TMOS.

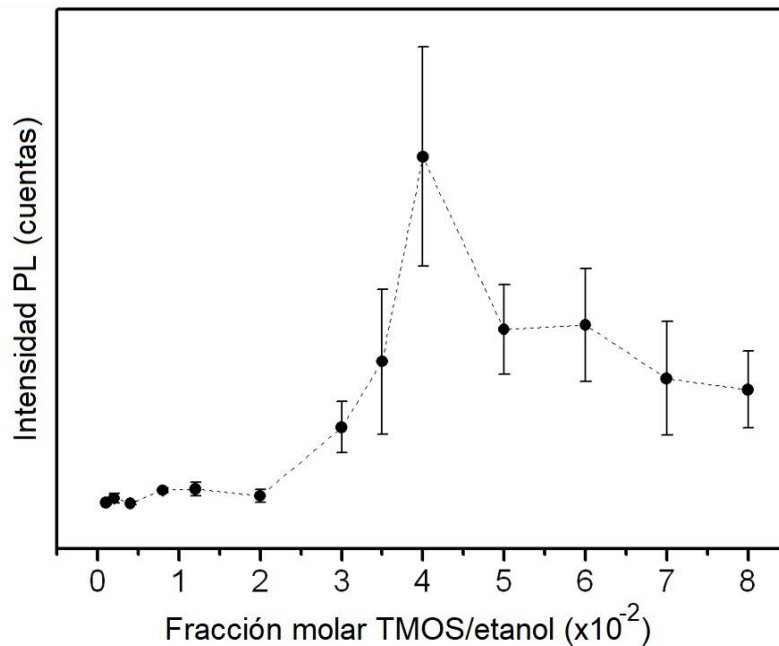
También se observó una señal muy débil al sintetizar el diamante sobre molibdeno, utilizando sólo etanol e hidrógeno como precursores, pero completamente despreciable frente a las detectadas utilizando TMOS como dopante. Suponemos que el silicio que produce esta reducida señal de fotoluminiscencia puede provenir de contaminaciones en la ventana de cuarzo de la cámara u otras partes del sistema de vacío.

En la Figura 3.8 se muestra la fotoluminiscencia para varias de las soluciones de TMOS en etanol utilizadas, con una fracción molar que varía entre  $0,2 \cdot 10^{-2}$  y  $8 \cdot 10^{-2}$  M. Los espectros presentados son el resultado de promediar señales obtenidas de varios cristales y varias muestras realizadas para cada mezcla precursora. Dicho promedio no varía significativamente de los espectros individuales. Se observa claramente que el máximo de intensidad se logra con una fracción de  $4 \cdot 10^{-2}$  M, con la cual se obtuvo una señal 500 veces mayor que utilizando una solución a  $0,2 \cdot 10^{-2}$  M.



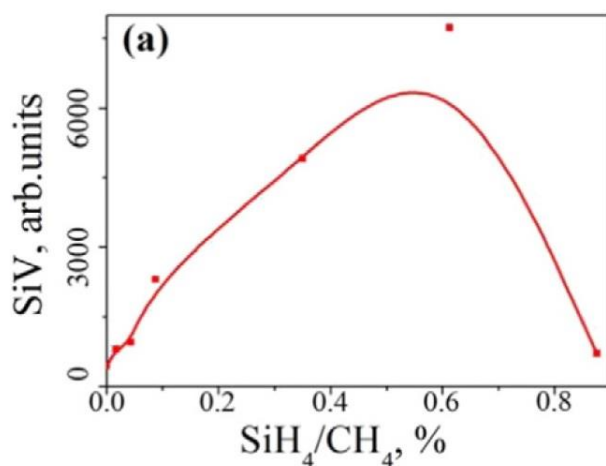
**Figura 3.8.** Espectros de fotoluminiscencia para cristales de diamante con una fracción molar de  $0,2 \cdot 10^{-2}$ ;  $1,2 \cdot 10^{-2}$ ;  $2 \cdot 10^{-2}$ ;  $3 \cdot 10^{-2}$ ;  $4 \cdot 10^{-2}$ ;  $6 \cdot 10^{-2}$  y  $8 \cdot 10^{-2}$  de TMOS/etanol.

En la Figura 3.9 se presentan los valores de intensidad promedio para cada concentración, como función de la fracción molar en la solución precursora. Las intensidades de PL se normalizaron por las intensidades del pico de diamante Raman medidas en los mismos puntos. El rango  $0,1 \cdot 10^{-2}$  a  $8 \cdot 10^{-2}$  M se corresponde a una relación entre átomos de silicio y carbono de entre 0,012% y 1%. En el caso de fotoluminiscencia máxima, la fracción molar de  $4 \cdot 10^{-2}$  M es equivalente a una relación atómica de 0,5%.



**Figura 3.9.** Intensidad de fotoluminiscencia para el pico de 738 nm del SiV- en diferentes fracciones molares de TMOS/etanol en la mezcla precursora. Las intensidades de PL se normalizaron por las intensidades del pico de diamante Raman medidas en los mismos puntos. Las desviaciones estándar de las intensidades de PL para cada concentración se muestran en barras.

No podemos asegurar que la relación atómica en la solución precursora se corresponda exactamente con la del gas dentro de la cámara o del plasma sobre la muestra. Sin embargo, es un valor muy cercano al 0,6% hallado por Bolshakov *et al.* y Sedov *et al.* en sus trabajos, donde utilizaron silano como precursor, como se muestra en la Figura 3.10.[\[269,270\]](#) Puede verse también que, luego de alcanzar el valor máximo de intensidad, la fotoluminiscencia disminuye al seguir aumentando el dopaje. Esto se atribuyó a la aparición de una mayor cantidad de defectos en la estructura, pudiéndose producir, de acuerdo con lo sugerido por Sedov *et al.*, precipitados de silicio o carburo de silicio en los bordes de grano, que resultan en la absorción de las emisiones de fotoluminiscencia, disminuyendo entonces la intensidad detectada.



**Figura 3.10.** Intensidad de la fotoluminiscencia del SiV<sup>-</sup> versus la relación SiH<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub> durante el crecimiento por CVD, medido por Sedov *et al.*[270]

### 3.6. Conclusiones

Se lograron sintetizar microcristales de diamante dopados con silicio, generando centros de color del tipo SiV<sup>-</sup>, mediante el novedoso uso de una solución de tetrametoxisilano y etanol como precursor. Este método permitió un mejor control del dopaje que el logrado con precursores sólidos. Además, resulta clara la ventaja de utilizar un precursor líquido frente al uso de un material tóxico y pirofórico como el silano.

Al analizar la intensidad de la fotoluminiscencia en función de la concentración de TMOS en solución, pudo observarse un comportamiento similar al publicado en investigaciones que utilizan otros métodos, alcanzando un máximo para una concentración de precursores similar, con un decaimiento posterior al aumentar el dopaje. En particular, el dopaje que maximiza la fotoluminiscencia se obtiene con una fracción molar de  $4 \cdot 10^{-2}$  en la solución de tetrametoxisilano en etanol.

El resultado de este trabajo provee un método seguro y preciso para generar diamante dopado con silicio, permitiendo la producción del material con propiedades lumínicas controladas y optimizadas para distintas aplicaciones. También el desarrollo del nuevo equipamiento, disponible actualmente en el laboratorio, permite futuros estudios en mayor profundidad sobre las propiedades de estos centros de color o de diamante con otros tipos de dopaje.

# CAPÍTULO 4

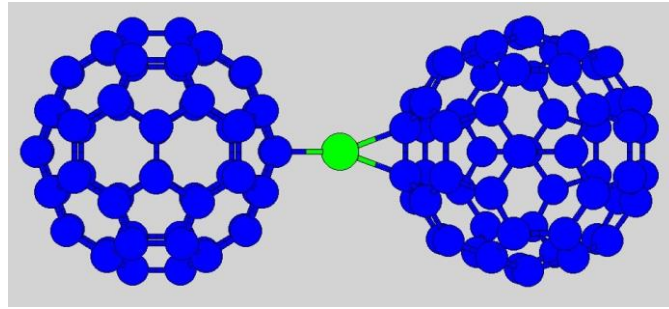
## Polimerización de fullerenos y silicio

### 4.1. Motivaciones y objetivos

Se han publicado numerosos trabajos sobre fullerenos y, en particular, sobre *buckminsterfullerene* ( $C_{60}$ ), el más estable de ellos. Sus propiedades le otorgan valor para gran diversidad de aplicaciones como en celdas solares orgánicas, almacenamiento de hidrógeno gaseoso, endurecimiento de metales, limitadores ópticos, sensores sólidos, portadores de drogas, etc.[271-277] La fabricación de nuevos materiales nanoestructurados a partir de fullerenos resulta prometedora para muchas de estas aplicaciones. Sin embargo, la debilidad de los enlaces de van der Waals entre los fullerenos al formar una estructura cristalina, es una seria limitación para algunas potenciales aplicaciones y su polimerización ha sido una opción muy estudiada. Una gran variedad de polímeros a base de fullerenos ha sido reportada, utilizando métodos como fotopolimerización, polimerización inducida por presión, polimerización de transferencia de carga mediada por metales, inducida por haz de electrones o por plasma, entre otros, para generar polifullerenos puramente hechos de carbono.[278-283] En particular, el uso de otros elementos del Grupo IV de la tabla periódica ha sido investigado tanto teórica como experimentalmente. Masenelli *et al.* y Fujiwara *et al.* han publicado trabajos sobre moléculas de fullereno enlazadas por puentes de silicio, lo que motiva la posibilidad de construir un material polimerizado o co-cristalizado de fullereno y silicio.[284-287]

#### 4.1.1. Simulaciones por potenciales semi-empíricos de Tersoff

Para analizar la estabilidad teórica de una estructura cristalina polimerizada y contrastar con nuestros resultados experimentales, se realizaron simulaciones utilizando potenciales semi-empíricos de Tersoff.[288] En primer lugar, para poner a prueba la eficacia del método, se simuló el dímero propuesto y estudiado por Masenelli *et al.*, de dos  $C_{60}$  unidos por un átomo de silicio, que se muestra en la Figura 4.1. Se realizaron simulaciones de dinámica molecular utilizando el método de integración de Verlet para simular la evolución temporal del sistema, y se aplicaron métodos de minimización de energía para obtener configuraciones estables. Como resultado, se obtuvieron energías de ligadura y parámetros estructurales comparables con los publicados, como puede observarse en la Tabla 4.1.

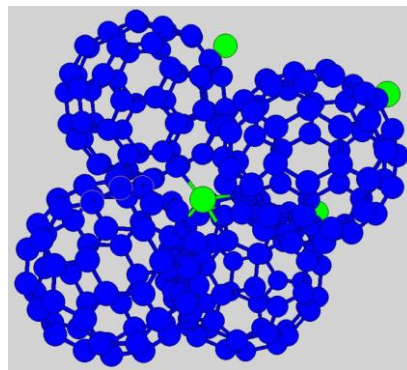


**Figura 4.1.** Dímero de fullerenos enlazados por un átomo de silicio, estudiado por Masenelli *et al.*

**Tabla 4.1.** Energías de ligadura, distancias entre fullerenos, y entre silicio y el átomo de carbono más cercano.

Configuración	Eligadura (eV)	Distancia C <sub>60</sub> -C <sub>60</sub> (Å)	Distancia Si-C (Å)
Dímero simulado	0,88	11,1	2,11
Masenelli <i>et al.</i>	0,84	10,53	1,85

Para el material polimerizado cristalino se propuso una estructura del tipo zinc-blenda, como se esquematiza en la Figura 4.2, la cual resultó energéticamente estable en las simulaciones, con una distancia entre fullerenos de 9,37 Å y entre carbonos y silicios de 2,26 Å. La estabilidad de una estructura co-cristalina como la mencionada motiva la realización de pruebas experimentales que conduzcan a un material similar.



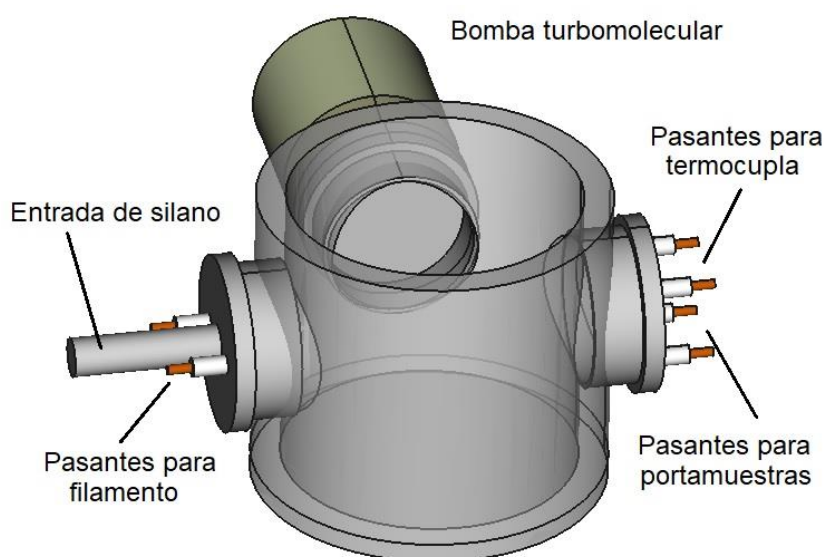
**Figura 4.2.** Estructura zinc-blenda conformada por fullerenos (azul) y átomos de silicio (verde).

#### 4.1.2. Objetivos

Con el objetivo de obtener un material co-cristalizado de fullereno y silicio, se propuso diseñar y construir un equipo de síntesis, que utilizara un método que combinase la deposición física en fase vapor (PVD) de polvo de fullerenos comercial (99,9%) con la deposición química en fase de vapor asistida por filamento caliente (HFCVD) de silano (SiH<sub>4</sub>).

## 4.2. Diseño y construcción del equipo

Se diseñó un equipo de depósito con una cámara de acero cilíndrica vertical de 23 cm de alto y 30 cm de diámetro interno, con tres bocas laterales. En una de ellas se acopló una bomba de vacío turbomolecular y en otras dos, entradas eléctricas aisladas y la entrada para el silano, como puede verse en la Figura 4.3.

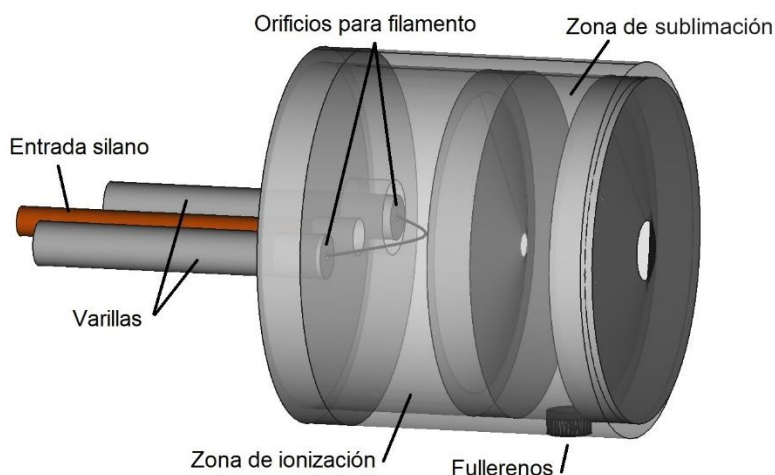


**Figura 4.3.** Esquema del sistema de vacío del equipo de síntesis.

Para efectuar el proceso de síntesis es necesario disociar las moléculas de silano mediante el uso de un filamento caliente y dirigir los iones de silicio junto a fullereno evaporado hacia el sustrato. Para ello se diseñó una cámara cilíndrica de acero de 50 mm de diámetro por 45 mm de largo, como el que se muestra en el diagrama de la Figura 4.4. El silano ingresa a la zona de disociación e ionización donde se encuentra un filamento de tungsteno. Luego se encuentra la zona de sublimación, donde se sublima el polvo de fullereno prístino, cuyo vapor se mezcla con los iones de silicio generados.

Se utilizó un portamuestras de aluminio con forma de disco de 15 cm de diámetro y 3 cm de espesor. El tamaño y la buena conductividad térmica del aluminio ayudan a disipar el calor del sustrato durante el depósito.

Como precursores se utilizaron polvo prístino comercial de fullerenos (99,9%  $C_{60}$ ) y silano (99,99%). Los depósitos fueron realizados sobre sustratos de silicio (100) y germanio (100), que fueron limpiados previamente mediante un baño en acetona con ultrasonido.



**Figura 4.4.** Esquema de la recámara de precursores.

### 4.3. Metodología y parámetros de depósito

Se realiza un vaciado inicial de la cámara hasta una presión de  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar y se comienza con un degasado del fullereno, llevando la recámara de precursores a una temperatura de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 16 horas. El proceso de depósito se realiza a una presión de  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar, con una temperatura de la recámara de precursores de  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A su vez el sustrato se polariza con un voltaje de  $-30\text{ V}$ . Se realizaron depósitos con tiempos de entre 30 y 60 minutos.

### 4.4. Muestras producidas

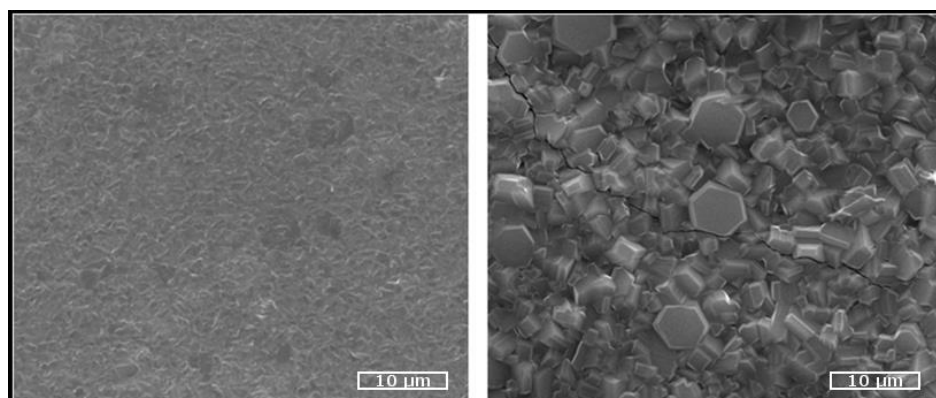
Se depositaron fullerenos y silicio simultáneamente sobre sustratos de silicio y germanio. Además, se sintetizaron muestras de silicio amorfo y muestras de fullereno puros, utilizando los mismos métodos, a fines de comparar propiedades, en particular para buscar diferencias entre las de fullerenos puros y las mixtas. Algunos de estos depósitos fueron recocidos a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  en vacío, con una presión de  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar para estudiar su estabilidad térmica.

### 4.5. Caracterización y resultados

#### 4.5.1. Microscopía electrónica

Se observaron las muestras de fullerenos puros y de  $\text{C}_{60}\text{-Si}$  depositadas bajo microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 4.5 se muestran resultados característicos de estas muestras. Mientras que en el depósito de  $\text{C}_{60}$  puro no puede observarse una morfología con una estructura clara, en el de  $\text{C}_{60}\text{-Si}$  se ven nítidamente estructuras cristalinas, presentando las de mayor tamaño una forma hexagonal. Nos encontramos entonces con una notoria diferencia en la morfología entre las muestras depositadas con y sin silicio, sugiriendo la presencia de una

nueva estructura cristalina en el material compuesto, lo que es particularmente relevante para nuestro objetivo de generar un material co-cristalino covalente de  $C_{60}$  y silicio.



**Figura 4.5.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido para depósitos de  $C_{60}$  puro (izquierda) y de  $C_{60}$ -Si (derecha).

#### 4.5.2. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X

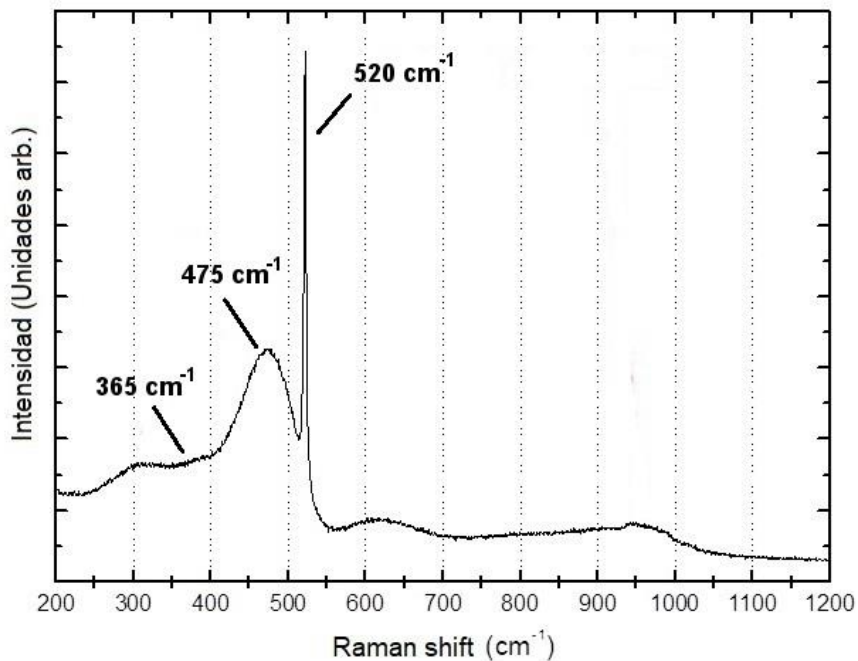
Al obtener las imágenes por SEM se realizaron también mediciones de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) sobre distintos puntos de varios cristales de las muestras de  $C_{60}$ -Si. Se detectaron, principalmente, señales correspondientes a carbono y silicio, y se informó una proporción atómica de silicio respecto al carbono menor al 2%. Esta relación resulta apropiada para una estructura tipo zinc-blenda de silicio y fullereno como la predicha por las simulaciones (en donde dicha relación es de 1,67%), lo que sugiere que nuestro método aporta una composición de materiales adecuada para la formación de los cristales.

También se observó, en varias de las mediciones, una débil señal característica del oxígeno, el cual pudo ser absorbido luego de la deposición, al ser expuestas las muestras al aire.

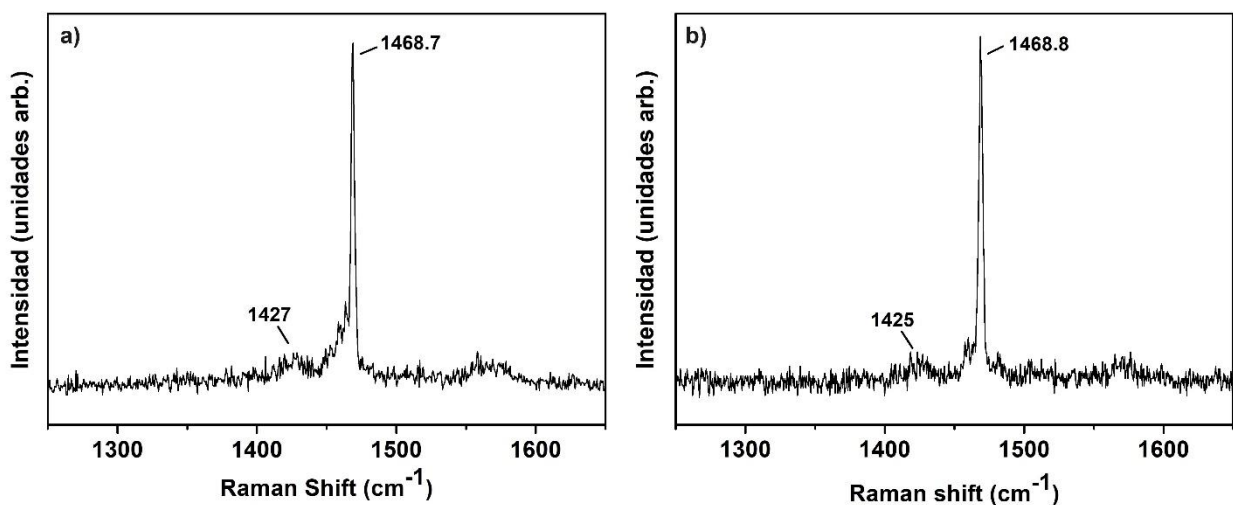
#### 4.5.3. Espectroscopia Raman

Se realizaron mediciones de espectroscopia Raman sobre los depósitos realizados con silano, con fullerenos y con la mezcla  $C_{60}$ -Si, manteniendo una densidad de potencia del láser sobre las muestras por debajo de  $4 \text{ W/mm}^2$ , para evitar alterar los depósitos con  $C_{60}$ . Al depositar silicio utilizando sólo  $\text{SiH}_4$  como precursor obtenemos muestras con la señal característica del silicio amorfo, con bandas anchas y superpuestas en  $365 \text{ cm}^{-1}$  y  $475 \text{ cm}^{-1}$ , como puede verse en la Figura 4.6. El pico observado en  $520 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al sustrato de silicio cristalino, utilizado para la caracterización por espectroscopia Raman dado que su señal es fácilmente distinguible del material depositado.[289] En la Figura 4.7(a) se presenta el

espectro Raman obtenido al depositar sólo con polvo de fullereno prístino, donde se observan picos correspondientes a frecuencias del *pentagonal pinch mode* ( $A_g(2)$ ) del fullereno.[290] Pueden verse los mismos picos en los espectros de  $C_{60}$ -Si, en la Figura 4.7b, lo que indica que los fullerenos se depositaron en ambos casos sin perder su estructura. No se observó señal de carbono amorfo, ni la característica de enlaces Si-Si, sugiriendo además que en el caso de la muestra  $C_{60}$ -Si no hubo segregación del silicio. No se observaron cambios en el espectro al recocer las muestras.



**Figura 4.6.** Espectro Raman de una muestra sintetizada sólo con silano sobre oblea de silicio. Se observa el espectro característico del silicio amorfo y del sustrato de silicio monocristalino.

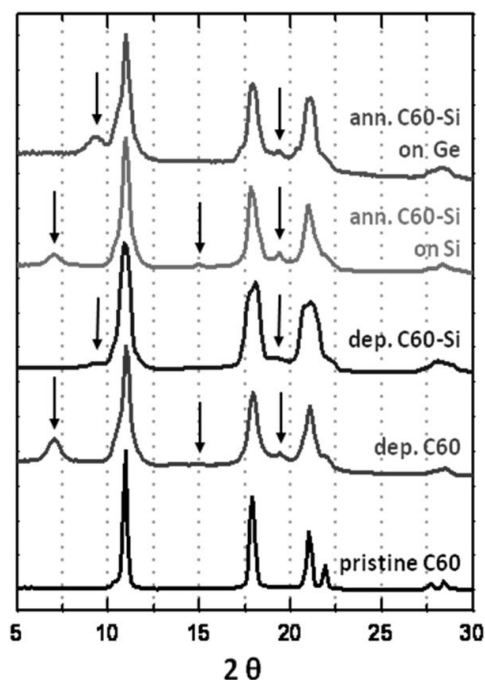


**Figura 4.7.** Espectro Raman de una muestra sintetizada con a) sólo fullerenos y b) silano y fullerenos como precursores.

#### 4.5.4. Difracción de rayos X

Se realizaron mediciones de difracción de rayos X mediante el método conocido como *wide-angle X-ray scattering* (WAXS). La caracterización se llevó a cabo en las facilidades de INIFTA, utilizando un equipo XEUSS 1.0 de XENOCSS, con una fuente de radiación de  $K\alpha$ -Cu. Se usó un detector PILATUS- 100K con una distancia de 13 cm entre el mismo y la muestra. Las muestras se midieron colocadas en un portamuestras motorizado adecuado para las mediciones con incidencia rasante a temperatura ambiente. Se obtuvieron curvas unidimensionales utilizando la integración de los datos 2D mediante el uso del programa Foxtrot y se encontraron las distribuciones de intensidad de dispersión como función del ángulo de dispersión ( $2\theta$ ) en un rango entre  $3^\circ$  y  $39^\circ$ .

En la Figura 4.8 se muestran los difractogramas obtenidos para el fullereno prístino comercial, el fullereno depositado puro, la mezcla depositada y la mezcla luego de procesos de recocido a  $600^\circ\text{C}$ . Los picos de mayor intensidad que se observan en todos los casos, que coinciden con los del  $\text{C}_{60}$  prístino, corresponden a la estructura fcc del fullereno. Por otro lado, aquellos picos señalados con flechas, que aparecen en todas las muestras depositadas, son los esperados para estructuras hexagonales del fullereno.[291] Además, se observa un ensanchamiento de los picos, que puede relacionarse con un menor tamaño de grano cristalino y que disminuye ligeramente al ser recocidas las muestras.



**Figura 4.8.** Patrones de WAXS (Difracción de Rayos X a Ángulos Pequeños) de  $\text{C}_{60}$  prístino,  $\text{C}_{60}$  depositado,  $\text{C}_{60}$ -Si en una oblea de Si(100),  $\text{C}_{60}$ -Si depositadas en obleas de Si(100) y Ge(100) y recocidas a  $600^\circ\text{C}$ . Los picos indicados con flechas corresponden a la fase hexagonal del fullereno.

Las posiciones de los picos para la simetría cúbica son iguales para todas las muestras, lo que implica que, si hay átomos de silicio entre los fullerenos, éstos no alteran significativamente el parámetro de red ni las distancias entre fullerenos. Estos parámetros podrían coincidir para ambos materiales, aunque en el caso de fullerenos puros, éstos se encuentren ligados mediante fuerzas de van der Waals y para el caso con silicio, mediante enlaces covalentes entre átomos de silicio y de carbono. Esta diferencia deberá ser comprobada mediante un análisis de estabilidad térmica, donde se espera que en el caso de fuerzas de van der Waals el material soporte menores temperaturas que con enlaces covalentes.

Si se comparan estos resultados con los simulados para el co-cristal, la distancia entre fullerenos obtenida experimentalmente es mayor, variando entre 9,7 y 10,0 Å, mientras que con las simulaciones se calculó una distancia de 9,37 Å.

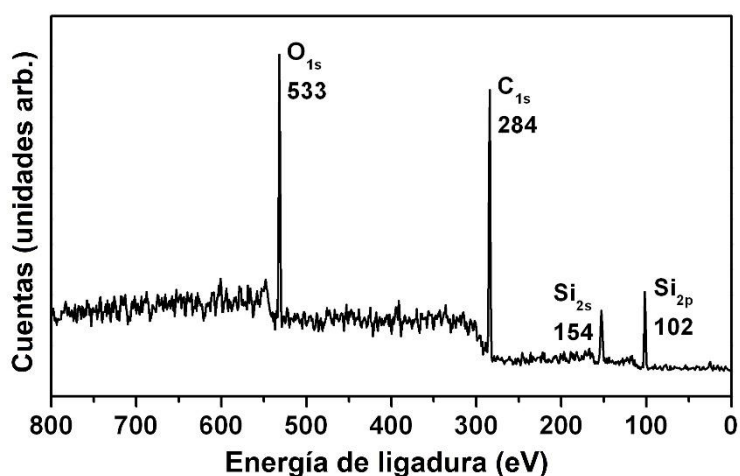
#### 4.5.5. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) se basa en analizar electrones emitidos de una muestra tras ser irradiada con rayos X de energía específica. Fundamentada en el efecto fotoeléctrico, esta técnica excita los niveles electrónicos internos de los átomos, causando la emisión de fotoelectrones que revelan la energía de cada nivel. Calculando la diferencia entre la energía del haz incidente ( $h\nu$ ) y la energía cinética del electrón expulsado, se determina la energía de ligadura del electrón, única para cada elemento. XPS mide de forma superficial debido al breve camino libre medio de los fotoelectrones, hasta 3 nm, aunque los rayos X penetran varios micrones. La detección de fotoelectrones varía con la concentración del elemento en la muestra. El análisis usa áreas de picos y factores de sensibilidad atómica para estimar concentraciones relativas de los elementos mediante la fórmula  $C_x = (I_x/S_x)/(\sum I_i/S_i)$ , con  $C_x$  la concentración atómica de cada elemento  $x$ ,  $I_x$  la intensidad del pico y  $S_x$  el factor de sensibilidad para el elemento  $x$ .

Las muestras se estudiaron utilizando un equipo Multitécnica Specs con una fuente de rayos X monocromática dual (Ag/Al) y un analizador hemiesférico fijo en modo de análisis de transmisión (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de 30 eV y un ánodo monocromático de Al a 300 W. Las mediciones se realizaron sobre áreas de 2 mm<sup>2</sup> a diferentes profundidades, removiendo material mediante *sputtering*. Los datos se analizaron ajustando los espectros mediante convolución de funciones de Gauss y Lorentz, con una previa optimización de los parámetros de fondo. El fondo se ajustó mediante una función de *background* de Shirley.

