

Tesis de Maestría en Química



*Preparación y caracterización de monocapas bidimensionales
de BiI_3*

Daiana Ferreira

Orientadora: Dra. Laura Fornaro

Facultad de Química

Universidad de la República

Montevideo, Uruguay

A mis padres

Resumen

En este trabajo se estudia la nucleación de tri-yoduro de bismuto por deposición física de vapor, sobre sustratos amorfos y grafeno. Además, en la nucleación sobre sustratos amorfos, se evalúa la influencia de diferentes parámetros experimentales, tales como: la cantidad de BiI_3 colocada a sublimar, las temperaturas de fuente y sustrato, la distancia fuente-sustrato, el tiempo de deposición, entre otros. Otro factor evaluado es la influencia del tipo de sustrato en la nucleación. Como resultado de estos estudios, se presentan varios depósitos cuyos núcleos (de tamaño nanométrico) son adecuados para ser sometidos a experimentos de coalescencia o acoplamiento orientado, lo cual implica un importante avance hacia la obtención de monocapas bidimensionales de este compuesto.

Se presenta además un estudio preliminar del crecimiento posterior (en un solo paso) de una de las nucleaciones estudiadas, en un sustrato amorfo y en grafeno, las cuales son comparadas entre sí con el fin de evaluar la influencia que tiene el sustrato en esta etapa.

Abstract

In this work, the bismuth tri-iodide nucleation by physical vapor deposition, onto amorphous and graphene substrates, is studied. In addition, in the nucleation onto amorphous substrates, the influence of different experimental parameters is evaluated, such as: the amount of BiI_3 placed to sublimate, the source and substrate temperatures, the source-substrate distance, the deposition time, among others. Another factor evaluated is the influence of the type of substrate on nucleation. As a result of these studies, several deposits are presented whose nuclei (of nanometric size) are suitable to be subjected to coalescence or oriented attachment experiments, which implies an important advance towards obtaining two-dimensional monolayers of this compound.

There is also a preliminary study of the subsequent growth (in a single step) of one of the nucleations studied, onto an amorphous substrate and graphene, which are compared with each other in order to evaluate the influence that the substrate has at this stage.

Indice

Resumen	5
Abstract.....	5
Indice	7
I - Introducción.....	9
I-1- Monocapas cristalinas	9
I-1.1- Heteroestructuras bidimensionales.....	15
I-1.1.1- Heteroestructuras verticales	15
I-1.1.1- Heteroestructuras laterales	17
I-2- Crecimiento de capas cristalinas.....	19
I-2.1- Epitaxialidad	19
I-2.2- Mecanismos de nucleación y crecimiento	20
I-2.3- Método de crecimiento.....	26
I-3- Material escogido para este trabajo.....	26
I-3.1- Haluros de metales pesados	26
I-3.2- BiI ₃	27
I-4- Antecedentes en el grupo de trabajo	31
I-5- Objetivos	32
I-5.1- Objetivos específicos.....	32
II - Materiales y métodos	34
II-1- Primera aproximación a la etapa de nucleación de BiI ₃	35
II-2- Optimización de la nucleación de BiI ₃ sobre sustratos amorfos.....	36
II-3- Evaluación de la influencia del tipo de sustrato en la nucleación de BiI ₃	37
II-4- Crecimiento posterior de BiI ₃	38
III - Resultados y discusión.....	40
III-1- Primera aproximación a la etapa de nucleación de BiI ₃	40
III-2- Optimización de la nucleación de BiI ₃ sobre sustratos amorfos	53
III-3- Evaluación de la influencia del tipo de sustrato en la nucleación de BiI ₃	64
III-4- Crecimiento posterior de BiI ₃	71
IV - Conclusiones y perspectivas	78
V - Agradecimientos.....	79
VI - Referencias bibliográficas	80

VII - Anexos 95

I - Introducción

I-1- Monocapas cristalinas

La nucleación, la coalescencia y el crecimiento posterior de capas cristalinas han sido de los temas más estudiados en Ciencia y Tecnología de Materiales en la última década [1-7], tanto en sus aspectos termodinámicos [1,8-11] como cinéticos [1-4,10,12-14], debido a que se han observado en estas estructuras interesantes propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas, entre otras [6,7, 15-17], que no eran observadas en el correspondiente material en bulk.

Luego de la obtención de grafeno (una monocapa de átomos de carbono arreglados en una celda hexagonal, formando una estructura tipo “panal de abeja”, como se muestra en la Fig. 1) [18], y debido a su particular estructura electrónica (con un band-gap igual a 0 eV, como se muestra en el diagrama de bandas de Fig. 1), sus interesantes propiedades (absorción del 2.3% del espectro de luz blanca, alta área superficial, alto módulo de Young, excelente conductividad térmica, alta movilidad de electrones a temperatura ambiente, capacidad excepcional para transportar densidades de corriente ultra altas, entre otras, siendo el material más delgado conocido [15, 16]), y la posibilidad de obtener una o varias capas de grafeno sobre un sustrato [15-20], se han comenzado a estudiar otros cristales en monocapas o en unas pocas capas de compuestos de estructura laminar. Se han reportado estudios teóricos sobre varios compuestos [16,19,21], pero, hasta ahora, dichas estructuras sólo se han podido obtener experimentalmente de algunos pocos, como nitruro de boro hexagonal (h-BN) y algunos dicalcogenuros de metales de transición (“TMDs”, como MoS₂, WS₂, MoSe₂, WSe₂) [22-30]. Otras estructuras tradicionalmente no en capas, tales como germanenos (capas atómicas que contienen germanio) y silicenos (capas atómicas de silicio) también han sido reportados [31,32].

Cabe destacar además que, si bien se utiliza grafeno en diversas áreas, ya sea para la preparación de dispositivos electrónicos y ópticos de alta velocidad, generación y almacenamiento de energía, materiales híbridos, sensores químicos, e incluso secuenciación de ADN; debido a su band-gap nulo, la pequeña relación ON / OFF de corriente en los transistores de efecto de campo (FET) basados en grafeno hace que sea difícil usarlos para transistores convencionales o circuitos lógicos para conmutación electrónica de baja potencia a temperatura ambiente [16, 25].

Esta es una de las tantas razones por las que se ha buscado el estudio de otras estructuras en 2D, y su posible combinación con grafeno para su aplicación en dispositivos para diversas aplicaciones.

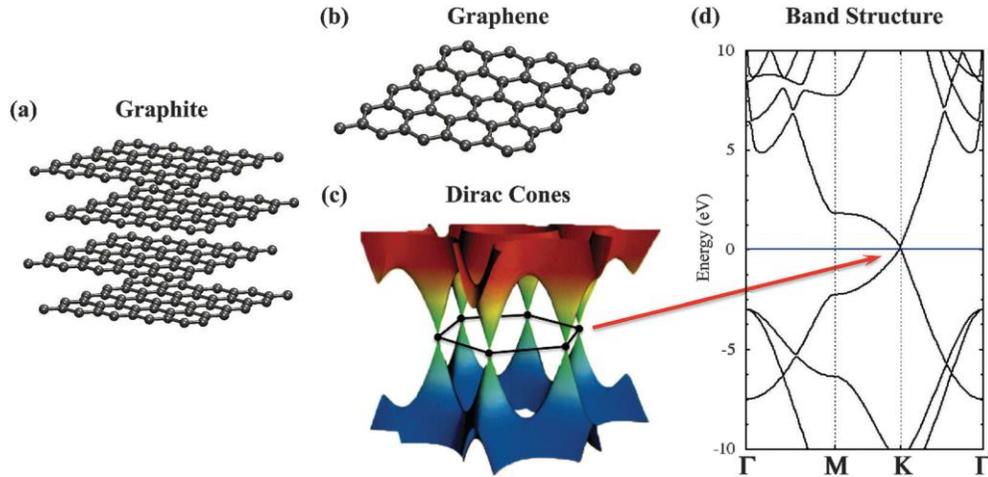


Figura I-1: “Grafeno, el prototipo de material 2D. a) Estructura del grafito (5 x 5 x 2 celdas unidades). b) Estructura del grafeno (5 x 5). c) Conos de Dirac en grafeno. d) Estructura de bandas del grafeno (Γ -M-K- Γ). El nivel de Fermi se ha llevado a 0 eV y se representa con una línea horizontal azul”. Figura tomada de Ref. 18

La rica variedad de propiedades que ofrecen los sistemas de materiales en capas crea interesantes perspectivas para sus aplicaciones en dispositivos de electrónica, optoelectrónica, detección, fotónica, catálisis, bioingeniería, sensores químicos y biológicos, recolección de energía, electrónica flexible, electrodos transparentes, dispositivos de almacenamiento de datos ultrafinos, entre otros, [6,7,15,16,25,33-37]. Por ejemplo, el nitruro de boro hexagonal (h-BN), un material en capas más cercano en estructura al grafeno, es un aislante, mientras que el seleniuro de niobio (NbSe_2), un dicalcogenuro de metal de transición, es metálico, y monocapas de otros dicalcogenuros de metales de transición tales como MoS_2 , WS_2 y WSe_2 son semiconductores de banda prohibida directa (en particular, los dicalcogenuros de metales de transición exhiben una amplia gama de propiedades electrónicas, ópticas, mecánicas, químicas y térmicas). También se han observado fenómenos de baja temperatura como la superconductividad en algunos compuestos MX_2 como NbSe_2 , TaS_2 y TiSe_2 intercalado con Cu [15]. Además de los dicalcogenuros de metales de transición, los calcogenuros de los grupos III (GaSe , GaTe , InSe), IV (GeS , GeSe , SnS , SnSe) y V (Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3) también muestran una estructura en capas similar al grafito y tienen perspectivas en electrónica, fotónica y recolección de energía [15, 33].

Se pueden encontrar también varios óxidos con estructuras en capas, a partir de los cuales podrían obtenerse nuevos materiales en 2D, como el óxido de plomo y sales de plomo [PbO, Pb₂O (SO₄), Na₂PbO₂, etc.], óxidos y fosfatos de fósforo, óxidos de molibdeno y vanadio y otros óxidos de metales de transición. Algunos de ellos han sido estudiados por sus interesantes aplicaciones tecnológicas, como por ejemplo: materiales catódicos en baterías (como es el caso de MoO₃, V₂O₅ y otros óxidos de Mo y V), superconductores (óxidos en capas de cobre y cobalto) y capas pasivantes (óxido de fósforo) [33].

Lo que resulta más interesante de los materiales 2D es su diferente desempeño en relación al cristal en bulk del mismo compuesto, como ya se adelantó, debido, entre otras cosas, a fenómenos de superficie (muy notorios en ellos, ya que poseen una gran área superficial específica), y a los efectos de confinamiento cuántico observados cuando se tienen láminas de espesores atómicos, como por ejemplo la variación del ancho de banda de energía prohibida del material en función del espesor de las capas [25]. Se puede tomar como un claro ejemplo de ello el caso del MoS₂, un compuesto naturalmente abundante que ha sido utilizado durante muchos años en la industria de los lubricantes (en bulk) [15], cuya estructura se muestra en la Figura 2, y que resulta de gran interés por ser uno de los compuestos en capas más estudiados hasta la fecha, además de presentar una estructura muy similar a la del material utilizado en este trabajo (BiI₃). Se conoce que al exfoliar capas individuales de MoS₂ partiendo del cristal en bulk, la ausencia de la interacción orbital spz entre las capas adyacentes de MoS₂ hace que en band-gap aumente de 1.3 eV a 1.9 eV (o de 1.2 a 1.8 eV según otras fuentes) [15]. Además del aumento del band-gap, este cambio en la hibridación orbital convierte a la monocapa de MoS₂ en un semiconductor de band-gap directo, a diferencia del bulk que posee un band-gap indirecto, como se puede ver en los diagramas de bandas de la Fig. 2 [15]. Esto permite que el MoS₂ en 2D pueda ser aplicado en electrónica y optoelectrónica [15,38-41]. La transición de band-gap mencionada ha podido ser comprobada experimentalmente por fotoluminiscencia, que se ha convertido en una técnica clave para confirmar este tipo de transiciones en algunos materiales en monocapas. En el caso de MoS₂, el pico de fotoluminiscencia es el más fuerte para monocapas, y la altura de pico decrece a medida que aumenta el número de capas (Figs. 2-c y 2-h) [15,39,40].

Continuando con las propiedades particulares de estos materiales, cabe mencionar que cálculos teóricos sobre el papel de la deformación en MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, WS₂, WSe₂ y WTe₂, indican

que las propiedades de estos materiales dependen sensiblemente de la deformación, dado que pueden transformarse de semiconductores a metales bajo ciertos rangos de deformación. Estos primeros informes sugieren claramente el potencial de la ingeniería de deformación para modificar band-gaps, masas efectivas y movilidad de portadores, para producir una cantidad de dispositivos interesantes [15]. Se sabe además que las propiedades físicas y químicas de materiales en 2D pueden ser modificadas mediante dopaje químico, intercalado de diferentes tipos de átomos o moléculas, o aplicación de campos eléctricos [16].

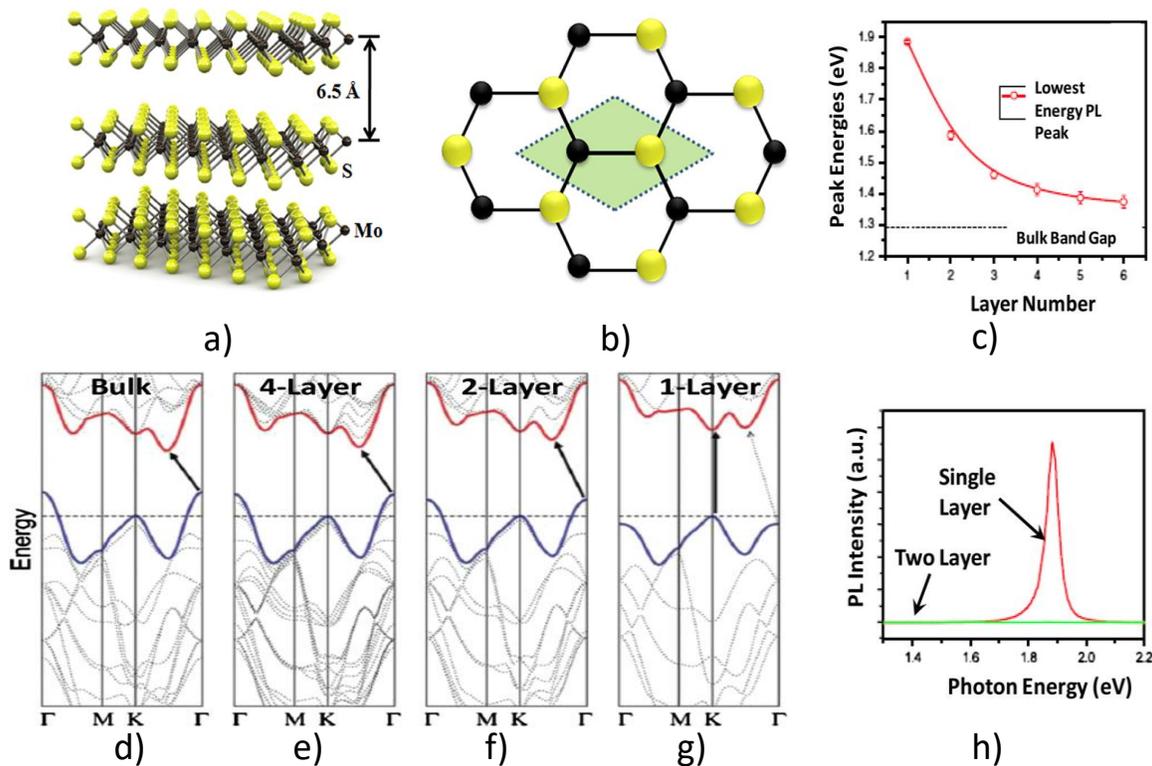


Figura I-2: a) Diagrama de la estructura cristalina de MoS_2 , donde se puede ver su carácter laminar. b) Vista de la celda tipo “panal de abeja” de MoS_2 . c) Variación de la intensidad del pico de fotoluminiscencia con el número de capas de MoS_2 . d-g) Diagramas de bandas del bulk, 4, 2 y 1 capa de MoS_2 . h) Fotoluminiscencia de una monocapa y una bicapa de MoS_2 . Imágenes a y b tomadas de Ref. 16, y c-h de Ref. 15

Dada la posibilidad de ajustar los band-gaps directos de algunos de los dichalcogenuros de metales de transición 2D, y su relativa abundancia en la tierra, también parecen ser una opción prometedora para las celdas solares, abriendo perspectivas para celdas solares de múltiples funciones que captan fotones desde el visible al infrarrojo cercano. De hecho, los primeros

trabajos realizados en algunos materiales MX_2 muestran que tienen una gran absorción óptica ($>10^7 \text{ m}^{-1}$ en todo el rango visible), lo que implica que el 95% de la luz puede ser absorbida por una película de 300 nm [15]. Además, estudios de monocapas de MoS_2 , MoSe_2 y WS_2 han demostrado que una capa de 1 nm tiene la capacidad de absorber del 5 al 10% de la luz incidente [42]. Debido a ello, estos materiales semiconductores en monocapas son prometedores para aplicaciones fotovoltaicas, donde dichos dispositivos pueden formarse potencialmente en sustratos de bajo costo, transparentes y flexibles [15,35,38].

Cabe destacar que muchos de los materiales en 2D estudiados teóricamente no son capaces de permanecer estables en condiciones ambientales, ya que se corroen, descomponen o segregan (por ejemplo: monocapas de dicalcogenuros metálicos en aire). Para el caso particular de los metales, debido a su alta reactividad, sus cristales en 2D son más propensos a ser inestables que los de aislantes y semiconductores. En general, los materiales en 2D con mejores chances de ser estables a temperatura ambiente son aquellos que provienen de materiales en bulk con temperaturas de fusión por encima de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, químicamente inertes, y que no exhiben superficies descompuestas en aire u otros entornos donde sean exfoliados [43].

Para la obtención de mono o pocas capas cristalinas de los materiales mencionados, se han utilizado varios métodos, tanto de tipo top-down (por ejemplo: exfoliación mecánica, exfoliación química) como bottom-up (por ejemplo: crecimiento en fase vapor, crecimiento en solución). La exfoliación mecánica ha sido y continúa siendo uno de los métodos más usados debido a su practicidad, eficacia y alta calidad cristalina de las capas aisladas, a pesar de la complejidad de su escalado y la no uniformidad de espesor de las capas obtenidas [15,16,25,33,34,44-49].

Para la obtención de grafeno por ejemplo, se han desarrollado métodos basados en exfoliación mecánica y en fase líquida, reducción del óxido de grafeno, deposición química de vapor (CVD), segregación de superficie y epitaxia de haz molecular (MBE) [16,20,33,46,48,50-54].

Para el caso de los TMDs, la exfoliación mecánica sigue siendo el mejor método para separar sus cristales en capas con el fin de investigar sus propiedades físicas, principalmente aquellas que dependen del espesor de las capas, aunque presenta las desventajas anteriormente mencionadas [16,25,45,49]. Por su parte, la exfoliación basada en solución se puede usar para producir

mezclas en bulk de monocapas y multicapas de dichos materiales. Tal proceso puede involucrar solventes orgánicos, intercalación de iones de litio, o surfactantes [15,16,56,57]. En particular, la intercalación iónica es un método efectivo para preparar láminas de una sola capa; sin embargo, es una técnica lenta, ambientalmente sensible, y produce cambios estructurales en los materiales (por ejemplo, la exfoliación de MoS_2 no proporciona la monocapa MoS_2 sino la monocapa Li_xMoS_2) [15,16,56,57]. Dichos cambios pueden afectar dramáticamente las propiedades electrónicas y ópticas de las monocapas de TMDs. Se han obtenido además TMDs en 2D por crecimientos en fase vapor [22-24,26,38,39,41]. Algunos de estos métodos producen capas comparables a las exfoliadas mecánicamente, y poseen la ventaja de poder ser escalados, permitiendo la preparación de lotes de gran superficie [16,22]. Se han reportado también métodos de obtención de capas de TMDs en solución (por ejemplo para WS_2 a partir de capas de óxido de tungsteno con disulfuro de carbono), y por sonicación [16,25,56].

En general, para el crecimiento de las capas de mejor calidad sobre sustratos tanto cristalinos como amorfos se han usado los métodos de crecimiento en fase vapor, como deposición física (PVD) o química (CVD) de vapor [22-24,26,28,29,38,39,41,44,53,54], que ofrecen más control sobre las propiedades físicas en comparación con los métodos en solución por ejemplo, lo cual es importante cuando se consideran dichos materiales para aplicaciones en dispositivos electrónicos, fotónicos o magnéticos donde los materiales libres de defectos son altamente deseables. Además permiten la obtención de capas de mayor extensión, lo cual es muy importante para su industrialización [15,22,28,29,33,35].

Para el crecimiento de estas capas formando heteroestructuras de van der Waals, se utilizan varios métodos, entre los cuales se encuentran los ya mencionados, seguidos por métodos de ensamblaje, y el método conocido como “Van der Waals Epitaxy”; todos ellos mencionados con más detalle en el siguiente punto [6,16,33,44].