En la Figura 4.9 se muestra un espectro característico de las muestras de C<sub>60</sub>-Si. Pueden observarse picos correspondientes a las energías de enlace de electrones de oxígeno (1s),

carbono (1s) y silicio (2s y 2p). La posición y ancho de estos picos varían muy levemente a diferentes profundidades y puede calcularse una proporción atómica de 53,4% de carbono, 27,2% de silicio y 19,4% de oxígeno, valores que aseguran suficiente cantidad de silicio para conformar una estructura zinc-blenda del tipo propuesta en los resultados de las simulaciones. La proporción de Si/C medida por este método es un orden de magnitud superior al obtenido por EDS. La diferencia se atribuye a que por EDS se realizaron las mediciones sólo sobre cristales hexagonales individuales menores a 3  $\mu\text{m}$ , por XPS se exploraron zonas de 2  $\text{mm}^2$ . Es posible entonces que haya un contenido de silicio mucho mayor fuera de los cristales.



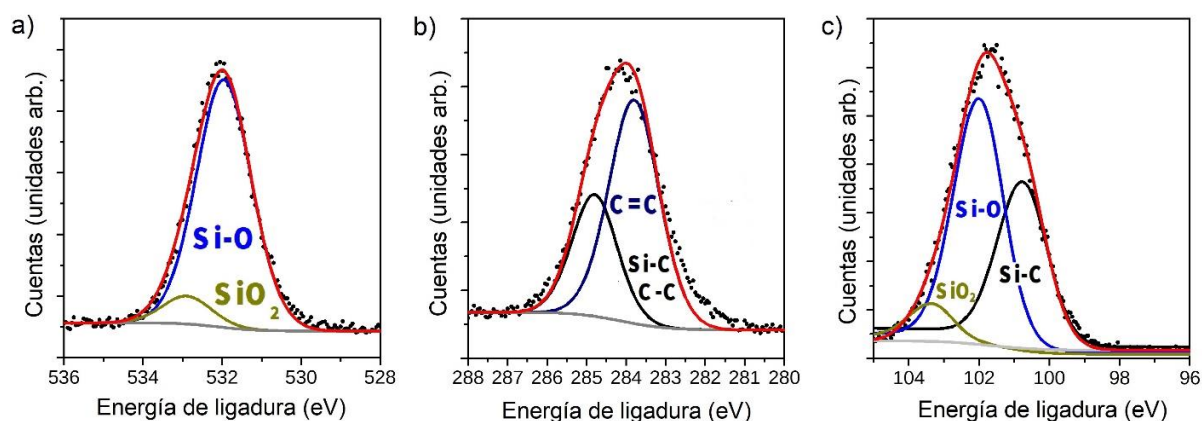
**Figura 4.9.** Resultados de la medición de XPS para una muestra característica de C<sub>60</sub>-Si.

En la Tabla 4.2 se presentan las energías de XPS de algunos enlaces químicos esperados en las muestras de C<sub>60</sub>-Si. Estos valores son utilizados para el análisis y ajuste individual de los picos O<sub>1s</sub>, C<sub>1s</sub> y Si<sub>2p</sub> observados en la Figura 4.9. Los valores típicos del 2p<sub>1/2</sub> difieren sólo en 0,6 eV del 2p<sub>3/2</sub>, por lo que se sumarán sus contribuciones para los ajustes.

**Tabla 4.2.** Enlaces químicos en la región XPS experimental para las muestras de SiC<sub>60</sub>.[\[292-295\]](#)

Tipo de Enlace/región	O 1s (eV)	C 1s (eV)	Si 2p <sub>3/2</sub> (eV)
Si-Si	--	--	~99
Si-O	532,0-532,4	--	101.8-102
Si-C	--	284.7	99.9-100.8
SiO <sub>2</sub>	533.1-533.5	--	103.8-103.3
C=C	--	284.0-284.5	--
C-C	--	284.8	--
C=O	534.5	--	--
C-O	531.7	286.2	--

Al realizar un análisis individual de los picos correspondientes al oxígeno (1s), carbono (1s) y silicio (2p), ajustando mediante los valores de la Tabla 4.2, se obtienen gráficos como los de la Figura 4.10 para el material por debajo de la superficie (*post sputtering*). El estudio de estos ajustes permite dilucidar que el oxígeno se halla mayormente en especies con enlaces Si-O, con un 12% en forma de SiO<sub>2</sub>. El carbono se presenta como C-C y C-Si (indistinguibles uno del otro) y en un 67% como C=C correspondiente a sistemas aromáticos, sin cantidades apreciables de C=O ni C-O. Por último, para el silicio se observa una gran proporción de enlaces Si-O, con un 38% de silicios enlazados como Si-C y 6% de SiO<sub>2</sub>. [292-295]



**Figura 4.10.** Resultados de XPS en la región: a) 1s del oxígeno, b) 1s del carbono, c) 2p del silicio.

Ajustes según los posibles enlaces químicos.

#### 4.6.6. Estabilidad térmica

Uno de los hallazgos más significativos fue la estabilidad térmica del material. Mientras que las muestras de C<sub>60</sub> puro sublimaron por completo al recocerlas en vacío ( $1 \cdot 10^{-7}$  mbar) a 600 °C, dejando el sustrato completamente limpio y sin rastros de fullerenos, la morfología y el espectro Raman de las muestras de C<sub>60</sub>-Si se mantuvieron inalterados con el recocido en las mismas condiciones.

#### 4.7. Conclusiones

A partir de las caracterizaciones realizadas por SEM y WAXS, puede afirmarse que al depositar simultáneamente fullerenos y silicio se generan estructuras cristalinas. Mediante el análisis de los difractogramas se deduce que las estructuras hexagonales y fcc cúbicas están presentes en las muestras, lo cual coincide con la morfología observada por SEM.

Si bien dichos resultados podrían resultar compatibles con C<sub>60</sub> puro, la presencia de silicio fue confirmada por EDS y XPS y no se observaron evidencias de segregación. Mientras que

por EDS se estimó una relación entre átomos de silicio y carbono menor al 2%, por XPS pudo observarse que una considerable proporción, cercana al 38%, de esos átomos de silicio se encuentran enlazados con átomos de carbono.

El resultado que más evidencia la formación de enlaces covalentes entre los fullerenos es el de la mayor estabilidad térmica de las muestras mixtas frente a las de C<sub>60</sub> puro, donde para las primeras la morfología y el espectro Raman permanece inalterado luego de un recocido a 600 °C, mientras que en las segundas el material depositado sublima sin dejar rastros.

Todos estos resultados son compatibles con una estructura estable del tipo de zinc-blenda como la hallada mediante las simulaciones por potenciales semi-empíricos de Tersoff.

A partir de los resultados discutidos es posible afirmar que el método de depósito propuesto resulta válido para obtener un material conformado por fullerenos enlazados mediante átomos de silicio.

# CAPÍTULO 5

## Simulaciones de estructuras bidimensionales

### 5.1. Motivaciones y objetivos

Existe un gran interés en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades físicas y electrónicas extraordinarias. Dos materiales que han llamado la atención son el grafeno, un alótropo bidimensional de carbono, y el siliceno, un alótropo bidimensional de silicio. El grafeno y el siliceno tienen una estructura de banda inusual de un semimetal con un punto de Dirac en la energía de Fermi, y una alta conductividad electrónica.[296-298] Para poder utilizar el grafeno como parte de dispositivos electrónicos, se han realizado numerosos intentos para modificarlo abriendo su brecha energética (band-gap), por ejemplo, generando variantes dopadas de tipo p y n.[299,300] Esto implica invariablemente la adición de átomos dopantes dentro de la estructura hexagonal o como adátomos. Sin embargo, al igual que los semiconductores III-V sirven como alternativas importantes al silicio puro en dispositivos electrónicos como transistores, se podría pensar en compuestos bidimensionales alternativos que podrían utilizarse para reemplazar el grafeno en ciertas aplicaciones. Una interesante alternativa podría ser la mezcla de silicio y carbono para formar compuestos bidimensionales estables. Dado que el silicio es un homólogo tetravalente del carbono, tiene el potencial para ser un excelente candidato para formar compuestos mixtos bidimensionales.[301,302]

En este trabajo estudiamos estructuras bidimensionales de carbono y silicio, en particular, grafeno, siliceno, estructuras formadas con ambos átomos y estructuras hidrogenadas. Nuestro objetivo principal consiste en analizar la estabilidad de diferentes estructuras bidimensionales formadas por carbono y silicio, mediante el análisis de sus energías de formación y cohesión. Dado el impacto que la hidrogenización puede tener en las propiedades de los materiales semiconductores, también buscamos investigar cómo este proceso afecta al *band-gap* de estas estructuras, lo que tiene implicaciones significativas para su uso en electrónica. Este trabajo servirá como primer paso para sentar las bases para futuras investigaciones experimentales que permitan la síntesis de estos materiales mixtos.

### 5.2. Método de cálculo

#### 5.2.1. Teoría del funcional densidad

La teoría del funcional de densidad (DFT) es un enfoque teórico utilizado para calcular las propiedades electrónicas y estructurales de los sistemas moleculares y sólidos. En lugar de

tratar directamente con la función de onda, la DFT utiliza una función de densidad electrónica como su variable fundamental. La función de densidad electrónica se puede calcular a partir de una ecuación funcional que describe cómo la energía del sistema depende de la densidad.

La DFT utiliza un funcional de densidad para describir la energía del sistema en términos de la densidad electrónica, y este funcional se puede aproximar de diversas formas. Una de las más comunes es la aproximación de densidad local (LDA), que asume que la energía del sistema depende solo de la densidad local de electrones en cada punto del espacio. Otra aproximación es la de gradiente generalizado (GGA), que tiene en cuenta no solo la densidad electrónica local, sino también su gradiente. Esto permite que el funcional GGA tenga en cuenta efectos de no localidad en la densidad electrónica, como la interacción de los electrones en diferentes regiones del espacio. La aproximación PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)[303], utilizada en este trabajo, es una mejora de la GGA que utiliza una función de intercambio-correlación basada en la densidad electrónica, y que ha demostrado ser especialmente efectiva para el cálculo de propiedades electrónicas y estructurales de sistemas moleculares y sólidos.[304]

### 5.2.2. Procedimiento y parámetros

Para llevar a cabo este estudio, se utilizó el paquete de software de simulación cuántica VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). VASP es un conjunto de rutinas y subrutinas que resuelven problemas de mecánica cuántica ab initio utilizando pseudopotenciales o la teoría de funcionales de densidad (DFT). En este caso, se realizaron cálculos ab initio dentro del formalismo de la DFT para estudiar diferentes estructuras bidimensionales de carbono y silicio.

Aunque la teoría de nivel de aproximación de densidad local (LDA) de DFT es adecuada para describir las propiedades del grafito, se sabe que el grafeno y sistemas similares requieren teorías de orden superior como la aproximación de gradiente generalizado (GGA), capaz de ofrecer una comprensión básica de su estructura electrónica.[304] En este caso, todos los cálculos fueron realizados utilizando DFT-GGA del funcional de intercambio correlación Perdew-Burke-Ernzerhoff (PBE).

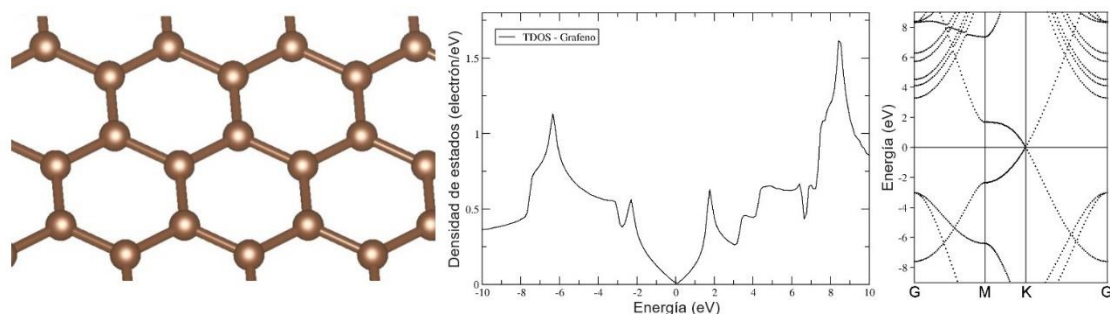
Para describir la interacción electrón-electrón, se usaron pseudopotenciales ultrasuaves con los electrones de valencia  $2s^2 2p^2$ ;  $3s^2 3p^2$  y  $1s^2$  de los átomos de C, Si y H, respectivamente. En cuanto a las funciones de onda electrónicas, se aplicó un conjunto de base de onda plana con un corte de energía, basado en el criterio de convergencia, de 900 eV.

Se llevó a cabo la simulación de las estructuras mediante la técnica de relajación por estrés y fuerzas con el objetivo de determinar su estructura, variando todos los parámetros, como el volumen, la forma de red y la ubicación de los átomos en la base. Estas son estructuras bidimensionales simples, con pocos átomos por red, lo que permitió una ejecución rápida utilizando K-POINTS de 14x14. Además, se calculó la densidad de estados utilizando la densidad de carga previamente obtenida y K-POINTS de 150x150. Finalmente, se obtuvo la estructura de bandas por los caminos habituales utilizados en la literatura para geometrías hexagonales (GMKG para los casos simétricos y GXSGYSG para los no simétricos) con unos 50 puntos K por tramo.

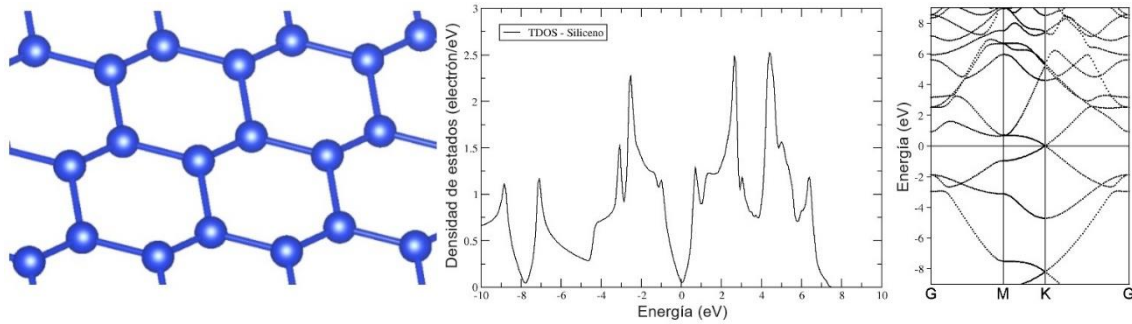
### 5.3. Resultados

#### 5.3.1. Band-gap

Sabemos que el grafeno posee una estructura de panal de abejas con enlaces dobles  $\pi$  entre átomos vecinos, lo que genera una red de enlaces  $\pi$  con *overlap* del orbital 2p. Esta red tiene un *band-gap* = 0, lo que le confiere un comportamiento conductor de tipo metálico. Por otro lado, el siliceno es un material análogo compuesto por átomos de silicio que no se encuentra completamente contenido en un plano, sino que presenta un buckling de aproximadamente 0,5 Å. A pesar de presentar una red de enlaces  $\pi$ , estos son más débiles y se dan por orbitales 3p entre segundos vecinos, lo que resulta en una estructura más inestable ante la presencia de otros átomos que puedan formar enlaces  $\sigma$  con estos orbitales. El siliceno también presenta un comportamiento conductor tipo metal con *band-gap* nulo debido a su red similar de enlaces  $\pi$ . En las Figuras 5.1 y 5.2 se muestran las estructuras del grafeno y del siliceno, con las densidades totales de estados electrónicos hallados en función de la energía electrónica respecto a la de Fermi y las estructuras de bandas por el camino habitual para estructuras hexagonales simétricas (GMKG).



**Figura 5.1.** De izquierda a derecha, estructura del grafeno, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas para el grafeno.

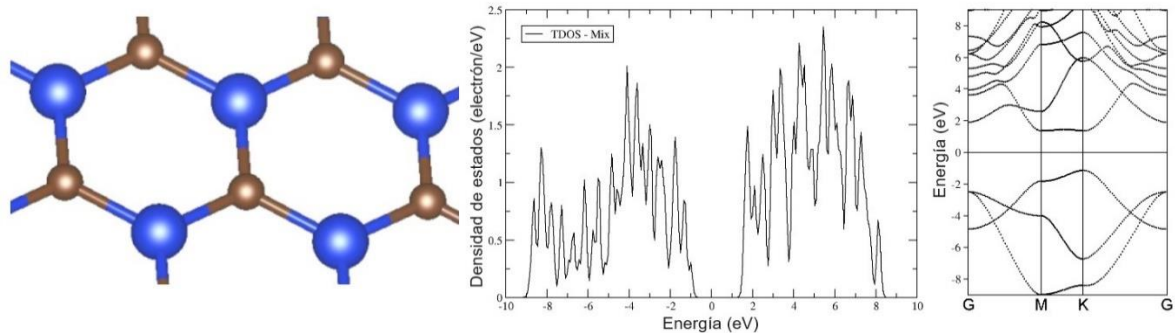


**Figura 5.2.** De izquierda a derecha, estructura del siliceno, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas para el siliceno.

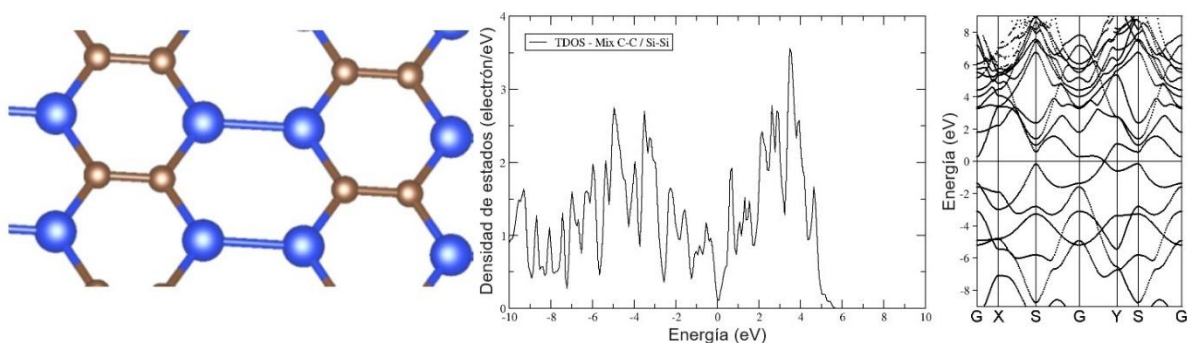
También se realizó un estudio de diversas estructuras bidimensionales que incorporan carbono y silicio en su composición. Es sabido que la estructura más estable es aquella con mayor simetría (mitad carbono, mitad silicio), que es totalmente plana como el grafeno. Esta estructura muestra un *band-gap* de 2.49 eV. Podemos interpretar el origen de esta brecha tanto por simetría como por el modelo de *Tight Binding* (TBM).[\[304\]](#) Desde el punto de vista de la simetría, el *band-gap* no nulo surge de las degeneraciones que aparecen debido a la reducción de la simetría de rotación del grupo de puntos hexagonal  $C_6$  en el grafeno y siliceno a la simetría trigonal  $C_3$  en la estructura mixta. Allí, el cristal mixto está compuesto por dos subredes no equivalentes A y B, lo que rompe la simetría AB habitual del grafeno y siliceno puros.[\[304\]](#) En términos de TBM, las energías de las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  se dan por [\[305,306\]](#)

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (E_C + E_{Si} \pm \sqrt{(E_C - E_{Si})^2 + 4|E_{C-Si}|^2})$$

En el punto K de la zona de Brillouin, donde los electrones en las dos subredes C y Si no interfieren, el término  $E_{C-Si} = 0$  reduce el *band-gap* a  $\Delta E = |E_C - E_{Si}|$ . Como la energía de los átomos no perturbados  $E_C$  para carbono y  $E_{Si}$  para silicio no son iguales, esto conduce a la apertura de un *band-gap* en el punto K con una magnitud de  $|E_C - E_{Si}|$ . Además, se exploraron otras estructuras con resultados diversos. Una estructura con una mezcla mitad carbono, mitad silicio, enlazados de a pares demostró un comportamiento de semi-metal con un *band-gap* nulo. En las Figuras 5.3 y 5.4 se muestran estas estructuras, junto con las densidades totales de estados electrónicos en función de la energía electrónica respecto a la de Fermi y las estructuras de bandas por el camino GMKG para la primera estructura y por el camino GXSGYSG para la formada por átomos enlazados de a pares.

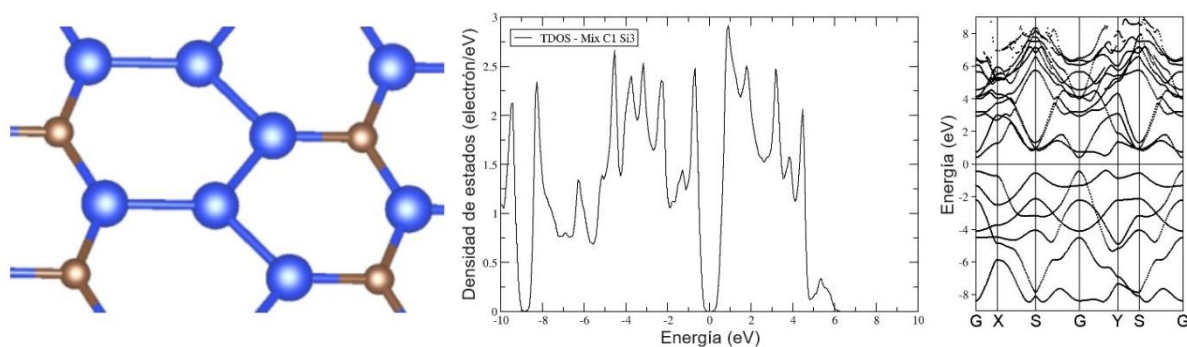


**Figura 5.3.** De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para la estructura plana mixta simétrica de carbono y silicio.

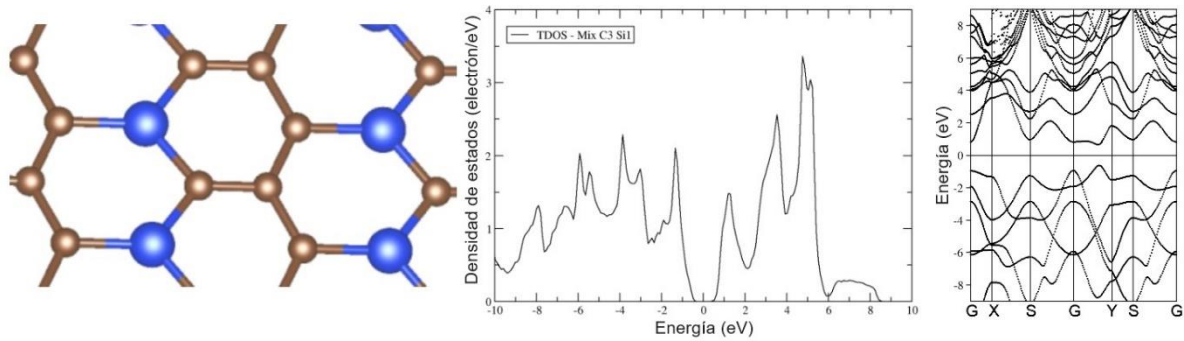


**Figura 5.4.** De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para la estructura mixta de carbono y silicio enlazados de a pares.

También se estudiaron dos estructuras hexagonales, una con una relación de 3 a 1 entre carbono y silicio, y la otra con una relación inversa. Ambas resultaron ser semiconductoras con diferentes *band-gap*. En las Figuras 5.5 y 5.6 se muestran estas estructuras, junto con las densidades totales de estados electrónicos en función de la energía electrónica respecto a la de Fermi y las estructuras de bandas por el camino GXSGYSG.



**Figura 5.5.** De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para la estructura hexagonal plana  $C_1Si_3$ .



**Figura 5.6.** De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas de la estructura hexagonal plana  $C_3Si_1$ .

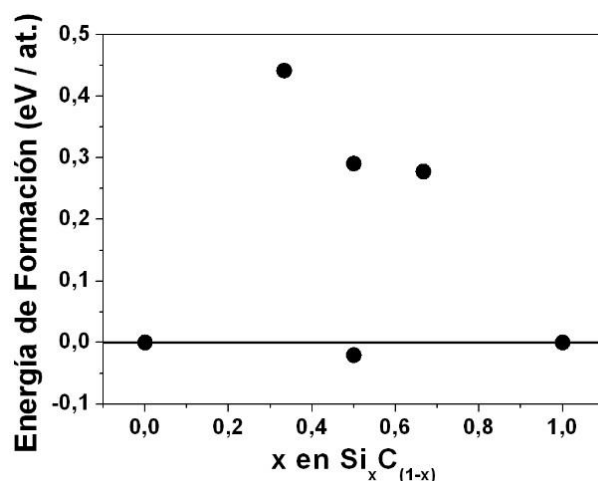
Al final del capítulo se presentan tablas con los valores calculados de *band-gap*, así como los valores encontrados para las distancias interatómicas y ángulos de cada estructura.

### 5.3.2. Energías

El estudio de la estabilidad de estructuras formadas por mezclas de átomos es el foco de esta investigación. Según la literatura científica revisada, se utilizan dos cálculos para analizar y comparar la estabilidad de estas estructuras: la energía de formación y la energía de cohesión. [296] La primera, obtenida al restar de la energía total de la estructura las energías de los átomos de carbono y silicio presentes en el grafeno y siliceno, respectivamente, y dividir el resultado entre la cantidad de átomos por celda:

$$E_{Formación} = (E_{Estructura} - n_C \times E_{Grafeno} - n_{Si} \times E_{Siliceno}) / (n_C + n_{Si})$$

Este cálculo proporciona la energía de formación considerando como reservorios de átomos a estructuras de grafeno y siliceno, y ofrece una estimación de la estabilidad de la estructura en comparación con éstas.



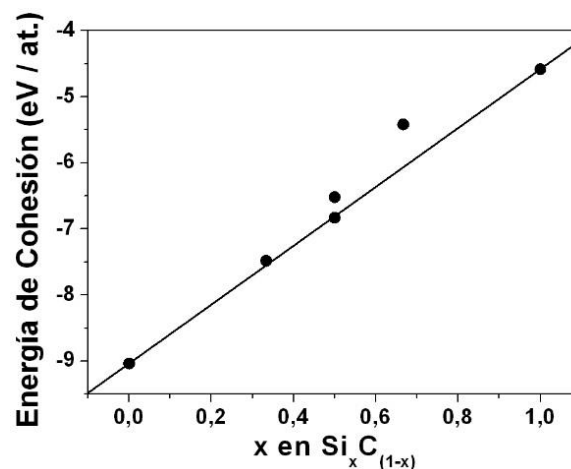
**Figura 5.7.** Energía de formación en función de la proporción de Si/C en estructuras bidimensionales.

El cálculo de la energía de formación realizado para las cuatro estructuras simuladas revela que la mezcla de átomos en una proporción 50-50 no solo resulta la más estable, sino que además presenta una energía de formación inferior a la del grafeno y del siliceno, como puede verse en la Figura 5.7.

Por otro lado, mediante una ecuación similar, pero restando la energía de los átomos aislados de carbono y silicio simulados por DFT, se puede determinar la energía de cohesión de cada estructura:

$$E_{\text{Cohesión}} = (E_{\text{Estructura}} - n_C \times E_{\text{Carbono}} - n_{\text{Si}} \times E_{\text{Silicio}}) / (n_C + n_{\text{Si}})$$

Como se muestra en la Figura 5.8, los resultados obtenidos indican que la energía de cohesión aumenta a medida que se incrementa la proporción de átomos de silicio, lo que sugiere que dichas estructuras son menos favorables desde un punto de vista energético. Sin embargo, la mezcla simétrica de átomos en una proporción 50-50 presenta una energía de cohesión relativamente menor en comparación con las demás estructuras, cuando se considera la línea que une el grafeno y el siliceno.



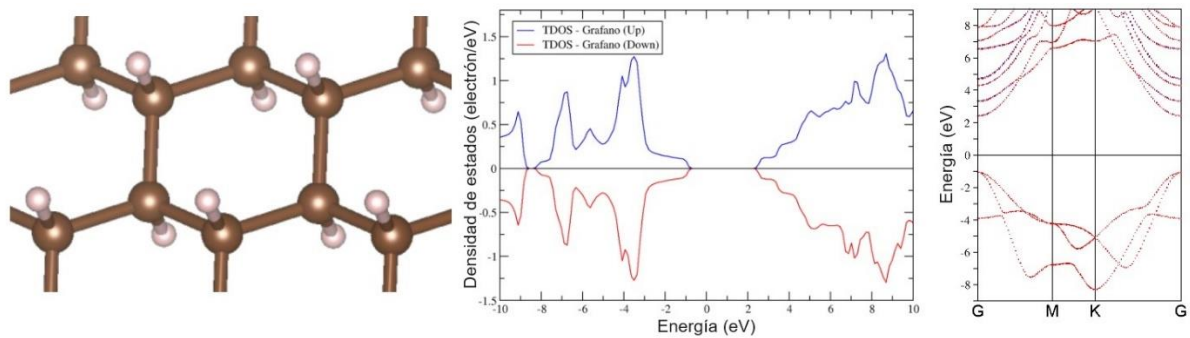
**Figura 5.8.** Energía de cohesión en función de la proporción de Si/C en estructuras bidimensionales.

Al final del capítulo se presentan tablas con los valores de las energías de estructura, de formación y de cohesión calculados para cada estructura.

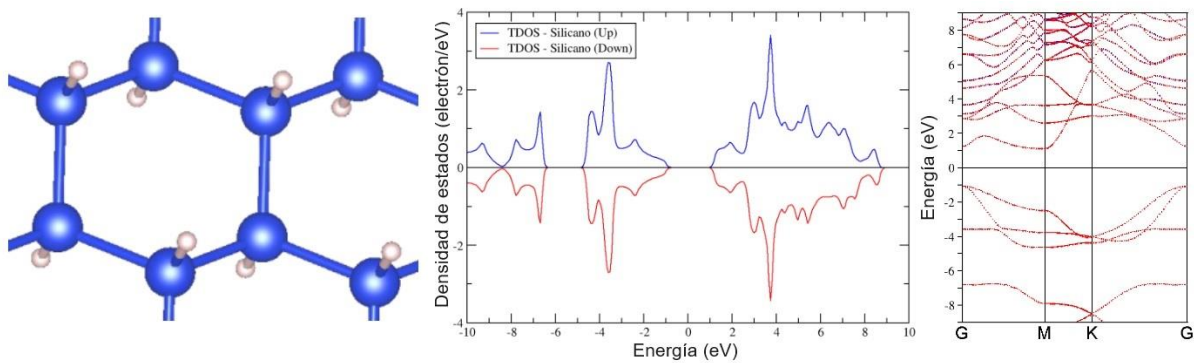
### 5.3.3. Estructuras hidrogenadas

Al abordar el tema de estructuras hidrogenadas, se llevaron a cabo simulaciones de grafeno, siliceno y una mezcla simétrica 50-50, con hidrogenización total en la geometría tipo silla, según se ilustra en las Figuras 5.9, 5.10 y 5.11. Se realizaron todos los cálculos

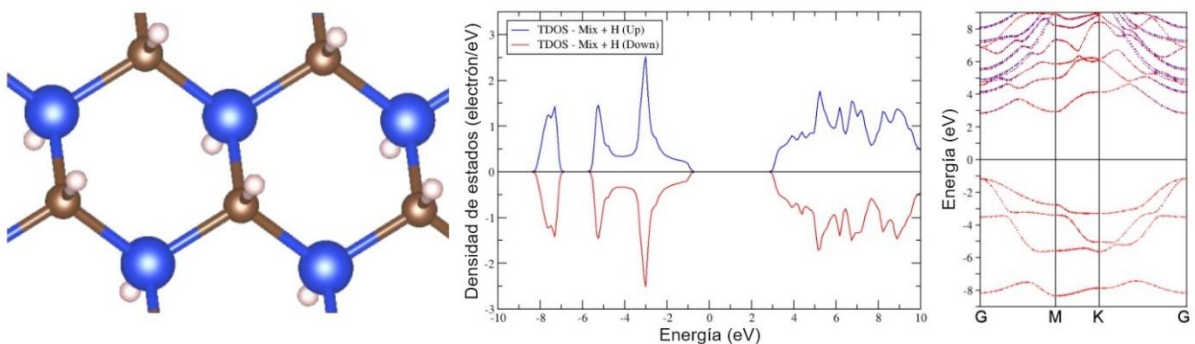
considerando spin para mejor comparación de los resultados, aunque solo resulta relevante considerarlo para las estructuras con media hidrogenización.



**Figura 5.9.** De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para grafeno hidrogenado en la geometría tipo silla.



**Figura 5.10.** De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para siliceno hidrogenado en la geometría tipo silla.