Por último, entre los sustratos utilizados para crecer las mencionadas láminas monoatómicas, o de pocas capas atómicas, pueden mencionarse amorfos como Si-SiO₂ [6,7,16,26,41] o sustratos flexibles como polietilentereftalato (PET) [26,38] o cristalinos como grafeno (láminas de grafeno soportadas por Si-SiO₂ por ejemplo) [58]. También se encuentran reportes en los que se utilizan sustratos de “sacrificio”, que permiten ser eliminados luego de la obtención de las capas del

material de interés (ya sea por disolución o simplemente por algún método que permita desprenderlo), como los sustratos de cobre por ejemplo [29].

I-1.1- Heteroestructuras bidimensionales

El crecimiento y ensamblaje de diferentes tipos de las monocapas anteriormente mencionadas ha dado lugar a las llamadas “heteroestructuras bidimensionales”, dentro de las cuales se encuentran las **heteroestructuras de unión vertical** o “heteroestructuras de van der Waals”, o “heteroestructuras Lego”, ya que implican monocapas (o unas pocas capas) de un material con enlaces fuertes que brindan la estabilidad del plano cristalino, sobre monocapas (o unas pocas capas) de otro material, “unidas” entre sí por interacciones de van der Waals; y las **heteroestructuras de unión lateral**, que implican monocapas de diferentes compuestos unidas entre sí en el plano, es decir, por medio de enlaces químicos entre los átomos que forman parte de los extremos laterales de dichas estructuras cristalinas [16,33,43,44]. Entre los casos más estudiados hasta ahora de estas heteroestructuras se encuentran Grafeno-hBN y Grafeno-MoS₂, donde se tienen capas de estructura hexagonal de hBN o MoS₂ unidas a capas de grafeno también de estructura hexagonal [33,34,43,44,59].

Se ha demostrado que las heteroestructuras 2D pueden tener aplicaciones prometedoras en electrónica de alta movilidad, FET de túneles, dispositivos de memoria, fotodetectores, LEDs, celdas solares, baterías de litio, entre otros [15,33-35,44,59,60]. A su vez, debido a que existe una enorme variedad de compuestos en 2D, las innumerables posibles combinaciones de ellos para obtener heteroestructuras abre paso a la búsqueda de aplicaciones novedosas en varias áreas de interés.

En 2010 fueron introducidas las primeras heteroestructuras 2D atómicamente delgadas, formadas por la unión de grafeno y hBN, demostrándose además que hBN puede servir como un excelente sustrato 2D para grafeno [27].

I-1.1.1- Heteroestructuras verticales

Se han investigado teórica y experimentalmente una gran cantidad de heteroestructuras verticales, entre las que se encuentran las combinaciones Grafeno-hBN (incluidas sus

superredes), Grafeno-TMD, TMD-TMD, entre otras; y cabe destacar que algunas de ellas muestran un gran potencial para aplicaciones en electrónica, optoelectrónica, etc [6,7,27,29,33,35,36,44,58,59,60].

La obtención de este tipo de heteroestructuras implica, a grandes rasgos, colocar una monocapa o algunas pocas capas de un cristal en 2D sobre una monocapa (o pocas capas) de otro, y así sucesivamente ir ensamblando cristales en 2D hasta obtener la heteroestructura deseada. Esto se puede realizar ensamblando capas obtenidas previamente o bien por crecimiento directo [6,33,34,43,44,58,61].

Cabe destacar que la formación de heteroestructuras verticales es un caso particular de heteroepitaxialidad [8,9], sólo que en el caso de estructuras de van der Waals las láminas son mono capas o de unas pocas capas.

Para la primera estrategia de obtención mencionada, que implica el ensamblaje de capas obtenidas previamente, se ha propuesto utilizar capas aisladas por exfoliación mecánica, que permiten crear apilamientos de alta calidad, como también por exfoliación líquida, que es aplicable a la mayoría de los materiales en 2D [33,43,44,61]. Existen diversas técnicas que permiten llevar a cabo dicho ensamblaje, siendo el “ensamblaje mecánico directo” la más versátil hoy en día, luego de observarse un alto rendimiento de los dispositivos de grafeno-hBN obtenidos por la misma [27,33,44,61]. Dicha técnica se basa en la preparación de un cristal en 2D sobre una membrana de sacrificio, para luego colocarlo sobre otro cristal en 2D (que está soportado sobre otro sustrato), y eliminar la membrana mencionada [33,43,61]; repitiendo este proceso para depositar varias capas. Otro método muy conocido, y particularmente más limpio, denominado método de "recoger y levantar", aprovecha las fuertes interacciones de van der Waals que existen entre los cristales. Cuando la membrana con un cristal 2D se pone en contacto con otro cristal 2D, no se disuelve sino que se levanta, entonces existe la posibilidad de que el segundo cristal se adhiera al primero y se levante junto con él. El proceso puede repetirse varias veces. Esta técnica da como resultado interfaces limpias sobre grandes áreas y una mayor movilidad de electrones [33,61].

Por otra parte, la segunda estrategia de obtención mencionada, denominada “crecimiento directo”, implica la obtención de heteroestructuras mediante varios pasos de síntesis de diferentes capas, en sustratos adecuados para capas 2D artificiales [33,44,62-65]. Estos métodos son prometedores para la fabricación escalable de las heteroestructuras de van der Waals [66], y se pueden agrupar en: a)- crecimiento secuencial por CVD de cristales 2D sobre materiales 2D transferidos mecánicamente o crecidos, b)- crecimiento directo de heteroestructuras de TMDs por reacciones de vapor-sólido, y c)- epitaxia de van der Waals (o “van der Waals Epitaxy”) [33]. Este último, cuya existencia fue demostrada en 1984 [67], a diferencia del crecimiento epitaxial convencional, implica que el sustrato y / o la capa a depositar tienen una superficie de van der Waals “sin enlaces colgantes”, lo que se observa en materiales bidimensionales que naturalmente tienen superficies completamente terminadas, como el grafeno, o en materiales tridimensionales que han sido tratados para pasivar los enlaces colgantes de la superficie, como el silicio pasivado con H [67]. Esto da como resultado una interacción de tipo de van der Waals únicamente, muy débil en comparación con el enlace iónico o covalente, permitiendo depositar capas epitaxiales que crecen con sus constantes de red masivas, sin tensiones, incluso con un gran desajuste de la red cristalina entre los materiales crecidos y los sustratos (de hasta un 50%) [16,33,44,67]. Cabe destacar que la interacción de van der Waals en la heterointerfaz de dos materiales con diferentes constantes de celda puede provocar una distorsión periódica, lo que induce un patrón de Moiré único, como se observa en la Fig.3-d para el caso de grafeno - hBN [33,57,67,68].

Por último, en términos generales, estas estructuras tienen la ventaja de poseer interfaces muy limpias, a causa de las fuerzas de van der Waals, que atraen a los cristales adyacentes y exprimen eficazmente los contaminantes atrapados o los fuerzan a formar "burbujas" de micrómetros [33]. Esto permite dispositivos a escala de 10 mm que estén efectivamente libres de contaminación.

I-1.1.1- Heteroestructuras laterales

Una "heteroestructura lateral" (o de unión lateral) consiste en diferentes cristales 2D unidos en una sola capa atómica, es decir, hace referencia a aquellas estructuras en 2D en las cuales una monocapa de un compuesto se ha crecido continuando con la estructura cristalina de una monocapa de otro compuesto (unidas lateralmente por enlaces químicos) [34,44].

A diferencia de lo mencionado anteriormente para la obtención de heteroestructuras verticales, que pueden ser apiladas por métodos no muy complejos, la fabricación de estructuras laterales es un poco más complicada, ya que los átomos de diferentes materiales 2D necesitan unirse entre sí formando una unión lateral bien unida. De todas formas, estas estructuras pueden ser obtenidas por diversos métodos, que implican la modificación de técnicas convencionales de fabricación de materiales 2D, como CVD por ejemplo [33,44,69-74].

Experimentalmente, se ha demostrado que las heteroestructuras laterales pueden presentar aplicaciones en dispositivos electrónicos 2D, como uniones *p-n*, circuitos integrados atómicamente delgados y resonador de circuito cerrado dividido, entre otras [34,44,69].

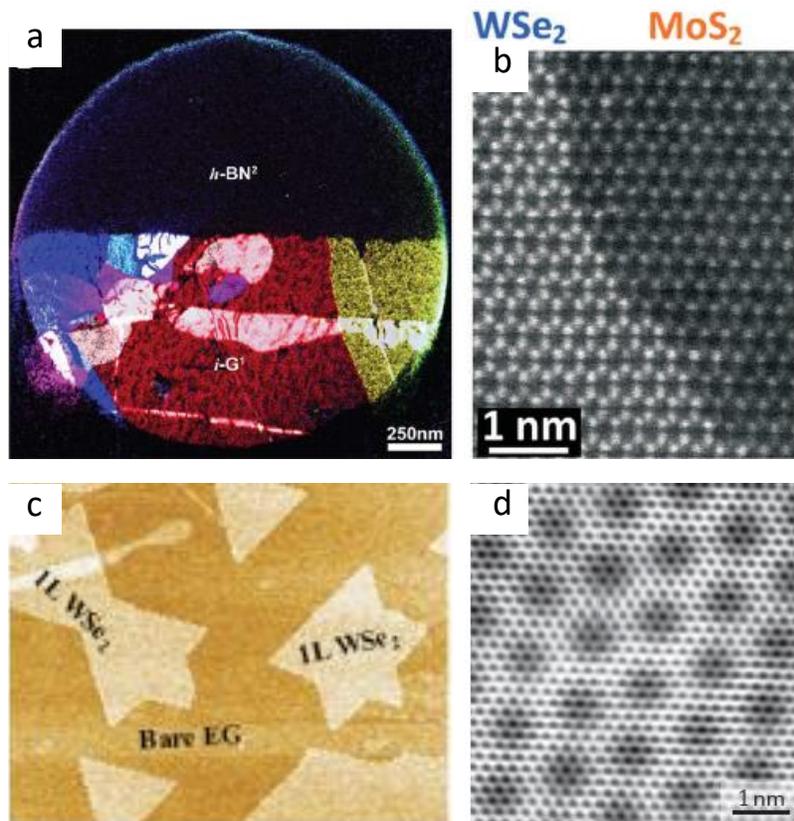


Figura I-3: a) Imagen de TEM (dark-field) de color falso de una heteroestructura lateral hBN-grafeno suspendida. b) Imagen de TEM de una heteroestructura lateral de WSe₂-MoS₂. c) Imagen de AFM de una heteroestructura vertical de WSe₂-grafeno. d) Patrón de Moiré observado para una heteroestructura vertical de grafeno-hBN. Imágenes a-c tomadas de Ref.33 y d de Ref.34.

I-2- Crecimiento de capas cristalinas

Como ya se adelantó, el estudio de nucleación, coalescencia y crecimiento posterior de capas cristalinas ha sido uno de los temas en eclosión en la última década en el campo del crecimiento de cristales y por lo tanto de la Ciencia y Tecnología de Materiales. Antes de profundizar en estos temas, es necesario introducir el concepto de “epitaxialidad”, cuya característica es la más importante a tener en cuenta cuando se busca crecer capas cristalinas adecuadas para ser implementadas en dispositivos electrónicos, ya que la calidad de las mismas afecta altamente la performance y eficiencia de dichos dispositivos.

I-2.1- Epitaxialidad

La epitaxialidad es uno de los fenómenos más interesantes de la ciencia de materiales, en especial del crecimiento de cristales. La condición más sencilla, muchas veces tomada como la única realmente epitaxial, y por tanto la más tratada, es la homoepitaxialidad, o sea el crecimiento de una capa monocristalina sobre un sustrato cristalino del mismo compuesto [8,14]. Más complicada pero también muy estudiada es la heteroepitaxialidad, o sea el crecimiento de una capa cristalina de un compuesto sobre un cristal de otro compuesto de constantes de celda similares, fundamento de variados dispositivos basados en heteroestructuras [8,14]. Mucho menos estudiada y mucho más difícil es la grafoepitaxialidad o epitaxialidad artificial, o sea el crecimiento de una capa cristalina sobre sustratos amorfos [8,9,14]. En este trabajo en particular, se realizan experimentos en busca de avanzar hacia la obtención de capas grafoepitaxiales (depósitos sobre sustratos amorfos) y heteroepitaxiales (depósitos sobre grafeno) de BiI_3 .

Como se desprende del párrafo anterior, en la epitaxialidad influyen grandemente el sustrato y el compuesto que se desee crecer en forma epitaxial. Los sustratos, a grandes rasgos, pueden ser amorfos (por ejemplo vidrio, o sustratos cristalinos cubiertos con una capa amorfa, como es el caso de Si $(1\ 0\ 0)$ recubierto de SiO_2) o cristalinos, ya sea un monocristal o una capa cristalina (como sustratos de Si $(1\ 0\ 0)$, mono o pocas capas de grafeno sobre SiO_2/Si $(1\ 0\ 0)$, y láminas de mica o de Cu por ejemplo), como se mencionó anteriormente en la sección I-1.

En busca de la obtención de epitaxialidad (en todas sus variedades), en general se parte de la nucleación, para luego buscar la coalescencia de los núcleos (u otros mecanismos para el mismo

fin, como por ejemplo el acoplamiento orientado (“oriented attachment”), hasta obtener una capa continua del compuesto en cuestión. En particular, cuando se desea obtener capas de espesores atómicos, es muy importante tener un gran control sobre la nucleación, con el fin de obtener núcleos en sus primeras etapas de formación, apropiados para la obtención de las capas de interés a través de su coalescencia.

I-2.2- Mecanismos de nucleación y crecimiento

La nucleación de cristales comenzó a ser estudiada a comienzos del siglo pasado [12,75-77], en particular la nucleación en dos dimensiones, siendo tratada en textos donde se estudia el crecimiento de cristales y películas cristalinas [8,10,11], y dando lugar a la denominada “Teoría Clásica de Nucleación” (CNT). En dichos textos, se ha mencionado la termodinámica implicada en los procesos de nucleación [10,11,75-77] con más frecuencia que la cinética de los mismos [1,12,78-80].

Los primeros núcleos son de tamaño nanométrico, y hasta el desarrollo de equipos capaces de resolverlos, no se los pudo observar. Como consecuencia de ello, por mucho tiempo el tratamiento de estos temas pudo ser sólo teórico o teórico correlacionado con experimentos de etapas posteriores a la nucleación (observación de clusters fruto de los núcleos con crecimiento posterior, deduciendo los mecanismos de nucleación por extrapolación de resultados). Más tarde, el surgimiento de equipos de observación a escala nanométrica, como microscopio electrónico de barrido (SEM), microscopio electrónico de transmisión (TEM), microscopio de fuerzas atómicas (AFM), y microscopio electrónico de efecto túnel (STM), permitió dar paso al estudio de los núcleos en sus primeras etapas, y su evolución con el tiempo. A partir de ello, surgieron una gran cantidad de estudios que relacionaron teorías termodinámicas y cinéticas con las correspondientes observaciones [2,3,13,14].

En relación a las teorías de nucleación, por un lado la postura clásica (aceptada durante la mayor parte del siglo XX) plantea, entre otras cosas, que los núcleos cristalinos crecen a partir de la unión de átomos, moléculas ó iones (como bloques constructores) de sus elementos constitutivos, hasta adquirir un tamaño de núcleo “crítico”, momento en el cual se vuelven estables, para luego continuar creciendo [1,8,9,13,14,75-80]. Por otra parte, con la ayuda de los avances tecnológicos

mencionados en el párrafo anterior, se han reportado evidencias experimentales, apoyadas por estudios teóricos, que comprueban (para varios casos) la existencia de otras entidades “pre-nucleación” que dan lugar posteriormente a la formación de los núcleos cristalinos propiamente dichos (mediante su agregado), lo cual dio origen a las llamadas “Teorías No-Clásicas de Nucleación”, que coexisten hoy en día [81-86]. Dichas entidades han sido observadas tanto en crecimientos en solución como en fase vapor (CVD y algunos PVD). Es importante destacar que, la principal diferencia existente entre estas entidades reportadas recientemente y las entidades “pre-núcleo crítico” que menciona la CNT, es que las primeras son estables, lo que da un giro importante en cuanto al estudio de la termodinámica de nucleación. Además, las mismas implican “clusters” de átomos, iones o moléculas, con diámetros de unos pocos nanómetros, y pueden presentar diferentes estructuras, ya sea puramente amorfas o con cierto ordenamiento [82,84]. El diagrama de Figura I-4 esquematiza dos mecanismos diferentes para el crecimiento cristalino de carbonato de calcio, según el enfoque clásico por un lado, y uno alternativo por otro. Además, en las imágenes de Figura I-5 se pueden observar evidencias experimentales de la existencia de los mencionados clusters pre-nucleación y su participación en la obtención de los primeros núcleos cristalinos, como plantean las nuevas teorías de nucleación. Por otra parte, en la Figura I-6-(a), se muestra la variación en el ΔG durante la nucleación clásica y no-clásica para el caso de crecimiento en solución de CaCO_3 .

A partir de las evidencias experimentales mencionadas surge entonces la idea de que la nucleación se da a partir del agregado de estos “clusters pre-nucleación”, dando paso en primer lugar a la formación de nanopartículas, que luego, mediante procesos como coalescencia ó acoplamiento orientado, dan lugar a etapas posteriores de crecimiento.

Para el caso particular de métodos de crecimiento en fase vapor, cabe destacar que, ya hace varios años que la prenucleación fue informada como la formación de fases metaestables en la deposición de películas por Deposición física de vapor (PVD) [87-89]. Además, la nucleación no-clásica ha sido muy estudiada en los últimos años en crecimientos por CVD, como por ejemplo para el diamante y el silicio, para los cuales se demostró su crecimiento a partir de nanopartículas como bloques de construcción, además de observarse que dichas nanopartículas no eran neutras, y que particularmente su carga eléctrica desempeña un papel fundamental en el proceso [83,86]. De dichos estudios surgió además el concepto de un nuevo mecanismo muy interesante que se denomina "Teoría de las nanopartículas cargadas (TCN)", que establece que

las películas delgadas crecidas en fase vapor, lo hacen a partir de la nucleación de nanopartículas cargadas (ya presentes en la fase vapor) en la mayoría de los procesos de CVD y PVD [83,86].

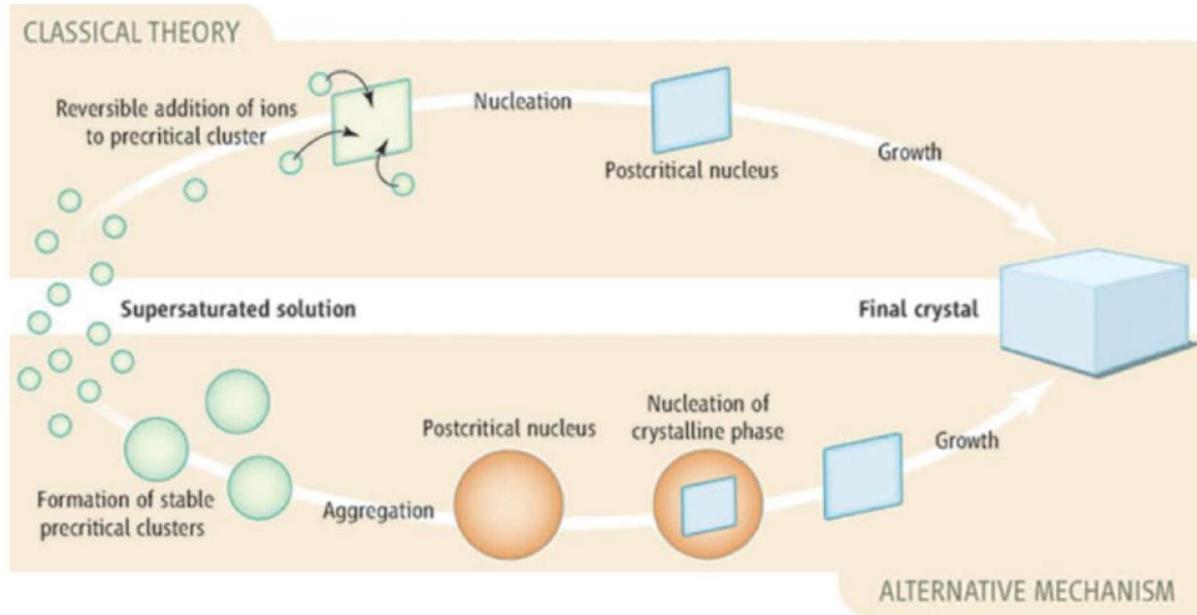


Figura I-4: “De acuerdo con la teoría clásica de nucleación, la nucleación del carbonato de calcio se realiza mediante la adición de iones a un solo grupo (arriba). El carbonato de calcio se forma a través de un mecanismo diferente, en el cual la nucleación de ACC (carbonato de calcio amorfo) ocurre mediante la agregación de grupos estables, amorfos y precríticos (abajo). La fase de ACC nucleada cristaliza posteriormente para generar el producto cristalino estable final”. Figura tomada de Ref. 84

Se han reportado además estudios in situ del tamaño de dichas nanopartículas cargadas (“CNPs”), para diferentes condiciones experimentales, observándose por ejemplo un gran aumento de la cantidad y del tamaño de las CNPs generadas en la fase vapor al aumentar la temperatura de reacción, tanto para partículas de carga positiva como negativa (ver Figuras I-6-(b) y I-6-(c)) [83,86]. A su vez, otros estudios muy interesantes han mostrado que dichas CNPs (presentes en el vapor) crecen con el tiempo de reacción, lo cual fue observado fijando diferentes tiempos de “delay” entre el comienzo de la reacción de CVD y la deposición propiamente dicha, siendo el tiempo de deposición mucho menor que el delay (ver Figura I-6-(d)) [83].