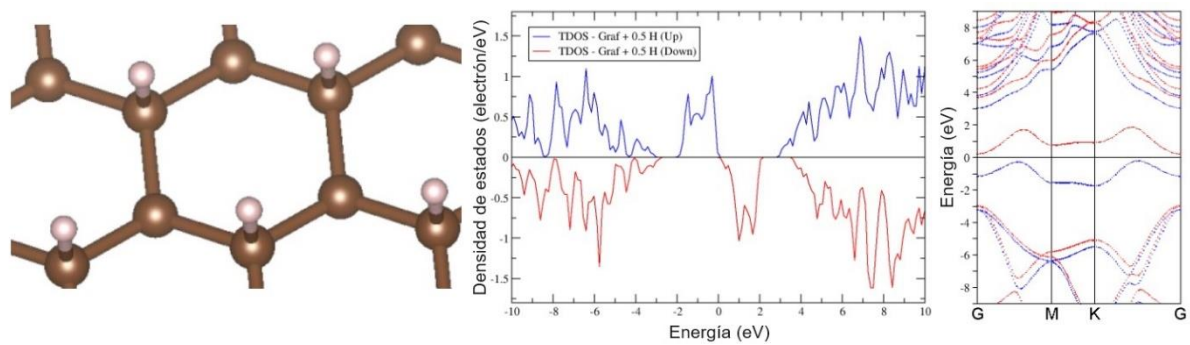


**Figura 5.11.** De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para la estructura mixta simétrica hidrogenada en la geometría tipo silla.

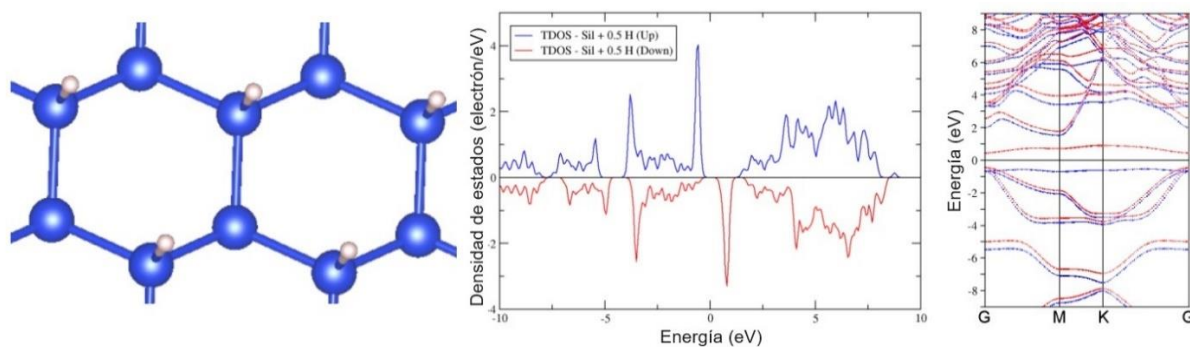
Al agregar hidrógeno al grafeno y al siliceno, se originan enlaces  $\sigma$  con los hidrógenos y las redes de enlaces  $\pi$  desaparecen, lo que conlleva la pérdida de su conductividad metálica y la aparición de *band-gaps* de 3,47 eV y 2,19 eV, respectivamente. En el caso del material mixto, el *band-gap* aumenta. Esto puede observarse en las Figuras 5.9, 5.10 y 5.11, donde se muestran

las densidades totales de estados electrónicos en función de la energía electrónica respecto a la de Fermi y las estructuras de bandas por el camino típico GMKG.

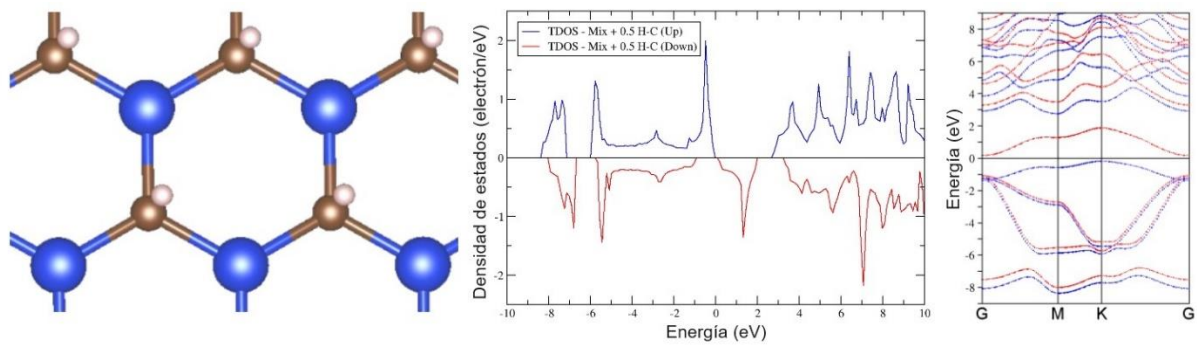
En las estructuras semi-hidrogenadas, el número de electrones por celda es impar, por lo que se requiere tomar en cuenta el spin en los cálculos. Las estructuras simuladas presentan hidrógenos en un solo lado, intercalando átomos con y sin hidrógeno. Esto da lugar a dos tipos de estructuras distintas para la mezcla, en una de las cuales se encuentran los hidrógenos ligados a los carbonos, mientras que, en la otra, los hidrógenos se hallan unidos a los silicios, como se muestra en las Figuras 5.12, 5.13, 5.14 y 5.15, donde también se presentan las densidades totales de estados electrónicos en función de la energía electrónica respecto a la de Fermi y las estructuras de bandas por el camino típico GMKG. En estos casos, los *band-gaps* disminuyen en comparación con los anteriores. Nuevamente los átomos sin enlaces con hidrógeno presentan orbitales libres, por lo que es fácil transportar electrones a la banda de conducción.



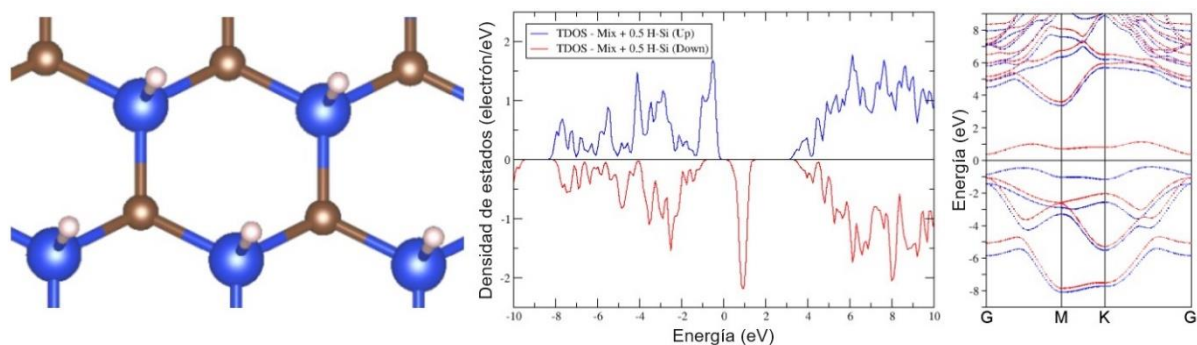
**Figura 5.12.** De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para grafeno semi-hidrogenado.



**Figura 5.13.** De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para siliceno semi-hidrogenado.



**Figura 5.14.** De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para la estructura mixta simétrica semi-hidrogenada sobre el carbono.



**Figura 5.15.** De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para la estructura mixta simétrica semi-hidrogenada sobre el silicio.

Al final del capítulo pueden encontrarse tablas con los valores de *band-gap* y de las energías de estructura, de formación y de cohesión, así como los valores calculados para las distancias interatómicas y ángulos de cada estructura.

## 5.4. Conclusiones

En base a los análisis de energía realizados, se comprobó que la mezcla 50-50 simétrica es la más estable entre las examinadas. La reducción de la simetría del grafeno y del siliceno para dicha mezcla resulta en la aparición de un band gap no nulo. Además, se ha demostrado que el band gap de estas estructuras puede ser controlado mediante la hidrogenización, lo cual podría tener importantes implicaciones para la modulación de las propiedades electrónicas de estos materiales.

Se han estudiado únicamente algunos casos relevantes de tipos de mezclas y de hidrogenización. Es importante aclarar que en este estudio sólo se ha explorado una pequeña parte ya estudiada del vasto panorama. [296,304] A pesar de esta limitación, se ha confirmado que la estructura 50-50 simétrica es la más estable, lo que ofrece un punto de partida sólido para futuras investigaciones en este campo.

## 5.5. Apéndice

En la Tabla 5.1 se presentan parámetros de energía para todas las estructuras simuladas. Se presenta la energía electrónica total alcanzada luego del proceso de relajación estructural, valor utilizado para llevar a cabo la convergencia de cada estructura. El número de átomos de carbono, silicio e hidrógeno por celda utilizada en los cálculos. El band gap, la energía de formación y la energía de cohesión hallados para cada caso.

**Tabla 5.1.** Parámetros de energía para todas las estructuras simuladas.

Estructuras simuladas	E. electrónica total (eV)	N°C	N°Si	N°H	Band Gap (eV)	E. Formación (eV)	E. cohesión (eV)
Grafeno	-18,5	2			0	0	-9,25
Grafeno + H	-25,6	2		2	3,47		-6,40
Grafeno + ½H	-20,1	2		1	0,42		-6,70
Siliceno	-9,6	2			0	0	-4,80
Siliceno + H	-17,5	2		2	2,19		-4,38
Siliceno + ½H	-12,8	2		1	0,89		-4,27
Mix ½ ½ Sim	-14,1	1	1		2,49	-0,025	-7,05
Mix ½ ½ Sim + H	-21,9	1	1	2	3,99		-5,48
Mix ½ ½ Sim + ½H en C	-16,8	1	1	1	0,35		-5,60
Mix ½ ½ Sim + ½H en Si	-16,5	1	1	1	0,76		-5,50
Mix ½ ½ C-C Si-Si	-26,9	2	2		0	0,3	-6,73
Mix C Si 1a3	-22,5	1	3		0,8	0,2875	-5,63
Mix C Si 3a1	-30,7	3	1		1,29	0,4625	-7,68

En las Tablas 5.2 y 5.3 se presentan los parámetros estructurales hallados para cada estructura simulada, luego del proceso de relajación.

**Tabla 5.2.** Distancias interatómicas para cada estructura simulada.

Estructuras simuladas	C-C (Å)	Si-Si (Å)	C-Si (Å)	C-H (Å)	Si-H (Å)
Grafeno	1,42				
Grafeno + H (Silla)	1,54			1,11	
Grafeno + ½H	1,48			1,16	
Siliceno		2,28			
Siliceno + H (Silla)		2,36			1,5

Siliceno + ½H		2,34			1,52
Mix ½ ½ Sim			1,79		
Mix ½ ½ Sim + H (Silla)			1,89	1,11	1,5
Mix ½ ½ Sim + 0,5 H en C			1,88	1,12	
Mix ½ ½ Sim + 0,5 H en Si			1,85		1,53
Mix ½ ½ C-C Si-Si	1,44	2,24	1,82		
Mix C Si 1a3		2.17 / 2.24	1.81 / 1.88		
Mix C Si 3a1	1.42 / 1.53		1.72 / 1.8		

**Tabla 5.3.** Ángulos interatómicos para cada estructura simulada.

Estructuras simuladas	C <sup>^</sup> C <sup>^</sup> C	C <sup>^</sup> C <sup>^</sup> H	Si <sup>^</sup> Si <sup>^</sup> Si	Si <sup>^</sup> Si <sup>^</sup> H	C <sup>^</sup> Si <sup>^</sup> C	C <sup>^</sup> Si <sup>^</sup> H	Si <sup>^</sup> C <sup>^</sup> H	C <sup>^</sup> Si <sup>^</sup> Si
Grafeno	120°							
Grafeno + H (Silla)	111,5°	107,3°						
Grafeno + ½H	117,4°	99,4°						
Siliceno			116,1°					
Siliceno + H (Silla)			111,1°	107,8°				
Siliceno + ½H			111,9°	106,9°				
Mix ½ ½ Sim					120°			
Mix ½ ½ Sim + H (Silla)					111,2°	107,6°	107,6°	
Mix ½ ½ Sim + ½H en C					109,5°		109,5°	
Mix ½ ½ Sim + ½H en Si					117,2°	99,8°		
Mix ½ ½ C-C Si-Si					118,3°			120,8°
Mix C Si 1a3								
Mix C Si 3a1								

# CAPÍTULO 6

## Grafeno por CVD

### 6.1. Motivaciones y objetivos

La síntesis de grafeno por deposición química en fase vapor (CVD) ha sido objeto de un creciente interés en la investigación en los últimos años. El grafeno es un material bidimensional formado por una sola capa de átomos de carbono unidos en una red hexagonal, aunque en la bibliografía científica se ha comenzado a hablar de grafeno de pocas capas. Con propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas únicas, ha sido objeto de una intensa investigación debido a sus potenciales aplicaciones en diversos campos, incluyendo la electrónica, la energía y los materiales compuestos.[25-27] Por estas razones, la síntesis de grafeno se ha convertido en un campo de investigación activo y el método de CVD es uno de los más utilizados para la síntesis de grafeno a gran escala. En este método, el grafeno se sintetiza a partir de un gas precursor que se descompone sobre una superficie catalítica a alta temperatura. La síntesis de grafeno por CVD es atractiva porque es escalable, se puede controlar la calidad del grafeno y el número de capas.

En este trabajo se diseñó, construyó y puso a punto un equipo con el que sintetizar grafeno por CVD y caracterizar la calidad del material obtenido. Además, este trabajo permitió adquirir experiencia valiosa con este material, con la vista puesta en futuros esfuerzos para producir una estructura bidimensional mixta de carbono-silicio, como la simulada en el capítulo anterior, u otras formas de combinación de estos elementos.

### 6.2. Método de síntesis

La técnica de deposición química en fase vapor implica la activación de reactantes gaseosos y la subsiguiente reacción química, seguida de la formación de un depósito sólido estable sobre un sustrato adecuado. Se ha explorado ampliamente el CVD de grafeno en películas metálicas, demostrando que el cobre es un excelente candidato para producir películas de una sola capa de espesor uniforme (95%) y de gran área debido a la baja solubilidad del carbono en el cobre.

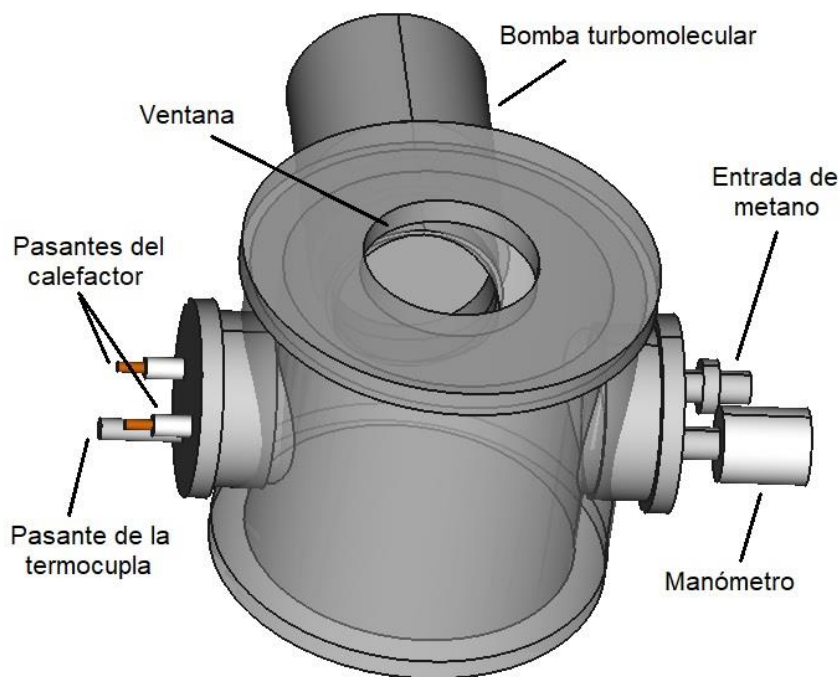
Como el proceso de síntesis de grafeno es una reacción química heterogénea y catalítica, el metal desempeña dos roles diferentes: el de sustrato y el de catalizador. Por lo tanto, en un típico CVD catalítico térmico, la película que crece sobre el sustrato metálico reduce

progresivamente la actividad catalítica debido al envenenamiento del catalizador. Si todo el proceso se realiza en la superficie (adsorción, descomposición y difusión de moléculas), predomina el crecimiento del grafeno monocapa. Esto se conoce como un efecto "auto-limitante" y solo se ha observado utilizando cobre como sustrato. Debido a la baja solubilidad del carbono en cobre, sólo una pequeña cantidad puede disolverse, lo que facilita la migración superficial y el crecimiento del grafeno monocapa. Todo el proceso está confinado a la superficie, con una despreciable disolución y precipitación del carbono desde el interior del sustrato, al enfriarse el mismo. Es importante notar que el uso de cobre como sustrato no garantiza siempre la formación de una sola capa de grafeno. La formación de multicapas se debe a las características de los sitios de nucleación, aunque usualmente, al extenderse desde los mismos se reduce progresivamente el número de capas a una o dos.[307]

La fuente de carbono más utilizada es el metano, que se descompone (deshidrogenizado) en la superficie del cobre. Según cálculos teóricos basados en la teoría del funcional de densidad, las reacciones de deshidrogenización tienen lugar hasta el monómero de CH, cuya disociación es difícil de completar. Sin embargo, estos monómeros se mueven sobre la superficie del cobre hasta los sitios de nucleación. Siendo además la formación de dímeros, con deshidrogenación simultánea, una reacción favorable energéticamente, se termina de liberar por completo el hidrógeno. Además, los dímeros de CC son estables en todos los sitios de una superficie del cobre y los que contienen hidrógeno son muy desfavorables en una superficie con bajas energías de adsorción, incluso en defectos, por lo que se descomponen inmediatamente. Finalmente estos dímeros alcanzan los puntos de nucleación o se van insertando en el frente de crecimiento de una estructura de grafeno.[307-309]

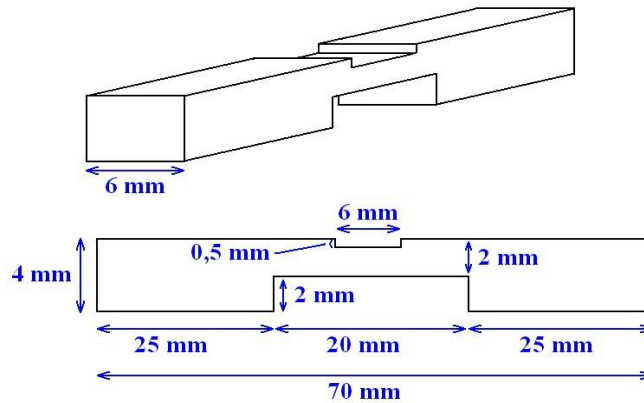
### **6.3. Diseño y construcción del equipo**

Se diseñó y construyó un equipo para el depósito de grafeno, que consiste en una cámara de vacío de acero, una bomba de vacío turbomolecular, pasantes eléctricamente aislados para proporcionar energía al calefactor, un medidor de vacío Penning y un controlador de flujo másico para permitir la entrada del gas precursor, como se muestra en el esquema de la Figura 6.1. El precursor es guiado a través de un delgado tubo de cobre para que entre en la cámara directamente sobre el sustrato. En la tapa superior, ubicamos una ventana de cuarzo para observar el interior de la cámara y monitorear el sustrato durante el proceso de síntesis.



**Figura 6.1.** Esquema de la cámara de síntesis de grafeno.

El diseño del portamuestras calefactor es una de las etapas más delicadas por las condiciones de temperatura y homogeneidad necesarias. Se utilizó para ello una pieza de grafito pirolítico con la forma que se muestra en la Figura 6.2, para lograr una correcta sujeción en sus bordes de mayor grosor y poder obtener, con la fuente de corriente utilizada, suficiente temperatura en el centro para realizar la síntesis. La elección del grafito como material para el calefactor se debió a su capacidad para soportar altas temperaturas, su buena conductividad térmica y su capacidad para mantener una temperatura uniforme en toda la superficie. Conectamos la pieza de grafito a una fuente de corriente continua a través de conexiones eléctricas en ambos extremos, lo que nos permitió alcanzar temperaturas incluso mayores a los 1000 °C requeridos en la zona más delgada de la pieza. Se utilizó un controlador de corriente para manejar el calefactor, que monitorea las mediciones de una termocupla tipo K en contacto con el portamuestras. Esto permite tener un control preciso del valor de la temperatura durante todo el proceso de calentamiento, síntesis y enfriamiento.



**Figura 6.2.** Esquema del portamuestras de grafito pirolítico.

Como gas precursor se utilizó metano (99,99%), el cual es una fuente rica en carbono que permite la producción de grafeno de alta calidad. Como sustrato se utilizaron láminas de cobre con un espesor de 0,5 mm y 10 mm de lado.

#### 6.4. Metodología y parámetros de depósito

Se comienza por realizar un prevacío de  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar y luego se introducen 200 sccm de argón (99,99%) en la cámara hasta alcanzar una presión de 5 mbar. Se aumenta gradualmente la temperatura del sustrato hasta llegar a los  $1000^{\circ}\text{C}$  y se la mantiene durante una hora. Este pretratamiento del sustrato mediante la exposición en una atmósfera de argón a alta temperatura antes de la síntesis por CVD resulta en una alteración de la superficie del cobre, reduciendo su rugosidad. Esto favorece la producción de monocapas al disminuir los sitios de nucleación.

Después del pretratamiento del sustrato, se introduce metano a una tasa de flujo de 20 sccm en la cámara de reacción. Durante todo el proceso de síntesis por CVD, se mantiene la temperatura constante a  $1000^{\circ}\text{C}$  y la presión en la cámara a 5 mbar. La síntesis se lleva a cabo durante 120 minutos, tras lo cual se interrumpe la entrada de metano. La muestra se enfría gradualmente en atmósfera de argón hasta alcanzar la temperatura ambiente en un periodo de una hora, para evitar la oxidación de la superficie catalítica no cubierta o la funcionalización del grafeno con grupos que contengan oxígeno.

#### 6.5. Caracterización y resultados

La espectroscopia Raman es una técnica valiosa para caracterizar el grafeno al ser capaz de detectar defectos estructurales, distinguir la presencia de grafeno monocapa o multicapa, entre otros. En el caso del grafeno monocapa, se espera observar un espectro Raman con una

banda G en  $1580\text{ cm}^{-1}$  y una banda 2D cercana a  $2700\text{ cm}^{-1}$ . La banda G corresponde a la vibración de los átomos de carbono en la red hexagonal del grafeno, mientras que la banda 2D representa la vibración de dos fonones acústicos en el plano del grafeno. El espectro 2D en el grafeno monocapa es muy nítido y puede ajustarse por un pico único Lorentziano. La relación de intensidad entre las bandas 2D y G ( $I_{2D}/I_G$ ) es mayor a 3 en el grafeno de una sola capa.

Para el grafeno de dos capas, el espectro Raman esperado es similar al del grafeno monocapa, pero con algunas diferencias notables. La banda 2D es más ancha y compleja en el grafeno de dos capas, y presenta cuatro componentes de Lorentz, en lugar de un solo pico, lo que genera una gran asimetría. El ancho total de la banda 2D en el grafeno de dos capas es mayor a  $50\text{ cm}^{-1}$  y la relación  $I_{2D}/I_G$  es cercana a 1. En el caso del grafeno de varias capas, la relación  $I_{2D}/I_G$  disminuye a medida que aumenta el número de capas y la banda 2D se vuelve progresivamente menos estrecha e intensa.[310]

En la Figura 6.3 se presenta un espectro representativo de las muestras sintetizadas, medidas directamente sobre el sustrato de cobre, con el pico G ubicado en  $1585\text{ cm}^{-1}$  y el 2D en  $2680\text{ cm}^{-1}$ . A partir de ajustes lorentzianos, determinamos que la relación entre las bandas  $I_{2D}/I_G$  es mayor a 3 en la mayoría de los puntos de las muestras. Cabe aclarar que al medir con el grafeno sobre cobre, puede haber apantallamiento de las interacciones electrón-fonón que afecta principalmente la intensidad del pico G, complicando el análisis del número de capas por relación de intensidades. Sin embargo, el ancho del pico 2D es de  $31\text{ cm}^{-1}$  y resulta perfectamente simétrico, correctamente ajustable por una lorentziana. Ambos resultados son consistentes con la presencia de grafeno monocapa en las muestras analizadas.

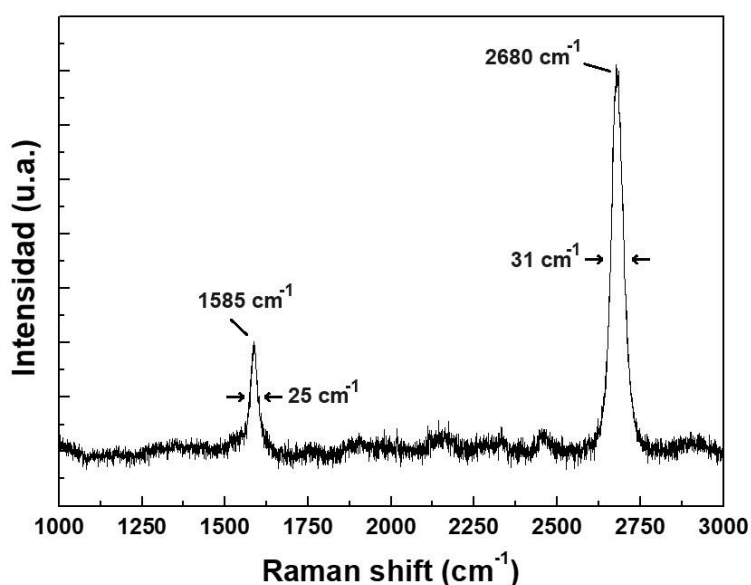


Figura 6.3. Espectro Raman característico de las muestras producidas.

Por otro lado, no observamos la presencia de la banda D, que aparece alrededor de los  $1350\text{ cm}^{-1}$  y que denota la presencia de defectos estructurales en el grafeno. Este hallazgo sugiere que las muestras analizadas presentan una alta calidad estructural, sin defectos significativos en el grafeno.

## 6.6. Conclusiones

En este estudio, diseñamos y construimos un equipo para la síntesis de grafeno por deposición química de vapor utilizando metano como gas precursor y establecimos una metodología para la síntesis del grafeno. Se obtuvieron muestras de alta calidad estructural mediante un proceso de síntesis sencillo y eficiente. El análisis por espectroscopia Raman nos permitió determinar la presencia de grafeno monocapa en las muestras, con una relación  $I_{2D}/I_G$  mayor a 3 y un ancho del pico 2D de  $31\text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados son consistentes con una alta calidad estructural y ausencia de defectos significativos en el grafeno.

En resumen, el equipo demostró ser efectivo para la síntesis de grafeno por CVD, con resultados prometedores en términos de calidad y uniformidad del grafeno obtenido. Este equipo y metodología serán útiles para investigaciones futuras sobre la síntesis y caracterización de grafeno.

# CAPÍTULO 7

## Siliceno por CVD

### 7.1. Motivaciones y objetivos

Los materiales bidimensionales han atraído mucho interés. El grafeno ha demostrado propiedades electrónicas únicas y los investigadores están buscando propiedades similares o mejores en otros materiales similares, que eventualmente podrían integrarse en la tecnología nanoelectrónica actual. Como el silicio es el elemento más importante utilizado en esta área, el siliceno, un material 2D que ha demostrado tener casi las mismas propiedades electrónicas que el grafeno, se ha convertido en un foco de interés en la comunidad de nanotecnología.

La síntesis de siliceno epitaxial en superficies de plata (111) ha sido confirmada en algunos trabajos por diversas técnicas experimentales como microscopía de barrido por túnel (STM) y difracción de electrones de baja energía (LEED).[311-315] Los resultados experimentales concuerdan con los de muchos cálculos de teoría del funcional densidad (DFT).[314,315] Las propiedades vibracionales han sido estudiadas tanto teóricamente como mediante espectroscopía Raman. El siliceno libre presenta un pico G similar al del grafeno a  $575\text{ cm}^{-1}$  y otro D similar a  $515\text{ cm}^{-1}$ . [316] Se han estudiado clusters de siliceno hidrogenado, encontrando diferentes frecuencias Raman para diferentes especies, que van desde  $505$  a  $514\text{ cm}^{-1}$  para el pico D-like y de  $536$  a  $564\text{ cm}^{-1}$  para el pico G-like.[317] Para el siliceno crecido en plata (111), las distancias de *buckling* y la longitud de enlace Si-Si son bastante diferentes del siliceno libre y sus propiedades vibracionales y espectro Raman tienen un comportamiento diferente. Al sintetizarse epitaxialmente sobre plata, se forman distintos tipos de superestructuras según como se inicie la nucleación, comúnmente denominadas  $4\times 4$ ,  $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$  y  $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ . Los espectros Raman medidos para el siliceno en superficies de plata (111) muestran un pico a  $515\text{ cm}^{-1}$  para superestructuras  $4\times 4$  y  $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$  y un pico a  $521\text{ cm}^{-1}$  para la superestructura  $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ , correspondiente al pico G-like.[318,319] El pico D-like no ha sido objeto de estudio en el siliceno experimental crecido sobre plata. Esto podría deberse a una señal Raman débil en relación con la intensidad del pico G-like.

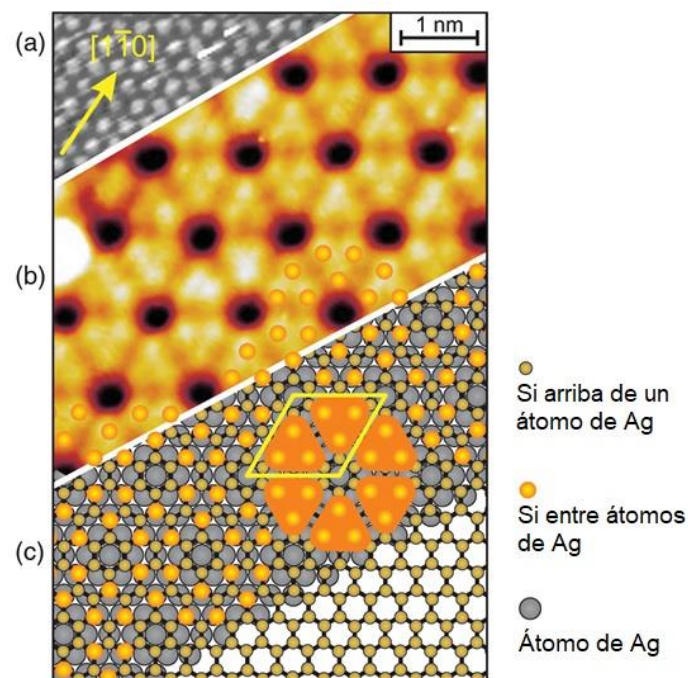
El principal objetivo con este trabajo es sintetizar siliceno adaptando el equipo diseñado y construido para la síntesis de grafeno por CVD y ponerlo a punto para estudiar el material obtenido. Dada la naturaleza del siliceno, su estabilidad al ser expuesto al aire es un aspecto crítico y para ello se exploró el efecto de la hidrogenización en su resistencia a la degradación. Aunque este paso genera ciertas incertidumbres en cuanto a su efectividad, es indispensable

para poder realizar cualquier caracterización fuera del entorno controlado del equipo de síntesis.

## 7.2. Método de síntesis

La fabricación de películas de siliceno debe llevarse a cabo en un ambiente cercano al ultra alto vacío debido a la sensibilidad del silicio a la oxidación. Se utiliza silano como precursor del siliceno hidrogenado y láminas de plata como sustrato.

El papel de la plata como sustrato es fundamental en la determinación de la ubicación de los átomos en la estructura de siliceno. Este sustrato afecta la disposición en forma de panel de abeja similar al grafeno y el grado de buckling vertical, así como las propiedades electrónicas a través de una hibridación no trivial entre los estados superficiales del sustrato y de la capa de siliceno. Tanto los detalles estructurales como la estructura de bandas electrónicas indican el acoplamiento entre la monocapa de siliceno y el sustrato. La monocapa de siliceno exhibe varias fases ordenadas (superestructuras):  $4 \times 4$ ,  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$  y  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ . Aunque las estructuras de panel de abeja del siliceno se conservan en el sustrato de Ag, los patrones de buckling se reorganizan en estas fases y, por lo tanto, muestran imágenes STM aparentemente distintas al del siliceno free-standing.



**Figura 7.1.** Modelo de estructura atómica para la capa de Si bidimensional. Imágenes STM de (a) la superficie limpia inicial de Ag (111) y (b) la capa de siliceno (4x4). (c) Modelo del siliceno en Ag (111) en la superestructura 4x4. [\[311\]](#)

Como ejemplo, en la Figura 7.1 se muestra la imagen STM de la monocapa de siliceno en la superficie Ag (111) con la superestructura 4x4 reportada por Vogt *et al.*[311], donde se observa que el siliceno se encuentra en la parte superior de Ag (111) de tal manera que una súper celda de siliceno 3x3 coincide con una súper celda de Ag (111) 4x4, formando una superestructura llamada 4x4.

### 7.3. Equipo de síntesis

Se utilizó el mismo equipo que para la síntesis de grafeno con algunas modificaciones. Para permitir el ingreso del silano precursor (99,99%), se usó un controlador de flujo másico especial para este tipo de gas. Para evitar posibles contaminaciones con carbono, se cambió el calefactor de grafito por una oblea de silicio monocristalino, dopada tipo n, de 5 mm de ancho y 0,5 mm de espesor. Utilizamos como sustrato láminas de plata policristalina de 5 mm de lado y, como se trabajó con temperaturas cercanas a su punto de fusión, colocamos un soporte delgado sobre el silicio para evitar su difusión en este último. Este soporte consiste en una lámina de tantalio, moldeada en forma de crisol, tal como se ilustra en la Figura 7.2.

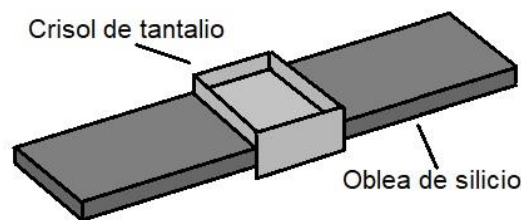


Figura 7.2. Esquema del portamuestras.

### 7.4. Metodología y parámetros de depósito

Se comienza con un prevacío de  $1.10^{-7}$  mbar y se introducen 200 sccm de Ar (99,99%) en la cámara hasta alcanzar una presión de 5 mbar. Se aumenta gradualmente la temperatura del sustrato hasta llegar a los 900° C, que se mantiene durante una hora. Este pretratamiento mediante la exposición a una atmósfera de argón a alta temperatura resulta en una alteración de la superficie de la plata, que se manifiesta en una reducción en la rugosidad.

Después del pretratamiento del sustrato, cortamos la entrada de argón e introducimos silano a una tasa de flujo de 15 sccm en la cámara, el cual se dirige directamente hacia el sustrato a través de un tubo de cobre. Durante todo el proceso de síntesis, se mantiene la temperatura constante a 900° C y la presión en la cámara a  $1.10^{-5}$  mbar. Se realiza la síntesis

durante 10 minutos, tras lo cual se interrumpe la entrada de silano y se enfría la muestra gradualmente en atmósfera de argón, en un periodo de una hora.

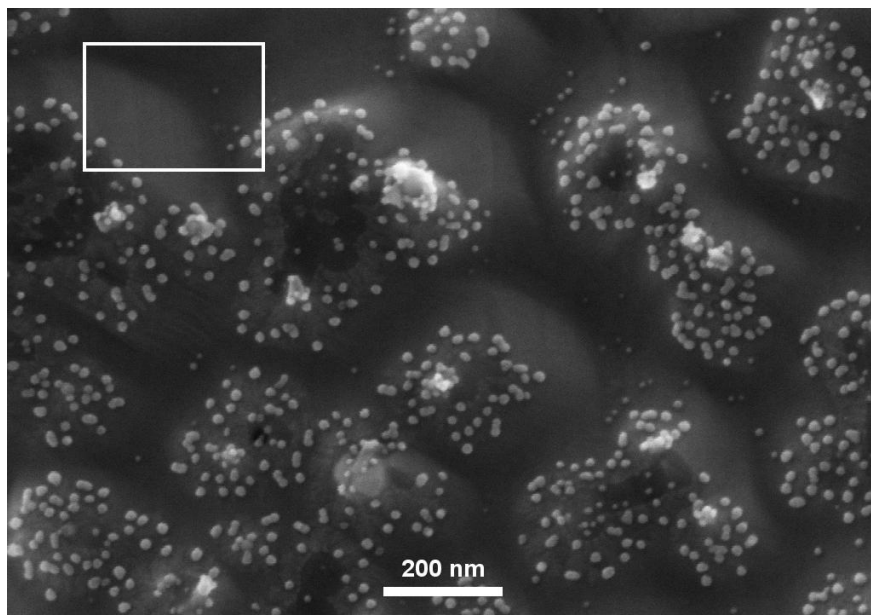
## 7.6. Caracterización y resultados

### 7.6.1. Difracción de rayos X

Se estudió una placa de plata mediante difracción de rayos X (XRD) después de ser recocida para determinar si existía alguna orientación cristalina preferencial. Se utilizó un Difractómetro Panalytical, Modelo Empyrean con Detector PIXCEL3D, para las mediciones. El análisis XRD de la placa de plata recocida muestra una estructura cristalina con un plano de orientación preferencial (110). La orientación de los sustratos de plata está fuertemente relacionada con la estructura del silicio depositado. Se ha observado que, bajo ciertas condiciones, el silicio se deposita formando estructuras de nano bandas sobre una superficie monocristalina de plata (110).[320,321] Sin embargo, la rugosidad  $R_a \approx 0.5 \mu\text{m}$  (rugosidad promedio) de nuestro sustrato permite la presencia de varios planos cristalinos en la superficie.

### 7.6.2. Microscopía electrónica de barrido

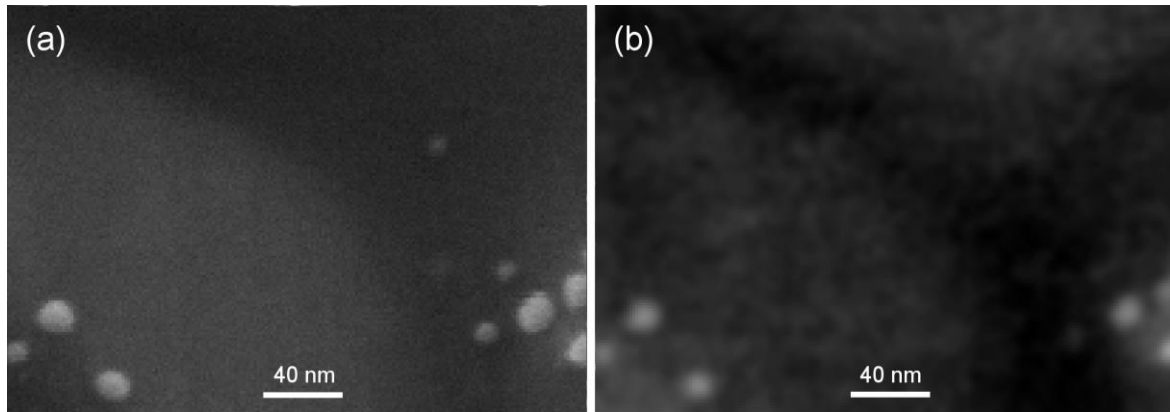
Estudiamos las muestras mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) Carl Zeiss NTS SUPRA 40. En la Figura 7.3 se presenta una imagen SEM de una muestra depositada.



**Figura 7.3.** Imagen de SEM de una de las muestras depositadas. El recuadro marca la región que se muestra en la Figura 7.4.

Observamos algunas estructuras de unos pocos nanómetros (entre 5 y 15 nm) a lo largo de la muestra en el modo de detección de electrones secundarios (Fig. 7.4.a). En el resto se pueden

ver superficies lisas. En el modo de electrones retrodispersados, las zonas más brillantes corresponden a las estructuras nanométricas (Fig. 7.4.b), que indican el elemento más pesado en la muestra. Además, encontramos una morfología similar en sustratos de plata recocidos sin ningún depósito de silicio. En consecuencia, esas estructuras medidas por el modo de electrones retrodispersados deben ser cúmulos de plata.



**Figura 7.4.** Imagen SEM de una de las muestras depositadas. a) Modo electrones secundarios.  
b) Modo electrones retrodispersados.

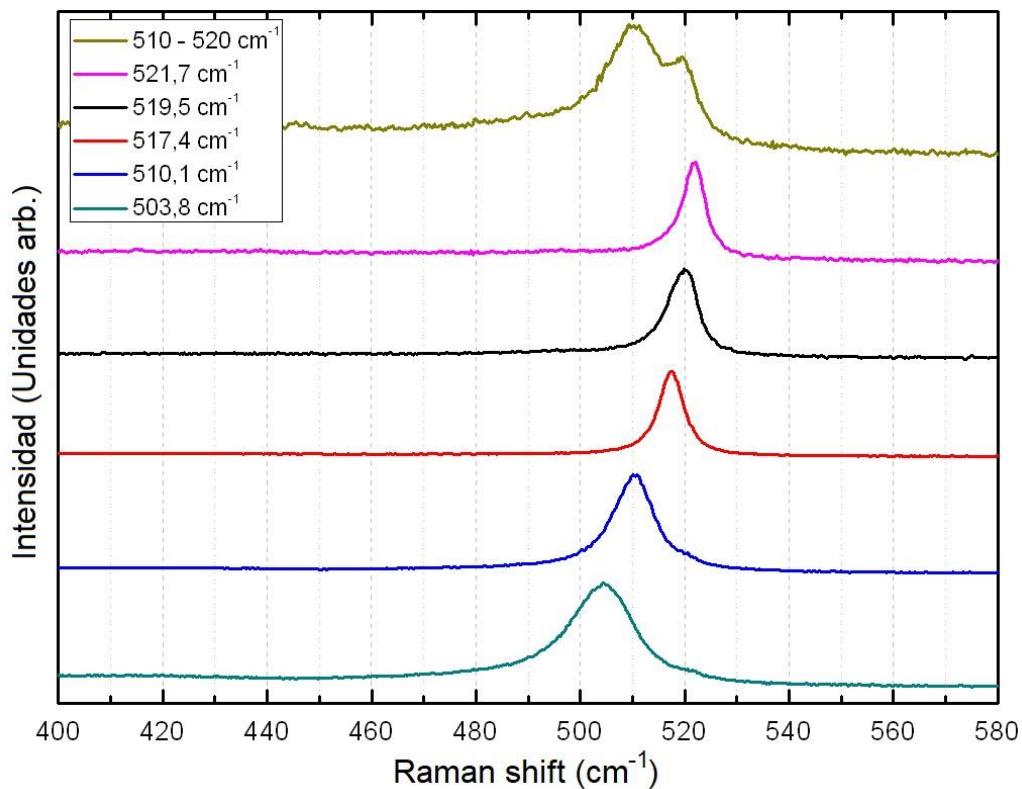
### 7.6.3. Espectroscopia Raman

Registramos espectros Raman utilizando la línea de 632.3 nm de un láser HeNe como fuente de excitación. La densidad de potencia del láser sobre la muestra fue cercana a  $400 \text{ W}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Medimos cientos de puntos en varias muestras para analizar su homogeneidad.

Como referencia se midió el espectro Raman de un monocristal de silicio (100) y se observó el esperado pico estrecho en  $520.6 \text{ cm}^{-1}$  con  $3.2 \text{ cm}^{-1}$  de ancho. Con fines de analizar los resultados, consideramos por un lado el silicio nanocristalino con tamaño de grano inferior a 10 nm que presenta típicamente un pico que se ensancha y se desplaza hacia valores más bajos a medida que los cristales se hacen más pequeños; para nanocristales entre 3 y 10 nm, la posición del pico Raman varía entre  $510$  y  $520 \text{ cm}^{-1}$ .[\[322,323\]](#) Por otra parte, los espectros Raman del siliceno presentan un pico en  $515 \text{ cm}^{-1}$  para superestructuras  $4 \times 4$  y  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$  y un pico en  $521\text{-}522 \text{ cm}^{-1}$  para superestructuras  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ .[\[318,319\]](#)

En las muestras sintetizadas los espectros Raman presentan picos únicos ubicados entre  $500$  y  $522 \text{ cm}^{-1}$ , con un ancho de  $5$  a  $15 \text{ cm}^{-1}$ . Algunos de estos espectros se muestran en la Figura 7.5. La ausencia de facetas cristalinas en la superficie suave de las imágenes SEM pueden sugerir la ausencia de silicio nanocristalino. La variación en la posición del pico en diferentes puntos de la muestra podría atribuirse entonces a distintas superestructuras con especies de siliceno hidrogenado variadas, según la forma en que los átomos de hidrógeno se

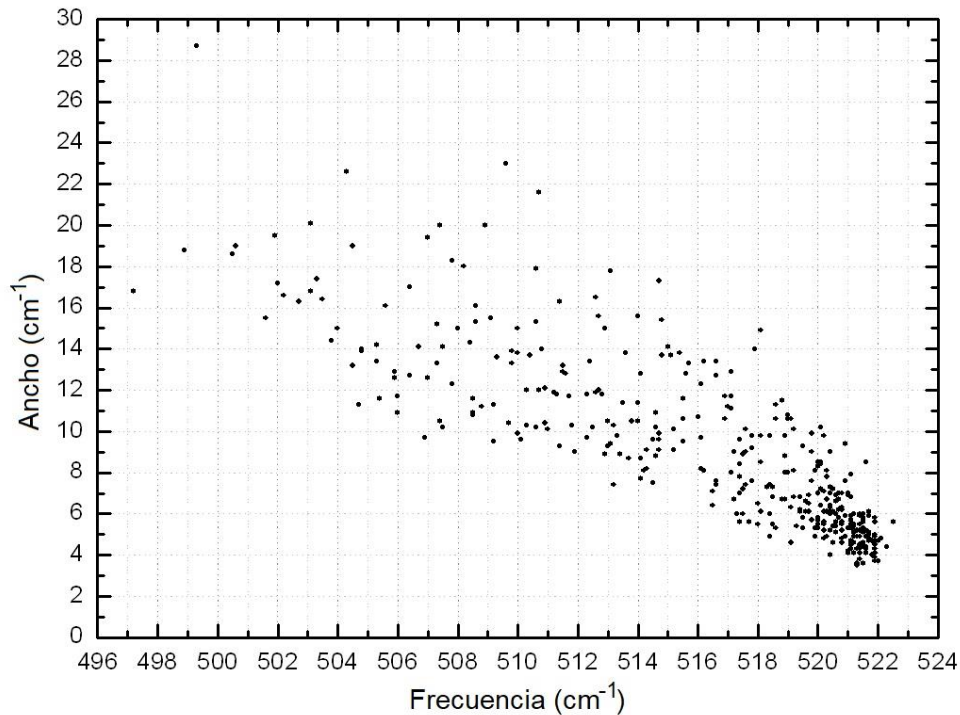
unen al siliceno.[317] Realizamos varios mapeos por espectroscopía Raman de 100 puntos en distintas áreas de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  para distintas muestras, de forma de recolectar gran cantidad de espectros correspondientes a puntos distribuidos en distintas regiones de cada muestras. Parte de los espectros medidos muestran dos picos superpuestos como se observa en el de arriba en la Figura 7.5. Esta característica se espera que aparezca si dos especies hidrogenadas o dos superestructuras de siliceno estuvieran juntas bajo el spot del láser y se midieran al mismo tiempo. El pico tipo D del silicio no se observó en absoluto o, al menos, su intensidad en nuestras muestras es inferior al 1% de los picos estudiados entre  $500$  y  $522 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 7.5.** Espectros Raman característicos de distintos puntos sobre distintas muestras.

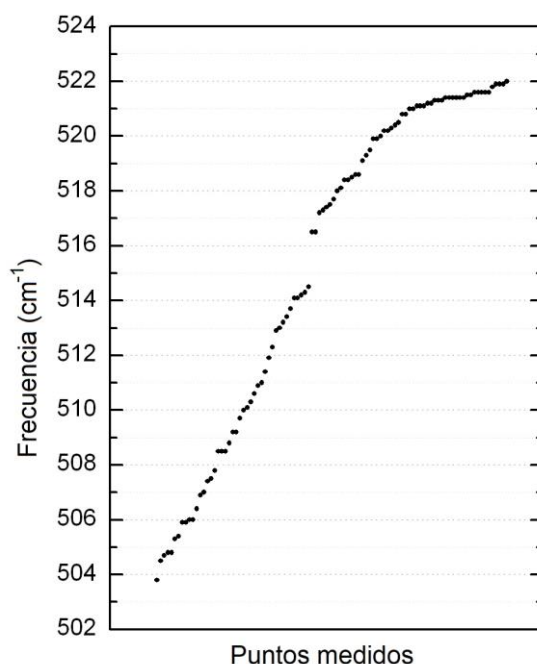
En la Figura 7.6 se muestra el ancho en función de la posición de los picos de cada espectro: cada punto corresponde a un espectro. Las posiciones de los picos no están uniformemente dispersas y las diferentes frecuencias medidas podrían sugerir la presencia de silicio nanocristalino o de diferentes especies de siliceno hidrogenado. El desplazamiento en la frecuencia del siliceno atribuido al hidrógeno es mucho menor que lo reportado en trabajos teóricos,[317] pero esto podría deberse a que esos cálculos teóricos se realizaron para siliceno libre y no para el material crecido sobre plata. Esperamos que la presencia de átomos ligeros de hidrógeno sobre el siliceno sobre plata produzca menor desplazamiento que para el material libre.[317] Como podemos observar en la Figura 7.6, los picos se vuelven más anchos para

frecuencias más bajas, lo que puede ser causado por el pequeño tamaño de los dominios cristalinos de ciertas especies hidrogenadas. Además, encontramos menos puntos para frecuencias más bajas, lo que podría explicarse por la escasez de estas especies hidrogenadas.



**Figura 7.6.** Ancho en función de la frecuencia de los picos hallados por espectroscopia Raman.

Los espectros que presentan los picos más anchos a lo largo de todo el rango de frecuencia podrían estar formados por la contribución de más de una especie de siliceno hidrogenado o superestructura de siliceno, como en el caso de los picos superpuestos en la Figura 7.5. Si tomamos en cuenta sólo el 25% de picos más estrechos a lo largo del rango de frecuencia, para evitar espectros que sean la suma de diferentes señales, podemos encontrar una región de frecuencias de  $1,5 \text{ cm}^{-1}$  donde no aparecen picos, como se muestra en la Figura 7.7. Las frecuencias por debajo de  $515 \text{ cm}^{-1}$  podrían corresponder a mediciones sobre estructuras de siliceno  $4 \times 4$  y  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ , ya que solo se espera un desplazamiento hacia el rojo de la frecuencia Raman para el siliceno hidrogenado. Por encima de  $516 \text{ cm}^{-1}$ , las frecuencias medidas podrían deberse a su vez a la estructura de siliceno  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  hidrogenado, y a silicio monocristalino para algunas medidas cercanas a  $520,6 \text{ cm}^{-1}$ . Este gap en la distribución de frecuencias sugiere la presencia de siliceno en lugar de silicio nanocristalino.



**Figura 7.7.** Frecuencia de los picos de los espectros Raman ordenados de forma creciente.

Observamos una señal débil de Raman de óxido de silicio solo en algunos puntos. La ausencia de óxido de silicio en gran parte de las muestras podría atribuirse a la presencia de hidrógeno atómico en la cámara, debido a la descomposición del silano, que produce la hidrogenación del siliceno, previniendo su oxidación en presencia de aire. No observamos degradación del material después de varios días de exposición al aire.

## 7.7. Conclusiones

Se utilizó el mismo equipo que para la síntesis de grafeno con algunas pequeñas modificaciones, utilizando silano como gas precursor con la intención de sintetizar siliceno. El silicio nanocrystalino y el siliceno son los candidatos a estar presente en las muestras a partir de las primeras observaciones por espectroscopia Raman. El análisis por microscopía electrónica de barrido sugiere la ausencia de silicio nanocrystalino por la ausencia de facetas características de un material cristalino. Un análisis detallado de cientos de espectros Raman de diferentes regiones en varias muestras, presentan resultados compatibles con ambos materiales, silicio nanocrystalino y siliceno. El gap en frecuencias que aparece al eliminar los espectros más anchos bajo la suposición de que son superposición de picos correspondientes a distintas fases, sugieren nuevamente que el material es siliceno, ya que no se espera tal gap en el caso de una distribución de tamaños de grano de silicio nanocrystalino.

Sin embargo, para confirmar con certeza que el material obtenido es siliceno, se requieren pruebas más sólidas y directas, como mediciones por microscopía de efecto túnel. Los resultados obtenidos resultan compatibles tanto con siliceno hidrogenado, como con silicio nanocristalino con distintos tamaños de grano. Por otro lado, recientes publicaciones describen el proceso de hidrogenación del siliceno, donde el hidrógeno luego se remueve al calentar el sustrato a 175 °C, sin retirar las muestras del equipo de vacío.[\[324\]](#) Esto se estudia mediante mediciones de STM y LEED in situ. Este proceso pone en duda que hayamos sintetizado siliceno hidrogenado. Si en dichos trabajos la estabilidad del siliceno hidrogenado ante la exposición al aire no se menciona, y nuestras muestras han permanecido estables durante semanas, parece improbable que hayamos obtenido siliceno hidrogenado mediante síntesis a 900 °C. Este punto se refuerza con la observación de que a 175 °C se remueve por completo el hidrógeno de una superficie de siliceno.

En último término, si la hidrogenización no estabiliza el siliceno, lo que hasta el momento de escribir este trabajo no está probado a pesar de numerosos trabajos sobre el tema, enfrentaríamos dificultades para caracterizar el material sin exponerlo al aire. Esto se debe a que no contamos con un equipo de síntesis con un microscopio de efecto túnel incorporado que nos permita realizar mediciones in situ.

## **CAPÍTULO 8**

### **Conclusiones generales**

Durante el transcurso de esta tesis doctoral, se han abordado varios aspectos de la síntesis y caracterización de materiales compuestos de carbono y silicio utilizando distintas técnicas del método de deposición química en fase vapor. Se destaca la posibilidad de utilizar una diversidad de técnicas CVD para sintetizar múltiples formas de carbono, así como para la inclusión de silicio en las mismas, habiendo trabajado con métodos térmicos como el CVD asistido por filamento caliente, el CVD utilizado para la síntesis de grafeno que utiliza un sustrato de cobre caliente y un proceso de catálisis, métodos electromagnéticos como el CVD asistido por microondas para generar una bola de plasma, o incluso PVD (deposición física en fase vapor) en el caso del depósito de fullerenos. Esta diversidad metodológica es crucial, ya que permite una comprensión más amplia y detallada del método CVD en general, así como de los procesos de síntesis involucrados en la producción de los materiales compuestos de carbono y silicio.

La experiencia y el entendimiento adquiridos en el diseño, la construcción y la puesta en funcionamiento de distintos equipos que utilizan diferentes formas de CVD, han contribuido significativamente al conocimiento y manejo de este método en nuestro entorno. Aunque el método de CVD puede parecer inicialmente sencillo en concepto, comprende un alto grado de complejidad en los detalles críticos de su funcionamiento, así como en las particularidades de cada técnica utilizada. Estos avances constituyen un aporte valioso tanto para nuestro laboratorio como para la comunidad científica, al desarrollar y perfeccionar técnicas o variantes que, en general, han sido poco exploradas localmente.[\[325\]](#)

En cuanto a los materiales sintetizados, a lo largo de estos estudios se obtuvieron resultados valiosos que han mejorado la comprensión sobre éstos y sus procesos de síntesis o formación. Algunos de los principales hallazgos incluyen la síntesis exitosa de diamante de alta calidad y la identificación de una zona de estrés isotrópico elevado en la región de nucleación de microcristales, la definición de los parámetros óptimos para maximizar la fotoluminiscencia en el diamante dopado con silicio usando un precursor más seguro que el silano, la síntesis de un material novedoso co-cristalino polimerizado compuesto de fullerenos y silicio, y la producción de grafeno de alta calidad utilizando un equipo sencillo de construcción propia.

Hay diversas maneras de incorporar silicio en cada variante alotrópica del carbono, con el objetivo de inducir distintas modificaciones en sus propiedades. En la introducción se mencionan muchas de ellas. Sin embargo, en el presente trabajo decidimos enfocarnos en alguna característica de interés para cada forma de carbono trabajada. Para el diamante se definió explorar la fotoluminiscencia de los centros de color silicio-vacancia, de gran interés en la actualidad por sus aplicaciones en computación cuántica, aunque nuestro enfoque estuvo más dirigido hacia sus potenciales aplicaciones como biomarcadores. En el trabajo con fullerenos existían múltiples opciones, pero una poco explorada y que parecía compatible con métodos CVD era la formación de un co-cristal polimerizado de fullerenos con silicio, para el cual simulaciones previas predecían una estructura estable del tipo zinc blenda. En el caso de materiales bidimensionales, optamos inicialmente por realizar simulaciones de materiales mixtos para determinar la viabilidad teórica y las condiciones de estabilidad de dichos materiales, como un paso preliminar esencial antes de proceder con los experimentos prácticos. Desde el punto de vista experimental, establecimos como objetivo inicial adquirir experiencia en la producción de grafeno y siliceno de manera independiente, desarrollando equipos de síntesis capaces de generar materiales de gran calidad.

Con los equipos construidos para sintetizar diamante, logramos obtener diamante monocristalino, películas microcristalinas y microcristales aislados, todos de buena calidad según una caracterización por espectroscopia Raman. Antes de proceder con el dopaje con silicio, se estudiaron las características de los microcristales aislados, prestando especial atención a cómo el estrés intrínseco de las muestras afecta al espectro Raman. Dicho estudio me resultaba relevante para poder estudiar luego los microcristales dopados. En particular, este trabajo inicial sirvió para identificar una región de intenso estrés en el centro del cristal, en una región cercana al sustrato, observada incluso al realizar mediciones de espectroscopia Raman cerca de la superficie, debido a efectos de confocalidad. Se pudo no sólo observar este centro de estrés, sino comprobar que presentaba características isotrópicas a diferencia de lo mencionado en la bibliografía.

Al realizar luego la síntesis de diamante dopado con silicio, utilizando una mezcla de tetrametoxisilano en etanol como precursor, pudimos ajustar los parámetros de síntesis, tanto los característicos del método MWCVD como en cuanto a concentración de precursores, para maximizar la fotoluminiscencia de los centros de color SiV<sup>·</sup>. Específicamente, la concentración hallada se corresponde con una fracción molar de  $4 \cdot 10^{-2}$  en la solución de tetrametoxisilano en etanol. Este hallazgo provee de un método seguro y preciso para generar diamante dopado con

silicio y es un resultado de gran utilidad para la producción de biomarcadores y para futuros estudios sobre las propiedades de estos centros de color.

En cuanto al material generado por la combinación de fullerenos y silicios, mediante un cuidadoso análisis de las caracterizaciones por SEM, EDS, WAXS, XPS, espectroscopia Raman y análisis de estabilidad térmica, pudimos concluir que se trata de un material cristalino, polimerizado mediante enlaces covalentes, y compatible con una estructura del tipo de zinc-blenda como la esperada de acuerdo a resultados de simulaciones previas por potenciales semi-empíricos de Tersoff. Futuros estudios de las propiedades de este material podrían descubrir características potencialmente útiles en distintas aplicaciones.

Para las simulaciones de materiales bidimensionales, en base a los análisis de energía realizados por DFT, se comprobó que la mezcla 50-50 simétrica es la más estable entre las examinadas. Se pudieron hallar varias propiedades para las estructuras simuladas, como parámetros estructurales, densidad total de estados electrónicos, estructuras de bandas, energías de cohesión y de formación. Pero desde el punto de vista experimental, pensando en la síntesis, el resultado que resulta de mayor interés es el de la estabilidad energética. Es importante aclarar que en este estudio sólo se ha explorado una pequeña parte ya estudiada [296,304] del vasto panorama de posibles configuraciones. Pero la confirmación de la estructura 50-50 simétrica como la más estable, ofrece un punto de partida sólido para futuras investigaciones experimentales.

Para la síntesis de grafeno y siliceno construimos un equipo casi común para ambos materiales (con escasas variaciones). En el caso del grafeno, pudimos generar un material de gran calidad de acuerdo con la espectroscopia Raman, donde logramos obtener un valor mayor a 3 en la relación  $I_{2D}/I_G$  y un ancho del pico 2D de  $31 \text{ cm}^{-1}$ , ambos resultados consistentes con una alta calidad estructural y ausencia de defectos significativos. En el caso del siliceno, a pesar de resultados iniciales promisorios de acuerdo con el análisis de imágenes SEM y a un laborioso estudio de espectroscopia Raman, no pudimos concluir con total seguridad si nuestro resultado fue siliceno o silicio nanocristalino.

Si bien se pretendió trabajar con grafeno y siliceno sólo como un primer paso para comprender el proceso de síntesis de estos materiales, y es posible seguir avanzando en el tema de materiales bidimensionales de carbono con silicio, aún no es fácil controlar el dopaje para sintetizar estructuras ordenadas similares a las simuladas por DFT. Hay publicaciones científicas que han realizado algunos avances en este sentido y es posible explorar aún más las propiedades de dichos materiales. Por ejemplo, Ruitao Lv *et. al.* han utilizado metoxitrimetilsilano (MTMS,  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{OSi}$ ) y hexano como precursores de silicio y carbono,

donde el vapor de los precursores líquidos es transportado al reactor CVD mediante burbujeo de argón.[326,327] Este ejemplo sirve para resaltar la importancia de contar con experiencia en distintas técnicas de deposición, ya que son comunes a la síntesis de diversos materiales.

En conclusión, a lo largo de esta tesis se han explorado exhaustivamente diversas formas y combinaciones de carbono y silicio, proporcionando un entendimiento profundo de sus métodos de síntesis y propiedades. El desarrollo de equipos especializados, diseñados y contruidos específicamente para estos estudios, no solo ha sido crucial para la realización de la investigación, sino que también representa un significativo avance tecnológico a nivel local. Este progreso fortalece las capacidades de investigación y desarrollo tecnológico en nuestro entorno, contribuyendo al impulso de nuevas aplicaciones y estableciendo una plataforma sólida para futuras investigaciones. Aunque queda mucho por explorar, esta tesis representa un avance significativo y valioso en ese camino, contribuyendo directamente al progreso tecnológico y científico.

# APÉNDICES

## A.1. Espectroscopia Raman

El fenómeno de la dispersión inelástica de la luz fue propuesto por primera vez por Smekal en 1923 [208] y observado experimentalmente en 1928 por Raman y Krishnan[209]. A partir de entonces, este fenómeno ha sido conocido como espectroscopia Raman. En el experimento original, la luz solar fue enfocada mediante un telescopio hacia una muestra, que podía ser un líquido purificado o un vapor libre de polvo. Se colocó una segunda lente junto a la muestra para recoger la radiación dispersa. Un sistema de filtros ópticos se utilizó para demostrar la existencia de radiación dispersa con una frecuencia alterada respecto a la luz incidente, lo cual es la característica básica de la espectroscopia Raman.[210]

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva y altamente sensible que ha sido ampliamente utilizada en diversas áreas de investigación, como la química, la física, la biología y la ciencia de materiales. Esta técnica permite obtener información detallada sobre la estructura molecular, composición química y propiedades ópticas de una muestra.

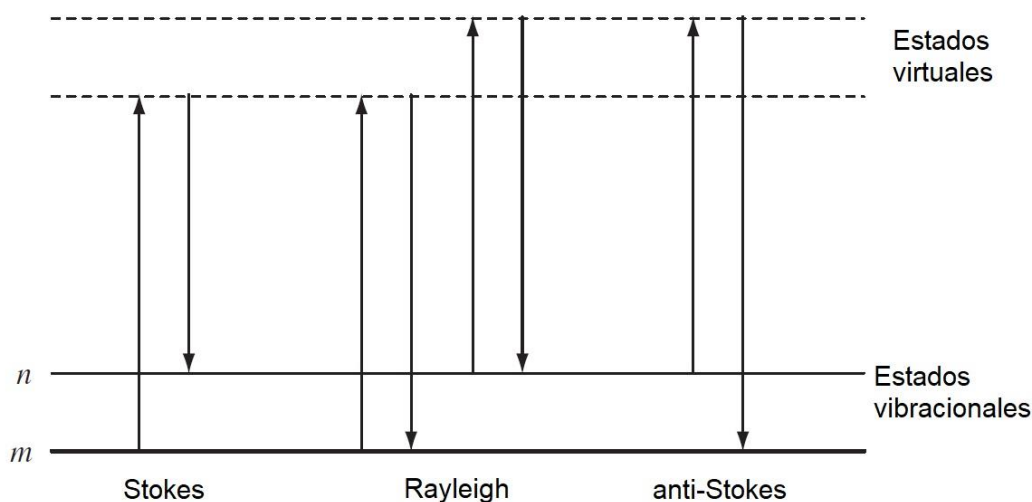
Con el paso del tiempo, la espectroscopia Raman ha evolucionado y se han desarrollado diversas variantes de la técnica, como la espectroscopia Raman resonante (RRS), la espectroscopia Raman de superficie mejorada (SERS) y la micro-espectroscopia Raman confocal, entre otras.[211] Estas variantes han ampliado las aplicaciones y mejorado la sensibilidad y resolución de la técnica original.

### A.1.1. Teoría

#### A.1.1.1. Fundamentos

La irradiación de una molécula con luz monocromática produce dos tipos de dispersión de luz: elástica (Rayleigh) e inelástica (Raman). En la dispersión elástica, no hay cambios en la frecuencia del fotón ni en su longitud de onda y energía. Por otro lado, la dispersión inelástica implica un cambio en la frecuencia del fotón debido a la excitación o desactivación de las vibraciones moleculares, lo que puede resultar en ganancia o pérdida de energía.