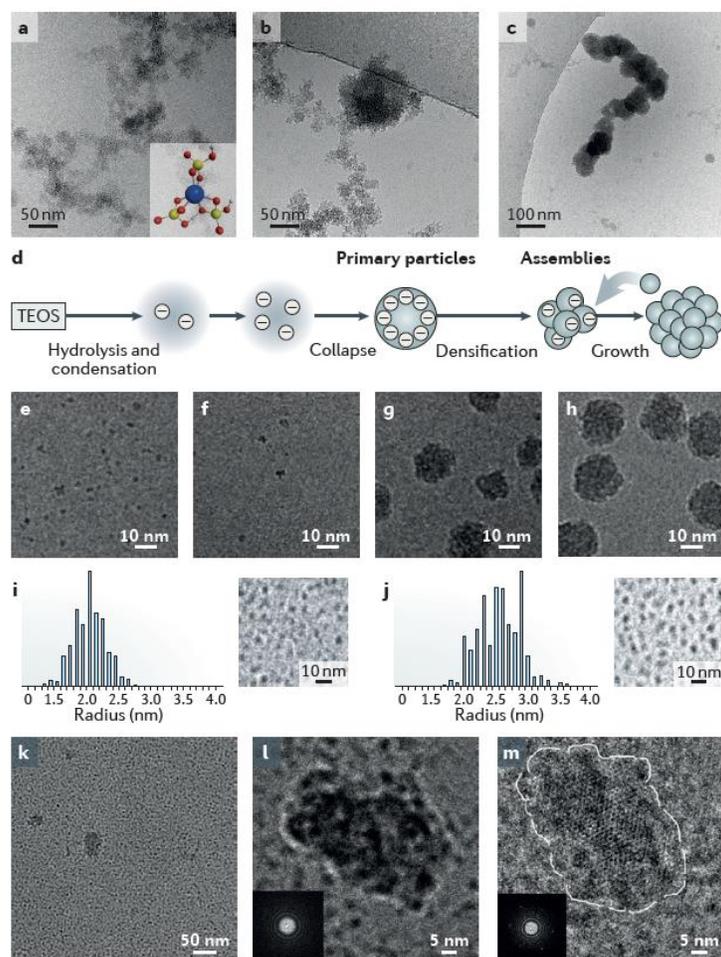


Figura I-5: “Series de tiempo de Crio-TEM que muestran nucleación y crecimiento. (a-c) Nucleación de fosfato de calcio a partir de complejos de pre-nucleación. Hebras poliméricas de complejos de nucleación previa de tamaño nanométrico (2-20 minutos) (parte a). El recuadro muestra la estructura propuesta del complejo de pre-nucleación a partir de cálculos *ab initio*. Nucleación de nanoesferas amorfas de fosfato de calcio a través del colapso de las hebras poliméricas (10-20 minutos) (parte b). Agregación de nanoesferas (15-60 minutos) (parte c). (d-h) Nucleación y crecimiento de nanopartículas de sílice monodispersas. Hidrólisis del ortosilicato de tetraetilo (TEOS) (parte d). Formación de partículas primarias después de 30 minutos (parte e). Nucleación de nanopartículas de 3.5 nm a través de la agregación y densificación después de 40 minutos (parte f). Crecimiento de nanopartículas a través de la acumulación de partículas primarias después de 45 minutos (parte g) y 2 horas (parte h). (i-m) Evolución de nanopartículas de sílice a cristales de zeolita. Distribuciones del tamaño de partícula e imágenes de microscopía electrónica de transmisión criogénica (crio-TEM) de partículas primarias frescas (parte i) y envejecidas 180 días (parte j). Nanopartículas de sílice que se forman en un fondo de partículas primarias en un sol mantenido durante 200 días a temperatura ambiente (parte k). Imágenes crio-TEM de alta resolución registradas de nanopartículas después de 200 días (parte l) y 220 días (parte m). Las inserciones son transformaciones rápidas de Fourier que muestran la transición amorfa a cristalina”. Figura tomada de Ref.82

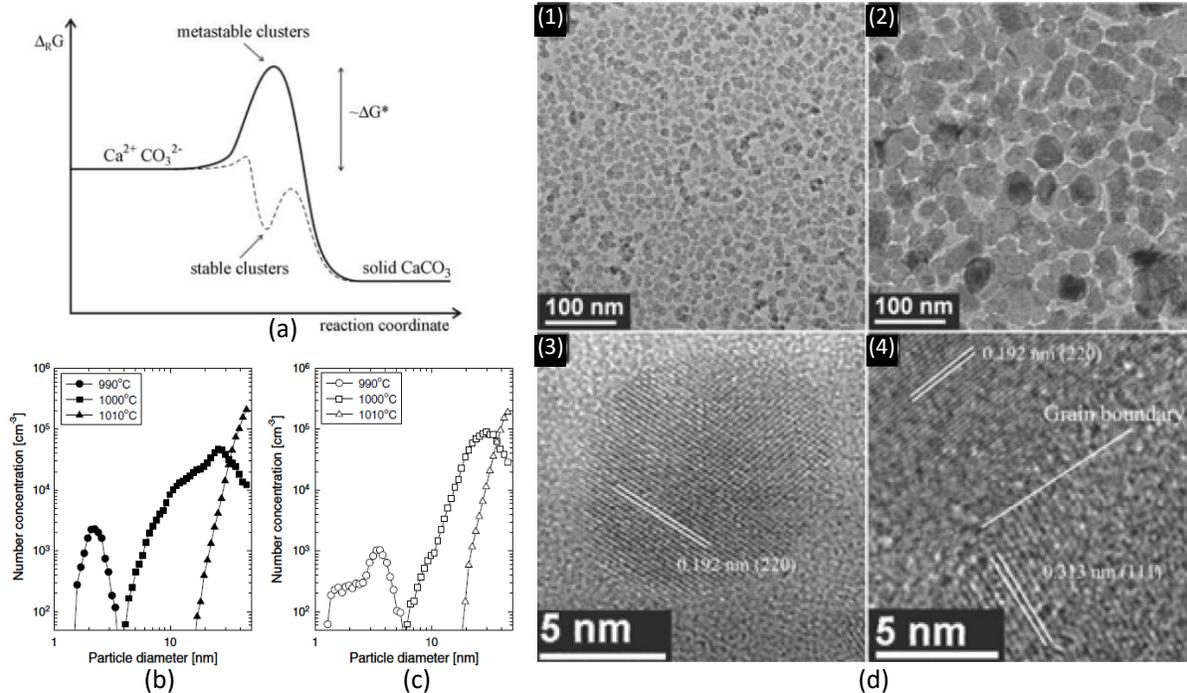


Figura I-6: a) “Ilustración esquemática de la entalpía de reacción libre $\Delta_R G$ versus la coordenada de reacción. En la vista clásica (línea en negrita), se forman grupos metaestables y la nucleación ocurre cuando se supera la entalpía de nucleación crítica ΔG^* . De hecho, los grupos estables (línea discontinua) se forman con una barrera de activación insignificante en comparación con la energía térmica. La estructura y la profundidad del mínimo indicado permanecen desconocidas, así como la altura de la barrera de activación para la nucleación”; b-c) “La distribución de tamaños de (b) nanopartículas de carbono cargadas positivamente y (c) negativamente a diversas temperaturas del reactor”; d) “Imágenes TEM de nanopartículas de silicio iniciales depositadas durante 20 segundos después de tiempos de retraso de (1) 0 min y (2) 5 min, y (3) y (4) muestran respectivamente las imágenes de HR de (1) y (2)”. Imagen a tomada de Ref.85, b-c de Ref.86, y d de Ref.83

Por otra parte, un aspecto muy importante a tener en cuenta cuando se busca la nucleación en 2D, es la influencia de la interacción núcleo-sustrato. En relación a ello, se han planteado tres modelos, aplicables a nucleación cercana al equilibrio, que explican las direcciones de crecimiento que se favorecen en un núcleo según sea la relación de afinidades núcleo-sustrato y núcleo-núcleo. Estos modelos se denominan: Volmer-Weber, Frank-van-der-Merwe y Stranski-Krastanov, y se esquematizan en la Fig. VI-1 de Anexos. Cabe destacar además que se pueden encontrar interesantes similitudes de los modelos de nucleación de Volmer-Weber y de Stranski-

Krastanov [76,77] con el correspondiente modelado [2], y variados estudios sobre nucleación [90-93].

Además, para el caso particular de compuestos anisotrópicos (como HgI_2 o BiI_3), y debido a dicha anisotropía, se sabe que éstos pueden nuclear con diferentes planos cristalográficos orientados paralelos al sustrato. La razón de ello está relacionada con la energía de adhesión de los núcleos al sustrato, que depende del plano cristalino; cuando una entidad de un compuesto anisotrópico se adhiere al sustrato para formar un núcleo, puede hacerlo en principio en cualquiera de sus planos. Cuando la nucleación se da en condiciones de homoepitaxialidad, la energía de adhesión se minimiza cuando el núcleo se ubica continuando con la estructura del cristal, como ya se adelantó. Cuando la nucleación se da sobre un cristal de otro compuesto, la energía de adhesión de cada plano dependerá de la relación entre las celdas de sustrato y compuesto, y por último, en condiciones de grafoepitaxialidad (sobre un sustrato amorfo), el sustrato no da ninguna orientación de crecimiento, y el núcleo puede adherirse al sustrato en cualquiera de sus planos, dependiendo de las energías de adhesión núcleo-sustrato amorfo [8,9].

Finalmente, cabe destacar que, además de la nucleación, cuya importancia ya fue remarcada, la etapa posterior a ella, mediante la cual los núcleos dan lugar a las capas buscadas, es también muy importante, y viene siendo estudiada desde el siglo pasado [8,9,14]. Entre los mecanismos por los cuales procede el agregado de núcleos se puede mencionar la coalescencia propiamente dicha y el acoplamiento orientado (“oriented attachment”). La primera ha sido tratada en las teorías de maduración de Ostwald [94,95] o de Smoluchowski [96,97], que son verificadas experimentalmente [2,4,98], siendo además posible encontrar estudios completos de nucleación y coalescencia, como por ejemplo en solución [5,90]. Por su parte, el acoplamiento orientado difiere de la coalescencia por la particularidad de que los núcleos a agregarse se “acomodan” previamente de modo de poseer la misma orientación al momento de coalescer, dando lugar a la formación de monocristales perfectos, en lugar de entidades con varios dominios cristalinos orientados en diferentes direcciones, como puede suceder en la coalescencia [5,83,99]. Esta ventaja del acoplamiento orientado permite obtener capas de mejor calidad para las aplicaciones que se buscan en este trabajo.

I-2.3- Método de crecimiento

Existen muchos métodos de crecimiento de cristales, que permiten crecer cristales con diferentes características y a partir de una gran diversidad de sustancias, dependiendo de su posterior aplicación. A su vez, se definen tres formas básicas de crecimiento dependiendo de la fase a partir de la cual se realiza: crecimiento en fase vapor, crecimiento en solución y crecimiento desde el fundido. En este trabajo en particular se utiliza el crecimiento por deposición física de vapor (PVD) a partir de un haz molecular generado por sublimación, en un sistema cerrado.

El crecimiento en fase vapor permite crecer cristales en bulk, films de diversos espesores (en especial epitaxiales), y a su vez cristales con diferentes hábitos [8,9]. Dentro de este método, se encuentran dos grandes variantes: deposición física de vapor (PVD) que implica un proceso netamente físico, y deposición química de vapor (CVD) que implica reacción química. En particular, en el crecimiento por deposición física de vapor, la sustancia es transportada hacia el cristal o film en crecimiento bajo la misma forma química que su vapor, no implicando reacciones químicas. Las técnicas que utilizan este método se pueden clasificar en cuatro grandes grupos de crecimiento basándose en la forma en que la sustancia es administrada a la zona de cristalización: “molecular-beam method” o haz molecular, “cathode sputtering method”, o “sputtering” catódico, cristalización en sistemas cerrados y cristalización en flujo de gas inerte [8].

I-3- Material escogido para este trabajo

El triyoduro de bismuto, compuesto escogido como objeto de estudio de este trabajo, es un semiconductor compuesto, perteneciente al grupo de los llamados “haluros de metales pesados”, que son conocidos por sus interesantes propiedades y aplicaciones, principalmente en el campo de la imagenología de radiaciones [100-109].

I-3.1- Haluros de metales pesados

Además de MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2 , entre los varios semiconductores que tienen estructura laminar, o “en capas”, se encuentran los haluros de metales pesados, con enlaces fuertes entre los átomos de los planos $(0\ 0\ l)$ y débiles a lo largo del eje c cristalográfico. Son por tanto

compuestos anisotrópicos, lo cual se verifica en sus propiedades [101,110]. Al estudiar su nucleación y crecimiento en capas, esta anisotropía ha determinado que puedan observarse islas y capas con cristales orientados en diferentes direcciones, con su eje *c* cristalográfico paralelo o perpendicular al sustrato [111,112].

En cuanto a su aplicación, los compuestos mencionados son adecuados para la elaboración de detectores de radiación ionizante, debido a su alto coeficiente de absorción de radiación X y gamma (que permite tener detectores de pequeño espesor), su alta E_g (energía de banda prohibida), y su relativamente baja energía necesaria para formar un par electrón-hueco. Esta última característica, junto con el alto coeficiente de absorción de radiación, les permite tener una buena eficiencia (ya que generan gran cantidad de portadores), y trabajar con ellos a temperatura ambiente (ya que la temperatura no afecta demasiado su desempeño), lo que representa una ventaja frente a otros materiales que deben ser enfriados (como Ge). Los films cristalinos de estos compuestos pueden llegar a tener importantes aplicaciones tecnológicas, tales como celdas solares y dispositivos de obtención de imágenes [100-109,113], para las cuales, éstos deben ser crecidos preferiblemente de forma epitaxial. Se han reportado films policristalinos y films orientados sobre vidrio en diversos trabajos, y algunos sobre TFTs o CMOS, en sistemas para mamografía o radiografía digital, obteniéndose en todos los casos mejores resultados para films con crecimiento orientado que para aquellos policristalinos [105,109,113].

I-3.2- BiI₃

BiI₃ en particular, como ya se adelantó, ha sido ampliamente estudiado como material para detectores de rayos X de aplicación en imagenología directa y digital, debido a su Band-gap (1.67 ± 0.09 eV (indirecto) en bulk [114], cuyo diagrama de bandas y la correspondiente zona de Brillouin se pueden ver en Figura I-8) que permite la detección a temperatura ambiente [100], su alto coeficiente de absorción de radiación (85 μm absorben el 90% de la radiación de 20 keV), el alto número atómico de sus constituyentes y su alta densidad (5,8 g/cm³). Posee además una movilidad de electrones de (260 ± 50) cm²/Vs [103] y un coeficiente de absorción mayor a 10^5 cm⁻¹ en la región visible del espectro solar, lo que sugiere la posibilidad de obtener altas fotocorrientes a pequeños espesores de films cristalinos (<1 μm) y de allí la posibilidad de ser

aplicado en celdas fotovoltaicas [113,115]. Además, debido a la similitud existente entre los cationes Bi^{3+} y Pb^{2+} , se espera que compuestos similares a los recientemente estudiados para Pb^{2+} (como MAPbI_3) pero con Bi^{3+} posean similares propiedades, con la ventaja además de ser más amigables con el medio ambiente, ya que el Bi posee una toxicidad muchísimo más baja que la del Pb [113].

Es además un material apropiado para la nucleación por deposición física de vapor, con un punto de fusión de 408 °C, una alta presión de vapor en su punto de fusión (70 Torr), y para temperaturas menores a él [116,117], y debido a que no presenta cambios polimórficos entre su punto de fusión y la temperatura ambiente [118-119].

La fase cristalina más comúnmente encontrada de este compuesto es de tipo Romboédrica, y pertenece al grupo espacial R-3 (nro. 148) [120], cuya estructura se esquematiza en la Figura I-7. Dicha estructura está formada por octaedros de BiI_6 unidos por sus extremos, siendo ocupados 2/3 de los sitios de los cationes, y cada capa estructural consiste en capas de I-Bi-I con enlaces fuertes entre los átomos del plano, y unidas entre sí por enlaces de van der Waals a lo largo del eje c cristalográfico. Los planos atómicos del BiI_3 perpendiculares al eje c cristalográfico muestran una estructura hexagonal “panal de abeja”, similar a las de grafeno y MoS_2 .

En particular, los films cristalinos de este compuesto pueden tener importantes aplicaciones tecnológicas, tales como celdas solares [113,115,121-123], y dispositivos de obtención de imágenes con radiaciones ionizantes [104-107], como ya se adelantó. Para esta última aplicación, los films deben ser crecidos sobre circuitos matriciales, como ser “Thin-film transistors” (TFTs) y “Complementary metal–oxide–semiconductor” (CMOS). Dichos dispositivos son amorfos o al menos con una estructura diferente a la estructura cristalina del yoduro de bismuto, por lo que en este trabajo se utilizan en principio sustratos amorfos, con el fin de simular las nucleaciones en el sustrato final.

En cuanto al crecimiento de cristales de este compuesto, se conocen antecedentes de crecimiento de monocristales por el método de Bridgman [101-103,113,124] y por PVD [125,126], platelets y nanoplatelets por sublimación en corriente abierta (physical vapor transport (PVT)) y por recristalización [104,127-129], films por PVD, PVT y spin-coating [105-107,112,113,130,131], nanopartículas por diversos métodos [105,132-136] y nanotubos core-shell por “capillary filling”

(dentro de nanotubos de carbono o WS₂) [137,138]. Se han reportado además tratamientos de annealing térmico y en presencia de una corriente de vapor de solvente [131,139].

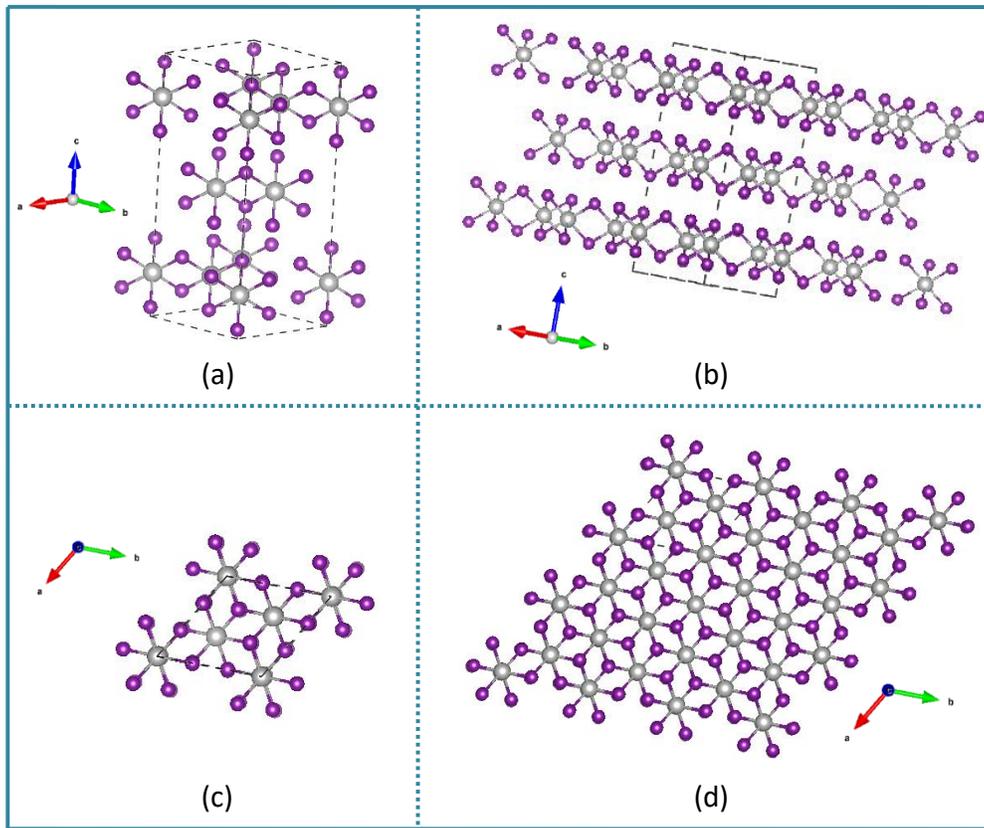


Figura I-7: Se muestra diagrama de estructura cristalina de BiI₃ proyectada sobre diferentes direcciones; (a) y (c) muestran su celda unidad, mientras que (b) y (d) muestran su estructura extendida. Las imágenes fueron obtenidas utilizando el software VESTA, a partir del archivo CIF de la estructura. **Sistema cristalino: Rombohédrico; grupo espacial: R-3 (nro. 148); constantes de celda: $a=b=7.5192 \text{ \AA}$, $c=20.7210 \text{ \AA}$, $\sigma=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, [120]**

Se han encontrado reportes de estudios teóricos (por DFT) sobre monocapas cristalinas de BiI₃, que concluyen que dichas monocapas serían estables, con constantes de celda cristalina a (o b) algo mayores que las del material “bulk” (7.64 Å, 7.60 Å, 7.59 Å, para una, dos y tres capas y 7.54 Å para el “bulk” respectivamente según [122]; 7.590 para una monocapa y 7.504 para el bulk según [123]) y con una energía de banda prohibida de 1.57-1.63 eV (indirecta), reducida respecto a la ya citada del material “bulk”, y muy cerca del valor ideal de materiales de uso en celdas solares [122,123]. Uno de estos reportes contempla también la heteroestructura grafeno-BiI₃, concluyendo que la interacción entre grafeno y BiI₃ es débil, típicamente una interacción de van der Waals. Asimismo, el estudio de dicha heteroestructura muestra un corrimiento hacia el

rojo de su absorción, y un aumento de la capacidad de absorber fotones de menores energías, así como del espectro visible, mostrando propiedades mejoradas al absorber luz en aplicaciones como fotosensores o celdas solares fotovoltaicas [122]. En el caso de grafeno-MoS₂, una heteroestructura muy estudiada como ya se mencionó, se tienen estructuras panal de abeja con lados del hexágono de 1.42 Å (Gr) y 2.41 Å (MoS₂) [140,141]. Entre los objetivos de este posgrado se encuentra la preparación y caracterización de la heteroestructura grafeno-BiI₃, con estructuras “panal de abeja” con hexágonos de 1.42 Å y 4.38 Å respectivamente, lo que puede permitir el “acomodo” de la estructura hexagonal del BiI₃ en hexágonos mayores de grafeno que incluyan 3 hexágonos de 1.42 Å de lado en cada uno de sus lados. De hecho, el estudio teórico de láminas de BiI₃ sobre grafeno mencionado anteriormente reporta para la heteroestructura una energía de formación de 0.023 eV por átomo con un espaciado en equilibrio entre ambas capas de 3.67 Å (una típica interacción de van der Waals) [122], de donde se concluye su viabilidad y estabilidad.

Además de los estudios teóricos mencionados, se han encontrado al menos dos reportes experimentales de obtención de heteroestructuras utilizando BiI₃ como uno de sus componentes. Uno de ellos muestra la obtención de la heteroestructura de van der Waals grafeno-BiI₃, ya estudiada teóricamente como se adelantó [121]. El otro presenta la obtención de las heteroestructuras de van der Waals WSe₂-BiI₃ y WS₂-BiI₃, y la aplicación de la primera en la fabricación de un diodo de tipo p-n [129]. Cabe destacar que, en el estudio experimental de la heteroestructura grafeno-BiI₃ mencionado, se reporta una mejora notable en la orientación y calidad cristalina de la capa de BiI₃ crecida sobre grafeno con respecto a una crecida sobre SiO₂/Si (ver imágenes de Figura VI-2 de Anexos) como se espera teóricamente debido a la orientación inducida por la estructura cristalina del grafeno y a la interacción de van der Waals entre las capas, además de su utilización en la preparación de dispositivos fotosensibles ultrasensibles, y de interesantes resultados obtenidos del estudio de las propiedades ópticas de dicha heteroestructura, mostrando su posible aplicación en dispositivos optoelectrónicos de alta performance [121].

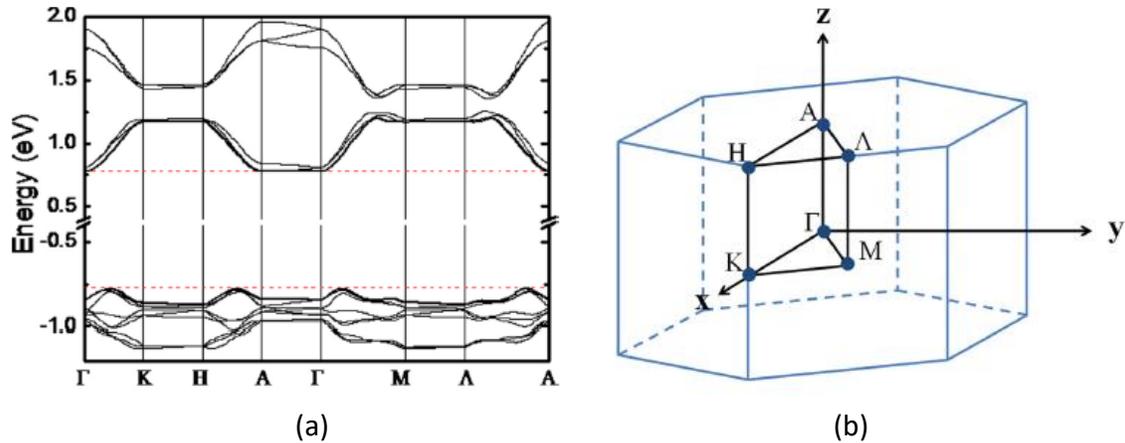


Figura I-8: Se muestra el diagrama de bandas de BiI₃ (a) y su correspondiente zona de Brillouin (b). Ambos tomados de Ref.114

I-4- Antecedentes en el grupo de trabajo

El Grupo de Trabajo en que se enmarca esta tesis ha estudiado, en los últimos años, capas cristalinas de semiconductores compuestos, crecidas por el método de deposición física de vapor. Primeramente se obtuvieron capas policristalinas, luego orientadas, siempre de espesores del orden de los micrómetros. La orientación de las capas resultó depender de las condiciones de crecimiento, en especial para BiI₃, pues la anisotropía ha determinado que puedan observarse láminas con cristales orientados en diferentes direcciones, con su eje c cristalográfico paralelo o perpendicular al sustrato [105,112]. En vista de que las capas orientadas daban lugar a detectores de aplicación en imagenología digital de radiaciones con mucho mejores propiedades que las policristalinas, se buscó primero la mayor orientación posible. Luego, se comenzó la búsqueda de capas monocristalinas sobre sustratos amorfos (vidrio), como una primera aproximación a los sustratos que se usan en la aplicación en imagenología, comenzando, lógicamente por la nucleación. Se comprobó que la nucleación de HgI₂ y BiI₃ por deposición física de vapor sobre sustratos amorfos sólo ocurre en condiciones de supersaturación cercanas a cero, agregando además, en el caso del HgI₂, cierta presión inicial de gas inerte [130,142]. Se agrega a esto, en el caso de HgI₂, que sólo en esas condiciones se obtienen nucleaciones en la fase roja, estable a temperatura ambiente. Estos resultados, únicos y muy valiosos, fueron obtenidos, sin embargo, con clusters de núcleos, y no con núcleos, dado el tamaño de las entidades observadas. Efectivamente, para HgI₂ se obtuvieron clusters de tamaño de algunas micras, mientras que para

BiI_3 se obtuvieron nucleaciones de tamaño mínimo de algunas décimas de micra; ambos tipos de clusters se obtuvieron además, muy separados entre sí [111,143,144]. Sin embargo, los núcleos de otros materiales que dan lugar a posterior coalescencia son de tamaños menores a 100 nm [2,3]. Por tanto, en esas instancias no se observaron núcleos, sino etapas posteriores de coalescencia y crecimiento. A fin de lograr observar núcleos en sus primeras etapas y luego su coalescencia es necesario reducir su tamaño a escala nano y aumentar su densidad superficial, lo que se puede hacer reduciendo el vacío inicial en las nucleaciones por ejemplo, y controlando con mayor precisión atmósfera, temperaturas y tiempos. Con el fin de realizar experimentos cumpliendo los requisitos mencionados, se diseñó y construyó un sistema para PVD (mostrado en Figura VI-3), que puede alcanzar un vacío de hasta 1E^{-8} mmHg y permite controlar mejor los tiempos y temperaturas de cada corrida por poseer un shutter y sistemas de control y medición de temperatura mejores a los usados anteriormente. Esto mejora enormemente las condiciones de los experimentos, tanto para estudios cinéticos como termodinámicos. El sistema ya ha sido utilizado anteriormente para nucleaciones de BiI_3 [145].

El Grupo posee además experiencia en preparación, caracterización y aplicación de semiconductores compuestos a escala nanométrica en celdas fotovoltaicas y en detectores de radiación, tanto de yoduro de mercurio como de tri-yoduro de bismuto [132-136].

I-5- Objetivos

Como objetivo general de este trabajo, se propone el estudio de la nucleación, y etapas posteriores de crecimiento, de tri-yoduro de bismuto sobre sustratos amorfos y grafeno, con el fin de avanzar hacia la obtención de mono o pocas capas (de alta calidad) de este compuesto sobre dichos sustratos, adecuadas para su aplicación en dispositivos tecnológicos, ya sea optoelectrónicos, de obtención de imágenes, entre otros.

I-5.1- Objetivos específicos

- ✓ Preparación y caracterización de nucleaciones de BiI_3 sobre sustratos amorfos, variando diferentes condiciones experimentales, con el fin de optimizar dicho proceso, y así obtener nucleaciones adecuadas para ser sometidas a etapas posteriores de coalescencia, acoplamiento orientado, etc.

- ✓ Preparación y caracterización de algunas nucleaciones de BiI_3 sobre sustratos de grafeno, con el fin de realizar un estudio primario del sistema grafeno- BiI_3 y poder comparar dichas nucleaciones con aquellas obtenidas en el ítem anterior, y con otras reportadas en bibliografía
- ✓ Preparación y caracterización de algunos films (crecimiento posterior) de BiI_3 sobre sustratos amorfos y grafeno, con el fin de realizar un estudio primario de la influencia del sustrato en etapas de crecimiento posterior, y evaluar la importancia y/o necesidad de continuar avanzando con el estudio y control de las etapas previas de crecimiento

II - Materiales y métodos

BiI₃ fue depositado por Deposición Física de Vapor (PVD) sobre sustratos amorfos y grafeno, utilizando para ello el equipo mostrado en la Figura VII-3 de Anexos. Se variaron condiciones de deposición tales como: tipo de sustrato utilizado, cantidad de BiI₃ colocada a sublimar, temperaturas de fuente y sustrato, distancia fuente-sustrato, tiempo de deposición, momento en el cual se abre el shutter en el transcurso del experimento, y método de finalización del mismo. Además, al comienzo de los experimentos se realizaron 3 purgas con N₂ (gas) de baja pureza, con el fin de acelerar el desplazamiento del vapor de H₂O atmosférico contenido en la cámara de sublimación, entre otros vapores (como por ejemplo isopropanol utilizado para la limpieza y acondicionamiento de la cámara y sus diferentes partes) y así facilitar la obtención del vacío inicial requerido.

Los depósitos obtenidos fueron caracterizados en morfología, composición química y estructura cristalina, por medio de las siguientes técnicas y equipos:

- ✓ Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM): Microscopio de Fuerzas Atómicas Bruker ICON
- ✓ Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): Microscopio electrónico de barrido JEOL 5900
- ✓ Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FEG-SEM): Microscopio electrónico de barrido FEG (Field Emission Gun), marca ZEISS, modelo SIGMA, Torre GEMINI 1
- ✓ Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM): Microscopio de transmisión electrónica de alta resolución, 200 KV, JEOL 2100 (TEM, STEM, SAED y EDS)
- ✓ Espectrometría de Dispersión de Energía (EDS): Sondas EDS acopladas a los 3 equipos de microscopía electrónica mencionados en los puntos anteriores
- ✓ Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED): Microscopio de transmisión electrónica de alta resolución, 200 KV, JEOL 2100
- ✓ Difracción de Rayos X (XRD): Difractómetro de rayos X de polvo Panalytical, modelo Empyrean

- ✓ Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS): Equipo Omicron-Scienta
- ✓ Espectroscopía Óptica por Transmitancia: Banco óptico equipado con lámpara de arco corto de Xe (1000 W de potencia, modelo ORIEL 6271) como fuente de excitación óptica (ésta posee un espectro amplio que abarca desde el UV (~ 280 nm) hasta el IR (> 2µm), chopper (SRS SR540), monocromador (ORIEL 77250), fotodiodo de área ancha como detector (UDT 11-09-001-1 100 mm²) y amplificadores Lock-in (SRS SR530 y EG&G 5209)

El BiI₃ utilizado fue sintetizado (a partir de Bi₂O₃CO₂.H₂O y KI) y purificado por fusión zonal anteriormente por el grupo, además de ser sometido a varias (2 a 3) purificaciones por sublimación antes de ser utilizado.

Se utilizaron sustratos de Vidrio (“V”, Floating glass) de 19 mm x 19 mm y 1,1 mm de espesor; de carbono (“C”) de 2 tipos: Film de C de 15-25 nm de espesor soportado sobre grilla de TEM de Cobre o Níquel, y Film de C ultrafino (espesor menor a 3nm) soportado sobre una “red” de C más gruesa, y ésta a su vez sobre grilla de TEM de Cobre; y de grafeno de dos tipos: 3-5 capas de grafeno sobre SiO₂ ultradelgado (200nm) / Si (1 0 0) (675µm), de 5mmX5mm de área, y grillas de TEM de monocapa de grafeno soportada sobre una grilla de Si₃N₄.

II-1- Primera aproximación a la etapa de nucleación de BiI₃

A partir de resultados anteriores obtenidos por el grupo y continuando con el trabajo realizado en el marco de la Tesis de Licenciatura en Química “Nucleación orientada de tri-yoduro de bismuto sobre sustratos amorfos” [145], se realizaron experimentos con el fin de obtener depósitos con partículas cada vez más pequeñas y separadas entre sí, lo cual podría ser considerado como un primer acercamiento al estudio de la nucleación de BiI₃. Para ello, se depositó en primera instancia sobre sustratos amorfos, por su bajo costo y por tener la posibilidad de compararlos con resultados de trabajos anteriores del grupo. Los primeros experimentos se realizaron sobre vidrio, que luego fue sustituido por films de carbono amorfo, ya que estos últimos se consiguen depositados sobre grillas de Microscopía Electrónica de Transmisión, lo que permitió caracterizarlos con un equipamiento de alta resolución disponible en el laboratorio del grupo, y así obtener datos de mejor calidad y estudiar en detalle partículas no visibles por Microscopía Electrónica de Barrido, además de poder obtener datos de la estructura cristalina de las diferentes

partículas observadas. A su vez, el último experimento de esta sección fue reproducido sobre vidrio para poder analizar por Difracción de Rayos X convencional el depósito obtenido. Las condiciones experimentales utilizadas se detallan en la Tabla II-1, y se esquematizan en la Figura VII-4.

Exp.	Cantidad colocada a sublimar ($\pm 0,1$) (mg)	Cantidad sublimada ($\pm 0,1$) (mg)	Distancia fuente - sustrato ($\pm 0,5$) (mm)	Temp. de sustrato (± 1) ($^{\circ}\text{C}$)	Temp. de Fuente ($\pm 0,8$) ($^{\circ}\text{C}$)	Presión inicial / final (mBar)	Tiempo de sublimación (± 1) (s)	Sustrato
V-0	955,7	37,9	15,0	42	260,0	$(9,10 \pm 2,73) \text{E}^{-6} / (7,23 \pm 0,36) \text{E}^{-1}$	600	vidrio
V-1-t	1027,0	36,1	15,0	42	260,0	$(7,80 \pm 2,34) \text{E}^{-6} / (7,20 \pm 0,36) \text{E}^{-1}$	60	vidrio
C-1-t	1034,7	189,1	15,0	42	260,0	$(8,45 \pm 2,54) \text{E}^{-6} / (7,23 \pm 0,36) \text{E}^{-1}$	60	C amorfo
C-2-sh	1007,4	70,6	15,0	42	260,0	$(8,05 \pm 2,42) \text{E}^{-6} / (5,52 \pm 0,28) \text{E}^{-1}$	60	C amorfo
C-3-t	1035,4	113,9	15,0	42	260,0	$(7,37 \pm 2,21) \text{E}^{-6} / (5,69 \pm 0,28) \text{E}^{-1}$	10	C amorfo
V-3-t	1034,7	47,5	15,0	42	260,0	$(2,58 \pm 0,77) \text{E}^{-5} / (3,00 \pm 0,15) \text{E}^{-1}$	10	vidrio

Tabla II-1: Se detallan las condiciones experimentales correspondientes a los experimentos realizados en busca de un primer acercamiento al estudio de la nucleación de BiI_3 .

Nota: Las muestras son nombradas siguiendo el siguiente patrón: **X-n-x**, siendo “X” la inicial del material que compone al tipo de sustrato utilizado, “n” un número entero, partiendo de 0 (en la muestra inicial) que va aumentando a medida que se realizan variaciones consecutivas en las condiciones experimentales (exceptuando el cambio en el tipo de sustrato), y “x” la inicial (o las primeras dos letras) de la condición experimental que se ha variado en ese experimento.

II-2- Optimización de la nucleación de BiI_3 sobre sustratos amorfos

Una vez obtenido y caracterizado un depósito considerado como un buen acercamiento a la etapa de nucleación del material en cuestión, se continuó variando controladamente diferentes condiciones experimentales (una a la vez) en busca de optimizar las condiciones de nucleación, a ser tenidas en cuenta para posteriores coalescencias y etapas de crecimiento de capas. Para ello, en principio se continuó trabajando sobre sustratos amorfos, y luego se realizaron experimentos

sobre sustratos cristalinos, como se detalla en el siguiente punto. Las condiciones experimentales estudiadas se muestran en la Tabla II-2, y se esquematizan en la Figura VII-5.

Exp.	Cantidad colocada a sublimar ($\pm 0,1$) (mg)	Cantidad sublimada ($\pm 0,1$) (mg)	Distancia fuente - sustrato ($\pm 0,5$) (mm)	Temp. de sustrato (± 1) ($^{\circ}\text{C}$)	Temp. de Fuente ($^{\circ}\text{C}$)	Presión inicial / final (mBar)	Tiempo de sublimación (± 1) (s)
C'-0	1035,4	113,9	15	42	$260,0 \pm 0,8$	$(7,37 \pm 2,21) \text{E}^{-6} / (5,69 \pm 0,28) \text{E}^{-1}$	10
C'-m	206,6	16,0	15	42	$260,0 \pm 0,8$	$(3,46 \pm 1,04) \text{E}^{-5} / (2,15 \pm 0,11) \text{E}^{-1}$	10
C'-d	993,9	61,2	30	42	$260,0 \pm 0,8$	$(6,90 \pm 2,07) \text{E}^{-6} / (3,48 \pm 0,17) \text{E}^{-1}$	10
C'-d-t	1000,8	87,7	30	42	$260,0 \pm 0,8$	----- / -----	2
C'-Ts	1002,4	127,9	15	66	$260,0 \pm 0,8$	$(3,30 \pm 0,99) \text{E}^{-5} / (9,63 \pm 0,48) \text{E}^{-1}$	10
C'-Tf	1038,1	1,5	15	42	$200,0 \pm 0,6$	$(2,90 \pm 0,87) \text{E}^{-5} / (6,90 \pm 0,35) \text{E}^{-2}$	10
C'-v	1014,2	2,9	15	42	$260,0 \pm 0,8$	$(1,30 \pm 0,39) \text{E}^{-5} / (4,93 \pm 0,25) \text{E}^{-1}$	10

Tabla II-2: Se detallan las condiciones experimentales fijadas en busca de una optimización de las mismas para experimentos de nucleación de BiI_3 (sobre films de carbono amorfo, detallados anteriormente). Cabe aclarar que el experimento nombrado aquí como “C'-0” es el mismo que el “C-1-t” de la parte anterior. Por otra parte, durante el experimento “C'-d-t” se percibieron graves fallas en el medidor de presión del equipo de PVD, por lo que los valores de presión inicial y final correspondientes a dicho experimento no son confiables, y por ello no se muestran en esta tabla. El experimento se completó de todas formas utilizando los tiempos de estabilización de condiciones conocidos de los demás experimentos.

II-3- Evaluación de la influencia del tipo de sustrato en la nucleación de BiI_3

Luego de haber avanzado en el estudio de la nucleación de BiI_3 sobre sustratos amorfos, se realizaron experimentos sobre grafeno como sustrato, con el fin de estudiar si existe orientación preferencial de los núcleos inducida por el sustrato, así como otras posibles variaciones de lo observado en sustratos amorfos. Las condiciones experimentales estudiadas se muestran en la Tabla II-3.

Exp.	Cantidad colocada a sublimar ($\pm 0,1$) (mg)	Cantidad sublimada ($\pm 0,1$) (mg)	Distancia fuente - sustrato ($\pm 0,5$) (mm)	Temp. de sustrato (± 1) ($^{\circ}\text{C}$)	Temp. de Fuente ($\pm 0,8$) ($^{\circ}\text{C}$)	Presión inicial / final (mBar)	Tiempo de sublimación (± 1) (s)	Sustrato
C'-0	1035,4	113,9	15	42	260,0	$(7,37 \pm 2,21) \text{E}^{-6} / (5,69 \pm 0,28) \text{E}^{-1}$	10	C amorfo
C'-d-t	1000,8	87,7	30	42	260,0	----- / -----	2	C amorfo
G'-0	1033,6	166,3	15	42	260,0	$(8,00 \pm 2,40) \text{E}^{-5} / (8,22 \pm 0,41) \text{E}^{-1}$	10	Grafeno*
G'-0-2	1026,5	90,2	15	42	260,0	$(4,80 \pm 1,44) \text{E}^{-5} / (8,00 \pm 0,40) \text{E}^{-1}$	10	Grafeno**
G'-d-t	1035,1	74,2	30	42	260,0	$(4,90 \pm 1,47) \text{E}^{-5} / (7,21 \pm 0,36) \text{E}^{-1}$	2	Grafeno*

Tabla II-3: Se detallan las condiciones experimentales fijadas en busca de evaluar la influencia del tipo de sustrato en la nucleación de BiI_3 . Los dos primeros experimentos ya fueron mencionados en la Tabla II-2, pero se muestran con el fin de ser comparados con los nuevos. * grillas de TEM de monocapa de grafeno soportada sobre una grilla de Si_3N_4 ; **3-5 capas de grafeno sobre SiO_2 ultradelgado (200nm) / Si (1 0 0) ($675\mu\text{m}$), de $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ de área

NOTA: Luego del estudio de las nucleaciones mencionadas hasta aquí, se comenzaron a llevar a cabo experimentos de coalescencia de las mismas, pero debido a que los resultados obtenidos son escasos y muy preliminares, no serán presentados en este trabajo.