La espectroscopía vibracional detecta cambios de energía necesarios para provocar el movimiento nuclear. Si solo se involucra la distorsión de la nube de electrones en la dispersión, los fotones se dispersan con cambios de frecuencia muy pequeños. La Figura A.1.1 muestra los procesos básicos que ocurren para una vibración.



**Figura A.1.1.** Diagrama de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman.[210]

El proceso de Rayleigh es el más intenso, ya que la mayoría de los fotones se dispersan de esta manera sin experimentar cambios de energía. En cambio, en la dispersión Raman, la molécula absorbe energía desde el estado vibracional  $m$  al estado excitado  $n$  (dispersión Stokes). La energía térmica puede llevar a algunas moléculas a estados excitados  $n$  como en la Figura A.1.1. La dispersión desde estos estados al estado fundamental  $m$  se denomina dispersión anti-Stokes e implica la transferencia de energía al fotón dispersado.

La dispersión Raman es un proceso inherentemente débil, con solo uno de cada  $10^6$  a  $10^8$  fotones dispersados en este proceso. La eficiencia de la dispersión Raman es baja en comparación con la dispersión Rayleigh, siendo la intensidad Raman aproximadamente  $10^3$  veces menor que la intensidad Rayleigh. Además, la intensidad de la dispersión Stokes suele ser mucho mayor que la anti-Stokes debido a la mayor población de estados de menor energía. En casos de interferencia de fluorescencia, se puede preferir medir la dispersión anti-Stokes.[210]

La radiación se caracteriza por su longitud de onda ( $\lambda$ ), pero en espectroscopía es útil utilizar el número de onda ( $\nu$ ), relacionado linealmente con la energía ( $\nu = 1/\lambda$ ). La dispersión Raman se presenta como un cambio en la energía con respecto al haz láser, obtenido al restar la energía dispersada de la energía láser. Aunque debería expresarse como un cambio en la energía respecto a la radiación excitante ( $\Delta\text{cm}^{-1}$ ), generalmente se expresa simplemente como  $\text{cm}^{-1}$ .

### A.1.1.2. Vibraciones moleculares

La energía de una molécula se puede dividir en grados de libertad que describen su traslación, rotación y vibración. Para moléculas no lineales, el número de vibraciones posibles

es  $3N - 6$ , mientras que para moléculas lineales es  $3N - 5$ , siendo  $N$  el número de átomos en la molécula. La ley de Hooke es una primera aproximación para relacionar la masa de los átomos y la fuerza del enlace con la frecuencia vibracional, indicando que enlaces fuertes y átomos ligeros resultan en frecuencias de vibración más altas y átomos pesados y enlaces débiles en frecuencias más bajas.

Durante las vibraciones moleculares, los átomos en una molécula se mueven y cambian sus posiciones relativas. Estos movimientos pueden afectar dos propiedades importantes de la molécula: el momento dipolar y la polarizabilidad. El momento dipolar es una medida de la distribución de carga en una molécula, y cambia cuando los átomos con cargas diferentes se mueven con respecto a su posición inicial. Por otro lado, la polarizabilidad es una medida de cómo la distribución electrónica de una molécula responde a un campo eléctrico externo. Las reglas de selección, pautas que ayudan a predecir si ciertas vibraciones moleculares serán observables en espectroscopía Raman (o infrarroja), se basan en los cambios en el momento dipolar y la polarizabilidad de la molécula durante la vibración. En la espectroscopía Raman, una vibración molecular será "activa" si se provoca un cambio en la polarizabilidad de la molécula. Es decir, si la forma en que la distribución electrónica de la molécula responde a un campo eléctrico externo cambia durante la vibración, entonces es probable que se observe en el espectro Raman.

Para una molécula diatómica, solo habrá una vibración. Las moléculas triatómicas tienen en cambio tres modos de vibración: estiramiento simétrico, modo de flexión o deformación y estiramiento asimétrico. En moléculas más grandes y complejas, la presencia de grupos de átomos unidos por enlaces cercanos y de energías similares puede generar vibraciones colectivas del grupo en lugar de vibraciones individuales de cada enlace. La geometría de la molécula juega un papel crucial en la determinación de los tipos de vibraciones posibles para diferentes grupos atómicos, lo que afecta la apariencia de los espectros obtenidos en técnicas espectroscópicas. Es importante tener en cuenta las interacciones entre enlaces y átomos al estudiar las vibraciones moleculares, ya que esto permite una descripción más precisa y una mejor interpretación de los espectros. Sin embargo, en situaciones donde hay una gran diferencia en la energía entre las vibraciones de diferentes enlaces o si los átomos están bien separados en la molécula, estos pueden tratarse de manera independiente. Al enfrentarse a moléculas más grandes y complejas, el análisis de vibraciones se vuelve más desafiante y requiere enfoques simplificados y herramientas teóricas, como la teoría funcional de la densidad o simulaciones que utilizan potenciales semi-empíricos de Tersoff. Estos métodos permiten descomponer los desplazamientos en características que pueden aplicarse a diversas

moléculas y describir las vibraciones en términos más generales. Esto facilita la asignación de vibraciones y la comprensión de las propiedades y comportamientos de las moléculas en cuestión.[210]

### **A.1.1.3. Vibraciones en sólidos**

La espectroscopia Raman es ampliamente utilizada para investigar las propiedades estructurales y vibracionales de diversos tipos de sólidos cristalinos, microcristales y materiales amorfos.

En la espectroscopia Raman de cristales, los fonones observados en el espectro están principalmente relacionados con el centro de la zona de Brillouin, ya que la longitud de onda de la luz incidente es mucho mayor que las dimensiones características de la celda unidad del cristal. Las reglas de selección, que determinan qué modos vibracionales pueden ser observados, están relacionadas con la simetría del material y las propiedades tensoriales. En cristales, las reglas de selección provienen de las propiedades de simetría del grupo espacial del cristal y las restricciones impuestas por el tensor de polarizabilidad. Para que un modo vibracional sea activo en Raman, el cambio en el tensor de polarizabilidad con respecto a las coordenadas normales del modo debe ser diferente de cero. En otras palabras, debe haber una variación en la polarizabilidad del cristal durante la vibración del modo. Además, la simetría del modo vibracional debe ser compatible con la simetría de las operaciones del grupo espacial.

En microcristales, las reglas de selección para los modos ópticos activos Raman se relajan. Esto se debe a que el tamaño reducido del cristal y la falta de periodicidad perfecta en sus bordes causan una mezcla de modos vibracionales y una disminución en la simetría. En el caso de microcristales, es posible que participen fonones cercanos al borde de la zona de Brillouin, con un cambio en el vector de onda ( $\Delta k$ ) aproximadamente igual a  $2\pi/d$ , donde  $d$  es el tamaño del cristal.

En materiales amorfos, no existe simetría de traslación y, por lo tanto, no hay reglas de selección estrictas. En estos casos, todos los fonones con cualquier vector de onda pueden contribuir al espectro Raman, y la intensidad de los picos del espectro Raman refleja la densidad de estados vibracionales del material.

La información obtenida de un espectro Raman puede ser interpretada en términos de posición, ancho, intensidad y cantidad de líneas en el espectro. Estas características del espectro Raman varían según el tipo de material estudiado (cristalino, microcristalino o amorfo) y proporcionan información importante sobre la estructura y las propiedades vibracionales del material.

La posición de los picos en un espectro Raman corresponde a la diferencia de energía entre los estados inicial y final del proceso de dispersión Raman. En sólidos cristalinos, las posiciones de los picos están relacionadas con las frecuencias de los modos de vibración ópticamente activos y, en general, son características de la estructura y la composición química del cristal. En microcristales y materiales amorfos, las posiciones de los picos pueden estar distribuidas de manera más amplia, reflejando una mayor variabilidad en las interacciones y las estructuras locales.

El ancho de los picos en un espectro Raman está relacionado con la vida media de los estados excitados y también puede proporcionar información sobre la homogeneidad y la calidad del material. En cristales de alta calidad, se espera que los picos sean angostos, lo que indica una vida media larga de los estados excitados y una estructura cristalina bien definida. En microcristales y materiales amorfos, los anchos de los picos pueden ser más amplios debido a la presencia de defectos, variaciones en la composición o falta de orden a largo alcance.

La intensidad de los picos en un espectro Raman está relacionada con la probabilidad de que ocurra la dispersión Raman y, en consecuencia, puede proporcionar información sobre la polarizabilidad y la simetría del material. En cristales, las intensidades de los picos dependen de las propiedades tensoriales del coeficiente Raman y las reglas de selección, lo que puede dar información sobre la simetría y la estructura electrónica del material. En microcristales y materiales amorfos, las intensidades de los picos pueden ser menos predecibles y estar influenciadas por una variedad de factores, incluida la densidad de estados vibracionales.

La cantidad de líneas en un espectro Raman depende del número de modos vibracionales ópticamente activos presentes en el material. En cristales, la cantidad de líneas está determinada por la simetría y la estructura del cristal, así como por las reglas de selección. En microcristales y materiales amorfos, la cantidad de líneas en el espectro puede ser mayor debido a la relajación de las reglas de selección y la contribución de fonones con una amplia gama de vectores de onda.

### **A.1.2. Equipo utilizado**

Para la realización de las mediciones de espectroscopia Raman se utilizó un espectrómetro LabRAM HR800 UV-Vis-NIR de Horiba Jobin Yvon. Se describe en detalle el labor previo realizado sobre el mismo, mediante la programación de scripts que facilitaron su operación durante las mediciones.



26  $\mu\text{m}$ . Todos los parámetros de medición son controlados a través del software LabSpec 5.0 en una computadora conectada al equipo, incluyendo el movimiento de la plataforma de la muestra, las redes de difracción, el cambio de filtros atenuadores y el tamaño del diafragma de confocalidad.

El enfoque del láser en la muestra para realizar la medición del espectro coincide con el enfoque del microscopio para observar la superficie de la misma. Por lo general, es suficiente enfocar visualmente la imagen capturada por la cámara del microscopio. Posteriormente, se puede ajustar ligeramente el enfoque mientras se mide el espectro, variando la posición de la muestra en no más de una decena de micrones, buscando el punto de máxima intensidad de la señal Raman.

Al emplear una longitud de onda de 514 nm, las redes de difracción proyectan en el detector CCD una región de aproximadamente  $500\text{ cm}^{-1}$  medidos simultáneamente. Para medir entre  $200$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$  (rango habitual en las mediciones realizadas), la red debe desplazarse a través de cuatro posiciones. En cada posición, se establece un tiempo de exposición basado en la intensidad de la señal Raman, y generalmente se realizan y promedian múltiples mediciones en cada zona del espectro para reducir el ruido y eliminar picos espurios.

### **A.1.3. Programación de scripts**

Para optimizar y automatizar diversos procesos en el análisis de las muestras y adquisición de datos mediante espectroscopia Raman, se programaron diversos scripts utilizando el lenguaje de programación Visual Basic Script (VBScript) en el software LabSpec 5. La programación de estos scripts fue parte del trabajo realizado durante el doctorado, y permitió automatizar la adquisición de datos, generación de archivos de coordenadas y análisis preliminares de los resultados obtenidos, mejorando la eficiencia y precisión en la adquisición y el análisis de los resultados. A continuación, se presenta un resumen de los scripts desarrollados y sus funciones principales:

#### **Script para generar archivos de coordenadas puntuales**

Este script es especialmente útil para muestras no homogéneas o para analizar puntos concretos o microcristales individuales a lo largo de una muestra. Permite seleccionar los puntos de interés mientras se visualiza la muestra bajo el microscopio y generar un archivo de coordenadas con los parámetros deseados para cada punto. Sus características clave incluyen:

**1. Rutina principal:** La rutina principal del script guía al usuario a través del proceso de enfoque y medición de cada punto, permitiendo la entrada de parámetros personalizados y la toma de fotos si se desea. La rutina se repite hasta que el usuario decida no ingresar más puntos.

**2. Personalización del nombre de los puntos:** Permite al usuario ingresar un nombre individual para cada punto, lo que facilita la identificación y organización de las mediciones. Si el usuario decide no asignar un nombre, el sistema utilizará un nombre predeterminado basado en el número de puntos.

**3. Ajuste del tiempo de medición y promedios:** El usuario tiene la opción de ingresar el tiempo de medición, la cantidad de mediciones a promediar, el valor del filtro y el tiempo de espera antes de cada medición de forma independiente para cada punto. Esto permite una mayor flexibilidad y control sobre el proceso de medición.

**4. Toma de fotos:** El script ofrece la opción de tomar y guardar una foto de cada punto durante el proceso de medición. Esto puede ser útil para fines de documentación o referencia visual.

**5. Compatibilidad con archivos existentes:** El usuario puede elegir si desea continuar grabando coordenadas en un archivo existente o crear uno nuevo para almacenar las coordenadas. Esto facilita la actualización de mediciones anteriores o la adición de nuevos puntos al conjunto de datos.

### **Script para generar archivos de coordenadas en forma de cuadrícula**

Este script facilita la creación de archivos de coordenadas en una disposición de cuadrícula, lo que resulta útil para analizar áreas específicas de una muestra de manera sistemática. A continuación, se presentan las funciones principales y características clave del script:

**1. Definición de límites e intervalos:** El script solicita al usuario que ingrese los límites de las coordenadas X, Y y Z, así como las distancias entre los puntos a medir en cada eje. Estos valores se almacenan en variables para su posterior uso en la creación del archivo de coordenadas.

**2. Selección de archivo de coordenadas:** El usuario puede elegir un archivo en el que se guardarán las coordenadas generadas. Si el archivo no existe, se crea uno nuevo. Si el usuario no proporciona un archivo, el proceso se cancela.

**3. Generación de coordenadas en cuadrícula:** El script recorre los rangos definidos de las coordenadas X, Y y Z en función de las distancias entre puntos especificadas. Durante cada

iteración, el script calcula la posición actual en cada eje y registra las coordenadas en el archivo seleccionado.

**4. Formato del archivo de coordenadas:** Las coordenadas generadas se guardan en el archivo como filas de valores separados por tabuladores, lo que facilita la lectura y el procesamiento posterior de los datos.

### **Script para realizar mapeos**

Este script permite automatizar la adquisición de datos en múltiples puntos de la muestra. El script controla los motores de la platina del microscopio, la variación de filtros de atenuación, realiza las mediciones y guarda los resultados en archivos individuales. Algunas de las características clave del script incluyen:

**1. Rutina principal:** La rutina principal del script coordina el proceso de mapeo, lectura de coordenadas y medición de espectros en puntos específicos. El usuario puede cargar un archivo de coordenadas que contiene información sobre los puntos a medir y personalizar diferentes parámetros antes de comenzar el proceso de medición.

**2. Personalización del nombre de los puntos:** El script permite al usuario asignar un formato para generar automáticamente los nombres de los puntos (utilizando coordenadas y otros datos), en caso de no estar dicha información en el archivo de coordenadas, facilitando la identificación y organización de las mediciones. Estos nombres se utilizan para nombrar los archivos de salida y en los metadatos de cada medición.

**3. Ajuste del tiempo de medición y promedios:** El usuario puede configurar el tiempo de medición, la cantidad de mediciones a promediar, el valor del filtro y el tiempo de espera antes de cada medición de forma independiente para cada punto, si no estaba indicado en el archivo de coordenadas. Esta configuración flexible permite un mayor control sobre el proceso de medición y adaptabilidad a diferentes condiciones de muestra.

**4. Guardado de espectros y mapeo:** El script guarda automáticamente los espectros medidos en archivos individuales, tanto en formato ".ngs" (formato utilizado por el LabSpec 5) como ".txt".

### **Script para el análisis de mapeos**

Este script analiza los archivos generados en un mapeo en forma de cuadrícula, extrayendo información sobre intensidad, frecuencia y ancho de un pico en particular. Posteriormente, organiza esta información en matrices, facilitando el análisis posterior del mapeo. Sus características clave incluyen:

**1. Procesamiento de archivos de coordenadas:** El script abre un archivo de coordenadas y lo convierte en un array para facilitar su procesamiento.

**2. Lectura y análisis de espectros:** El script lee archivos de espectro individual y los almacena en un array. Luego, busca el máximo de intensidad y frecuencia, promedia el fondo y determina el ancho de la señal.

**3. Almacenamiento de datos de picos:** Los datos de posición, intensidad y ancho de los picos se almacenan en otro array y se escriben en un archivo de salida.

**4. Creación de matrices de posición, intensidad y ancho:** El script genera archivos de texto con matrices que contienen datos de posición, intensidad y ancho de los picos para facilitar la visualización y el análisis.

## A.2. Multicapas de carbono y silicio amorfos

### A.2.1. Motivaciones y objetivos

En la búsqueda de nuevos materiales con propiedades únicas y aplicaciones prometedoras, el carbono amorfo duro, también llamado *diamond-like carbon* (DLC), ha despertado gran interés en las últimas décadas. Éste presenta una forma amorfa donde sus átomos se unen por enlaces de los tipos  $sp^1$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ , mostrando una serie de propiedades que, en conjunto, lo hacen muy útil para una variedad de aplicaciones. El DLC presenta una alta resistividad eléctrica, buena conducción térmica, alto gap óptico, es químicamente inerte, tiene un alto grado de dureza y es bio-compatible. Se han realizado aplicaciones en los campos electrónico, óptico, en bioingeniería y en las industrias química y mecánica.

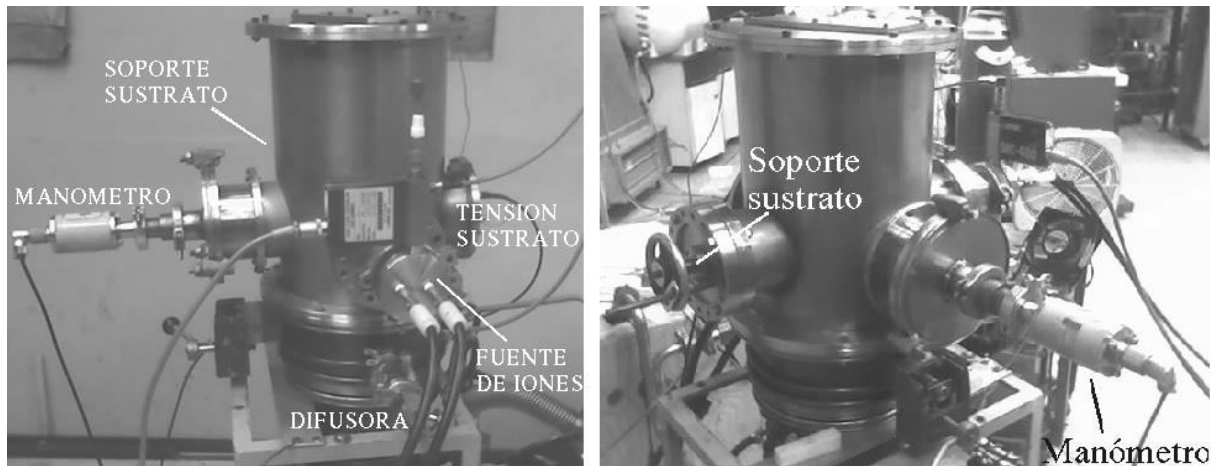
Sin embargo, unos de los grandes desafíos en la producción de DLC en forma de recubrimiento delgado es el estrés de compresión que presenta, una fuerza intrínseca del material que tiende a contraerlo y aparece generalmente durante la síntesis de las películas, generando problemas de adherencia al sustrato. A mayor dureza del material, mayor el estrés compresivo, y cuanto más gruesa la película, más tenderá a delaminarse por efecto de dicho estrés.[212] Puesto que uno de los principales intereses en este tipo de recubrimiento es la dureza del mismo, se han buscado formas de evitar el estrés manteniendo esta propiedad intacta. Investigaciones previas sobre otros materiales ya han encontrado lo que parece ser una solución a este problema generando películas en multicapas con diversos materiales.[213-216]

El silicio es el principal candidato para utilizar en una película multicapas con el carbono, un elemento que presenta enlaces tipo  $sp^3$  y muestra gran afinidad con el carbono, formando carburo de silicio (SiC). Estas características motivaron diversos estudios en películas de carbono amorfo con incorporación de silicio ( $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$ ),[217-219] que resultaron en un aumento de la proporción de enlaces  $sp^3$  y de la estabilidad térmica del material, aunque las propiedades de dureza y resistencia son degradadas cuando el dopaje supera el 30%. [219] En este contexto, el objetivo de este trabajo fue producir películas multicapas de carbono y silicio amorfos (a-C y a-Si) utilizando la técnica de depósito de haz de iones, evaluando características como su adherencia sobre distintos sustratos, su resistividad y estabilidad térmica. Para lograr dicho objetivo fue necesario diseñar y construir un equipo para el depósito de estos materiales.

### A.2.2. Diseño y construcción del equipo

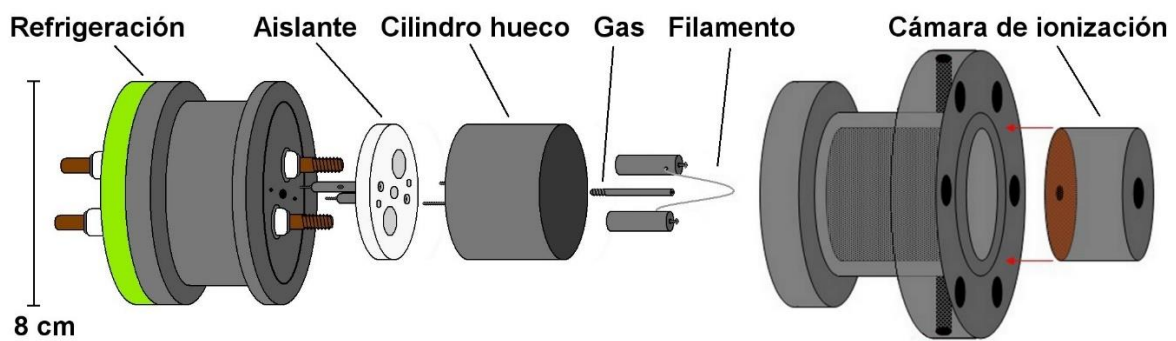
Se diseñó y construyó un equipo para depositar películas de carbono amorfo, utilizando el método conocido como Haz de iones, con metano y silano como gases precursores. El equipo

consta de una cámara de vacío de acero de forma cilíndrica vertical de 25 cm de diámetro y 40 cm de altura ubicada arriba de una bomba difusora. Sobre bocas laterales se encuentran las fuentes de iones, una entrada eléctrica para otorgar voltaje al sustrato y un manómetro *Alcatel ACF122* con rango entre  $5 \cdot 10^{-8}$  y  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar. En la Figura A.2.1 se muestran fotos del equipo.



**Figura A.2.1.** Equipo de síntesis de carbono amorfo. Pueden verse las salidas laterales correspondientes al manómetro, la fuente de iones y la conexión eléctrica para el sustrato.

Se diseñó una fuente de iones para que funcione como un cátodo que libere electrones hacia un ánodo, disociando e ionizando en su camino el gas precursor. En la Figura A.2.2 puede verse un esquema de la fuente de iones. Se utiliza como cátodo un filamento de tungsteno de 1 mm de diámetro.



**Figura A.2.2.** Esquema de la fuente de iones.

Al entrar en funcionamiento, se hace circular corriente por el filamento y se le otorga a su vez un voltaje flotante, produciendo la emisión de electrones hacia las superficies más cercanas que estén a potencial tierra. Como se desea que sólo avancen en dirección al cátodo (hacia la derecha en la figura), se colocó un cilindro hueco de acero que rodea el filamento, conectado

al mismo voltaje flotante. El gas precursor se hace ingresar a la cámara directamente sobre el filamento.

A continuación de la cola de la fuente de iones se encuentra la cámara de ionización. El extremo del filamento queda a 10 mm de una primera tapa de cobre, con un orificio de 8 mm en el centro. Los electrones acelerados desde el filamento que atraviesen el agujero de este ánodo, alcanzarán la energía necesaria para producir la ionización del gas en la zona delimitada por las dos tapas. Luego los iones atravesarán el orificio de 15 mm de la segunda tapa y se verán atraídos por el campo eléctrico generado desde el sustrato.

Para optimizar la llegada de electrones a la región de ionización y mejorar la eficiencia de la fuente, se agregaron en el exterior una serie de imanes de neodimio dispuestos en forma de corona circular que rodea la zona del cilindro hueco. Y para evitar un sobrecalentamiento de los imanes y otros componentes del sistema de vacío, se construyó un mecanismo de refrigeración con circulación de líquido refrigerante sobre la cola de la fuente.

Se construyeron dos fuentes de iones que se dispusieron en bocas opuestas de la cámara, una para depositar carbono y otra para el silicio, utilizando metano y silano como precursores. En el primer caso, se hizo entrar el metano a través de la fuente mediante un controlador de flujo másico. Para la segunda fuente fue necesario utilizar una válvula eléctrica, ya que los controladores comunes se dañan al ser utilizados con silano, un gas pirofórico que entra en combustión espontáneamente al contacto con el aire. Esto conlleva la necesidad de cuidados especiales para su manejo y contar con un buen sistema de vacío, para evitar que se genere óxido de silicio que pueda dañar componentes delicados dentro del equipo. Por último, se construyó un soporte para el sustrato que permita girar y encarar desde afuera el sustrato hacia una u otra fuente de iones, consistente en una varilla de acero que entra desde la tapa superior de la cámara.

### **A.2.3. Metodología y parámetros de depósito**

Se utilizaron obleas de silicio cristalino (100) y láminas de acero, en ambos casos con un área entre 2 y 4 cm<sup>2</sup>, como sustratos para los depósitos. El silicio es un material afín tanto al carbono como, por supuesto, al silicio, lo que favorece la unión de los átomos del material al sustrato y también presenta ventajas para evaluar espesor y otras características de las películas depositadas. En el caso del acero, la elección se debió simplemente a que su recubrimiento es una de las principales aplicaciones mecánicas del DLC. Las láminas de acero fueron pulidas a espejo, lo que ayuda a evaluar el espesor y mejora la adherencia de las muestras. Ambos tipos de sustrato fueron limpiados primero en un baño ultrasónico con acetona y luego por sputtering,

utilizando la misma fuente de iones que para el carbono, pero ionizando argón, a una presión de  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar y un voltaje del sustrato de -800 V.

Antes de comenzar el proceso de depósito se evacúa la cámara hasta una presión inicial del orden de  $10^{-6}$  mbar. Se degasa el filamento durante 10 minutos, calentándolo mediante una corriente continua de 40 A. Luego se ingresa el gas precursor hasta alcanzar una presión de depósito de  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar y se eleva el potencial del filamento a un valor flotante de 100 V respecto al resto de la cámara, comenzando la descarga de electrones (entre 1 y 3 A) y la disociación de las moléculas del gas precursor. Es un proceso algo inestable y frecuentemente es necesario manipular cuidadosamente los valores de voltaje y corriente de forma simultánea para evitar descargas en arco dentro del equipo. Finalmente se ajusta el potencial sobre el sustrato para depositar con la energía deseada.

Para lograr una buena adherencia con el sustrato, se comenzaron los depósitos generando una interfase entre el sustrato y el material, depositando con energías de 2000 eV, de forma de lograr mayor penetración de los iones. En el caso de utilizar acero, se mejora en gran medida la adherencia realizando dicha interfase con silicio.

En condiciones óptimas se obtuvieron corrientes de depósito de a-C hasta 50 mA sobre el sustrato. Las películas mencionadas en las siguientes secciones fueron depositadas con corrientes de entre 5 y 10 mA, con velocidades de depósito de entre 0,05 y 0,1  $\mu\text{m}$  de espesor por minuto.

#### **A.2.4. Películas depositadas**

En una primera etapa se buscó estudiar si existen diferencias significativas entre películas depositadas a distintas energías, mono y multicapas. Para ello depositamos monocapas de a-C con energías entre 200 y 1000 eV y multicapas con distintas combinaciones de energías (300/400, 300/700, 700/1000, etc., todos los valores en eV). Depositamos además películas bicapa y con dos bicapas, alternando a-C y a-Si, con una energía de 500 eV.

#### **A.2.5. Caracterización y resultados**

Se detallan a continuación los resultados de las bicapas iniciadas en silicio (a-Si/a-C) e iniciadas en carbono (a-C/a-Si) con energías de 500 eV, con las que se logra un proceso de síntesis más estable sin afectar la dureza del material. Para comparar, se incluyen resultados de monocapas de a-C. Se presentarán resultados de muestras puntuales, características de cada tipo producido.

No se hallaron diferencias remarcables entre películas multicapas con distintas energías, ni entre las muestras bicapa y doble bicapa con carbono y silicio amorfos. En el último caso, creemos que se debe a la presencia de interfases entre los materiales, que se vuelven más relevantes al aumentar el número de capas.

#### **A.2.5.1. Espesor**

Utilizando un perfilómetro Taylor Hobson Form Talysurf 50, se midió un espesor de  $(1,0 \pm 0,1)$   $\mu\text{m}$  para la monocapa de a-C, de  $(0,5 \pm 0,1)$   $\mu\text{m}$  para la bicapa a-Si/a-C y de  $(0,6 \pm 0,1)$   $\mu\text{m}$  para la bicapa a-C/a-Si.

#### **A.2.5.2. Resistividad**

La resistencia se midió mediante un multímetro Keithley Modelo 619, utilizando pintura de plata para asegurar un buen contacto eléctrico.

Se halló una resistencia de  $(7,0 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$   $\Omega$  para en la muestra de a-C puro y mediante un modelo sencillo se obtuvo un valor de resistividad de  $(5,2 \pm 3,4) \cdot 10^{12}$   $\Omega\text{cm}$ . En el caso de las bicapas de a-Si/a-C y de a-C/a-Si se midieron resistencias de  $(3,0 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$   $\Omega$  y  $(6,0 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$   $\Omega$ , respectivamente. En este caso no es posible aplicar el modelo para hallar las resistividades, debido al desconocimiento preciso del espesor de cada capa de las multicapas, así como del espesor de las interfases. Pero en cualquier caso, resulta de interés medir esta magnitud para analizar el proceso de grafitización de las muestras ante recocidos, y alcanza con conocer el orden de magnitud para estudiarlo, ya que se espera un gran salto en los valores al comenzar el proceso.

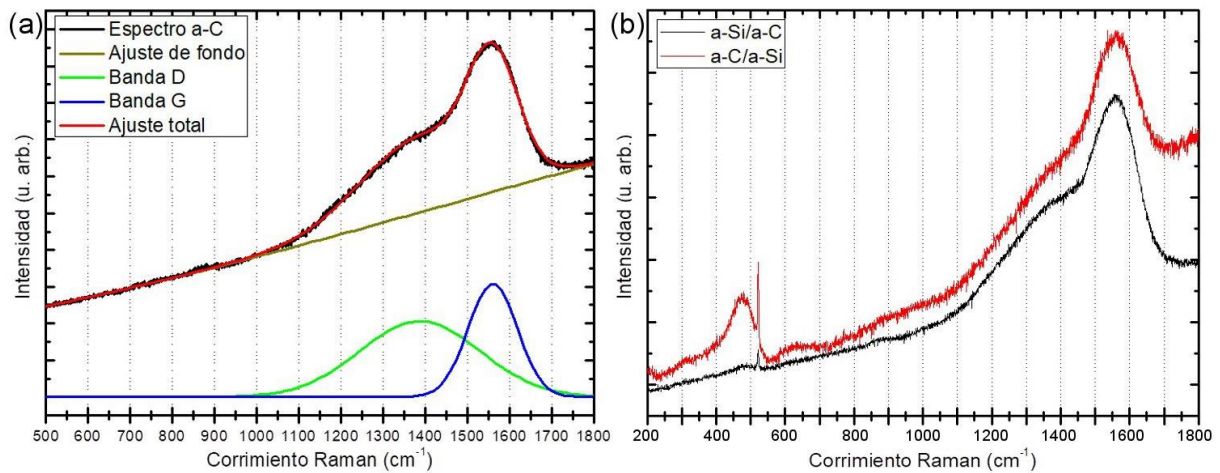
#### **A.2.5.3. Espectroscopia Raman**

Se utilizó un LabRAM HR800 UV-Vis-NIR Horiba Jobin Yvon cuyas características se describen en el Apéndice 1, utilizando un láser con longitud de onda de 514 nm.

En la Figura A.2.3(a) puede verse el espectro obtenido para una película de a-C. Se realizaron ajustes proponiendo tres funciones gaussianas, una para el fondo del espectro y las otras para las bandas D y G en  $1388 \text{ cm}^{-1}$  y  $1560 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Aunque el fondo para un mayor rango de frecuencia que el mostrado en la figura se corresponde mejor con una gaussiana, entre  $500$  y  $1800 \text{ cm}^{-1}$  puede aproximarse por una recta. Siguiendo el estudio realizado por Casiraghi *et al.* [220], se puede estimar un rango de entre el 20% y el 30% de contenido de hidrógeno en nuestra muestra de a-C. De acuerdo al trabajo de Kahn *et al.* [221] es posible obtener una estimación de la nanodureza (H) y del módulo elástico reducido (E) a partir de la relación entre intensidades  $I_D/I_G$ . Nuestra muestra presenta una

relación de 0,67, correspondiente a una nanodureza cercana a los 20 GPa y un módulo elástico reducido de aproximadamente 135 GPa. Dados estos valores, podemos referirnos a la Tabla 1.2 de J. Robertson[2] para observar que clasifica el a-C:H con las características de nuestra película como a-C:H Duro y que podemos estimar valores cercanos al 40% de enlaces  $sp^3$ .