II-4- Crecimiento posterior de BiI_3

En busca de optimizar las condiciones de nucleación de BiI_3 sobre sustratos amorfos, se realizaron varios experimentos que por sus características pueden ser considerados como depósitos en etapas de crecimiento posterior, algunos de los cuales ya fueron mencionados. En este punto se muestran los resultados obtenidos para uno de ellos y para un experimento similar realizado sobre grafeno. Éste último se ha realizado con el fin de evaluar el crecimiento de BiI_3 sobre grafeno, ya que en el grupo no se han crecido films sobre dicho compuesto anteriormente, y en bibliografía recién en el último año se publicó un reporte de depósitos de este tipo. En la Tabla II-4 se detallan las condiciones experimentales correspondientes.

Exp.	Cantidad colocada a sublimar ($\pm 0,1$) (mg)	Cantidad sublimada ($\pm 0,1$) (mg)	Distancia fuente - sustrato ($\pm 0,5$) (mm)	Temp. de sustrato (± 1) ($^{\circ}\text{C}$)	Temp. de Fuente ($\pm 0,8$) ($^{\circ}\text{C}$)	Presión inicial / final (mBar)	Tiempo de sublimación (± 1) (s)	Sustrato
V-0	955,7	37,9	15	42	260,0	$(9,10 \pm 2,73) \text{E}^{-6} / (7,23 \pm 0,36) \text{E}^{-1}$	600	vidrio
G-0	1049,2	105,8	15	42	260,0	$(3,32 \pm 1,00) \text{E}^{-5} / (6,38 \pm 0,32) \text{E}^{-1}$	300	Grafeno**

Tabla II-4: Se detallan las condiciones experimentales fijadas en busca de evaluar el crecimiento posterior de BiI_3 sobre vidrio y grafeno. El primer experimento ya fue mencionado en la Tabla II-1. * grillas de TEM de monocapa de grafeno soportada sobre una grilla de Si_3N_4 ; **3-5 capas de grafeno sobre SiO_2 ultradelgado (200nm) / Si (1 0 0) (675 μm), de 5mmX5mm de área

III - Resultados y discusión

III-1- Primera aproximación a la etapa de nucleación de BiI₃

En la Figura III-1 se muestran imágenes de microscopía electrónica de los depósitos obtenidos al fijar las condiciones detalladas en la Tabla II-1. En primer lugar, cabe mencionar que la uniformidad es una característica muy importante a controlar en los depósitos en estudio si se tiene en cuenta la aplicación para la que se pretenden crecer. En este trabajo se han obtenido en general depósitos muy uniformes en la mayor parte de su extensión (ver Figura III-2), a excepción de la zona de los bordes, donde la densidad de partículas se ve disminuida junto con el tamaño de las mismas, lo cual puede deberse al apantallamiento que sufre dicha zona por estar en contacto con los bordes del soporte del sustrato en el experimento (ver Figura III-3).

Por otra parte, resulta de gran importancia el estudio de la composición química y estructura cristalina de los depósitos en estudio, con el fin de verificar que están compuestos por BiI₃ y no por productos de su descomposición. En relación a ello, mediante el análisis por XRD de los depósitos V-0, V-1-t, y V-3-t (repetición de C-3-t pero sobre vidrio) se han detectado señales que se pueden asignar a reflexiones de la estructura cristalina de BiI₃ [120], como se muestra en la Figura III-4, siendo varias de ellas correspondientes a las más intensas en el diagrama del patrón, lo que permite afirmar que los depósitos correspondientes presentan cristales de BiI₃ como es esperado. Para el caso del depósito V-0, se han detectado también señales que pueden ser asignadas a reflexiones de la estructura cristalina de I₂ (ubicadas en $2\theta = 23.76, 28.76$ y 36.54), como se señala en la Figura III-4, siendo todas ellas de las más intensas del diagrama del patrón [146]. Además, una de ellas podría también ser asignada al pico más intenso del diagrama de difracción de Bi ($2\theta = 23.76$) [147]. I₂ y Bi son productos de descomposición de BiI₃, que pueden haberse generado en la sublimación del material de partida (durante el experimento de PVD), o en el depósito, lo cual sucede con frecuencia en depósitos de este material (que tiende además a perder fácilmente su estequiometría por sublimación de I₂) y que ha sido observado en experimentos anteriores a este trabajo [145].

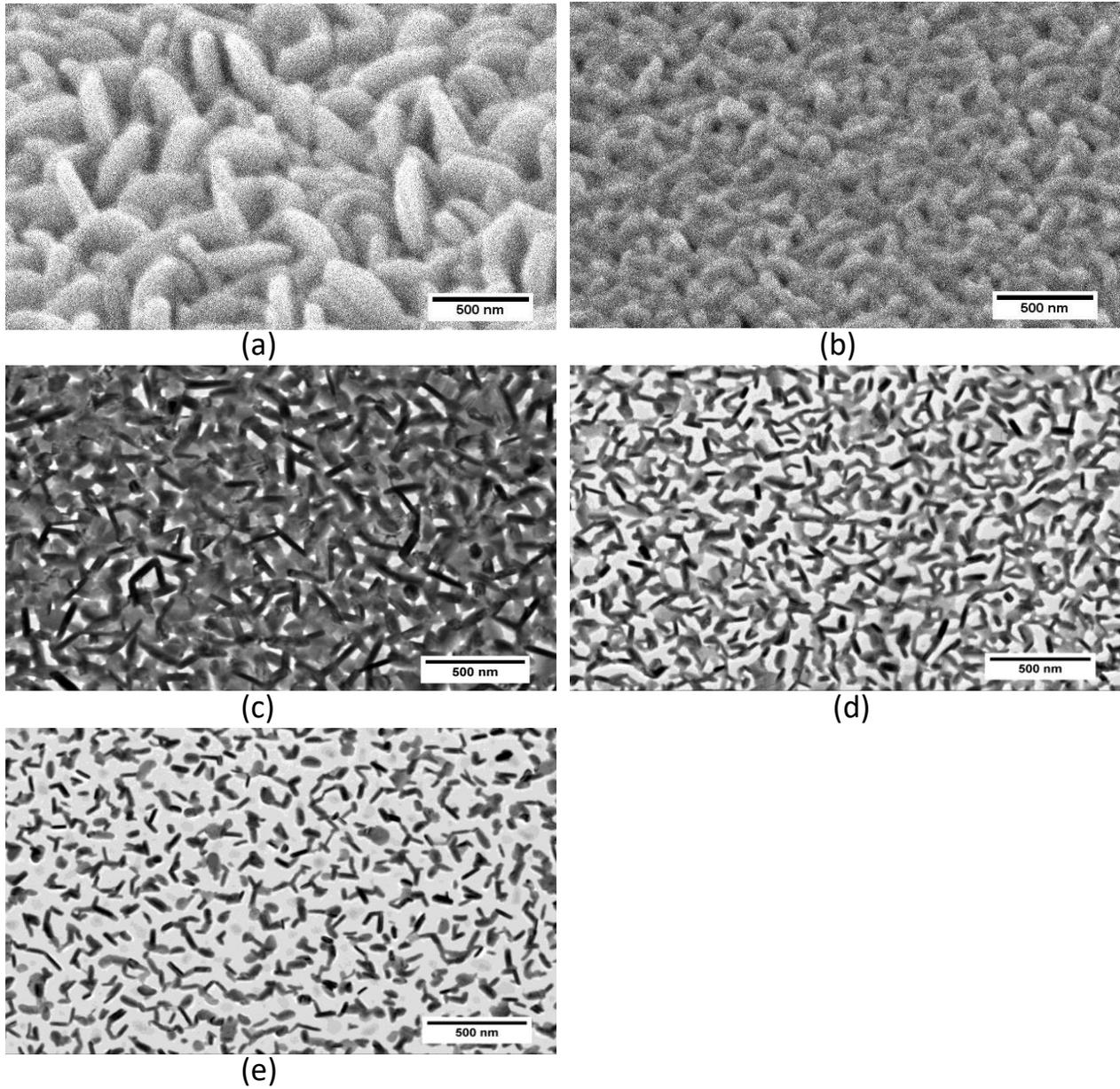
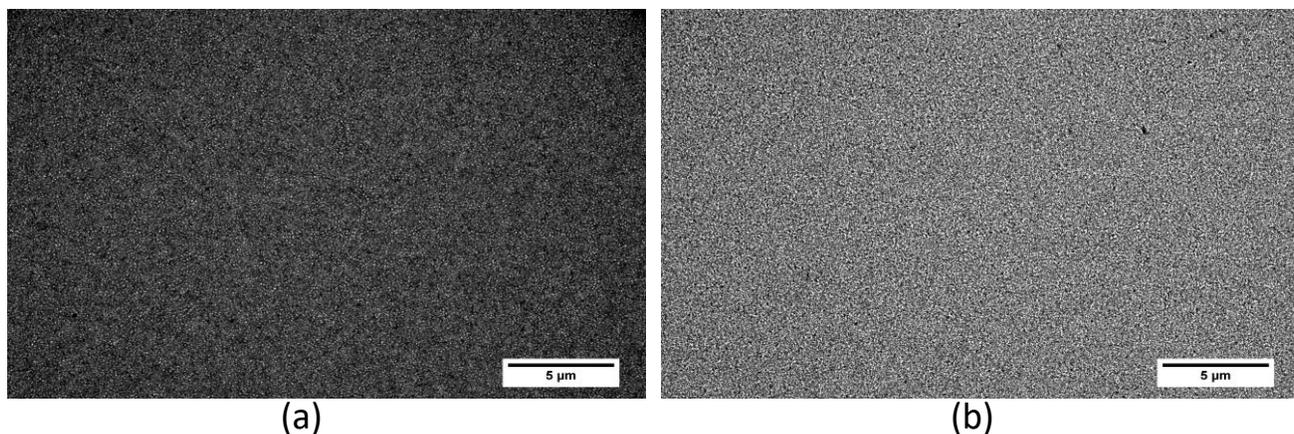


Figura III-1: Se muestran imágenes de SEM de los depósitos V-0 (a) y V-1-t (b) (equipo JEOL 5900); y de TEM de los depósitos C-1-t (c), C-2-sh (d) y C-3-t (e)

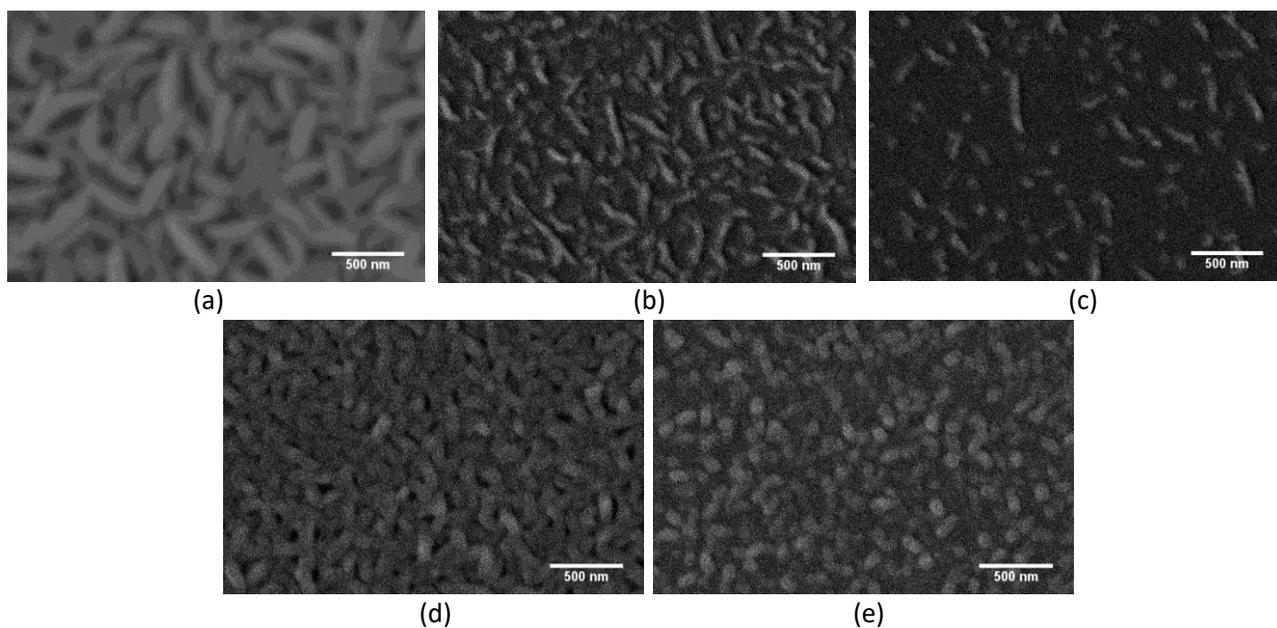
Cabe destacar además, que a partir de los diagramas de difracción obtenidos, se puede afirmar que los depósitos poseen cierta orientación preferencial, siendo ésta en la dirección $(3\ 0\ 0)$ para V-0 (muy notoria, como se puede confirmar en imágenes de microscopía) y V-1-t, y en la dirección $(0\ 0\ 3)$ para V-3-t (lo cual es favorable teniendo en cuenta las posibles aplicaciones de estas nucleaciones, y films obtenidos a partir de su crecimiento posterior).



(a)

(b)

Figura III-2: Se muestran imágenes de TEM (obtenidas a baja magnificación) de los depósitos C-1-t (a) y C-2-sh (b).



(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Figura III-3: Se muestran imágenes de SEM del centro de los depósitos V-0 (a) y V-1-t (d); y de los bordes de los mismos: V-0 (b y c), V-1-t (e) (equipo JEOL 5900).

A su vez, los depósitos V-0, V-1-t y C-1-t fueron analizados también por EDS. Para el caso de V-0, se pudo constatar la presencia de Bi e I en la muestra en una relación I/Bi en % atómico igual a (2.860 ± 0.214) , en cuyo rango se encuentra la relación estequiométrica del compuesto de interés (igual a 3) (ver Figura III-5). Para el caso de V-1-t, se detectó I en un % atómico de (0.300 ± 0.102) %, pero no se pudo afirmar la presencia de Bi, lo que puede deberse a que su

señal esté por debajo del límite de detección del equipamiento, ya que de por sí la señal de I es muy baja, y para la de Bi se esperaría un tercio de la intensidad de esta última (Figura III-6).

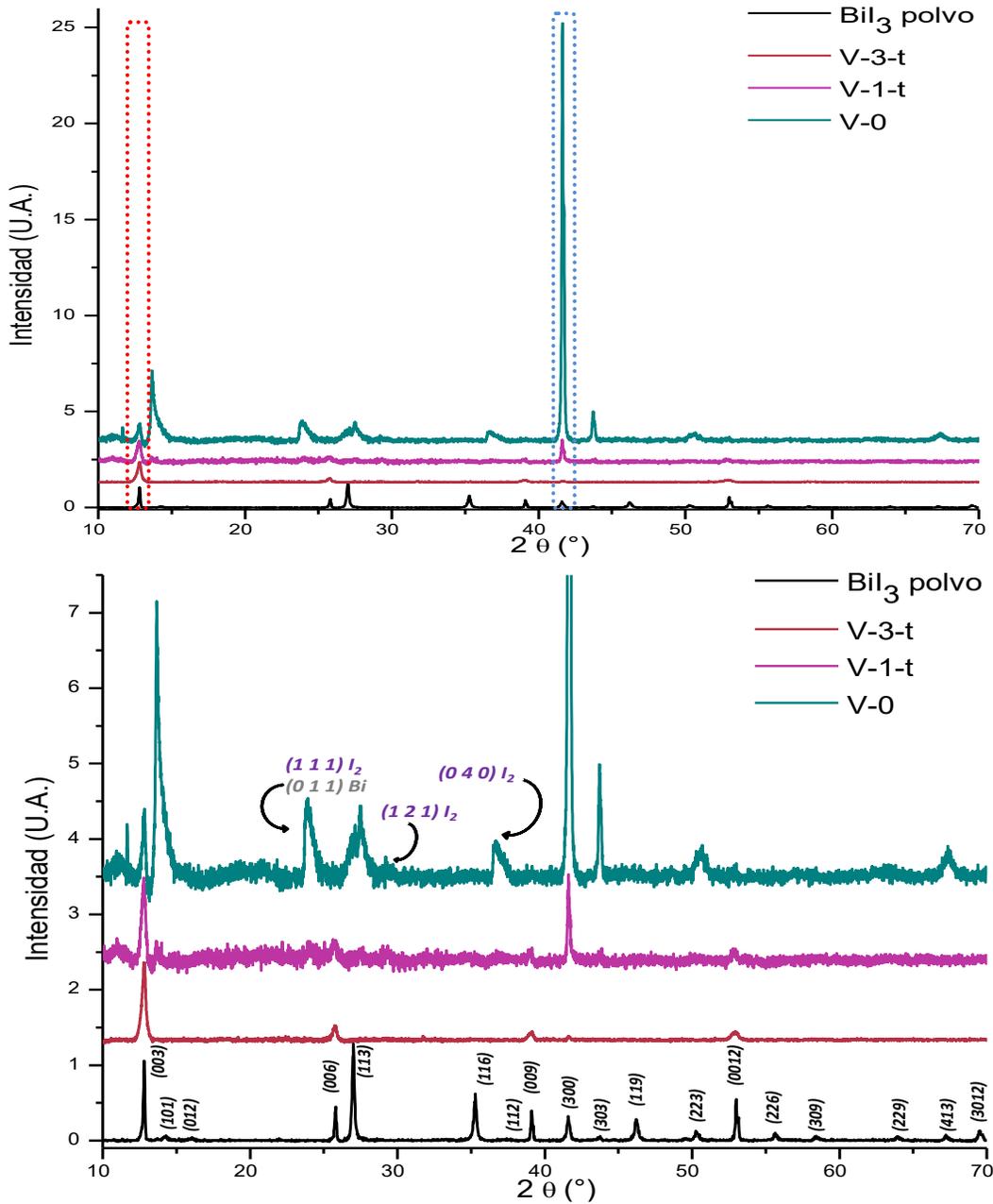


Figura III-4: Se muestran diagramas de XRD (geometría Bragg-Brentano) correspondientes al material de partida (en polvo) y a los depósitos V-0, V-1-t y V-3-t. Arriba se observan los diagramas completos y debajo se ha agregado una magnificación de los mismos para poder observar con mayor claridad señales poco visibles en la imagen superior. En esta última se agrega además la asignación de señales correspondiente según patrón de BiI_3 , y se señalizan picos correspondientes a I_2 y/o Bi [120,146,147]

Para el caso de C-1-t, se pudo constatar la presencia de Bi e I en la muestra en una relación I/Bi en % atómico igual a (1.95 ± 0.28) (Figura III-7), lo que muestra una pérdida de estequiometría con respecto al material de partida (polvo), que, como ya se mencionó, se observa comúnmente en depósitos de BiI_3 . En este caso en particular, dicha pérdida puede verse favorecida por la alta superficie específica (que es consecuencia del tamaño nanométrico de las partículas presentes), además del alto vacío y el haz de electrones (de muy alta energía) del equipo de HR-TEM, a los que fue sometida la muestra durante su análisis por TEM/EDS.

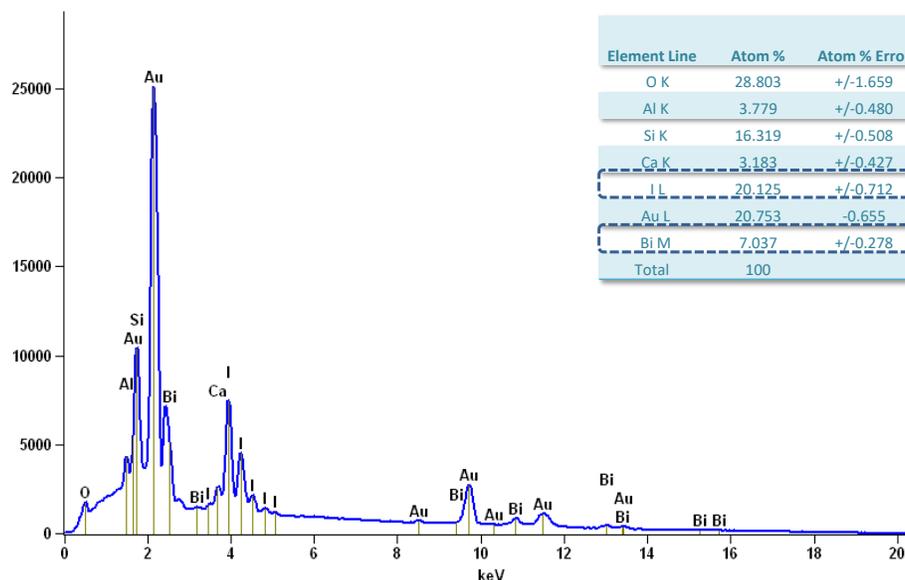


Figura III-5: Se muestran graficadas las señales obtenidas a partir del estudio por EDS del depósito V-0 (con asignación de los elementos a los que corresponde cada una). Arriba a la derecha se detallan los valores de % Atómico obtenidos del estudio cuantitativo de las mismas. Para su análisis, la muestra fue recubierta con oro. Equipo utilizado: sonda acoplada a SEM JEOL 5900.

Además, las muestras C-2-sh y C-3-t fueron caracterizadas por HR-TEM, y del tratamiento de las imágenes de alta resolución se pudieron obtener datos de distancias interplanares de los cristales observados, pudiendo ser la mayoría de ellas asignadas a familias de planos de la estructura cristalina de BiI_3 (para ambos depósitos), y algunas pocas a familias de planos de las estructuras cristalinas de Bi (en ambos depósitos), BiOI (producto de descomposición de BiI_3 debido a su reacción con el vapor de agua del ambiente) e I_2 (estos dos últimos sólo observados en C-2-sh) (ver Figura III-8) [120,146,147,148]. Estos resultados muestran por un lado un cierto grado de descomposición del BiI_3 en ambos depósitos, que probablemente sea a nivel superficial,

como consecuencia de su reacción con el vapor de agua del ambiente, que es muy difícil de evitar, si bien se intenta hacerlo mediante el almacenamiento de las muestras en vacío (o en presencia de un gas inerte, como Ar o N₂) y en presencia de sílica gel; y por otro lado una posible descomposición de BiI₃ en sus elementos constitutivos para el caso de C-2-sh, lo cual puede haber sucedido durante la sublimación, y haber dado lugar a la formación de algunos núcleos de Bi e I₂, o bien luego del experimento, y que seguramente en muestras con partículas en etapas de crecimiento posterior no sean detectados por ser muy poco abundantes o no continuar creciendo.

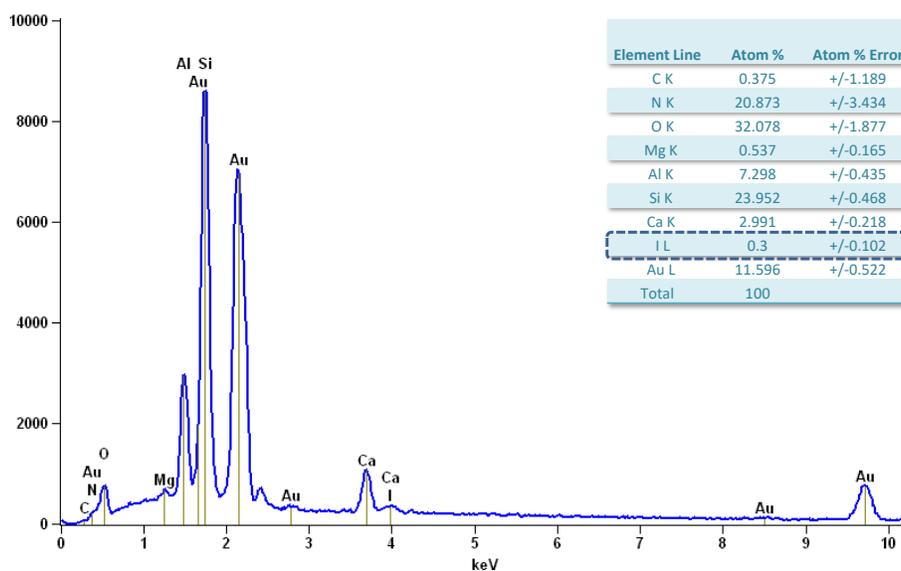


Figura III-6: Se muestran graficadas las señales obtenidas a partir del estudio por EDS del depósito V-1-t (con asignación de los elementos a los que corresponde cada una). Arriba a la derecha se detallan los valores de % Atómico obtenidos del estudio cuantitativo de las mismas. Para su análisis, la muestra fue recubierta con oro. Equipo utilizado: sonda acoplada a SEM JEOL 5900.

En base a los resultados discutidos, se puede afirmar que bajo las condiciones de trabajo, se han obtenido depósitos de BiI₃ como se esperaba, con cierta pérdida de estequiometría al menos para el caso de C-1-t, descomposición en sus elementos constitutivos para el caso de C-2-sh, y descomposición por reacción con el vapor de agua atmosférico para los casos de C-2-sh y C-3-t.

En relación a la morfología y tamaño de partícula de los depósitos en estudio, cabe destacar en primer lugar que, habiendo partido de condiciones experimentales que dan origen a un depósito con partículas tipo “platelets” del orden de 500 nm de diámetro y 100 nm de espesor (de lo que

se observa en la Figura III-1), se ha logrado obtener un depósito cuyas partículas no superan los 100 nm de largo y 30 nm de espesor (cuyos datos se detallan en Tabla III-1 y se obtienen del análisis de imágenes de TEM, ver Figura VII-8 de Anexos), mucho menores a las observadas en depósitos obtenidos anteriormente por PVD para BiI₃ [106,107,112], y del orden de los núcleos de otros materiales que dan lugar a posterior coalescencia [2,3]. A su vez, otro aspecto a resaltar tiene que ver con la distribución de las partículas mencionadas. En los dos primeros experimentos se observa una muy alta densidad de partículas, ya que éstas parecen estar en contacto cubriendo toda la superficie del sustrato. Por otra parte, en el último experimento de esta secuencia se ha obtenido una densidad de partículas mucho menor, ya que las mismas logran cubrir sólo un 34 % de la superficie del sustrato (ver Tabla III-1), y, si bien algunas se encuentran en contacto entre sí, son notoriamente distinguibles unas de otras.

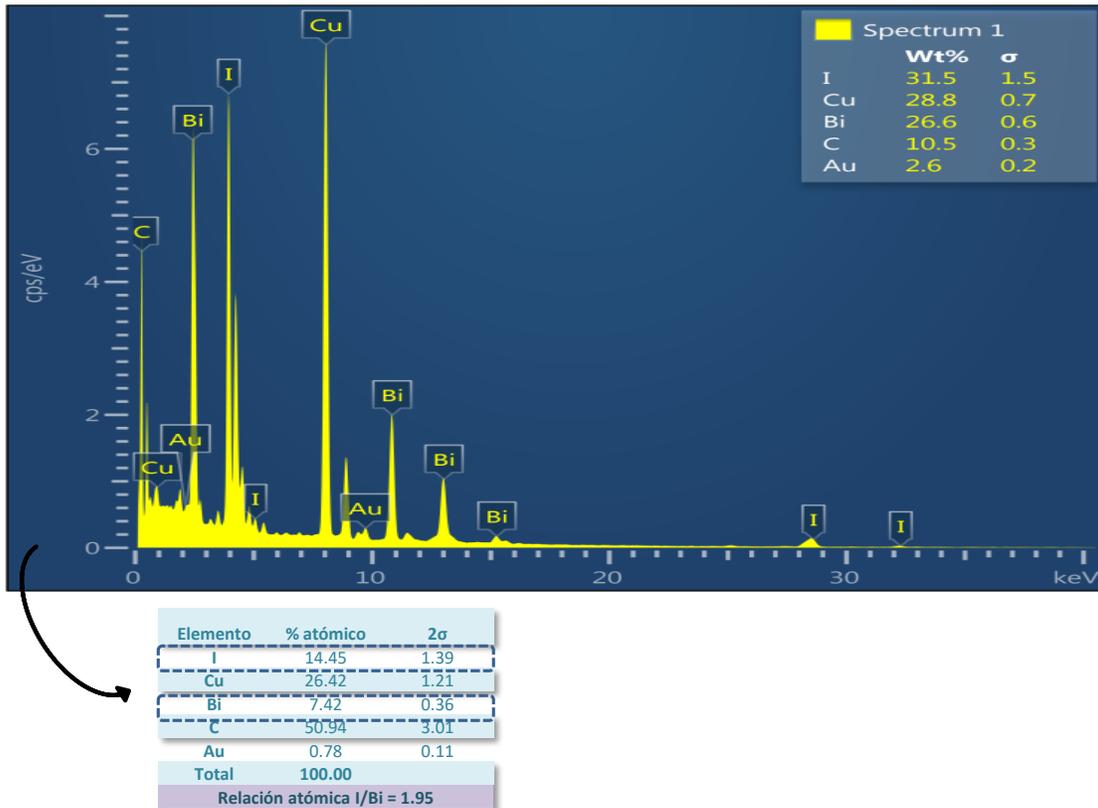
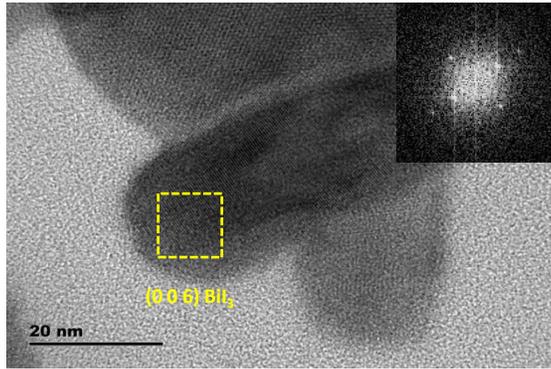


Figura III-7: Se muestran graficadas las señales obtenidas a partir del estudio por EDS del depósito C-1-t (con asignación de los elementos a los que corresponde cada una). Debajo se detallan los valores de % Atómico obtenidos del estudio cuantitativo de las mismas. Equipo utilizado: sonda acoplada a HR-TEM JEOL 2100.

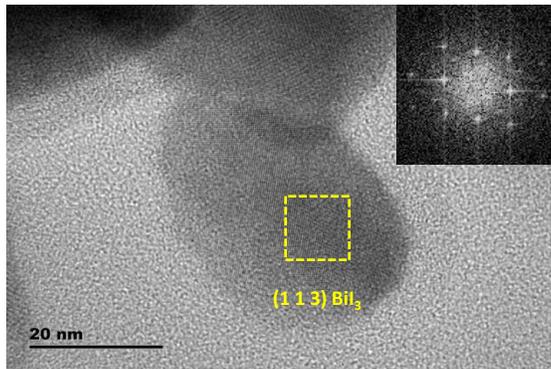
C-2-sh part A:



d (Å)		Reflexión Asignada
3.06	3.11	(2 0 2) BiI ₃
2.86	2.76	(0 2 4) BiI ₃
4.67	4.58	(0 0 2) BiOI
5.24	5.52	(0 1 2) BiI ₃
2.17	2.17	(3 0 0) BiI ₃
2.60	2.54	(1 1 6) BiI ₃
3.61	3.45	(0 0 6) BiI ₃

(a)

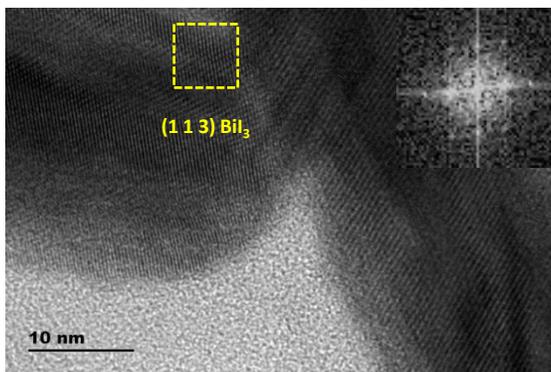
C-2-sh part B:



d (Å)		Reflexión Asignada
3.11	3.11	(2 0 2) BiI ₃
2.92	3.01	(1 0 2) BiOI
2.74	2.76	(0 2 4) BiI ₃
5.22	5.52	(0 1 2) BiI ₃
6.27	6.21	(1 0 1) BiI ₃
3.26	3.30	(1 1 3) BiI ₃
2.59	2.54	(1 1 6) BiI ₃
3.62	3.71	(1 1 1) I ₂

(b)

C-3-t part A:



d (Å)		Reflexión Asignada
3.30	3.30	(1 1 3) BiI ₃
5.05	4.92	(0 2 0) I ₂
2.13	2.17	(3 0 0) BiI ₃
5.62	5.52	(0 1 2) BiI ₃
4.36	4.58	(0 0 2) BiOI
2.80	2.76	(0 2 4) BiI ₃
5.22	5.52	(0 1 2) BiI ₃
3.09	3.11	(2 0 2) BiI ₃

(c)

Figura III-8: Se muestran ejemplos de imágenes de HR-TEM procesadas de C-2-sh (a y b) y C-3-t (c), junto con tablas resumidas de las distancias interplanares medidas en cada caso y su asignación a familias de planos de BiI₃, I₂ y BiOI [120,146,148].

Exp.	Área cubierta por partículas (%)	Partículas "A"				Partículas "B"	
		Largo medio (nm)	2 σ (nm)	Espesor medio (nm)	2 σ (nm)	Largo medio (nm)	2 σ (nm)
C-1-t	95	160	77	40	20	—	—
C-2-sh	41	78	40	26	13	86	52
C-3-t	34	74	40	24	13	82	46

Tabla III-1: Se detallan valores de % de área cubierta por partículas, largo y espesor de las mismas para los depósitos obtenidos en experimentos de Tabla II-1. Dichos parámetros se han determinado a partir del análisis de imágenes de TEM, utilizando para ello el software ImageJ y OriginPro 8. Los histogramas correspondientes se muestran en Figuras VII-6, VII-7 y VII-8 de Anexos.

Este resultado es muy prometedor tanto para la etapa de nucleación como para posteriores experimentos de coalescencia de dicho depósito, ya que, por un lado, en la etapa de nucleación no es deseable la presencia de grandes aglomeraciones de núcleos, pero por otro, la densidad de partículas debe ser suficiente como para permitir que las mismas puedan luego entrar en contacto y coalescer, y en este caso se puede decir que la distribución obtenida permite cumplir con ambos requerimientos.

En relación a la morfología de los depósitos, mientras que para el caso de V-0 se puede afirmar la presencia de “platelets” (cuyo eje c cristalográfico se encuentra paralelo al sustrato), esto no es posible para el caso de V-1-t, ya que la calidad de las imágenes de SEM no permite distinguir con claridad la forma de las entidades que lo componen (razón por la cual se sustituyó el vidrio por sustratos capaces de ser analizados en un TEM, como ya se adelantó). En el resto de los depósitos se observan dos tipos de “partículas”, nombradas como de tipo “A” y “B” en adelante en este trabajo (ver Figura III-9). Para el caso de C-1-t, sólo son distinguibles las partículas de tipo A, ya que las otras se encuentran unidas, formando una capa casi continua que parece estar debajo de las partículas de tipo B. En cuanto a su forma, las partículas B parecen tener morfología similar a platelets, cuyo eje c cristalográfico se encuentra perpendicular al sustrato. Las partículas A, por su parte, podrían en principio ser rods, o bien platelets cuyo eje c se encuentra orientado paralelo al sustrato (como en el caso del depósito V-0). Debido a que las imágenes obtenidas por TEM brindan información en dos dimensiones, con el fin de conocer con certeza la forma de dichas partículas, es necesario analizar los depósitos mediante técnicas que permitan conocer su altura, o bien su morfología en tres dimensiones. Para ello, se han obtenido topografías por AFM de las muestras C-2-sh y C-3-t (ver Figuras VII-7 y VII-8 en Anexos),

cuyos datos se tabulan en Tabla III-2. Cabe aclarar que, de las alturas medidas, la mayor se asignó a las partículas A por ser las que se muestran más oscuras en imágenes de TEM, lo que estaría asociado a que el haz de electrones del equipamiento es más absorbido en por éstas que por las partículas B, y, considerando que tienen todas la misma composición, esto estaría directamente asociado a una mayor altura con respecto a las partículas B. Recopilando dichos datos y los de largo y espesor de Tabla III-1, se podría decir que éstos se ajustan mejor a la hipótesis de la forma de tipo platelet para las partículas A.

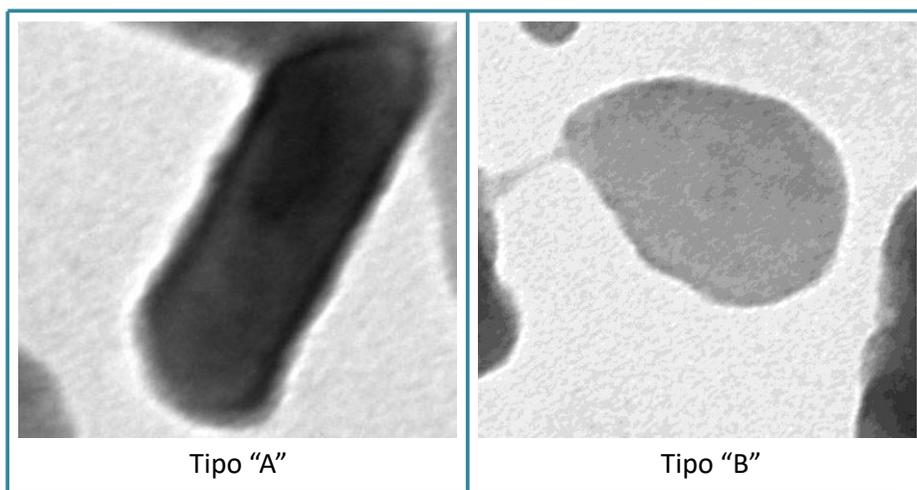


Figura III-9: Se muestra un ejemplo de cada uno de los tipos de partícula presentes en el depósito C-3-t, y que luego se ven también en los siguientes experimentos.

Experimento	Partículas "A"		Partículas "B"	
	H media (nm)	2σ (nm)	H media (nm)	2σ (nm)
C-2-sh	86	33	—	—
C-3-t	59	30	30	10

Tabla III-2: Se detallan valores de altura de partículas para los depósitos obtenidos en experimentos de Tabla II-1. Dichos parámetros se han determinado a partir del análisis de topografías de AFM, utilizando para ello el software NanoScope Analysis y OriginPro 8. Los histogramas correspondientes se muestran en Figuras VII-7 y VII-8 de Anexos.

Hasta aquí se ha logrado un gran avance en cuanto a disminución de tamaño y densidad de partícula, en busca de obtener nucleaciones de BiI₃ por PVD. Sin embargo, el hecho de que las partículas obtenidas se encuentren depositadas en dos orientaciones no es conveniente, ya que, para obtener una monocapa, o unas pocas capas epitaxiales del material en cuestión, los núcleos

a coalescer deberían encontrarse preferentemente crecidos en la misma orientación, y en este caso en particular, de preferencia en la orientación de las partículas B [112]; por lo que éste es un aspecto más a tener en cuenta para continuar variando las condiciones experimentales.

Por otra parte, algo mucho más novedoso que surge de los experimentos de esta secuencia, en particular del último de ellos, es la presencia de entidades aún más pequeñas que las ya analizadas. Se trata de pequeños “núcleos” de tamaños menores a 10 nm de diámetro agrupados entre sí como si estuvieran en una etapa apenas anterior a su coalescencia, como se puede observar en las imágenes de Figura III-10, lo cual puede considerarse como el mayor acercamiento a la etapa de nucleación de BiI₃ sobre sustratos amorfos obtenido. Dichas entidades fueron caracterizadas por HR-TEM, y de la transformada de Fourier de las imágenes obtenidas (mediante el software Digital Micrograph) se midieron distancias interplanares, de las cuales, la mayoría pueden ser asignadas a familias de planos de la estructura cristalina de BiI₃ y el resto a las de BiOI e I₂ (como impurezas provenientes de las descomposiciones mencionadas anteriormente) (ver Figura III-10).

Finalmente, como estudio complementario, se realizó la determinación del band-gap de V-3-t por espectroscopía óptica de transmisión¹. En la Figura III-11-a puede observarse el espectro de Transmitancia ($T(\lambda)$) del depósito; la curva negra corresponde al cálculo obtenido al utilizar el espectro de la lámpara como referencia, mientras que la azul corresponde a utilizar la señal del sustrato como referencia (ver señal del sustrato graficada en Figura VII-9 de Anexos). Ambos espectros muestran una alta transparencia hacia el rojo e IR cercano mientras que la transmitancia disminuye (aumenta la absorción) hacia el azul y UV. El hecho de que la transmitancia no vaya a 0 puede estar ocasionado en el pequeño espesor de las muestras (a comprobar) que no es suficiente para obtener una alta absorción de luz. A partir de los espectros de Transmitancia $T(\lambda)$ se puede obtener el espectro del coeficiente de absorción ($\alpha(\lambda)$) para la muestra, $\alpha(\lambda)$ se puede calcular como $\alpha(\lambda) = -Ln(T(\lambda))$, el espectro de $\alpha(\lambda)$ para la transmitancia calculada a partir del espectro de la lámpara puede observarse en la Figura III-11-b. Esta referencia fue escogida para evitar la posible presencia de efectos de interferencia en el espectro del sustrato [149]. La curva negra se corresponde con el espectro experimental

¹ El procesamiento de datos de la determinación del Band-gap de V-3-t fue realizado por el Dr. C. J. Pereyra, del Instituto de Física de la Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

mientras que la curva azul se corresponde con el espectro corregido por la línea de absorbancia nula asociada a la región de transparencia de la muestra [150–153]. En ambos espectros se destaca una estructura asociada al borde de absorción en la región cercana a 1.7 eV y además presenta un pico ca. de 2.05 eV asociado a la absorción del excitón [114,154]. Para la obtención de la energía del bandgap (E_g) se utilizaron los gráficos de Tauc para el modelado del coeficiente de absorción en la proximidad del borde de absorción [152,153,155,156]. Esto implica realizar gráficos de $(\alpha h\nu)^n$ contra $h\nu$. En la Figura III-8-c puede observarse el gráfico de Tauc para la muestra; dado que el BiI_3 es un semiconductor indirecto se utilizó $n = 1/2$ [152,153,155,156]. En este caso, siguiendo la estrategia de análisis utilizada en [114,157] se ajustaron los bordes de absorción obteniendo las energías asociadas a las transiciones $E_g \pm E_p$ donde E_p es la energía del fonón emitido o absorbido para que ocurran las transiciones ópticas en el semiconductor indirecto. Las energías que se obtienen a partir de los gráficos de Tauc permiten obtener $E_g = 1.701 \text{ eV}$ para el depósito V-3-t; este valor está de acuerdo con los resultados usualmente reportados para el BiI_3 [114,154,157].