**Figura A.2.3.** Espectros Raman de: (a) una monocapa de a-C. Se muestran ajustes por tres funciones gaussianas. (b) bicapas de a-Si/a-C y a-C/a-Si.

En la Figura A.2.3(b) se muestran los espectros de las bicapas a-Si/a-C y a-C/a-Si. En ambos casos se ven las bandas del silicio amorfo en  $365\text{ cm}^{-1}$  y  $475\text{ cm}^{-1}$ , así como las bandas D y G del carbono amorfo. Además, el silicio amorfo es más transparente que el carbono y ambas películas son más delgadas que la de a-C monocapa, por lo que puede observarse el pico del silicio cristalino en  $520\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al sustrato.

Realizando ajustes por funciones gaussianas de las bandas del a-Si, del a-C y del fondo de los espectros, podemos volver a obtener los parámetros y apoyarnos en el trabajo de Kahn *et al.*[221] para estimar para el DLC en la película a-Si/a-C un valor de H menor a los 20 GPa, con E apenas por encima de los 120 GPa. Para la película a-C/a-Si, el carbono presentaría una nanodureza superior a los 25 GPa, con un módulo elástico reducido cercano a los 160 GPa.

#### A.2.5.4. Estabilidad térmica

Para estudiar la estabilidad térmica de las muestras, las sometimos a recocidos de 200, 300, 400 y 500 °C, analizando cómo varía la resistividad y los espectros Raman.

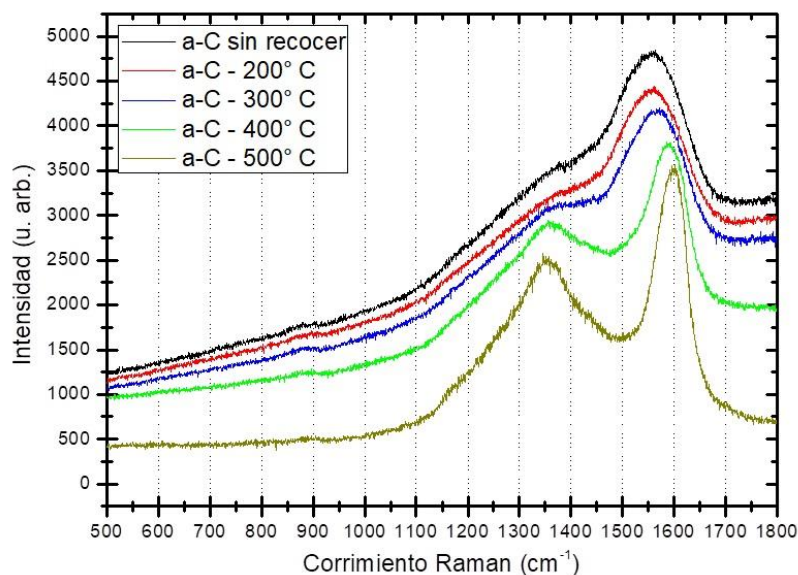
En la Tabla A.2.1 se muestran los resultados obtenidos al medir la resistencia antes y luego de cada proceso de recocido. Puede notarse que las muestras de carbono puro o terminadas en carbono presentan un salto notable en los valores (de un orden de magnitud) al alcanzar los

400 °C, mientras que para el caso de la muestra terminada en silicio amorfo, esto parece ocurrir primordialmente a los 500 °C. Este hallazgo inicial sugiere que una capa externa de silicio amorfo podría retrasar la grafitización del carbono amorfo, mejorando su estabilidad térmica.

**Tabla A.2.1.** Valores de resistividad de las películas de a-C y resistencia de las bicapas luego de recocidos a distintas temperaturas.

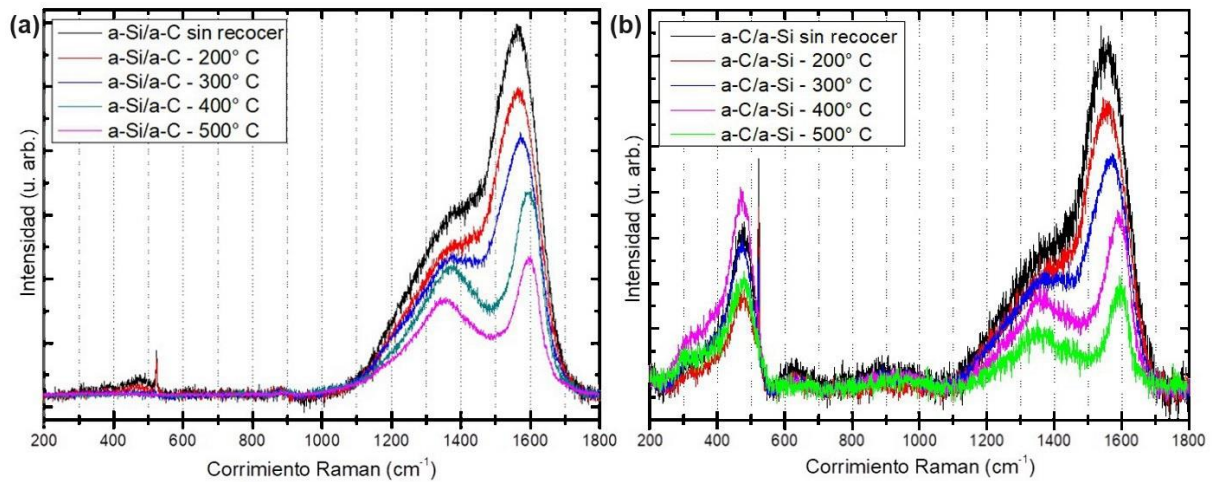
	a-C	a-C/a-Si	a-Si/a-C
Recocido (°C)	Resistividad ( $\Omega\text{cm}$ )	Resistencia ( $\Omega$ )	Resistencia ( $\Omega$ )
0	$(5,2 \pm 3,4) \cdot 10^{12}$	$(6,0 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$	$(3,0 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$
200	$(4,3 \pm 3,0) \cdot 10^{12}$	$(4,9 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$	$(2,8 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$
300	$(5,8 \pm 3,5) \cdot 10^{12}$	$(5,3 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$	$(1,9 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$
400	$(9,1 \pm 5,0) \cdot 10^{10}$	$(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^9$
500	$(6,2 \pm 0,4) \cdot 10^8$	$(5,3 \pm 0,5) \cdot 10^7$	$(3,4 \pm 0,5) \cdot 10^7$

En la Figura A.2.4 pueden verse los espectros Raman de la película de a-C sin annealing y al ser recocida a 200, 300, 400 y 500° C. Se ajustaron las intensidades para facilitar la comparación. Se observa claramente el desplazamiento de la banda G hacia la derecha, junto a un angostamiento de esta. Algo equivalente ocurre con la banda D, que se desplaza hacia valores menores, volviéndose más delgada.



**Figura A.2.4.** Espectros Raman de la película de a-C antes y luego de ser recocida a distintas temperaturas.

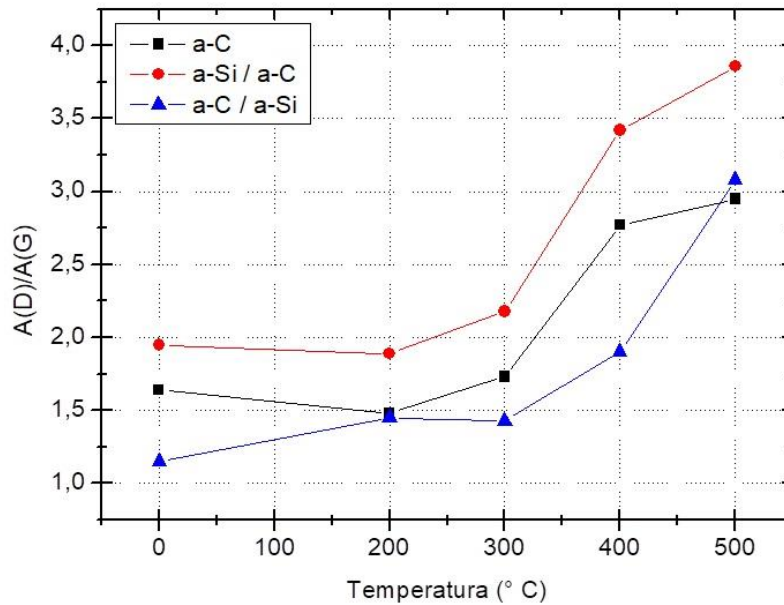
En la Figura A.2.5(a) se presentan los espectros Raman de la película de a-Si/a-C sin annealing y al ser recocida a 200, 300, 400 y 500° C. Ajustamos las intensidades para facilitar la comparación. Como en el caso monocapa observamos un desplazamiento y afinamiento de picos. También podemos notar que a medida que el carbono amorfo se grafitiza, desaparecen las señales de silicio amorfo y cristalino. Esto se debe a que al grafitizarse, el carbono se vuelve más opaco y limita la señal de las zonas más profundas de la película.



**Figura A.2.5.** Espectros Raman de: (a) bicapa de a-Si/a-C y (b) bicapa de a-C/a-Si, antes y luego de ser recocidas a distintas temperaturas. Se restó el fondo para comparar.

Asimismo, se muestran en la Figura A.2.5(b) los espectros correspondientes a la película a-C/a-Si. Como antes, reajustamos las intensidades para facilitar la comparación. La relación de intensidad entre las bandas del silicio amorfo no varía, ya que el material no se ve afectado en el rango de temperaturas medido. Sí puede observarse que, para ambas multicapas, al igual que en el caso de la monocapa de a-C, la posición y ancho de la banda D del a-C decrece, mientras que la posición del pico G se desplaza hacia la derecha y se vuelve más delgado.

En cuanto a las relaciones de áreas de las bandas D y G del a-C para las distintas muestras, en la Figura A.2.6 se presentan los resultados luego de ser recocidas a distintas temperaturas. Podemos observar que el mayor cambio se produce al recocer a 400° C para los depósitos monocapa y bicapa terminada en carbono. En cambio, para la película de a-C/a-Si el mayor cambio se produce al recocer a 500° C. Esto significa que la película terminada en a-Si presenta una mayor estabilidad térmica y grafitiza a mayor temperatura que las otras.



**Figura A.2.6.** Relación de áreas  $A(D)/A(G)$  para las películas a-C, a-Si/a-C y a-C/a-Si al ser recocida a distintas temperaturas.

#### A.2.5.5. Espectroscopia por aniquilación de positrones

La espectroscopia por aniquilación de positrones es la espectroscopia de los fotones emitidos en la aniquilación de positrones y electrones.[222,223] La técnica Doppler broadening spectroscopy (DBS), utilizada para realizar un perfilado en profundidad en el presente trabajo, estudia el ensanchamiento de la línea  $G(E, E\gamma)$  de aniquilación positrón-electrón en 511 keV, donde  $E\gamma$  es la energía de los rayos gamma emitidos y  $E$  la energía de implantación de los positrones. El espectro resultante es caracterizado por el parámetro de forma  $S$ , definido como la relación entre la integral de las cuentas en una zona central de la banda (generalmente 1,7 keV) sobre el ancho total de la misma (usualmente 8,5 keV). El valor absoluto del parámetro de forma  $S$  tiene poca relevancia física, dado que queda definido por la elección arbitraria del ancho de la zona central de la banda, por lo que se lo suele normalizar al valor correspondiente al material estudiado en ausencia de defectos (o algún otro valor apropiado de referencia).[224] Se han realizado estudios utilizando la técnica DBS sobre carbonos amorfos duros, hallando valores típicos de  $S = 0,948$  normalizado respecto del silicio cristalino utilizado como sustrato del carbono.[225,226] En el caso del silicio amorfo generado mediante implantación de iones, varios autores han informado valores de  $S = 1,03$  normalizado respecto del silicio cristalino.[227,228]

Las mediciones fueron realizadas en el Istituto Nazionale per la Fisica della Materia, de la Universidad de Trento en colaboración con el Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), por Carlos Macchi y Roberto Brusa.

Se realizó un perfilado en profundidad por espectroscopía por aniquilación de positrones con un haz electrostático de positrones lentos con energías variables entre los 0,05 y 25 keV. Con dichas energías puede medirse una película de entre 1 y 3000 nm. Para realizar el perfilado en profundidad de defectos de volumen abierto se utilizó la técnica DBS. Para las mediciones se utilizó un detector de Ge de alta pureza, con una resolución de 1,2 keV a 511 keV.

Los resultados para una película bicapa de a-Si/a-C de  $(1,0 \pm 0,1)$   $\mu\text{m}$  de espesor, fueron ajustados por el código VEPFIT, basado en la solución de la ecuación estacionaria de difusión de positrones.[229] Se realizó el ajuste proponiendo 4 capas. Desde la superficie, para la primera capa correspondiente a a-C con parámetro  $S = 0,905$ , se halló un espesor de 476 nm. La segunda capa es de a-Si con parámetro  $S = 1,080$ , para la que se encontró un espesor de 427 nm. Luego sigue una interfase entre la película y el sustrato con  $S = 0,879$  y un espesor de 242 nm. Y finalmente se observó el parámetro  $S$  característico del silicio cristalino. Estos resultados verifican la síntesis de películas en multicapas claramente definidas.

### **A.2.6. Conclusiones**

Se diseñó, fabricó y puso a punto un equipo capaz de generar películas de carbono y de silicio amorfos. El proceso resulta ligeramente inestable pero es posible controlarlo ajustando parámetros para producir películas con propiedades reproducibles, con velocidades que van desde lo práctico para la investigación hasta lo necesario para la industria.

El carbono amorfo generado es del tipo a-C:H duro, de acuerdo a la clasificación de J. Robertson,[2] con un contenido en hidrógeno de entre el 20 % y 30 % y una dureza estimada en 20-25 GPa. Además, mediante la técnica de espectroscopia por aniquilación de positrones, fue posible comprobar que se lograron depositar películas en multicapas bien definidas.

Al analizar la estabilidad térmica de los materiales sintetizados, se encontró que las multicapas terminadas en a-Si resisten mejor la temperatura y demoran el proceso de grafitización en comparación a los depósitos monocapa o multicapas terminados en carbono, tanto mediante un estudio de la resistividad del material como de espectroscopia Raman.

Las energías utilizadas para los depósitos, necesarias para lograr buena adherencia y dureza, no permiten generar películas intracapa de pocos nanómetros, que hubiesen sido preferibles para estudiar nuevas propiedades emergentes características de la investigación de películas en multicapas en la literatura. Un método distinto y más apropiado podría ser utilizado en futuras investigaciones para analizar posibles propiedades emergentes.

## Referencias

- [1] P. Delhaes, *Carbon-based Solids and Materials*, Londres, Reino Unido: ISTE Ltd; Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [2] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon", *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 37, pp. 129-281, 2002.
- [3] Q.A. Williams, "Nanocrystalline diamond", *Diam. Relat Mater.*, vol. 20, no. 5, pp. 621-640, 2011.
- [4] S.-T. Lee, Z. Lin, X. Jiang, "CVD diamond films: nucleation and growth", *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 27, pp. 123-154, 1999.
- [5] Y. Wang, W. Wang, S. Yang, G. Shu, B. Dai, J. Zhu, "Two extreme crystal size scales of diamonds, large single crystal and nanocrystal diamonds: Synthesis, properties and their mutual transformation", *New Carbon Mater.*, vol. 36, no. 3, pp. 512-526, 2021.
- [6] V. Mortet, O.A. Williams, K. Haenen, "Diamond: a material for acoustic devices", *phys. stat. sol. (a)*, vol. 205, no. 5, pp. 1009-1020, 2008.
- [7] H. Zhang, H. Wang, "Investigation of surface acoustic wave propagation characteristics in new multilayer structure: SiO<sub>2</sub>/IDT/LiNbO<sub>3</sub>/Diamond/Si", *Micromachines*, vol. 12, no. 11, 2021.
- [8] M. Werner, R. Locher, "Growth and application of undoped and doped diamond films", *Rep. Prog. Phys.*, vol. 61, pp. 1665-1710, 1998.
- [9] S. Weiss, E. Zakel, H. Reichl, "Mounting of high power laser diodes on diamond heatsinks", *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol. Part A*, vol. 19, No. 1, 1996.
- [10] H. Noguchi, M. Kashida, Y. Kubota, T. Takarada, "Diamond membrane for X-ray lithography", *Proc. SPIE Conf.*, vol. 2793, pp. 225-229, 1996.
- [11] M. Kasu, "Diamond epitaxy: Basics and applications", *Prog. Cryst. Growth. Charact. Mater.*, vol. 62, pp. 317-328, 2016.
- [12] S. Eaton-Magaña, J.E. Shigley, C. M. Breeding, "Observations on HPHT-grown synthetic diamonds: A review", *Gems Gemol.*, vol. 53, pp. 262-284, 2017.
- [13] M. Schwander, K. Partes, "A review of diamond synthesis by CVD processes", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 20, pp. 1287-1301, 2011.
- [14] S.S. Batsanov, A.N. Osavchuk, S.P. Naumov, S.M. Gavrilkin, A.S. Leskov, B.G. Mendis, A. Beeby, A.S. Batsanov, "Novel synthesis and properties of hydrogen-free detonation nanodiamond", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 216, pp. 120-129, 2018.

- [15] X. Zhang, H. Sun, B. Mao, R. Dai, H. Zhuang, Y. Liao, Q. Nian, "Nanosecond laser shock detonation of nanodiamonds: from laser-matter interactions to graphite-to-diamond phase transition", *Int. J. Extrem. Manuf.*, vol. 4, 2022.
- [16] H. O. Pierson, "Graphite Structure and Properties", *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes*, William Andrew Publishing, pp. 43-69, 1993.
- [17] W. H. Kohl, *Handbook of Materials and Techniques for Vacuum Devices*. New York, NY: Reinhold Publishing, 1967.
- [18] H. B. Palmer, M. Shelef, *Chemistry and Physics of Carbon*, P. L. Walker, Jr., Ed. New York, NY: Marcel Dekker Inc., 1968.
- [19] P. Gustafson, "An evaluation of the thermodynamic properties and the P, T phase diagram of carbon", *Carbon*, vol. 24, no. 2, pp. 169-176, 1986.
- [20] *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th ed. New York, NY: McGraw-Hill, 1984.
- [21] J. C. Bokros, *Chemistry and Physics of Carbon*, P. L. Walker, Jr., Ed. New York, NY: Marcel Dekker Inc., 1969.
- [22] E. Fitzer, "Pan-based carbon fibers—present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters", *Carbon*, vol. 27, no. 5, pp. 621-645, 1989.
- [23] I. L. Spain, *Chemistry and Physics of Carbon*, P. L. Walker and P. A. Thrower, Eds. New York, NY: Marcel Dekker Inc., 1973.
- [24] S.-M. Lee, D.-S. Kang, J.-S. Roh, "Bulk graphite: materials and manufacturing process", *Carbon Lett.*, vol. 16, no. 3, pp. 135-146, 2015.
- [25] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, "Graphene based materials: Past, present and future", *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, pp. 1178-1271, 2011.
- [26] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, *et al.*, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene", *Solid State Communications*, vol. 146, pp. 351, 2008.
- [27] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, *et al.*, "Fine structure constant defines visual transparency of graphene", *Science*, vol. 320, pp. 1308, 2008.
- [28] Y. B. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene", *Nature*, vol. 438, pp. 201, 2005.
- [29] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, *et al.*, "Room-temperature quantum Hall effect in graphene", *Science*, vol. 315, pp. 1379, 2007.

- [30] J.B. Oostinga, H. Heersche, X. Liu, A.F. Morpugo, L.M. Vanderspyen, "Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices", *Nature Mater.*, vol. 7, pp. 151–157, 2008.
- [31] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, 2004.
- [32] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, *et al.*, "Fine structure constant defines visual transparency of graphene", *Science*, vol. 320, pp. 1308, 2008.
- [33] V. G. Kravets, A. N. Grigorenko, R. R. Nair, P. Blake, S. Anissimova, K. S. Novoselov, A. K. Geim, "Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van Hove peak in absorption", *Phys. Rev. B*, vol. 81, 2010.
- [34] F. Wang, Y. Zhang, C. Tian, C. Girit, A. Zettl, M. Crommie, and R. Y. Yen, "Gate-variable optical transitions in graphene", *Science*, vol. 320, pp. 206, 2008.
- [35] F. Xia, T. Mueller, R. Golizadeh-Mojarad, M. Freitag, Y. M. Lin, J. Tsang, V. Perebeinos, and P. Avouris, "Photocurrent imaging and efficient photon detection in a graphene transistor", *Nano Lett.*, vol. 9, pp. 1039, 2009.
- [36] F. Rana, P. A. George, J. H. Strait, J. Dawlaty, S. Shivaraman, M. Chandrashekar, and M. G. Spencer, "Carrier recombination and generation rates for intravalley and intervalley phonon scattering in graphene", *Phys. Rev. B*, vol. 79, pp. 115447, 2009.
- [37] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A. C. Ferrari, "Graphene photonics and optoelectronics", *Nat. Photon.*, vol. 4, pp. 611, 2010.
- [38] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, and Z. X. Shen, "Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening", *ACS Nano*, vol. 2, pp. 2301, 2008.
- [39] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Nvoselov, A. K. Geim, and A. C. Ferrari, "Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Gruneisen parameters, and sample orientation", *Phys. Rev. B*, vol. 79, 2009.
- [40] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, y C. N. Lau, "Superior thermal conductivity of single-layer graphene", *Nano Lett.*, vol. 8, pp. 902, 2008.
- [41] D. L. Nika, E. P. Pokatilov, A. S. Askerov, y A. A. Balandin, "Phonon thermal conduction in graphene: role of Umklapp and edge roughness scattering", *Phys. Rev. B*, vol. 79, 155413, 2009.
- [42] J-W. Jiang, J. Lan, J-S. Wang, y B. Li, "Isotopic effects on the thermal conductivity of graphene nanoribbons: localization mechanism", *J. Appl. Phys.*, vol. 107, 054314, 2010.

- [43] 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*, vol. 306, pp. 666, 2004.
- [44] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, y R. S. Ruoff, "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils", *Science*, vol. 324, pp. 1312, 2009.
- [45] S. J. Chae, F. Gunes, K. K. Kim, E. S. Kim, G. H. Han, S. M. Kim, H-J. Shin, S-M. Yoon, J-Y. Choi, M. H. Park, C. W. Yang, D. Pribat, y Y. H. Lee, "Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition: wrinkle formation", *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 2328, 2009.
- [46] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, y Y. Chen, "Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors", *ACS Nano*, vol. 2, pp. 463, 2008.
- [47] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, y K. S. Novoselov, "Graphene-based liquid crystal device", *Nano Lett.*, vol. 8, pp. 1704, 2008.
- [48] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, y J. N. Coleman, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, pp. 563, 2008.
- [49] M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, y J. N. Coleman, "Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 3611, 2009.
- [50] A. A. Green y M. C. Hersam, "Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation", *Nano Lett.*, vol. 9, pp. 4031, 2009.
- [51] X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, y H. Dai, "Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, pp. 538, 2008.
- [52] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, y B. H. Hong, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature*, vol. 457, pp. 706, 2009.
- [53] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, y J. Kong, "Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition", *Nano Lett.*, vol. 9, pp. 30, 2008.
- [54] X. Li, W. Cai, L. Colombo, y R. S. Ruoff, "Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling", *Nano Lett.*, vol. 9, pp. 4268, 2009.

- [55] J. Hass, W. A. de Heer, y E. H. Conrad, "The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 20, 2008.
- [56] J. Penuelas, A. Ouerghi, D. Lucot, C. David, J. Gierak, H. Estrade-Szwarczkopt y C. Andreazza-Vignolle, "Surface morphology and characterization of thin graphene films on SiC vicinal substrate", *Phys. Rev. B*, vol. 79, 2009.
- [57] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen y R. S. Ruoff, "Graphene-based composite materials", *Nature*, vol. 442, 2006.
- [58] W. S. Hummers y R. E. Offeman, "Preparation of graphite oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, p. 1339, 1958.
- [59] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, y R. S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, vol. 45, pp. 1558, 2007.
- [60] G. Eda, G. Fanchini, y M. Chhowalla, "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material", *Nature Nanotechnol.*, vol. 3, pp. 270, 2008.
- [61] M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, y I. A. Aksay, "Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite", *Chem. Mater.*, vol. 19, pp. 4396, 2007.
- [63] D. R. McKenzie, "Tetrahedral bonding in amorphous carbon", *Rep. Prog. Phys.*, vol. 59, pp. 1611, 1996.
- [64] P. Koidl, C. Wagner, B. Dischler, J. Wagner, M. Ramsteiner, "Plasma Deposition, Properties and Structure of Amorphous Hydrogenated Carbon Films", *Mater. Sci. Forum*, vol. 52, pp. 41, 1990.
- [65] M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V. S. Veerasamy, J. Robertson, "Highly tetrahedral, diamond-like amorphous hydrogenated carbon prepared from a plasma beam source", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, pp. 2797, 1994.
- [66] J. Robertson, "Amorphous carbon", *Adv. Phys.*, vol. 35, pp. 317, 1986.
- [67] P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, J. Koskinen, "Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy", *Phys. Rev. B*, vol. 48, pp. 4777, 1993.
- [68] G. M. Pharr, D. L. Callahan, S. D. McAdams, T. Y. Tsui, S. Anders, A. Anders, J. W. Ager, I. G. Brown, C. S. Bhatia, S. R. P. Silva, J. Robertson, "Hardness, elastic modulus, and structure of very hard carbon films produced by cathodic-arc deposition with substrate pulse biasing", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, pp. 779, 1996.

- [69] I. S. Trakhtenberg, A. B. Vladimirov, y A. P. Rubshtein, "Improved-quality needles with a diamond-like coating (DLC) for stitching machines and their production technology", *Diamond Relat. Mat.*, vol. 8, pp. 1765-1769, 1999.
- [70] I. S. Trakhtenberg, V. B. Vykodets, V. L. Arbuzov, S. A. Plotnikov, A. E. Davletshin, J. H. Lee, S. J. Kim, y B. S. Chang, "DLC coating for video head", *Diamond Relat. Mat.*, vol. 8, pp. 1770-1775, 1999.
- [71] A. H. Lettington, "Applications of Diamond-like Carbon Thin Films", *Carbon*, vol. 36, pp. 555-560, 1998.
- [72] S. Mitura, E. Mitura, P. Niedzielski, Z. Has, R. Woiowiec, A. Jakubowski, J. S'zmidt, A. Sokolowski, P. Louda, J. Marciniak, y B. Koczy, "Diamond-like carbon coatings for biomedical applications", *Diam Relat Mater*, vol. 3, pp. 896-898, 1994.
- [73] R. Hauert, y U. Müller, "An overview on tailored tribological and biological behavior of diamond-like carbon", *Diamond Relat. Mater.*, vol. 12, pp. 171-177, 2003.
- [74] M. Schlatter, "DLC-based wear protection on magnetic storage media", *Diamond Relat. Mater.*, vol. 11, pp. 1781-1787, 2002.
- [75] D. Sheeja, B. K. Tay, X. Shi, S. P. Lau, C. Danial, S. M. Kn'shnan, y L. N. Nung, "Mechanical and trihological characterization of diamond-like carbon coatings on orthopedic materials", *Diamond Relat. Mater.*, vol. 10, pp. 1043-1048, 2001.
- [76] S. Aisenberg, R. Chabot, "Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon", *J. Appl. Phys.*, vol. 42, pp. 2953, 1971.
- [77] F. Rossi, B. Andre, A. vanVeen, P. E. Mijenarends, H. Schut, M. P. Delplancke, W. Gissler, J. Haupt, G. Lucazeau, L. Abello, "Effect of ion beam assistance on the microstructure of nonhydrogenated amorphous carbon", *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 6, pp. 3121, 1994.
- [78] H. R. Kaufmann, "Technology of ion beam sources used in sputtering", *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 15, no.2, pp. 272, 1978.
- [79] Y. Lifshitz, "Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties", *Diamond Rel. Mater.*, vol. 5, pp. 388, 1996.
- [80] Y. Lifshitz, "Diamond-like carbon — present status", *Diamond Rel. Mater.*, vol. 8, pp. 1659, 1999.
- [81] N. Savvides, "Deposition parameters and film properties of hydrogenated amorphous silicon prepared by high rate dc planar magnetron reactive sputtering", *J. Appl. Phys.*, vol. 55, pp. 4232, 1984.
- [82] J. J. Cuomo, J. P. Doyle, J. Bruley, J. C. Liu, "Sputter deposition of dense diamond-like carbon films at low temperature", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, pp. 466, 1991.

- [83] J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva, J. Robertson, R. Samlenski, "Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating", *J. Appl. Phys.*, vol. 79, pp. 1416, 1996.
- [84] I. G. Brown, "Cathodic arc deposition of films", *Ann. Rev. Mater. Sci.*, vol. 28, pp. 243-269, 1998.
- [85] M. Chhowalla, J. Robertson, C. W. Chen, S. R. P. Silva, G. A. J. Amaratunga, "Influence of ion energy and substrate temperature on the optical and electronic properties of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films", *J. Appl. Phys.*, vol. 81, pp. 139, 1997.
- [86] A. A. Voevodin, M. S. Donley, "Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 82, pp. 199-213, 1996.
- [87] M. S. Dresselhaus, P. C. Eklund, y G. Dresselhaus, "Fullerenes and Nanotubes," *Carbon Materials for Advanced Technologies*, T. D. Burchell, Ed. Kidlington, Oxford, UK: Elsevier Science Ltd., pp. 35, 1999.
- [88] P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S. M. Huang, R. Kaner, E Diederich, and K. Holczer, "Structure of single-phase superconducting  $K_3C_{60}$ ", *Nature*, vol. 351, pp. 632, 1991.
- [89] R. M. Fleming, A. P. Ramirez, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. C. Haddon, S. M. Zahurak, and A. V. Makhija, "Relation of structure and superconducting transition temperatures in  $A_3C_{60}$ ", *Nature* 352, pp. 787, 1991.
- [90] P. A. Heiney, G. B. M. Vaughan, J. E. Fischer, N. Coustel, D. E. Cox, J. R. D. Copley, D. A. Neumann, W. A. Kamitakahara, K. M. Creegan, D. M. Cox, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith, "Discontinuous volume change at the orientational-ordering transition in solid  $C_{60}$ ", *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 4544-4547, 1992.
- [91] R. S Rouff, "The bulk modulus of  $C_{60}$  molecules and crystals: a molecular mechanics approach", *Appl. Phys. Lett.*, Vol 59, pp. 1553-1557, 1991.
- [92] A. L. Ayzner, C. J. Tassone, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, "Reappraising the Need for Bulk Heterojunctions in Polymer-Fullerene Photovoltaics: The Role of Carrier Transport in All-Solution-Processed P3HT/PCBM Bilayer Solar Cells", *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 20050-20060, 2009.
- [93] B. M. Alice, M. Milton, Y. Sun, "Infrared spectroscopy of all-carbon poly[60] fullerene dimer model", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 288, pp. 854-860, 1998.
- [94] J.W. Withers, R. O. Laoufy, T.P. Lowe, "Fullerene commercial vision", *Fullerene Science and Technology*, vol. 5, no. 1, pp. 1-31, 2007.
- [95] H. Imahori, Y. Sakata, "Donor-Linked Fullerenes: Photoinduced Electron Transfer", *Adv. Mater.*, vol. 9, no. 7, pp. 537-546, 1997.

- [96] M. HaluSka, H. Kuzmany, M. Vybornov, P. Rogl, P. Fejdi, "A double-temperature-gradient technique for the growth of single-crystal fullerites from the vapor phase", *Appl. Phys. A*, vol. 56, pp. 161, 1993.
- [97] M. A. Verheijen, H. Meekes, G. Meijer, E. Raas, P. Bennema, "Growth and morphology of C<sub>60</sub> crystals", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 191, pp. 339-344, 1992.
- [98] R. E. Smalley, "Self-assembly of the fullerenes", *Accounts Chem. Res.*, vol. 25, pp. 98-105, 1992.
- [99] J. -C. Arnault, S. Saada, V. Ralchenko, "Chemical Vapor Deposition Single-Crystal Diamond: A Review", *Phys. Status Solidi RRL*, vol. 16, no. 1, 2021.
- [100] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikstrom, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, G. A. Scarsbrook, "High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-Deposited Diamond", *Science*, vol. 297, pp. 1670, 2002.
- [101] H. Umezawa, "Recent advances in diamond power semiconductor devices", *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, vol. 78, pp. 147-156, 2018.
- [102] M. W. Geis, T. C. Wade, C. H. Wuorio, T. H. Fedynyshyn, B. Duncan, M. E. Plaut, J. O. Varghese, S. M. Warnock, S. A. Vitale, M. A. Hollis, "Progress Toward Diamond Power Field-Effect Transistors", *Phys. Status Solidi A*, vol. 215, 2018.
- [103] A. Tallaire, A. Valentin, V. Mille, L. William, M. A. Pinault-Thaury, F. Jomard, J. Barjon, J. Achard, "Growth of thick and heavily boron-doped (113)-oriented CVD diamond films", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 66, pp. 61-66, 2016.
- [104] H. Kato, M. Ogura, T. Makino, D. Takeuchi, S. Yamasaki, "N-type control of single-crystal diamond films by ultra-lightly phosphorus doping", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 14, 2016.
- [105] G. Chicot, A. Fiori, P. Volpe, T.T. Thi, J. Gerbedoen, J. Bousquet, "Electronic and physico-chemical properties of nanometric boron delta-doped diamond structures", *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 8, 2014.
- [106] J. E. Butler, A. Vikharev, A. Gorbachev, M. Lobaev, A. Muchnikov, D. Radishev, V. Isaev, V. Chernov, S. Bogdanov, M. Drozdov, E. Demidov, E. Surovegina, V. Shashkin, A. Davydov, H. Tan, L. Meshi, A.C. Pakpour-Tabrizi, M.L. Hicks, R. B. Jackman, "Nanometric diamond delta doping with boron", *Phys. Status Solidi – RRL*, vol. 11, no.1, 2017.
- [107] G. Conte, E. Giovine, A. Bolshakov, V. Ralchenko, V. Konov, "Surface channel MESFETs on hydrogenated diamond", *Nanotechnology*, vol. 23, no. 2, 2012.
- [108] S.A.O. Russell, S. Sharabi, A. Tallaire, D.A.J. Moran, "Hydrogen-Terminated Diamond Field-Effect Transistors With Cutoff Frequency of 53 GHz", *IEEE Electron Dev. Lett.*, vol. 33, pp. 1471, 2012.

- [109] C. Bradac, W. Gao, J. Forneris, M. E. Trusheim, I. Aharonovich, "Quantum nanophotonics with group IV defects in diamond", *Nature Comm.*, vol. 10, pp. 5625, 2019.
- [110] T. Schröder, S.L. Mouradian, J. Zheng, M.E. Trusheim, M. Walsh, E.H. Chen, L. Li, I. Bayn, D. Englund, "Quantum nanophotonics in diamond", *JOSA B*, vol. 33, pp. B65-B83, 2016.
- [111] R. E. Evans, A. Sipahigil, D. D. Sukachev, A. S. Zibrov, M. D. Lukin, "Narrow-Linewidth Homogeneous Optical Emitters in Diamond Nanostructures via Silicon Ion Implantation", *Phys. Rev. Appl.*, vol. 5, 2016.
- [112] V. G. Ralchenko, V. S. Sedov, A. K. Martyanov, A. P. Bolshakov, K. N. Boldyrev, V. S. Krivobok, S. N. Nikolaev, S. V. Bolshedvorskii, O. R. Rubinas, A. V. Akimov, A. A. Khomich, E. V. Bushuev, R. A. Khmelnitsky, "Monoisotopic Ensembles of Silicon-Vacancy Color Centers with Narrow-Line Luminescence in Homoepitaxial Diamond Layers Grown in  $H_2-CH_4-^{[x]}SiH_4$  Gas Mixtures ( $x = 28, 29, 30$ )", V. I. Konov, *ACS Photonics*, vol. 6, pp. 66-72, 2019.
- [113] V. Sedov, A. Martyanov, S. Savin, A. Bolshakov, E. Bushuev, A. Khomich, O. Kudryavtsev, V. Krivobok, S. Nikolaev, V. Ralchenko, "Growth of polycrystalline and single-crystal CVD diamonds with bright photoluminescence of Ge-V color centers using germane  $GeH_4$  as the dopant source", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 90, pp. 47-53, 2018.
- [114] L. Rondin, J. -P. Tetienne, T. Hingant, J. -F. Roch, P. Maletinsky, V. Jacques, "Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond", *Rep. Prog. Phys.*, vol. 77, 2014.
- [115] M. R. Freeman, B. C. Choi, "Advances in magnetic microscopy", *Science*, vol. 294, pp. 1484-1488, 2001.
- [116] B. M. Chernobrod, G. P. Berman, "Spin microscope based on optically detected magnetic resonance," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, pp. 014903, 2005.
- [117] J. Kohler, J. A. J. M. Disselhorst, M. C. J. M. Donckers, E. J. J. Groenen, J. Schmidt, W. E. Moerner, "Magnetic resonance of a single molecular spin," *Nature*, vol. 363, pp. 242, 1993.
- [118] F. Jelezko, J. Wrachtrup, "Single defect centres in diamond: a review," *Phys. Status Solidi A*, vol. 203, pp. 3207, 2006.
- [119] U. F. S. D'Haenens-Johansson, A. M. Edmonds, B. L. Green, M. E. Newton, G. Davies, P. M. Martineau, R. U. A. Khan, D. J. Twitchen, "Optical properties of the neutral silicon split-vacancy center in diamond", *Phys. Rev. B*, vol. 84, 2011.
- [120] C. D. Clark, H. Kanda, I. Kiflawi, G. Sittas, "Silicon defects in diamond", *Phys. Rev. B*, vol. 51, 1995.
- [121] E. Neu, D. Steinmetz, J. Riedrich-Moller, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, C. Becher, "Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium", *New J. Phys.*, vol. 13, 2011.

- [122] E. Wu, J. R. Rabeau, G. Roger, F. Treussart, H. Zeng, P. Grangier, S. Praver, J.-F. Roch, "Room temperature triggered single-photon source in the near infrared", *New J. Phys.*, vol. 9, pp. 434, 2007.
- [123] J. M. Higbie, J. D. Perreault, V. M. Acosta, C. Belthangady, P. Lebel, M. H. Kim, K. Nguyen, V. Demas, V. Bajaj, C. Santori, "Multiphoton-Excited Fluorescence of Silicon-Vacancy Color Centers in Diamond", *Phys. Rev. Appl.*, vol. 7, 2017.
- [124] L. J. Rogers, K. D. Jahnke, M. W. Doherty, A. Dietrich, L. P. McGuinness, C. Müller, T. Teraji, H. Sumiya, J. Isoya, N. B. Manson, F. Jelezko, "Electronic structure of the negatively charged silicon-vacancy center in diamond", *Phys. Rev. B*, vol. 89, 2014.
- [125] M. Houssa, A. Dimoulas, A. Molle, "Silicene: a review of recent experimental and theoretical investigations", *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, 2015.
- [126] A. Kara, H. Enriquez, A. P. Seitsonen, L. C. L. Y. Voon, S. Vizzini, B. Aufray, H. Oughaddou, "A review on silicene — New candidate for electronics", *Surf. Sci. Rep.*, vol. 67, pp. 1-18, 2012.
- [127] D. Jose, A. Datta, "Structures and Chemical Properties of Silicene: Unlike Graphene", *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, pp. 593-602, 2014.
- [128] L. C. Lew Yan Voon, G. G. Guzman-Verri, "Is silicene the next graphene?", *MRS Bull.*, vol. 39, pp. 366-373, 2014.
- [129] S. Balendhran, S. Walia, H. Nili, S. Sriram, M. Bhaskaran, "Elemental Analogues of Graphene: Silicene, Germanene, Stanene, and Phosphorene", *Small*, vol. 11, pp. 640-652, 2015.
- [130] S. S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Akturk, H. Sahin, S. Ciraci, "Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, 2009.
- [131] W. F. Tsai, C. Y. Huang, T. R. Chang, H. Lin, H. T. Jeng, A. Bansil, "Gated silicene as a tunable source of nearly 100% spin-polarized electrons", *Nat. Commun.*, vol. 4, 2013.
- [132] Y. C. Cheng, Z. Y. Zhu, U. Schwingenschlogl, "Doped silicene: Evidence of a wide stability range", *Eur. Phys. Lett.*, vol. 95, 2011.
- [133] M. Ezawa, "Valley-Polarized Metals and Quantum Anomalous Hall Effect in Silicene", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, 2012.
- [134] S. Ullah, Q. Shi, J. Zhou, X. Yang, H. Q. Ta, M. Hasan, N. M. Ahmad, L. Fu, A. Bachmatiuk, M. H. Rummeli, "Advances and Trends in Chemically Doped Graphene," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 7, 2020.

- [135] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, "Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications", *ACS Catal.*, vol. 2, pp. 781-794, 2012.
- [136] M. D. Esrafil, "N<sub>2</sub>O + CO reaction over a single Si or P atom incorporated nitrogen-doped graphene: A comparative DFT study", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 708, pp. 94-99, 2018.
- [137] A. Zitolo, V. Goellner, V. Armel, M.-T. Sougrati, T. Mineva, L. Stievano, E. Fonda, F. Jaouen, "Identification of catalytic sites for oxygen reduction in iron- and nitrogen-doped graphene materials", *Nat. Mater.* vol. 14, pp. 937-942, 2015.
- [138] M. Craciun, I. Khrapach, M. Barnes, S. Russo, "Properties and applications of chemically functionalized graphene", *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, 2013.
- [139] M. Singh, S. Kaushal, P. Singh, J. Sharma, "Boron doped graphene oxide with enhanced photocatalytic activity for organic pollutants", *J. Photochem. Photobiol. A*, vol. 364, pp. 130-139, 2018.
- [140] J. Yang, X. Zhou, D. Wu, X. Zhao, Z. Zhou, "S-Doped N-Rich Carbon Nanosheets with Expanded Interlayer Distance as Anode Materials for Sodium-Ion Batteries", *Adv. Mater.*, vol. 29, 2017.
- [141] Y. Tian, Z. Wei, X. Wang, S. Peng, X. Zhang, W.-m. Liu, "Plasma-etched, S-doped graphene for effective hydrogen evolution reaction", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 4184-4192, 2017.
- [142] Z. Bai, L. Zhang, L. Liu, "Improving low-energy boron/nitrogen ion implantation in graphene by ion bombardment at oblique angles", *Nanoscale*, vol. 8, 2016.
- [143] X. Ye, L. Ma, Z. Yang, J. Wang, H. Wang, S. Yang, "Covalent Functionalization of Fluorinated Graphene and Subsequent Application as Water-based Lubricant Additive", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, 2016.
- [144] J. Xi, Q. Wang, J. Liu, L. Huan, Z. He, Y. Qiu, J. Zhang, C. Tang, J. Xiao, S. Wang, "N,P-dual-doped multilayer graphene as an efficient carbocatalyst for nitroarene reduction: A mechanistic study of metal-free catalysis", *J. Catal.*, vol. 359, pp. 233-241, 2018.
- [145] C. Maddi, F. Bourquard, V. Barnier, J. Avila, M.-C. Asensio, T. Tite, C. Donnet, F. Garrelie, "Nano-Architecture of nitrogen-doped graphene films synthesized from a solid CN source", *Sci. Rep.*, vol. 8, 2018.
- [146] S. Agnoli, M. Favaro, "Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications", *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, 2016.
- [147] J. Duan, S. Chen, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, "Heteroatom-Doped Graphene-Based Materials for Energy-Relevant Electrocatalytic Processes", *ACS Catal.*, vol. 5, 2015.

- [148] X. Wang, G. Sun, P. Routh, D.-H. Kim, W. Huang, P. Chen, "Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, 2014.
- [149] Z. Kou, T. Meng, B. Guo, I. S. Amini, W. Li, J. Zhang, S. Mu, "A Generic Conversion Strategy: From 2D Metal Carbides (M<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) to M-Self-Doped Graphene toward High-Efficiency Energy Applications", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, 2017.
- [150] Z. He, K. He, A. W. Robertson, A. I. Kirkland, D. Kim, J. Ihm, E. Yoon, G.-D. Lee, J. H. Warner, "Atomic Structure and Dynamics of Metal Dopant Pairs in Graphene", *Nano Lett.*, vol. 14, 2014.
- [151] Q. M. Ramasse, C. R. Seabourne, D.-M. Kepaptsoglou, R. Zan, U. Bangert, A. J. Scott, "Probing the Bonding and Electronic Structure of Single Atom Dopants in Graphene with Electron Energy Loss Spectroscopy", *Nano Lett.*, vol. 13, 2013.
- [152] S. Ullah, M. Hasan, H. Q. Ta, L. Zhao, Q. Shi, L. Fu, J. Choi, R. Yang, Z. Liu, M. H. Rummeli, "Synthesis of Doped Porous 3D Graphene Structures by Chemical Vapor Deposition and Its Applications", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, 2019.
- [153] M. Kotal, J. Kim, K. J. Kim, I. K. Oh, "Sulfur and Nitrogen Co-Doped Graphene Electrodes for High-Performance Ionic Artificial Muscles", *Adv. Mater.*, vol. 28, 2016.
- [154] J. C. Sánchez-López, A. Fernández, "Doping and Alloying Effects on DLC Coatings", *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, C. Donnet, A. Erdemir, Eds. New York, NY: Springer, pp. 311-338, 2007.
- [155] W. C. Chan, B. Zhou, Y. W. Chung, C. S. Lee, S. T. Lee, "Synthesis, composition, surface roughness and mechanical properties of thin nitrogenated carbon films", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, pp. 1907-1911, 1998.
- [156] M. Rusop, S. M. Mominuzzaman, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, "Nitrogen doped n-type amorphous carbon films obtained by pulsed laser deposition with a natural camphor source target for solar-cell applications", *J. Phys. Cond. Mater.*, vol. 17, pp. 1929-1946, 2005.
- [157] Y. S. Zhou, O. M. Wang, H. Du, G. H. Song, J. O. Xiao, J. Gong, C. Sun, L. S. Wen, "Structural characterization of nitrogen doped diamond-like carbon films deposited by arc ion plating", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 241, pp. 295-302, 2005.
- [158] R. Hauert, A. Glisenti, S. Metin, J. Goitia, J. H. Kaufman, P. H. M. van Loosdrecht, A. J. Kellock, P. Hoffmann, R. L. White, B. D. Hermsmeier, "Influence of nitrogen doping on different properties of a-C:H", *Thin Solid Films*, vol. 268, pp. 22-29, 1995.
- [159] P. B. Somani, A. Yoshida, R. A. Afre, S. Adhikary, T. Soga, M. Umeno, "Nanostructured nitrogenated amorphous carbon films doped with nitrogen on p-silicon", *Phys. Stat. Sol. A*, vol. 203, pp. 198-1991, 2006.

- [160] P. Yang, N. Huang, Y. X. Leng, Z. Q. Yao, H. F. Zhou, M. Maitz, Y. Leng, P. K. Chu, "Wettability and biocompatibility of nitrogen-doped hydrogenated amorphous carbon films: Effect of nitrogen", *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*, vol. 242, pp. 22-25, 2006.
- [161] A. Adhikari, S. Adhikari, A. M. M. Omer, M. Rusop, H. Uchida, T. Soga, M. Umeno, "Optical and structural properties of amorphous carbon thin films deposited by microwave surface-wave plasma CVD", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, pp. 188-192, 2006.
- [162] J. H. Kaufman, S. Metin, D. D. Saperstein, "Symmetry-breaking in nitrogen-doped amorphous-carbon infrared observation of the Raman-active G-bands and D-bands", *Phys. Rev. B*, vol. 39, pp. 13053-13060, 1989.
- [163] J. Schwan, V. Batori, S. Ulrich, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva, "Nitrogen doping of amorphous carbon films", *J. Appl. Phys.*, vol. 84, pp. 2071-2081, 1998.
- [164] J. C. Sánchez-López, C. Donnet, F. Lefebvre, C. Fernández-Ramos, A. Fernández, "Bonding structure in amorphous carbon nitride: A spectroscopic and nuclear magnetic resonance study", *J. Appl. Phys.*, vol. 9, pp. 675-681, 2001.
- [165] J. K. Walters, D. M. Pickup, R. J. Newport, "Structure of a-C:N:H prepared from ammonia", *J. Mat. Res.*, vol. 20, pp. 3338-3345, 2005.
- [166] W. C. Chan, B. Zhou, Y. W. Chung, C. S. Lee, S. T. Lee, "Synthesis, composition, surface roughness and mechanical properties of thin nitrogenated carbon films", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, pp. 1907-1911, 1998.
- [167] E. C. Cutiongco, D. Li, Y. W. Chung, C. S. Bhatia, "Tribological behaviour of amorphous carbon nitride overcoats for magnetic thin-film rigid disks", *J. Tribol.*, vol. 118, pp. 543-548, 1996.
- [168] A. Khurshudov, K. Kato, S. Daisube, "Comparison of tribological properties of carbon and carbon nitride protective coatings over magnetic media", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 14, pp. 2935-2939, 1996.
- [169] D. F. Franceschini, C. A. Achete, F. L. Freire, "Internal-stress reduction by nitrogen incorporation in hard amorphous-carbon thin-films", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, pp. 3229-3231, 1992.
- [170] C. Bauer, H. Leiste, M. Stuber, S. Ulrich, H. Holleck, "Mechanical properties and performance of magnetron-sputtered graded diamond-like carbon films with and without metal additions", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 11, pp. 1139-1142, 2002.
- [171] E. Broitman, N. Hellgren, O. Wanstrand, M. P. Johansson, T. Berlind, H. Sjöström, J. E. Sundgren, M. Larsson, L. Hultman, "Mechanical and tribological properties of CN<sub>x</sub> films deposited by reactive magnetron sputtering", *Wear*, vol. 248, pp. 55-64, 2001.
- [172] L. Hultman, J. Neidhardt, N. Hellgren, H. Sjöström, J. E. Sundgren, "Fullerene-like carbon nitride: A resilient coating material", *MRS Bulletin*, vol. 28, pp. 194-202, 2003.

- [173] S. Kukielka, W. Gulbiński, Y. Pauleau, S. N. Dub, J. J. Grob, "Composition, mechanical properties and friction behavior of nickel/hydrogenated amorphous carbon composite films", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, pp. 6258-6262, 2006.
- [174] C. P. Lungu, "Nanostructure influence on DLC-Ag tribological coatings", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, pp. 198-202, 2005.
- [175] D. Y. Wang, K. W. Weng, Ch. L. Chang, X. J. Guo, "Tribological performance of metal doped diamond-like carbon films deposited by cathodic arc evaporation", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 9, pp. 831-837, 2000.
- [176] T. Zehnder, J. Patscheider, "Nanocomposite TiC/a-C:H hard coatings deposited by reactive PVD", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 133-134, pp. 138-144, 2000.
- [177] N. Yao, A. G. Evans, C. V. Cooper, "Wear mechanism operating in W-DLC coatings in contact with machined steel surfaces", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 179, pp. 306-313, 2004.
- [178] T. Michler, M. Grischke, K. Bewilogna, A. Hieke, "Continuously deposited duplex coatings consisting of plasma nitriding and a-C:H:Si deposition", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 111, pp. 41-45, 1999.
- [179] K. Taube, M. Grischke, K. Bewilogua, "Improvement of carbon-based coatings for use in the cold forming of nonferrous metals", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 68/69, pp. 662-668, 1994.
- [180] J. S. Wang, Y. Sugimura, A. G. Evans, W. K. Tredway, "The mechanical performance of DLC films on steel substrates", *Thin Solid Films*, vol. 325, pp. 163-174, 1998.
- [181] R. Hauert, U. Müller, "An overview on tailored tribological and biological behaviour of diamond-like carbon", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 12, pp. 171-177, 2003.
- [182] M. Grischke, K. Bewilogua, K. Trojan, H. Dimigen, "Application-oriented modifications of deposition processes for diamond-like-carbon-based coatings", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 74/75, pp. 739-745, 1996.
- [183] M. E. Reinoso, "Deposition and characterization of silicon-incorporated amorphous carbon films," Ph.D. dissertation, Dto. de Física, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, 2004.
- [184] S. C. Ray, C. W. Bao, H. M. Tsai, J. W. Chiou, J. C. Jan, K. P. Krishna Kumar, W. F. Pong, M.-H. Tsai, W.-J. Wang, C.-J. Hsu, T. I. T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, J. A. McLaughlin, "Electronic structure and bonding properties of Si-doped hydrogenated amorphous carbon films", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 18, 2004.
- [185] X. Zhang, W. H. Weber, W. C. Vassell, T. J. Potter, M. A. Tamor, "Optical study of silicon-containing amorphous hydrogenated carbon", *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 5, 1997.

- [186] J. P. Martinez Lopez, "Reactivity of Fullerenes, Endohedral Metallofullerenes, and Nanotubes, and their Possible Application in Solar Energy Conversion," Ph.D. dissertation, Vrije Universiteit Amsterdam, Amsterdam, Netherlands, 2017.
- [187] S. Osuna, M. Swart, M. Solà, "The reactivity of endohedral fullerenes. What can be learnt from computational studies?", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 9, pp. 3561-4164, 2011.
- [188] M. Kako, S. Nagase, T. Akasaka, "Functionalization of Endohedral Metallofullerenes with Reactive Silicon and Germanium Compounds", *Molecules*, vol. 22, 2017.
- [189] M. R. Cerón, V. M. Maffei, S. Stevenson, L. Echegoyen, "Endohedral fullerenes: Synthesis, isolation, mono- and bis-functionalization", *Inorganica Chim. Acta*, vol. 468, pp. 16-27, 2017.
- [190] Y. Wang, S. Díaz-Tendero, M. Alcamí, F. Martín, "Relative Stability of Empty Exohedral Fullerenes:  $\pi$  Delocalization versus Strain and Steric Hindrance", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 4, pp. 1609-1617, 2017.
- [191] S. Bosi, T. Da Ros, G. Spalluto, J. Balzarini M. Prato, "Synthesis and anti-HIV properties of new water-soluble bis-functionalized[60]fullerene derivatives", *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 13, pp. 4437-4440, 2003.
- [192] L. L. Dugan, D. M. Turetsky, C. Du, D. Lobner, M. Wheeler, C. R. Almlí, C. K.-F. Shen, T.-Y. Luh, D. W. Choi, T.-S. Lin, "Carboxyfullerenes as neuroprotective agents", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 94, pp. 9434-9439, 1997.
- [193] Y. L. Lai, P. Murugan, K. C. Hwang, "Fullerene derivative attenuates ischemia-reperfusion-induced lung injury", *Life Sci.*, vol. 72, pp. 1271-1278, 2003.
- [194] K. A. Gonzalez, L. J. Wilson, W. Wu, G. H. Nancollas, "Synthesis and In vitro characterization of a tissue-Selective fullerene: vectoring  $C_{60}(OH)_{16}AMBP$  to mineralized bone", *Bioorg. Med. Chem.*, vol. 10, pp. 1991-1997, 2002.
- [195] A. Dellinger, Z. Zhou, R. Lenk, D. MacFarland, C. L. Kepley, "Fullerene Nanomaterials Inhibit Phorbol Myristate Acetate-induced Inflammation", *Exp. Dermatol.*, vol. 18, pp. 1079-1081, 2009.
- [196] A. Muñoz, D. Sigwalt, B. M. Illescas, J. Luczkowiak, L. Rodríguez-Pérez, I. Nierengarten, M. Holler, J.-S. Remy, K. Buffet, S. P. Vincent, J. Rojo, R. Delgado, J.-F. Nierengarten, N. Martín, "Synthesis of giant globular multivalent glycofullerenes as potent inhibitors in a model of Ebola virus infection", *Nat. Chem.*, vol. 8, pp. 50-57, 2016.
- [197] X.-W. Wei, A. D. Darwish, O. V. Boltalina, P. B. Hitchcock, J. M. Street, R. Taylor, "The Remarkable Stable Emerald Green  $C_{60}F_{15}[CBr(CO_2Et)_2]_3$ : The First [60]Fullerene That Is also the First [18]Trannulene", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, pp. 2989-2992, 2001.
- [198] J. Baffreau, S. Leroy-Lhez, N. Vãn Anh, R. M. Williams, P. Hudhomme, "Fullerene  $C_{60}$ -Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) Light-Harvesting Dyads: Spacer-Length and Bay-

Substituent Effects on Intramolecular Singlet and Triplet Energy Transfer", *Chem. Eur. J.*, vol. 14, pp. 4974-4992, 2008.

[199] D. Mi, J.-H. Kim, H. U. Kim, F. Xu, D.-H. Hwang, "Fullerene Derivatives as Electron Acceptors for Organic Photovoltaic Cells", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, pp. 1064-1084, 2014.

[200] O. Vostrowsky, A. Hirsch, "Heterofullerenes", *Chem. Rev.*, vol. 106, pp. 5191-5207, 2006.

[201] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, "Solid C<sub>60</sub>: A new form of carbon", *Nature*, vol. 347, pp. 354-358, 1990.

[202] P. J. F. Harris, "Fullerene polymers: A Brief Review", *C.*, vol. 6, 2020.

[203] R. Macovez, "Physical properties of organic fullerene cocrystals", *Front. Mater.*, vol. 4, 2018.

[204] B. Masenelli, F. Tournus, P. Mélinon, X. Blase, A. Perez, M. Pellarin, M. Broyer, A.M. Flank, P. Lagarde, "Si-C<sub>60</sub> bond in cluster-based materials", *Surf. Sci.*, vol. 532, pp. 875-879, 2003.

[205] B. Masenelli, F. Tournus, P. Mélinon, X. Blase, A. Perez, M. Pellarin, M. Broyer, "Nanostructured films from (C<sub>60</sub>)<sub>n</sub>Sim clusters", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 226, pp. 226-230, 2004.

[206] B. Masenelli, F. Tournus, P. Mélinon, X. Blase, A. Perez, M. Pellarin, M. Broyer, A. M. Flank, P. Lagarde, "Towards non-van der Waals C<sub>60</sub>-based materials", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375, pp. 1285-1288, 2004.

[207] K. Fujiwara, K. Komatsu, "Mechanochemical Synthesis of a Novel C<sub>60</sub> Dimer Connected by a Silicon Bridge and a Single Bond", *Org. Lett.*, vol. 4, no. 6, pp. 1039-1041, 2002.

[208] A. Smekal, "Zur Quantentheorie der Dispersion", *Naturwissenschaften*, vol. 43, pp. 873, 1923.

[209] C. V. Raman, K. S. Krishnan, "A New Type of Secondary Radiation", *Nature*, vol. 121, pp. 501-502, 1928.

[210] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*, Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd, 2005.

[211] R. S. Das, Y. K. Agrawal, "Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications", *Vib. Spectrosc.*, vol. 57, pp. 163-176, 2011.

[212] J. Qi, K.H. Lai, C.S. Lee, J.B. Luo, and S.Z. Wen, "Mechanical properties of a-C:H multilayer films", *Diamond Relat. Mater.*, vol. 10, pp. 1833, 2001.

[213] W.D. Sproul, "New Routes in the Preparation of Mechanically Hard Films", *Science*, vol. 273, pp. 889, 1996.

- [214] M.L. Wu, Z. Yang, and Y.W. Chung, "Synthesis of Coatings With Hardness Exceeding 40 GPa by Magnetron Sputtering", *J.Tribol.*, vol. 120, pp. 179, 1998.
- [215] Y. Zhou, R. Asaki, W.H. Soe, R. Yamamoto, R. Chen, and A. Iwabuchi, "Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers", *Wear*, vol. 236, pp. 159, 1999.
- [216] M.P. Delplancke-Ogletree and O.R. Monteiro, "Wear behavior of diamond-like carbon/metal carbide multilayers", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 108, pp. 484, 1998.
- [217] H. Huck, E.B. Halac, C. Oviedo, G. Zampieri, R. G. Pregliasco, E. V. Alonso, M.E. Reinoso, and M.A.R. de Benyacar, "Characterization of amorphous carbon rich Si<sub>1-x</sub> C<sub>x</sub> thin films obtained using high energy hydrocarbon ion beams on Si", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 141, pp. 141, 1999.
- [218] M. Reinoso, R.S. Brusa, A. Somoza, W. Deng, G.P. Karwasz, A. Zecca, E.B. Halac, and H. Huck, "Positron study of defects in a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> films produced by ion beam deposition method", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 177, pp. 96, 2001.
- [219] J. Esteve, A. Lousa, E. Martinez, H. Huck, E.B. Halac, and M. Reinoso, "Amorphous Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> films: an example of materials presenting low indentation hardness and high wear resistance", *Diamond and Relat. Mat.*, vol. 10, pp. 1053-1057, 2001.
- [220] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, and J. Robertson, "Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons", *Phys Rev. B*, vol. 72, 085401, 2005.
- [221] M. Kahn, S. Paskvale, M. Čekada, T. Schöberl, W. Waldhauser, C. Mitterer, P. Pelicon, and E. Brandstätter, "The relationship between structure and mechanical properties of hydrogenated amorphous carbon films", *Diamond & Related Materials*, vol. 19, pp. 1245, 2010.
- [222] A. Dupasquier, G. Kögel, and A. Somoza, "Studies of light alloys by positron annihilation techniques", *Acta Materialia*, vol. 52, pp. 4707, 2004.
- [223] R.S. Brusa, S. Mariazzi, L. Ravelli, P. Mazzoldi, G. Mattei, W. Egger, C. Hugenschmidt, B. Löwe, P. Pikart, C. Macchi, A. Somoza, "Study of defects in implanted silica glass by depth profiling Positron Annihilation Spectroscopy", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 268, pp. 3186, 2010.
- [224] P. Asoka-Kumar, K. G. Lynn, and D. O. Welch, "Characterization of defects in Si and SiO<sub>2</sub>-Si using positrons", *J. Appl. Phys.*, vol. 76, pp. 4935, 1994.
- [225] R. S. Brusa, A. Somoza, H. Huck, N. Tiengo, G. P. Karwasz, A. Zecca, M. Reinoso, and E. B. Halac, "Microstructural analysis of hard amorphous carbon films deposited with high-energy ion beams", *Applied Surface Science*, vol. 150, pp. 202, 1999.

- [226] H. Huck, E. B. Halac, M. Reinoso, A. G. Dall'Asén, A. Somoza, W. Deng, E. S. Brusa, G. P. Karwasz, and A. Zecca, "Microstructural analysis of carbon films obtained from C60 fullerene ion beams", *Applied Surface Science*, vol. 211, pp. 379, 2003.
- [227] Nielsen, O. W. Holland, T. C. Leung, and K. G. Lynn, "Defects in MeV Si-implanted Si probed with positrons", *J. Appl. Phys.*, vol. 74, pp. 1636, 1993.
- [228] R. A. Hakvoort, S. Roorda, A. van Veen, M. J. van den Boogaard, F. J. M. Buters, and H. Schut, "Positron beam analysis of amorphous silicon", *Mater. Sci. Forum*, vol. 105-110, pp. 1391, 1992.
- [229] A. van Veen, H. Schutz, J. de Vries, R. A. Hakvoort and M. R. Ijpma, "Analysis of positron profiling data by means of VEPFIT", *AIP Conf. Proc.*, vol. 218, pp. 171, 1990.
- [230] F. Cervera (Ed.), "Thermal Expansion", *ASM Ready Reference: Thermal Properties of Metals*, pp. 9-220, ASM International, Materials Park, OH, 44073-0002, Estados Unidos de América, 2002.
- [231] S. A. Stuart, S. Prawer, P. S. Weiser, "Variation of the Raman Diamond Line Shape with Crystallographic Orientation of Isolated Chemical-Vapour-Deposited Diamond Crystals," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 2, no. 5, pp. 753-757, 1993.
- [232] C. T. Kuo, C. R. Lin, y H. M. Lien, "Origins of the Residual Stress in CVD Diamond Films", *Thin Solid Films*, vol. 290-291, pp. 254-259, 1996.
- [233] Q. H. Fan, J. Grácio, y E. Pereira, "Residual Stresses in Chemical Vapour Deposited Diamond Films", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 9, no. 9, pp. 1739-1743, 2000.
- [234] J. W. Ager III y M. D. Drory, "Quantitative Measurement of Residual Stress by Raman Spectroscopy in Diamond Grown on a Ti Alloy by Chemical Vapor Deposition", *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 4, pp. 2601-2607, 1993.
- [235] H. Kagi, S. Odake, S. Fukura, y D. A. Zedgenizov, "Raman Spectroscopic Estimation of Depth of Diamond Origin: Technical Developments and the Application", *Russ. Geol. Geophys.*, vol. 50, no. 12, pp. 1183-1187, 2009.
- [236] Q. H. Fan, A. Fernandes, E. Pereira, J. Grácio, "Evaluation of Biaxial Stress in Diamond Films", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 8, pp. 645-650, 1999.
- [237] F. Álvarez, M. Reinoso, H. Huck, M. Rosenbusch, "Diamond deposition on siliconized stainless steel", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 12, pp. 3962-3966, 2010.
- [238] J. Tersoff, "Modeling Solid-State Chemistry: Interatomic Potentials for Multicomponent Systems", *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 8, pp. 5566-5568, 1989.
- [239] E. Burgos, E. Halac, H. Bonadeo, "A Semi-Empirical Potential for the Statics and Dynamics of Covalent Carbon Systems", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 298, pp. 273-278, 1998.