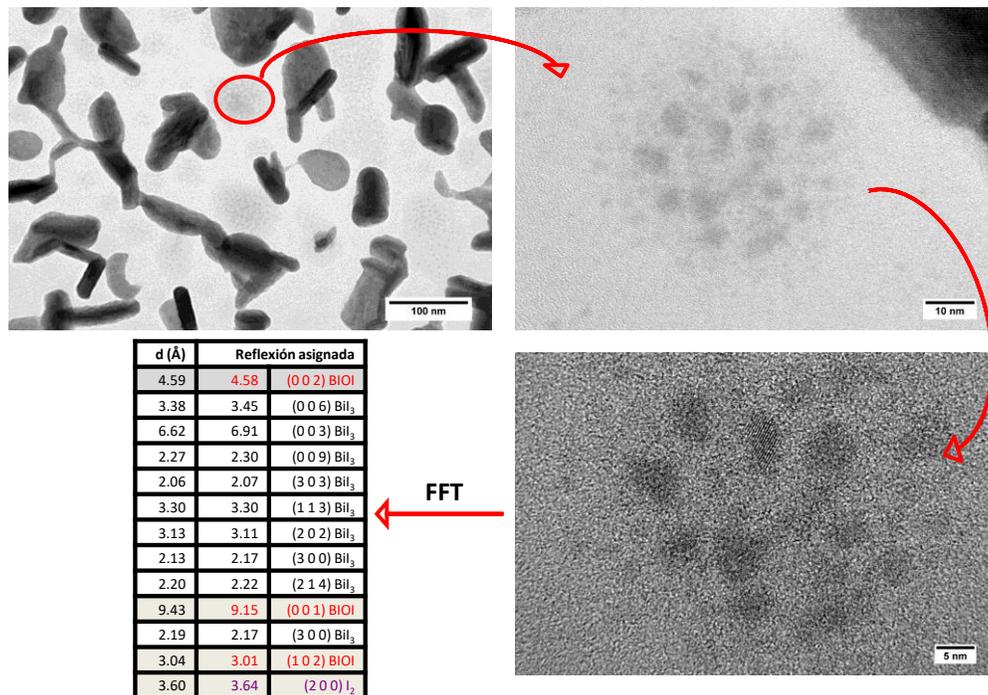


Figura III-10: Se muestran imágenes de microscopía (HR-TEM) de C-3-t, junto con resultados de su análisis por FFT (Fast Fourier Transform) utilizando el software DigitalMicrograph, [120,146,148].

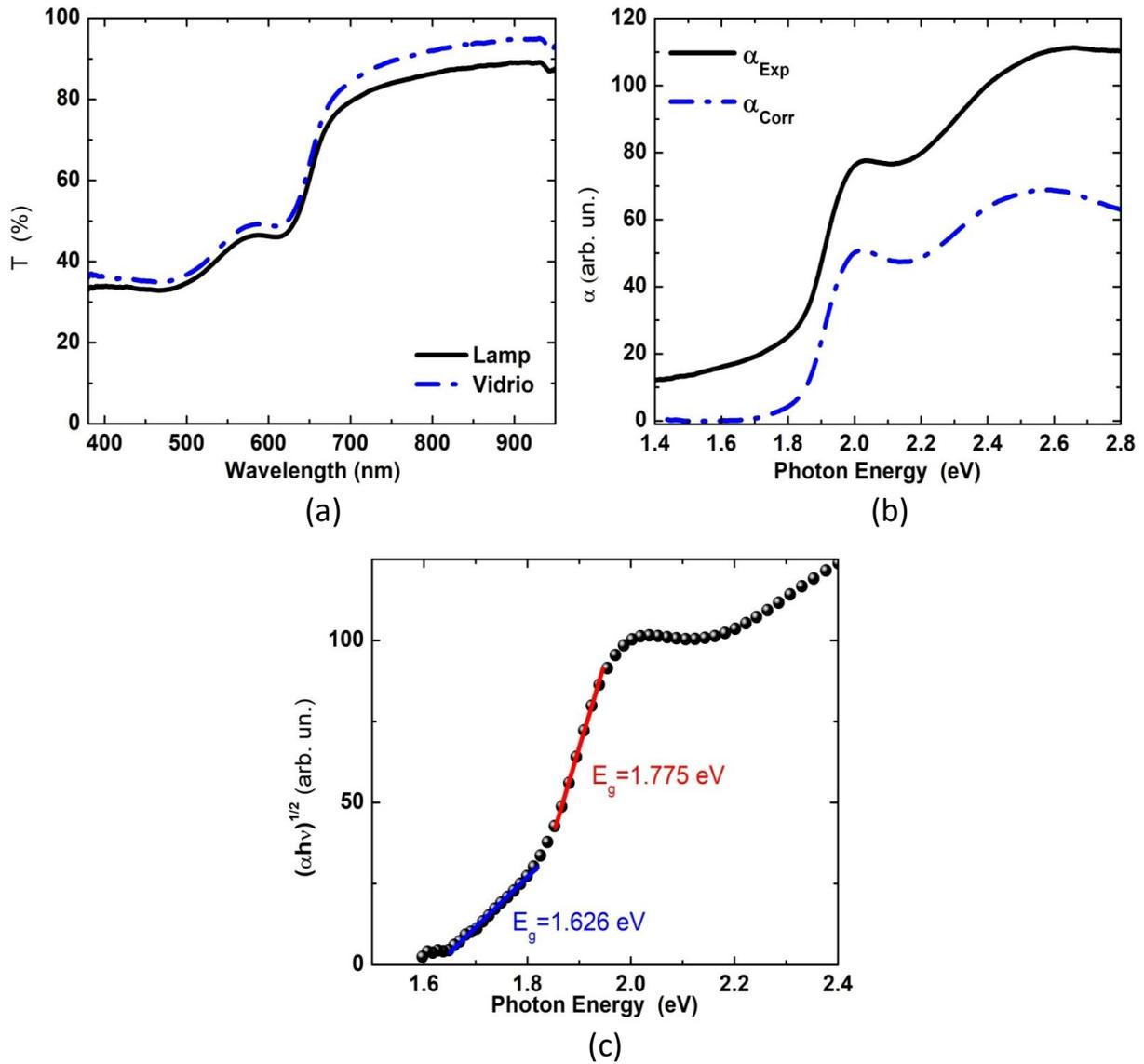


Figura III-11: Se muestran los gráficos de: a) espectros de Transmitancia óptica del depósito V-3-t (las diferentes curva se corresponden según se utilicen la lámpara (curva negra) o el substrato de vidrio (curva azul discontinua) como referencia); b) coeficiente de absorción experimental (curva negra) y corregido (curva azul) del depósito V-3-t; c) gráfico de Tauc $n=1/2$ para el depósito V-3-t.

III-2- Optimización de la nucleación de BiI_3 sobre sustratos amorfos

Como ya se adelantó en la sección II, una vez obtenido un depósito que puede ser considerado como un buen acercamiento a la etapa de nucleación buscada (C-3-t, nombrado como C'-0 de aquí en más), se intentó optimizar las condiciones experimentales en busca de obtener nucleaciones más adecuadas para continuar hacia el crecimiento de capas del material en cuestión. En casi todos los experimentos realizados para este fin se obtuvieron depósitos de partículas similares a las de C'-0, con interesantes variaciones en cuanto a sus tamaños, y una gran disminución del porcentaje de cubrimiento de la superficie del sustrato, disminuyendo a la mitad aproximadamente para C'-d y C'-Ts (con respecto a C'-0), a 1/3 para C'-d-t, a 1/4 para C'-m y a 1/5 para C'-v, como se puede observar en las imágenes de microscopía electrónica de Figura III-12 y en los gráficos de Figura III-13 (cuyos datos se detallan en Tablas III-3 y III-4). Para el caso del experimento C'-Tf, a excepción del resto, no se observaron partículas depositadas (por lo que no se muestran resultados del mismo), lo que seguramente se deba a que la cantidad de BiI_3 sublimada no fue suficiente para que la nucleación tuviese lugar.

En cuanto al tamaño, en aspectos generales, las menores partículas fueron observadas para C'-m y C'-v, excepto por la altura, que no pudo ser determinada para C'-m (por razones de dificultad de acceso al equipamiento necesario), y que para el caso de las partículas B de C'-v en particular, es mayor que la determinada para C'-0. Dicho esto, cabe aclarar que los diagramas de altura obtenidos de datos de AFM se construyen dividiendo la topografía de la muestra en áreas pequeñas (en forma de cuadrícula en xy) a las que se les asigna como altura el valor de su pico máximo. Teniendo en cuenta que C'-0 es producto del crecimiento posterior de los núcleos observados en C'-v, existen dos consideraciones que pueden dar explicación a lo observado. Una de ellas es que en C'-0 se encuentran partículas B que son resultado de etapas de nucleación, coalescencia y crecimiento posteriores al tiempo del experimento C'-v (tiempo de sublimación), y que ocurren en presencia de flujos de BiI_3 (vapor) menores, ya que el material que se deposita es el remanente que se encuentra presente en la cámara del experimento (que en el caso de C'-v se elimina en el venteo con N_2), y aquél que logra escapar del espacio contenido entre la fuente (aún a alta temperatura) y el shutter, ya que éste último no permite aislar la fuente del resto del sistema, sino apenas tapparla. La otra es que, posiblemente, luego de la nucleación observada en C'-v, dichos núcleos de tipo B continúan creciendo pero lo hacen más rápido en los planos perpendiculares al eje c cristalográfico que en el resto, por lo que la altura promedio en función

del área disminuye para dichas partículas, lo cual se observa claramente en las microscopías, donde se pueden distinguir partículas con zonas más oscuras (por ende más “altas”) que otras.

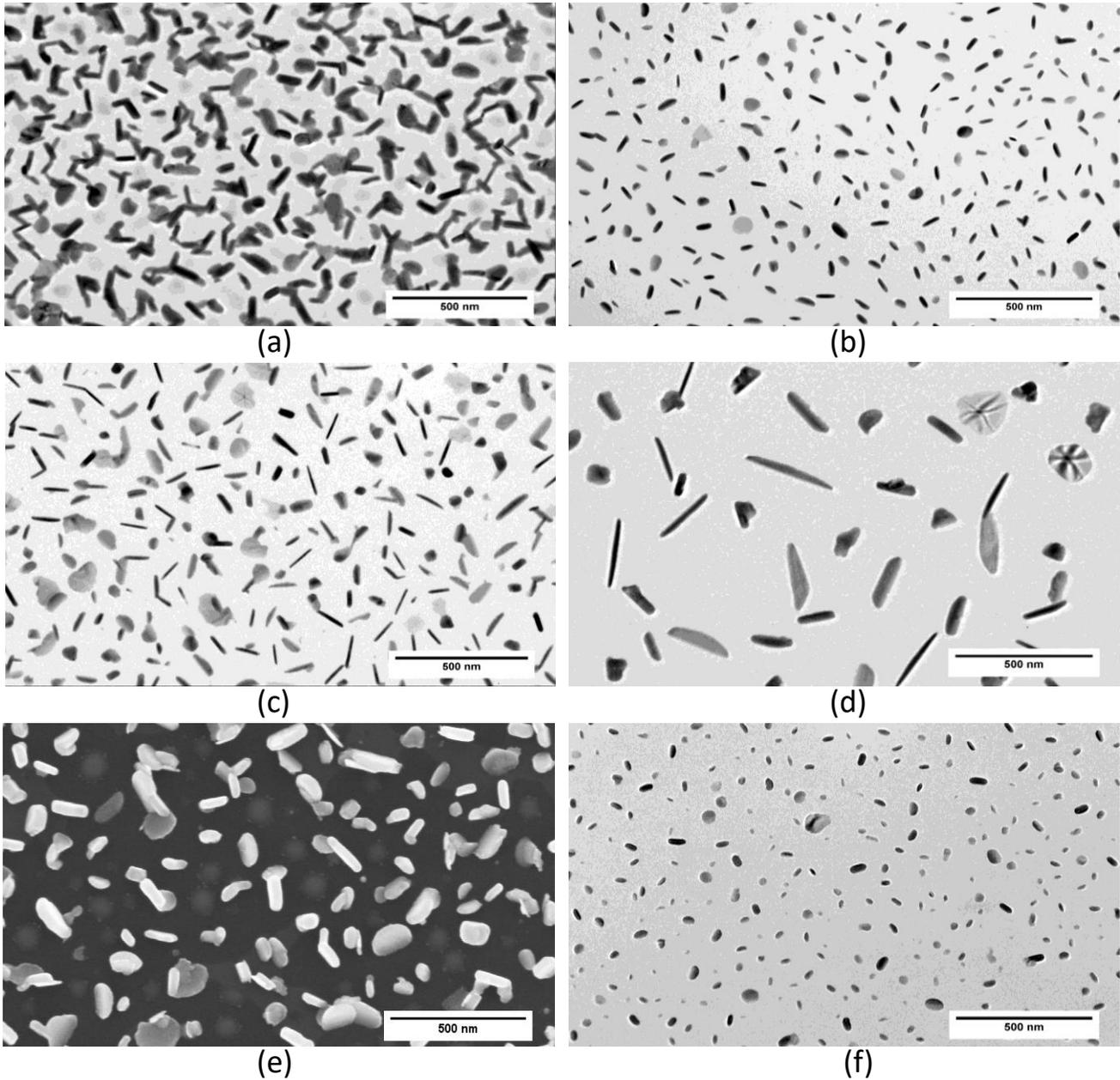


Figura III-12: Se muestran imágenes de TEM de los depósitos C'-0 (a), C'-m (b), C'-d (c), C'-d-t (d) y C'-v (f); y de SEM del depósito C'-Ts (e) (equipo ZEISS SIGMA)

Para el caso de las partículas A, sin embargo, no se observan diferencias importantes en cuanto a su altura entre C'-0 y C'-v, pero sí se observa una notoria disminución del largo y espesor de las

mismas en C'-v, por lo que se podría decir que luego de la formación de los primeros núcleos (C'-v), el crecimiento continúa tanto para los planos paralelos al eje c cristalográfico, como para aquellos perpendiculares a él, pero en esta última dirección lo hace particularmente aumentando la superficie de contacto cristal-sustrato. Cabe destacar además que estos resultados concuerdan con los principios del mecanismo de crecimiento de Stransky-Krastanov [8,14].

Exp.	Área cubierta por partículas (%)	Partículas "A"				Partículas "B"	
		Largo medio (nm)	2 σ (nm)	Espesor medio (nm)	2 σ (nm)	Largo medio (nm)	2 σ (nm)
C'-0	34	74	40	24	13	82	46
C'-m	8	46	19	14	6	44	28
C'-d	17	69	46	13	7	64	53
C'-d-t	10	194	131			132	89
C'-Ts	18	82	38	31	18	87	54
C'-v	6	36	17	16	7	26 / 40 / 52	15 / 5 / 17

Tabla III-3: Se detallan valores de % de área cubierta por partículas, largo y espesor de las mismas para los depósitos obtenidos en experimentos de Tabla II-2. Dichos parámetros se han determinado a partir del análisis de imágenes de TEM y SEM (éste último sólo para C'-Ts), utilizando para ello el software ImageJ y OriginPro 8. Los histogramas correspondientes se muestran en Figuras VII-8, y VII-10 a VII-14 de Anexos.

Experimento	Partículas "A"		Partículas "B"	
	H media (nm)	2 σ (nm)	H media (nm)	2 σ (nm)
C'-0	59	30	30	10
C'-d	138	91	80	45
C'-d-t	94	48	72	18
C'-Ts	70 / 64	46 / 15	47	13
C'-v	76	27	70	13

Tabla III-4: Se detallan valores de altura de partículas para los depósitos obtenidos en experimentos de Tabla II-2. Dichos parámetros se han determinado a partir del análisis de topografías de AFM, utilizando para ello el software NanoScope Analysis y OriginPro 8. Los histogramas correspondientes se muestran en Figuras VII-8, y VII-10 a VII-14 de Anexos.

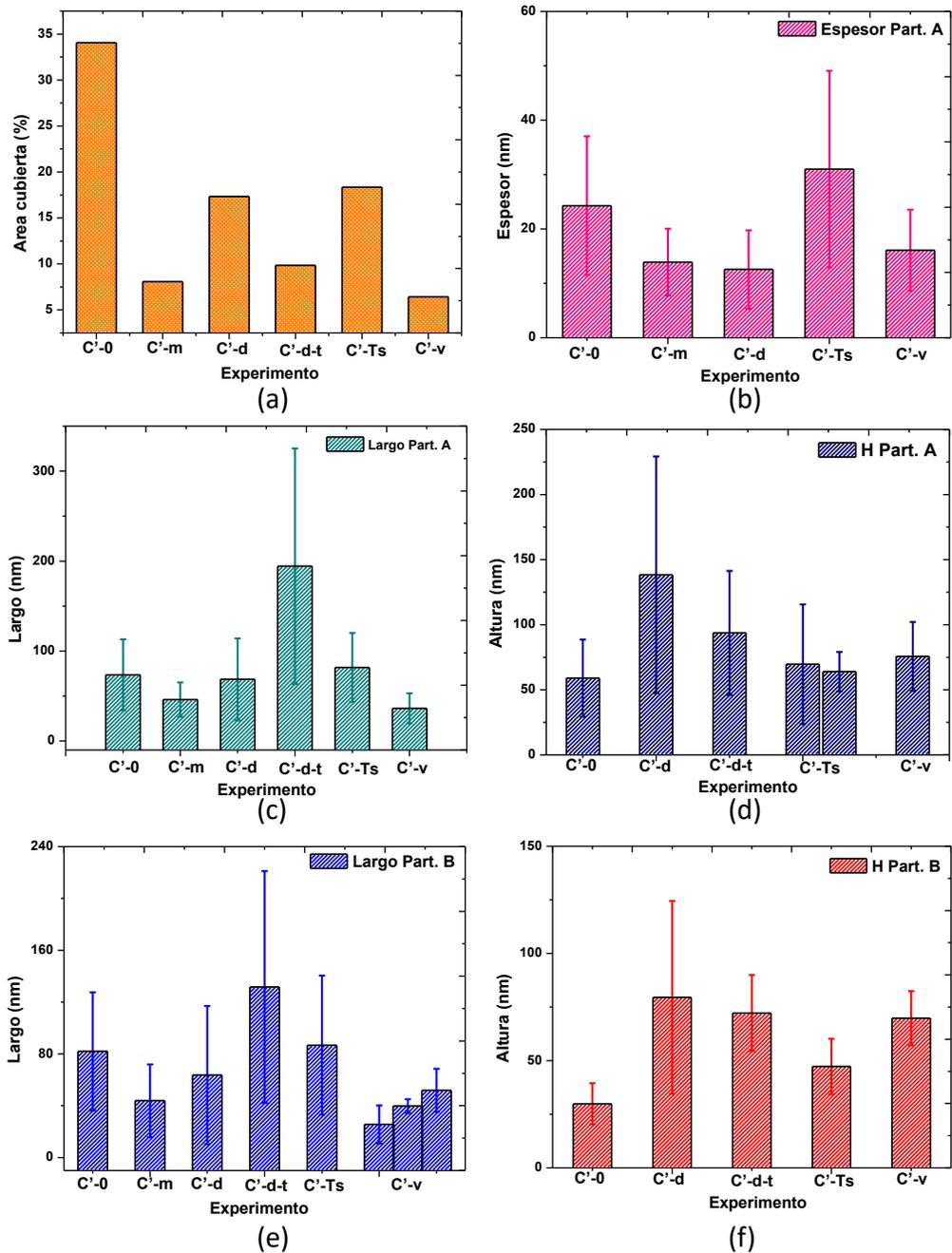


Figura III-13: Se muestran gráficos donde se comparan los valores de área cubierta por partículas (%) y tamaño de partículas de Tipo “A” y “B” obtenidos a partir del análisis de imágenes de TEM o SEM de los depósitos obtenidos en los experimentos detallados en Tabla II-2. (a): Comparación del área cubierta por partículas (%); (b): comparación del largo de partículas Tipo “A”; (c): comparación del espesor de partículas Tipo “A”; (d): comparación de la altura de partículas Tipo “A”; (e): comparación del largo de partículas Tipo “B”; (f): comparación de la altura de partículas Tipo “B”. Los histogramas correspondientes se muestran en Figuras VII-8, y VII-10 a VII-14 de Anexos

Retomando lo mencionado sobre las condiciones que se establecen luego de cerrar el shutter en el experimento C'-0, visto que las mejores partículas de dicho depósito parecen formarse a partir de ese momento, en el cual el flujo de material sublimado que llega al sustrato se espera que sea menor al correspondiente al “tiempo de sublimación” propiamente dicho, se puede suponer que variando las condiciones del sistema de forma de conseguir menores flujos de BiI₃ durante la sublimación, se logre avanzar hacia la obtención de nucleaciones que posean principalmente partículas de tipo B con crecimiento orientado en la dirección de sus planos perpendiculares al eje c cristalográfico, y lo suficientemente finas como para permitir luego la obtención de monocapas o pocas capas del compuesto en estudio. Dentro de las medidas posibles a tomar para ello se encuentran: disminuir la cantidad de BiI₃ en polvo colocada a sublimar y disminuir la temperatura de la fuente. Ambas fueron probadas en los experimentos C'-m y C'-Tf. Visto que no se observó ningún depósito producto del experimento C'-Tf, sería interesante realizar experimentos cuya temperatura de fuente se encuentre en el rango 200-260 °C.