- [240] W. F. Sherman, "The Diamond Raman Band as a High- Pressure Calibrant", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 18, no. 30, pp. L973-L978, 1985.
- [241] N. Everall, "Modeling and Measuring the Effect of Refraction on the Depth Resolution of Confocal Raman microscopy", *Appl. Spectrosc.*, vol. 54, no. 6, pp. 773-782, 2000.
- [242] K. J. Baldwin, D. N. Batchelder, "Confocal Raman Microspectroscopy through a Planar Interface", *Appl. Spectrosc.*, vol. 55, no. 5, pp. 517-524, 2001.
- [243] J. P. Tomba, L. M. Arzondo, J. M. Pastor, "Depth Profiling by Confocal Raman Microscopy: Semi-Empirical Modeling of the Raman Response", *Appl. Spectrosc.*, vol. 61, no. 2, pp. 177-185, 2007.
- [244] J. P. Tomba, M. P. Miguel, C. J. Perez, "Correction of Optical Distortions in Dry Depth Profiling with Confocal Raman Microspectroscopy", *J. Raman Spectrosc.*, vol. 42, no. 6, pp. 1330-1334, 2011.
- [245] M. Pastorczak, M. Wiatrowski, M. Kozanecki, M. Lodzinski, J. Ulanski, "Confocal Raman Microscopy in 3-Dimensional Shape and Composition Determination of Heterogeneous Systems", *J. Mol. Struct.*, vol. 744, pp. 997-1003, 2005.
- [246] F. Jelezko, J. Wrachtrup, "Single defect centers in diamond: a review", *Phys. Status Solidi (A)*, vol. 203, pp. 3207-3225, 2006.
- [247] I. Aharonovich, A. D. Greentree, S. Praver, "Diamond photonics", *Nat. Photonics*, vol. 5, pp. 397-405, 2011.
- [248] S. Praver, I. Aharonovich, "Quantum Information Processing with Diamond: Principles and Applications", Woodhead Publishing, Cambridge, 2014.
- [249] A. Sipahigil *et al.*, "An integrated diamond nanophotonics platform for quantum-optical networks", *Science*, vol. 354, pp. 847-850, 2016.
- [250] B. Pingault *et al.*, "Coherent control of the siliconvacancy spin in diamond", *Nat. Commun.*, vol. 8, 15579, 2017.
- [251] H. Ishiwata *et al.*, "Perfectly aligned shallow ensemble nitrogen-vacancy centers in (111) diamond", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, 043103, 2017.
- [252] A. M. Zaitsev, "Vibronic spectra of impurity-related optical centers in diamond", *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 12909-12922, 2000.
- [253] I. I. Vlasov *et al.*, "Molecular-sized fluorescent nanodiamonds", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, pp. 54-58, 2014.
- [254] J. R. Maze *et al.*, "Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond", *Nature*, vol. 455, pp. 644-648, 2008.

- [255] D. Le Sage *et al.*, "Optical magnetic imaging of living cells", *Nature*, vol. 496, pp. 486-489, 2013.
- [256] C. Bradac *et al.*, "Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, pp. 345-349, 2010.
- [257] I. Aharonovich *et al.*, "Diamond-based single-photon emitters", *Rep. Prog. Phys.*, vol. 74, 076501, 2011.
- [258] V. V. Kononenko *et al.*, "Nitrogen-vacancy defects in diamond produced by femtosecond laser nanoablation technique", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, 081101, 2017.
- [259] Y. K. Tzeng *et al.*, "Vertical-substrate MPCVD epitaxial nanodiamond growth", *Nano Lett.*, vol. 17, pp. 1489-1495, 2017.
- [260] I. I. Vlasov *et al.*, "Nanodiamond photoemitters based on strong narrow-band luminescence from silicon-vacancy defects", *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 808-812, 2009.
- [261] L. J. Rogers, K. D. Jahnke, T. Teraji, L. Marseglia, C. Müller, B. Naydenov, H. Schauffert, C. Kranz, J. Isoya, L. P. McGuinness, F. Jelezko, "Multiple intrinsically identical single-photon emitters in the solid state," *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 4739, 2014.
- [262] D. Steinmetz, E. Neu, J. Meijer, W. Bolse, C. Becher, "Single photon emitters based on Ni/Si related defects in single crystalline diamond", *Appl. Phys. B*, vol. 102, pp. 451-458, 2011.
- [263] B. Pingault, J. N. Becker, C. H. H. Schulte, C. Arend, C. Hepp, T. Godde, A. I. Tartakovskii, M. Markham, C. Becher, M. Atatüre, "All-optical formation of coherent dark states of silicon-vacancy spins in diamond", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, 2014.
- [264] S. Lagomarsino, A. M. Flatae, S. Sciortino, F. Gorelli, M. Santoro, F. Tantussi, F. De Angelis, N. Gelli, F. Taccetti, L. Giuntini, M. Agio, "Optical properties of silicon-vacancy color centers in diamond created by ion implantation and post-annealing", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 84, pp. 196-203, 2018.
- [265] D. Sovyk, V. Ralchenko, M. Komlenok, A. Khomich, V. Shershulin, V. Vorobyov, I. Vlasov, V. Konov, A. Akimov, "Fabrication of diamond microstub photoemitters with strong photoluminescence of SiV color centers: bottom-up approach", *Appl. Phys. A*, vol. 118, pp. 17-21, 2015.
- [266] S. Singh, V. Thomas, D. Martyshkin, V. Kozlovskaya, E. Kharlampieva, S. A. Catledge, "Spatially controlled fabrication of a bright fluorescent nanodiamond-array with enhanced far-red Si-V luminescence", *Nanotechnology*, vol. 25, 2014.
- [267] V. S. Sedov, I. I. Vlasov, V. G. Ralchenko, A. A. Khomich, V. I. Konov, A. G. Fabbri, G. Conte, "Gas-phase growth of silicon-doped luminescent diamond films and isolated nanocrystals", *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, vol. 38, pp. 291, 2011.

- [268] A. Dietrich, K. D. Jahnke, J. M. Binder, T. Teraji, J. Isoya, L. J. Rogers, F. Jelezko, "Isotopically varying spectral features of silicon-vacancy in diamond", *New J. Phys.*, vol. 16, 2014.
- [269] A. Bolshakov, V. Ralchenko, V. Sedov, A. Khomich, I. Vlasov, A. Khomich, N. Trofimov, V. Krivobok, S. Nikolaev, R. Khmel'nitskii, V. Saraykin, "Photoluminescence of SiV centers in single crystal CVD diamond in situ doped with Si from silane", *Phys. Status Solidi A*, vol. 212, no. 11, pp. 2525-2532, 2015.
- [270] V. Sedov, V. Ralchenko, A. A. Khomich, I. Vlasov, A. Vul, S. Savin, A. Goryachev, V. Konov, "Si-doped nano- and microcrystalline diamond films with controlled bright photoluminescence of silicon-vacancy color centers", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 56, pp. 23-28, 2015.
- [271] S. Goodarzi, T. D. Ros, J. Conde, F. Sefat, M. Mozafari, "Fullerene: Biomedical engineers get to revisit an old friend", *Mater. Today*, vol. 20, pp. 460, 2017.
- [272] G. Klupp, S. Margadonna, K. Prassides, "Encyclopedia of Materials: Science and Technology", 2001, pp. 3379.
- [273] R. Ganesamoorthy, G. Sathiyam, P. Sakthivel, "Fullerene based acceptors for efficient bulk heterojunction organic solar cell applications", *Mat. Sol. C*, vol. 161, pp. 102, 2017.
- [274] J. Coro, M. Suárez, L. S. R. Silva, K. I. B. Eguiluz, G. R. Salazar-Banda, "Fullerene applications in fuel cells: A review", *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 41, pp. 17944, 2016.
- [275] A. A. EL-Barbary, "Hydrogenation mechanism of small fullerene cages", *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 41, pp. 375, 2016.
- [276] M. Gaboardi, N. S. Amadé, M. Aramini, C. Milanese, G. Magnani, "Extending the hydrogen storage limit in fullerene", *Carbon*, vol. 120, pp. 77, 2017.
- [277] Y. Dong, D. Saini, L. A. Echegoyen, R. Podila, "Passive optical switches based on endohedral fullerenes", *Opt. Mater.*, vol. 53, pp. 14, 2016.
- [278] P. Melinon, B. Masenelli, "From Small Fullerenes to Superlattices: Science and Applications", CRC Press, 2012.
- [279] H. Tanaka, S. Osawa, J. Onoe, K. Takeuchi, "Formation Process of Si-Coated C<sub>60</sub>", *J. Phys. Chem*, vol. 103, pp. 5939, 1999.
- [280] F. Tournus, B. Masenelli, P. Melinon, X. Blasé, A. Perez, "Bridging C<sub>60</sub> by silicon: Towards non-Van der Waals C<sub>60</sub>-based materials", *Phys. Rev. B*, vol. 65, 2002.
- [281] P. Reinke, P. Oelhafen, S. Christiansen, "Three-dimensional structures formed with C<sub>60</sub> and amorphous silicon - a feasibility study on the formation of a composite material", *Surf. Sci.*, vol. 507-510, pp. 630-635, 2002.

- [282] S. Berber, E. Osawa, D. Tománek, "Rigid crystalline phases of polymerized fullerenes", *Phys. Rev. B*, vol. 70, 085417, 2014.
- [283] E. Burgos, E. Halac, R. Weht, H. Bonadeo, E. Artacho, *et al.*, "New superhard phases for three-dimensional C<sub>60</sub>-based fullerites", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 2328-2331, 2000.
- [284] K. Fujiwara, K. Komatsu, "Mechanochemical synthesis of a novel C(60) dimer connected by a silicon bridge and a single bond", *Org. Lett.*, vol. 4, pp. 1039-1041, 2002.
- [285] B. Masenelli, F. Tournus, P. Mélinon, X. Blasé, A. Pérez, "Ab initio study of C<sub>60</sub>C<sub>60</sub>-silicon clusters", *J. Chem. Phys.*, vol. 117, pp. 10627, 2002.
- [286] B. Masenelli, F. Tournus, P. Mélinon, X. Blasé, A. Perez, "Nanostructured films from (C<sub>60</sub>)<sub>n</sub>Sim clusters", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 226, pp. 226, 2004.
- [287] B. Masenelli, F. Tournus, P. Melinon, X. Blasé, A. Perez, "Si-C<sub>60</sub> bond in cluster-based materials", *Surf. Sci.*, vol. 532-535, pp. 875, 2003.
- [288] J. Tersoff, "Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems", *Phys. Rev. B*, vol. 39, pp. 5566, 1989.
- [289] L. P. Avakyants, L. L. Gerasimov, V. S. Gorelik, N. M. Manja, E. D. Obraztsova, "Raman scattering in amorphous silicon films", *J. Mol. Struct.*, vol. 267, pp. 177-184, 1992.
- [290] Ping Zhou, Kai-An Wang, Ying Wang, P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R.A. Jishi, "Raman scattering in C<sub>60</sub> and alkali-metal-saturated C<sub>60</sub>", *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 4, pp. 2595-2605, 15 July 1992.
- [291] K. Miyazawa, J. Minato, T. Mashino, S. Nakamura, M. Fujino, "Structural characterization of room-temperature synthesized fullerene nanowhiskers", *Nukleonika*, vol. 51, pp. 41, 2006.
- [292] Y. Y. Wang, K. Kusumoto, C. J. Li, "XPS Analysis of SiC Films Prepared by Radio Frequency Plasma Sputtering", *Phys. Proc.*, vol. 32, pp. 95, 2012.
- [293] J. L. Hueso, J. P. Espinós, A. Caballero, J. Cotrino, A. R. González-Elipe, "XPS investigation of the reaction of carbon with NO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O plasmas", *Carbon*, vol. 45, pp. 89, 2007.
- [294] M. Sreemany, T. B. Ghosh, B. C. Pai, M. Chakraborty, "XPS Studies on the Oxidation Behavior of SiC Particles", *Mater. Res. Bull.*, vol. 33, pp. 189, 1998.
- [295] I. Kusunoki, Y. Igari, "XPS study of a SiC film produced on Si (100) by reaction with a C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> beam", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 59, pp. 95, 1992.
- [296] R. Gutzler, J. C. Schön, "Two-dimensional silicon-carbon compounds: Structure prediction and band structures", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 643, pp. 1368-1373, 2017.

- [297] J. Wang, S. Deng, Z. Liu, Z. Liu, "The rare two-dimensional materials with Dirac cones", *Natl. Sci. Rev.*, vol. 2, pp. 22–39, 2015.
- [298] M. Ali, X. Pi, Y. Liu, D. Yang, "Electronic and magnetic properties of graphene, silicene and germanene with varying vacancy concentration", *AIP Adv.*, vol. 7, 2017.
- [299] B. Guo, L. Fang, B. Zhang, J. R. Gong, "Graphene Doping: A Review", *Insciences J.*, vol. 1, pp. 80–89, 2011.
- [300] J. S. Oh, K. N. Kim, G. Y. Yeom, "Graphene Doping Methods and Device Applications", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, pp. 1120–1133, 2014.
- [301] H. Sahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger, S. Ciraci, "Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations", *Phys. Rev. B*, vol. 80, 2009.
- [302] E. Bekaroglu, M. Topsakal, S. Cahangirov, S. Ciraci, "First-principles study of defects and adatoms in silicon carbide honeycomb structures", *Phys. Rev. B*, vol. 81, 2010.
- [303] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, 1996.
- [304] L. B. Drissi, E. H. Saidi, M. Bousmina, O. Fassi-Fehri, "DFT investigations of the hydrogenation effect on silicene/graphene hybrids", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 24, 2012.
- [305] L. B. Drissi, E. H. Saidi, M. Bousmina, "Electronic properties and hidden symmetries of graphene", *Nucl. Phys. B*, vol. 829, no. 3, pp. 523-533, 2010.
- [306] L. B. Drissi, E. H. Saidi, M. Bousmina, "Four-dimensional graphene", *Phys. Rev. D*, vol. 84, 2011.
- [307] W. Liu, H. Li, C. Xu, Y. Khatami, K. Banerjee, "Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition", *Carbon*, vol. 49, pp. 4122-4130, 2011.
- [308] X. Li, W. cai, L. Colombo, R. S. Ruoff, "Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling", *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 4268-4272, 2009.
- [309] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, "A review of chemical vapour deposition of graphene on copper", *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 3324-3334, 2011.
- [310] Z. Li, L. Deng, I. A. Kinloch, R. J. Young, "Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres", *Prog. Mater. Sci.*, vol. 135, 2023.
- [311] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, G. Le Lay, "Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, 2012.

- [312] G. Le Lay, P. De Padova, A. Resta, T. Bruhn, P. Vogt, "Epitaxial silicene: can it be strongly strained?", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, 2012.
- [313] R. Arafune, C. Lin, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, M. Kawai, "Structural transition of silicene on Ag(111)", *Surf. Sci.*, vol. 608, pp. 297-300, 2013.
- [314] B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, K. Wu, "Evidence of Silicene in Honeycomb Structures of Silicon on Ag(111)", *Nano Lett.*, vol. 12, pp. 3507-3511, 2012.
- [315] C. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, M. Kawai, "Structure of Silicene Grown on Ag(111)", *Appl. Phys. Express*, vol. 5, no. 4, 2012.
- [316] E. Scalise, M. Houssa, B. v. d. Broek, G. Pourtois, V. Afanas'ev, A. Stesmans, "Vibrational properties of silicene and germanene", *Nano Res.*, vol. 6, pp. 19-28, 2013.
- [317] D. Jose, A. Nijamudheen, A. Datta, "Tip enhanced Raman spectroscopy (TERS) as a probe for the buckling distortion in silicene", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 8700-8704, 2013.
- [318] E. Cinquanta, E. Scalise, D. Chiappe, C. Grazianetti, B. van den Broek, M. Houssa, M. Fanciulli, A. Molle, "Getting through the Nature of Silicene: An  $sp^2$ - $sp^3$  Two-Dimensional Silicon Nanosheet", *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 16719-16724, 2013.
- [319] E. Scalise, E. Cinquanta, M. Houssa, B. van der Broek, D. Chiappe, C. Grazianetti, G. Pourtois, B. Ealet, A. Molle, M. Fanciulli, V.V. Afanas'ev, A. Stesmans, "Vibrational properties of epitaxial silicene layers on (1 1 1) Ag", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 291, pp. 113-117, 2014.
- [320] A. Kara, H. Enriquez, A.P. Seitsonen, L.C. Lew Yan Voon, S. Vizzini, B. Aufray, H. Oughaddou, "A review on silicene — New candidate for electronics", *Surf. Sci. Rep.*, vol. 67, no. 1, pp. 1-18, 2012.
- [321] E. Speiser, B. Buick, N. Esser, W. Ritcher, S. Colonna, A. Cricenti, F. Ronci, "Raman spectroscopy study of silicon nanoribbons on Ag(110)", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, 2014.
- [322] Y. Duan, J.F. Kong, W.Z. Shen, "Raman investigation of silicon nanocrystals: quantum confinement and laser-induced thermal effects", *J. Raman Spectrosc.*, vol. 43, pp. 756-760, 2012.
- [323] W. Wei, G. Xu, J. Wang, T. Wang, "Raman spectra of intrinsic and doped hydrogenated nanocrystalline silicon films", *Vacuum*, vol. 81, no. 5, pp. 656-662, 2007.
- [324] J. Qiu, H. Fu, Y. Xu, A. I. Oreshkin, T. Shao, H. Li, S. Meng, L. Chen, K. Wu, "Ordered and reversible hydrogenation of silicene", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, 2015.

[325] M.C. Dalfovo, "Diseño de plataformas sensibles empleando grafeno y nanopartículas metálicas", Ph.D. thesis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de la Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina, 2016.

[326] R. Lv, M. C. dos Santos, C. Antonelli, S. Feng, K. Fujisawa, A. Berkdemir, R. Cruz-Silva, A. L. Elías, N. Perea-Lopez, F. López-Urías, H. Terrones, M. Terrones, "Large-Area Si-Doped Graphene: Controllable Synthesis and Enhanced Molecular Sensing", *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 45, pp. 7533-7672, 2014.

[327] Z. Wang, P. Li, Y. Chen, J. Liu, W. Zhang, Z. Guo, M. Dongb, Y. Lia, "Synthesis, characterization and electrical properties of silicon-doped graphene films", *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 6301-6306, 2015.

# Índice de Figuras

## Capítulo 1. Introducción

1.1.	Esquemas de orbitales $\sigma$ y $\pi$ : a) para una molécula de etano ( $C_2H_6$ ); b) para una molécula de etileno ( $C_2H_4$ ) _____	3
1.2.	Ejemplo de un diagrama ternario para carbonos y precursores no cristalinos _____	5
1.3.	Esquemas de estructuras de grafeno, grafito, nanotubos y fullerenos _____	5
1.4.	Estructura cristalina del diamante _____	6
1.5.	a) Estructura cristalina del grafito. Secuencias de apilamiento de las capas. b) Apilamiento hexagonal -ABAB-. c) Apilamiento rombohédrico -ABCABC- ____	9
1.6.	Diagrama de fase ternario para las distintas formas de carbono amorfo hidrogenado _____	14
1.7.	Esquema de la estructura del fullereno $C_{60}$ _____	16
1.8.	Celda unidad del diamante con un defecto silicio-vacancia _____	20
1.9.	Diagrama de niveles simplificado del centro de solor $SiV^-$ del diamante. Se muestran estados y transiciones ópticas relevantes _____	20
1.10.	Esquema de elementos típicos para dopar DLC y lograr propiedades optimizadas para distintos campos de aplicación _____	23

## Capítulo 2. Diamante por MWCVD

2.1.	Equipo para síntesis de diamante por MWCVD _____	32
2.2.	Diamante monocristalino crecido sobre una semilla de diamante dopada con nitrógeno _____	34
2.3.	Película de diamante microcristalino crecida sobre una oblea de silicio, observada por microscopía electrónica de barrido _____	34
2.4.	Muestra con microcristales de diamante aislados crecidos sobre molibdeno, observada por microscopía electrónica de barrido _____	35
2.5.	Espectros Raman característicos de muestras sintetizadas correspondientes a: a) diamante monocristalino, b) película microcristalina, c) microcristales aislados crecidos en dirección cristalina 001 y d) microcristales aislados crecidos en dirección cristalina 111 _____	36

2.6.	Raman shift del diamante versus presión para la deformación isotrópica: datos calculados (negro) y experimentales (blanco) _____	38
2.7.	Microcristales crecidos con orientación 001 (izquierda) y 111 (derecha), por microscopía óptica _____	38
2.8.	Rangos o profundidad focales para distintas posiciones nominales _____	40
2.9.	Mapa de la posición del pico Raman del diamante sobre la superficie, a 1 $\mu\text{m}$ y a 2 $\mu\text{m}$ de profundidad nominal _____	40
2.10.	Mapa de la posición del pico Raman del diamante sobre un corte vertical que pasa por el centro del diamante _____	41
2.11.	Espectros Raman de un perfil de profundidad en el centro de: (a) cristal de diamante sobre el sustrato; (b) cristal de diamante removido del sustrato e invertido en posición z. La profundidad nominal se indica para cada espectro _____	42

### Capítulo 3. Diamante dopado con silicio

3.1.	Esquemas de las estructuras moleculares del tetrametoxisilano y del etanol _____	45
3.2.	Esquema del sistema de vacío y el acople a la guía de ondas _____	46
3.3.	Esquema del burbujeador agregado al equipo de síntesis de diamante por MWCVD _____	47
3.4.	Imagen de microscopía óptica de una muestra con una fracción molar de $0,1 \cdot 10^{-2}$ . Se observó una morfología cristalina similar en todas las muestras _____	48
3.5.	Espectro Raman característico de los cristales producidos utilizando sólo etanol. Los picos se observaron entre 1331 y 1334 $\text{cm}^{-1}$ , con anchos de entre 2,5 y 6 $\text{cm}^{-1}$ _____	49
3.6.	Espectros Raman para cristales de diamante con una fracción molar de $0,2 \cdot 10^{-2}$ ; $1,2 \cdot 10^{-2}$ ; $2 \cdot 10^{-2}$ ; $3 \cdot 10^{-2}$ ; $4 \cdot 10^{-2}$ ; $6 \cdot 10^{-2}$ y $8 \cdot 10^{-2}$ de TMOS/etanol _____	50
3.7.	Espectro de fotoluminiscencia típico de cristales crecidos sobre obleas de silicio, donde: (Negro) es el sustrato el único aportante de silicio, (Rojo) se realizó un dopaje con una fracción molar de $4 \cdot 10^{-2}$ M de TMOS/etanol _____	50
3.8.	Espectros de fotoluminiscencia para cristales de diamante con una fracción molar de $0,2 \cdot 10^{-2}$ ; $1,2 \cdot 10^{-2}$ ; $2 \cdot 10^{-2}$ ; $3 \cdot 10^{-2}$ ; $4 \cdot 10^{-2}$ ; $6 \cdot 10^{-2}$ y $8 \cdot 10^{-2}$	

de TMOS/etanol _____	51
<b>3.9.</b> Intensidad de fotoluminiscencia para el pico de 738 nm del SiV <sup>-</sup> en diferentes fracciones molares de TMOS/etanol en la mezcla precursora. Las intensidades de PL se normalizaron por las intensidades del pico de diamante Raman medidas en los mismos puntos. Las desviaciones estándar de las intensidades de PL para cada concentración se muestran en barras _____	52
<b>3.10.</b> Intensidad de la fotoluminiscencia del SiV <sup>-</sup> versus la relación SiH <sub>4</sub> /CH <sub>4</sub> durante el crecimiento por CVD, medido por Sedov <i>et al.</i> _____	53

#### Capítulo 4. Polimerización de fullerenos y silicio

<b>4.1.</b> Dímero de fullerenos enlazados mediante un átomo de silicio, estudiado por Masenelli <i>et al.</i> _____	55
<b>4.2.</b> Estructura zinc-blenda conformada por fullerenos (azul) y átomos de silicio (verde) _____	55
<b>4.3.</b> Esquema del sistema de vacío del equipo de síntesis _____	56
<b>4.4.</b> Esquema de la recámara de precursores _____	57
<b>4.5.</b> Imágenes de microscopía electrónica de barrido para depósitos de C <sub>60</sub> puro (izquierda) y de C <sub>60</sub> -Si (derecha) _____	58
<b>4.6.</b> Espectro Raman de una muestra sintetizada sólo con silano sobre oblea de silicio. Se observa el espectro característico del silicio amorfo y del sustrato de silicio monocristalino _____	59
<b>4.7.</b> Espectro Raman de una muestra sintetizada con a) sólo fullerenos y b) silano y fullerenos como precursores _____	59
<b>4.8.</b> Patrones de WAXS (Difracción de Rayos X a Ángulos Pequeños) de C <sub>60</sub> prístino, C <sub>60</sub> depositado y C <sub>60</sub> -Si en una oblea de Si(100), C <sub>60</sub> -Si depositadas en obleas de Si(100) y Ge(100) y recocidas a 600 °C. Los picos indicados con flechas corresponden a la fase hexagonal del fullereno _____	60
<b>4.9.</b> Resultados de la medición de XPS para una muestra característica de C <sub>60</sub> -Si _____	62
<b>4.10.</b> Resultados de XPS en la región: a) 1s del oxígeno, b) 1s del carbono, c) 2p del silicio. Ajustes según los posibles enlaces químicos _____	63

## Capítulo 5. Simulaciones de estructuras bidimensionales

5.1.	De izquierda a derecha, estructura del grafeno, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas para el grafeno _____	67
5.2.	De izquierda a derecha, estructura del siliceno, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas para el siliceno _____	68
5.3.	De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para la estructura plana mixta simétrica de carbono y silicio _____	69
5.4.	De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para la estructura mixta de carbono y silicio enlazados de a pares _____	69
5.5.	De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para la estructura hexagonal plana $C_1Si_3$ _____	69
5.6.	De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas de la estructura hexagonal plana $C_3Si_1$ _____	70
5.7.	Energía de formación en función de la proporción de Si/C en estructuras bidimensionales _____	70
5.8.	Energía de cohesión en función de la proporción de Si/C en estructuras bidimensionales _____	71
5.9.	De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para grafeno hidrogenado en la geometría tipo silla _____	72
5.10.	De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para siliceno hidrogenado en la geometría tipo silla _____	72
5.11.	De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para la estructura mixta simétrica hidrogenada en la geometría tipo silla _____	72
5.12.	De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para grafeno semi-hidrogenado _____	73
5.13.	De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para siliceno semi-hidrogenado _____	73
5.14.	De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para la estructura mixta simétrica semi-hidrogenada sobre el carbono _____	74

5.15.	De izquierda a derecha, estructura, densidad total de estados electrónicos y estructura de bandas, para la estructura mixta simétrica semi-hidrogenada sobre el silicio _____	74
-------	---	----

## Capítulo 6. Grafeno por CVD

6.1.	Esquema de la cámara de síntesis de grafeno _____	79
6.2.	Esquema del portamuestras de grafito pirolítico _____	80
6.3.	Espectro Raman característico de las muestras producidas _____	81

## Capítulo 7. Siliceno por CVD

7.1.	Modelo de estructura atómica para la capa de Si bidimensional. Imágenes STM de (a) la superficie limpia inicial de Ag (111) y (b) la capa de siliceno (4x4). (c) Modelo del siliceno en Ag (111) en la superestructura 4x4 _____	84
7.2.	Esquema del portamuestras _____	85
7.3.	Imagen de SEM de una de las muestras depositadas. El recuadro marca la región que se muestra en la Figura 7.4 _____	86
7.4.	Imagen SEM de una de las muestras depositadas. a) Modo electrones secundarios. b) Modo electrones retrodispersados _____	87
7.5.	Espectros Raman característicos de distintos puntos sobre distintas muestras ____	88
7.6.	Ancho en función de la frecuencia de los picos hallados por espectroscopia Raman _____	89
7.7.	Frecuencia de los picos de los espectros Raman ordenados de forma creciente ____	90

## Apéndices 1: Espectroscopia Raman

A.1.1.	Diagrama de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman _____	97
A.1.2.	Foto del camino óptico realizado por el láser dentro del equipo _____	101

## Apéndices 2: Multicapas de carbono y silicio amorfos

A.2.1.	Equipo de síntesis de carbono amorfo. Pueden verse las salidas laterales de la cámara de vacío, correspondientes al manómetro, la fuente de iones y la entrada de tensión para el sustrato _____	107
--------	--	-----

<b>A.2.2.</b>	Esquema de la cola de la fuente de iones _____	107
<b>A.2.3.</b>	Espectro Raman de a) una monocapa de a-C. Se muestran ajustes por tres funciones gaussianas. (b) bicapas de a-Si/a-C y a-C/a-Si _____	111
<b>A.2.4.</b>	Espectros Raman de la película de a-C antes y luego de ser recocida a distintas temperaturas _____	112
<b>A.2.5.</b>	Espectros Raman de: (a) bicapa de a-Si/a-C y (b) bicapa de a-C/a-Si, antes y luego de ser recocidas a distintas temperaturas. Se restó el fondo para comparar _____	113
<b>A.2.6.</b>	Relación de áreas A(D)/A(G) para las películas a-C, a-Si/a-C y a-C/a-Si al ser recocida a distintas temperaturas _____	114

## Índice de Tablas

1.1.	Características físicas fundamentales de las principales fases de carbono (valores obtenidos a temperatura ambiente y a presión atmosférica) _____	4
1.2.	Propiedades de distintas clases de carbono amorfo. Se presentan también las del carbono evaporado para su comparación _____	14
2.1.	Relación entre los valores nominales de posición en z desde la superficie del cristal y el rango focal de donde se obtiene señal Raman durante la medición _____	39
4.1.	Energías de ligadura, distancias entre fullerenos y entre silicio y el átomo de carbono más cercano _____	55
4.2.	Enlaces químicos en la región XPS experimental para las muestras de SiC <sub>60</sub> ____	62
5.1.	Parámetros de energía para todas las estructuras simuladas _____	75
5.2.	Distancias interatómicas para cada estructura simulada _____	75
5.3.	Ángulos interatómicos para cada estructura simulada _____	76
A.2.1.	Valores de resistividad de las películas de a-C y resistencia de las bicapas luego de recocidos a distintas temperaturas _____	112

## Agradecimientos

En la realización de esta tesis, he recibido la generosa ayuda de muchas personas cuyo apoyo y guía han sido fundamentales. A ellas quisiera expresarles mi más sincero agradecimiento:

Primero, a mi directora de tesis, la Dra. María E. Reinoso, cuya experta dirección y valiosa paciencia han sido esenciales para mi trabajo.

De igual importancia ha sido el Dr. Hugo Huck que, aunque no en un rol oficial, ha sido un mentor y guía esencial en el desarrollo de mi investigación.

Estoy también profundamente agradecido a mis colegas del laboratorio: a Fabián Álvarez, por sus consejos y discusión de resultados, y especialmente a Alejandro Zavala, cuyas invaluable habilidades técnicas han sido cruciales para el avance de mis experimentos. Mi gratitud se extiende a todos los integrantes del laboratorio de superficies por crear un entorno de trabajo colaborativo y estimulante.

Un agradecimiento especial para la Dra. Emilia "Betty" Halac, por sus invaluable ayudas y consejos en el uso del espectrómetro Raman y en el análisis de dichos resultados, así como por sus colaboraciones a través de simulaciones.

Agradezco al personal técnico y de apoyo que ha sido instrumental en mi investigación:

A Marcelo Igarzábal y Julio Lafranchi por el diseño y mecanizado de piezas para equipos.

Al Ing. Juan Carlos Suarez Sandín y al Dr. Andrés Fernández Salares por su asistencia en sistemas de vacío.

A Hugo Di Paolo por brindar su experiencia en electrónica para la construcción y reparación de componentes electrónicos de los equipos de síntesis.

Mi reconocimiento también a los expertos que han aportado en áreas especializadas:

A la Dra. Ana Gabriela Leyva y a la Ing. Cecilia Albornoz por su apoyo en química y análisis térmicos.

Al Dr. Roberto Brusa y al Dr. Alberto Somoza por sus mediciones y análisis en la caracterización por espectroscopia por aniquilación de positrones.

Al equipo del laboratorio de microscopía electrónica del CAC por su asistencia en SEM.

Al Dr. Daniel Vega y a Cristian Oubiña por facilitar y ayudar en las mediciones de difracción por rayos X.

Al Dr. Cristián Huck por su colaboración en las mediciones, el análisis y la discusión de la caracterización por XPS.

A las Dras. Andrea Barral y Verónica Vildosola por su orientación en simulaciones utilizando la Teoría del Funcional Densidad.

Este proyecto no hubiera sido posible sin el apoyo financiero de la Comisión Nacional de Energía Atómica, a quien también extiendo mi gratitud.

En un plano más personal, no puedo dejar de mencionar el soporte constante de mi familia, padres y hermanos, así como de mis amigos, que han sido una fuente inagotable de motivación y fortaleza.