Para el caso de C'-m, sin embargo, como ya se adelantó, se observaron partículas muy pequeñas, habiendo disminuido significativamente el largo y espesor de las partículas A y el largo de las B con respecto a C'-0, junto con una gran disminución del % de cubrimiento de la superficie del sustrato. Esto concuerda con lo pronosticado y parece en principio muy alentador, pero al observar las imágenes de microscopía electrónica (Fig. III-12) se puede ver que la cantidad de partículas A supera ampliamente a la de partículas B en dicho depósito, lo cual no pasaba en C'-0, por lo que, si bien se logra una mejora en cuanto al tamaño de los núcleos, aún resta trabajar en otros aspectos a considerar para conseguir mejoras en su orientación.

Por otra parte, en trabajos anteriores del grupo se ha observado que los mejores resultados en cuanto a crecimiento orientado de films de halogenuros de metales pesados se han obtenido en condiciones de supersaturación cercanas a cero [112,158-161]. En el caso del experimento C'-Ts, al aumentar solo la temperatura del sustrato con respecto al experimento C'-0, se disminuye la supersaturación. Dicho esto, cabe mencionar que, como resultado de dicho experimento no se observaron cambios en el largo de las partículas con respecto a C'-0, pero sí un pequeño aumento del espesor de las partículas A y la altura de las B, es decir que se vio favorecido el crecimiento orientado en la dirección de los planos paralelos al eje c, lo cual es opuesto a lo que se busca. De todas formas, deberían realizarse experimentos utilizando temperaturas de sustrato

aún más altas, y en particular cercanas a la T_f , lo cual no fue posible para C'-Ts, ya que el dispositivo utilizado para termostatar el sustrato no alcanza valores mayores al fijado en dicho experimento.

Por último, en cuanto a los experimentos C'-d y C'-d-t, se puede observar en primera instancia que el aumento de la distancia no parece tener efecto en el largo de las partículas, pero sí en el resto de sus magnitudes, provocando un gran aumento de la altura de las mismas y disminución del espesor de las partículas A, lo que resultaría en efectos opuestos en ellas, es decir, favoreciendo el crecimiento de los planos perpendiculares al eje c para las partículas A, y de los paralelos al mismo para las partículas B, lo cual no es favorable para los objetivos planteados. A su vez, para C'-d-t se ve un gran aumento del largo de las partículas (y aumento de su σ) pero el aumento en la altura de las mismas con respecto a C'-0 es menos notorio. En cuanto al espesor, se observan partículas A con espesores bien definidos pero dentro del rango de tamaños observado en C'-0. Todo esto, junto con el hecho de que en este último depósito la distancia entre partículas es notoriamente mayor que en los anteriores, permite pensar que, al cortar antes el experimento, se favorece el crecimiento de los pocos y distanciados núcleos pre-existentes en vez de continuar creciendo núcleos nuevos, por lo que en este caso la disminución del tiempo no estaría siendo favorable en busca de una nucleación apta para posteriores coalescencias.

Por otra parte, la composición de la mayoría de los depósitos obtenidos fue analizada por EDS, SAED y HR-TEM/FFT. Los resultados del estudio de C'-m y C'-d-t por EDS se muestran en las Figuras III-14 y III-15. Para el caso de C'-m, se pudo constatar la presencia de Bi e I en la muestra en una relación I/Bi en % atómico igual a (1.26 ± 0.33) , lo que muestra una pérdida de estequiometría con respecto al material de partida (polvo), como ya se mencionó en la sección anterior para el caso de C-1-t, siendo más notoria aún en este caso, lo cual seguramente esté relacionado a la gran disminución en el tamaño de partícula del depósito C'-m con respecto a experimentos anteriores. Se detectó además la presencia de O en la muestra, lo cual puede deberse a la formación de BiOI mediante la reacción de BiI_3 con el vapor de H_2O atmosférico. Para caso de C'-d-t se estudiaron varias zonas de la muestra, mostrándose aquí sólo dos de ellas como ejemplo, ya que en el resto se obtuvieron resultados similares. En este depósito también se constató la presencia de Bi e I, en una relación I/Bi en % atómico igual a (1.17 ± 0.36) (Figura

III-15 izquierda) y (1.65 ± 0.32) (Figura III-15 derecha), siendo este resultado coherente con los ya presentados para otros depósitos.

En ambos casos se detectaron también C (en muy altos %) y Ni o Cu, que son los elementos constitutivos de los sustratos (grillas), además de otros elementos minoritarios que pueden ser impurezas de dichos sustratos.

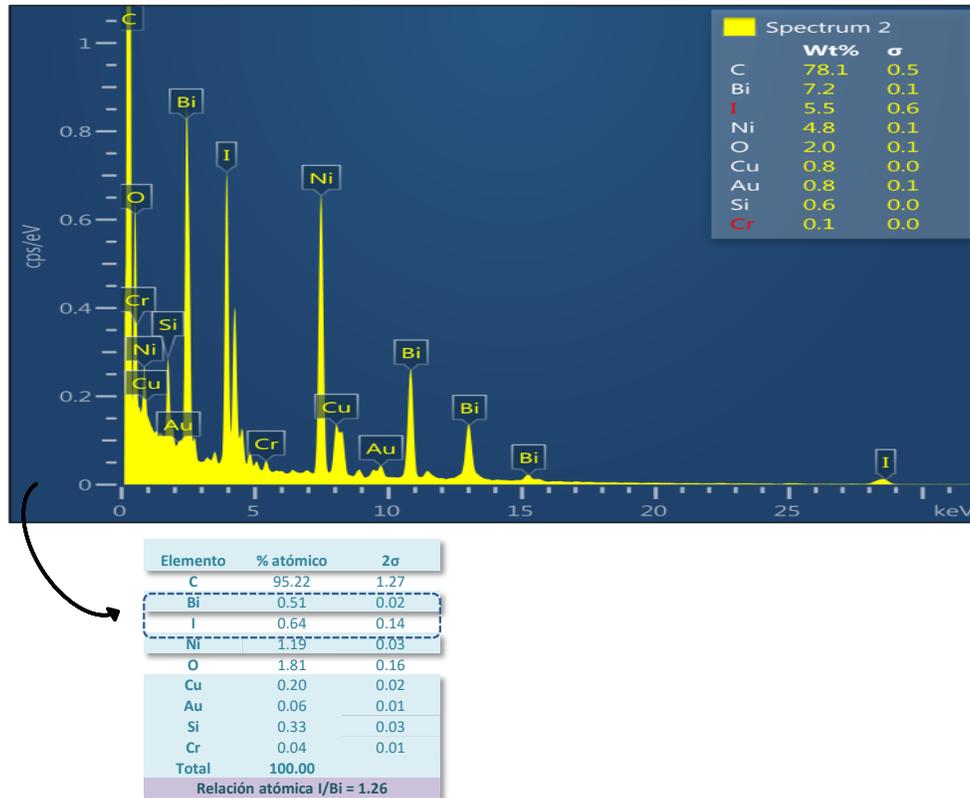


Figura III-14: Se muestran graficadas las señales obtenidas a partir del estudio por EDS del depósito C'-m (con asignación de los elementos a los que corresponde cada una). Debajo se detallan los valores de % Atómico obtenidos del estudio cuantitativo de las mismas. Equipo utilizado: sonda acoplada a HR-TEM JEOL 2100

Los resultados del estudio de C'-d y C'-d-t por SAED se muestran en las Figuras III-16-a y III-16-b/c/d respectivamente. En las tablas adjuntas a cada SAED se pueden ver los datos de distancias interplanares correspondientes a cada spot. Para C'-d, la mayoría de ellas pueden ser asignadas a familias de planos de la estructura cristalina de BiI_3 , y la restante a una familia de planos la estructura cristalina de Bi. Para C'-d-t en cambio, sólo alrededor de la mitad de las

señales pueden ser asignadas a la estructura cristalina de BiI_3 , y el resto parecen ser originadas por la presencia de cristales de BiOI , I_2 y Bi , todos ellos productos de la descomposición de BiI_3 .

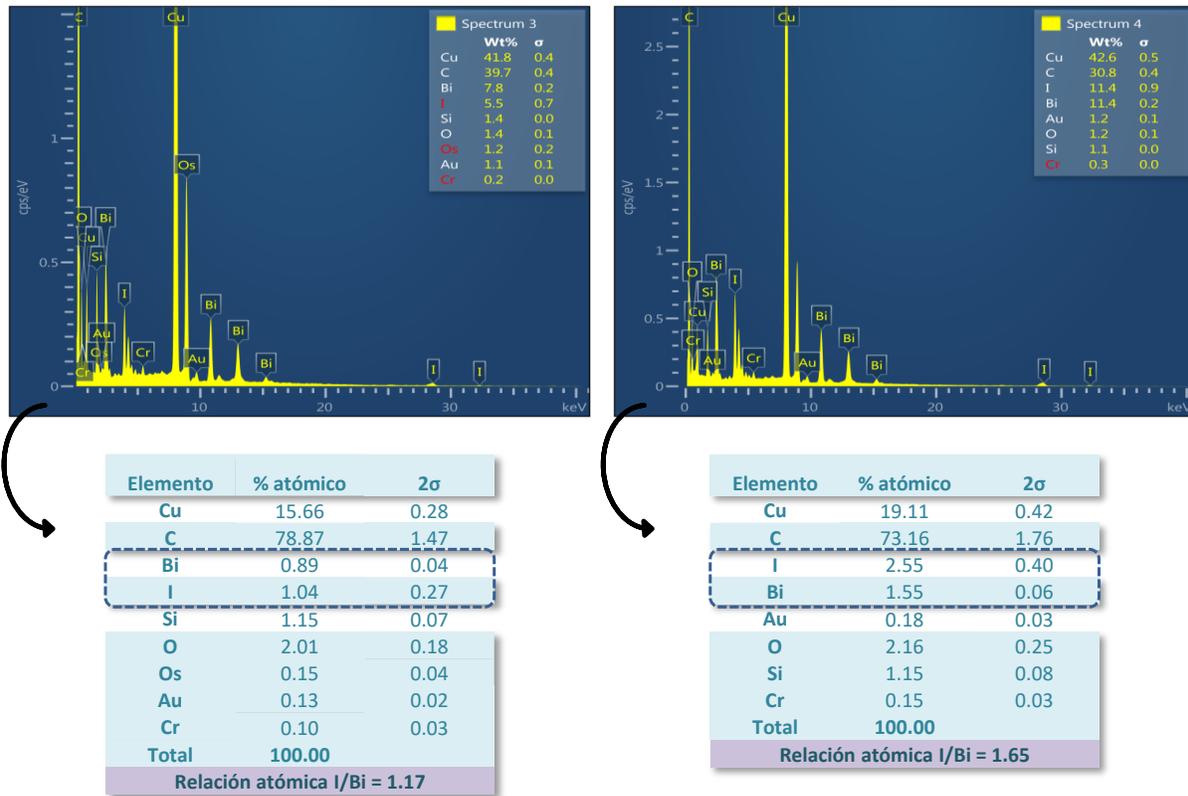


Figura III-15: Se muestran graficadas las señales obtenidas a partir del estudio por EDS del depósito C'-d-t (con asignación de los elementos a los que corresponde cada una). Debajo se detallan los valores de % Atómico obtenidos del estudio cuantitativo de las mismas. Equipo utilizado: sonda acoplada a HR-TEM JEOL 2100

Los resultados del estudio de C'-m, C'-d, C'-d-t y C'-v por HR-TEM/FFT se muestran en las Figuras III-17 y III-18, donde se distinguen las señales detectadas en cada tipo de partícula (partículas A, B y núcleos). Como se puede observar, en todos los casos, la mayoría de las distancias interplanares pueden ser asignadas a la estructura cristalina de BiI_3 , y algunas pocas a productos de su descomposición.

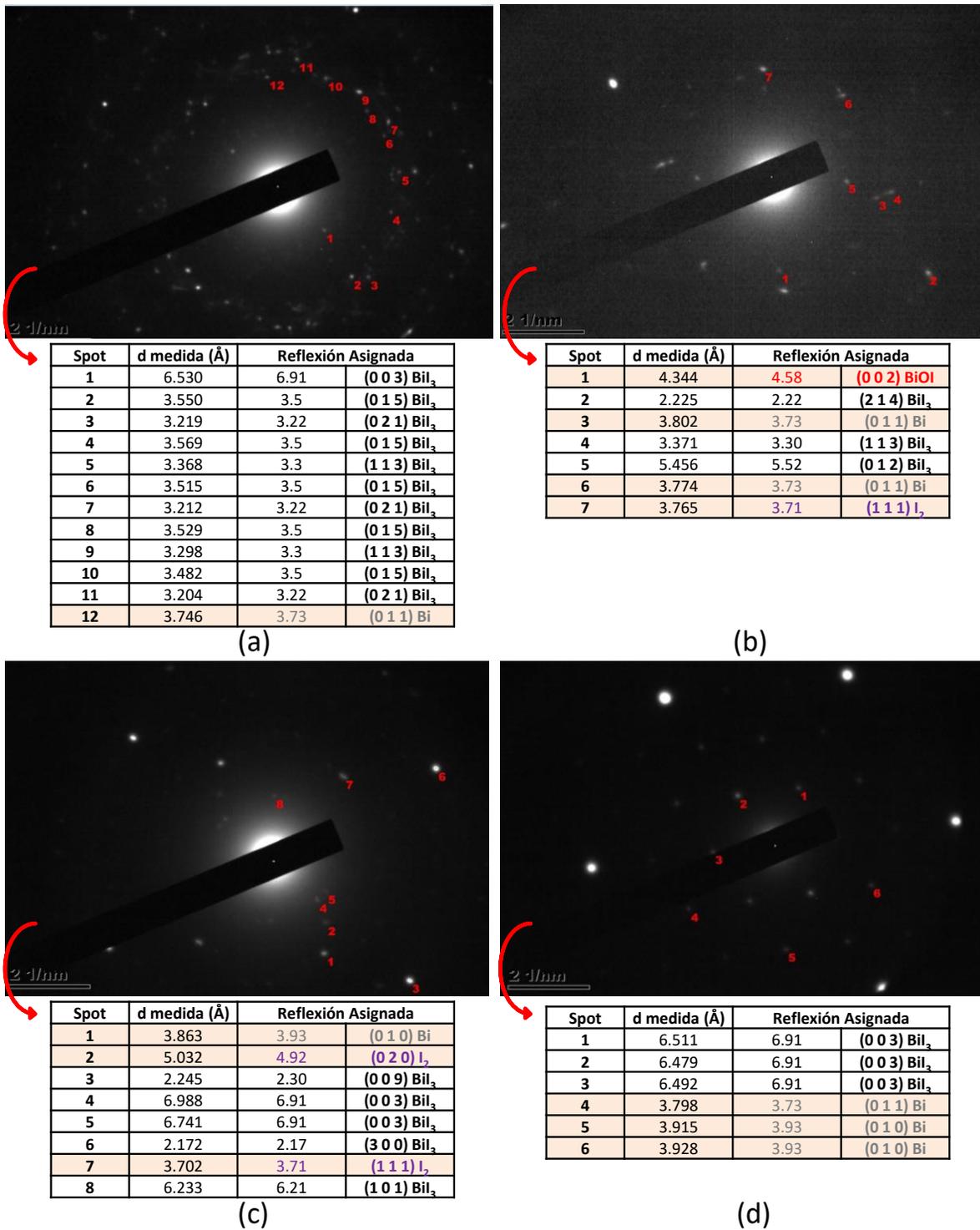


Figura III-16: Se muestran graficadas las señales obtenidas a partir del estudio por SAED de los depósitos C'-d (a) y C'-d-t (b,c,d), junto con la asignación de sus picos a familias de planos de las estructuras cristalinas de BiI₃, Bi, I₂ o BiOI en las tablas debajo de cada SAED [120,146,147,148]

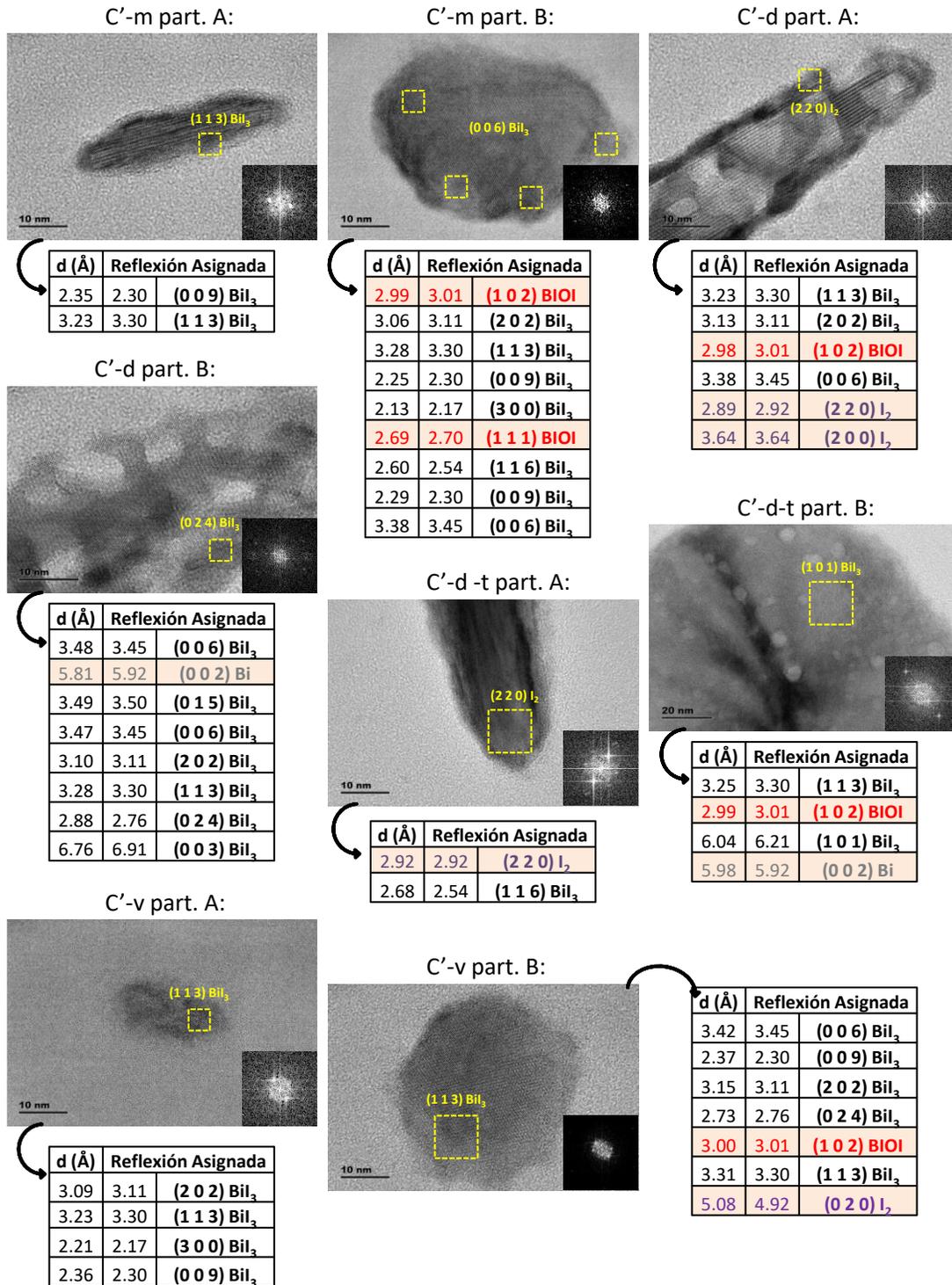
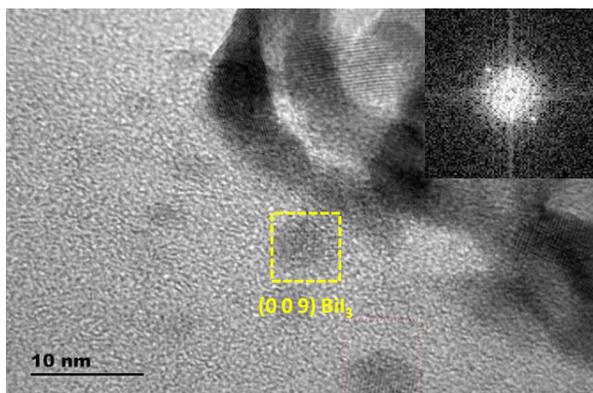


Figura III-17: Se muestran ejemplos de imágenes de HR-TEM procesadas de C'-m, C'-d, C'-d-t y C'-v, junto con tablas resumidas de las distancias interplanares medidas en cada caso y su asignación a familias de planos de BiI₃, I₂, BiOI y Bi [120,146,147,148]

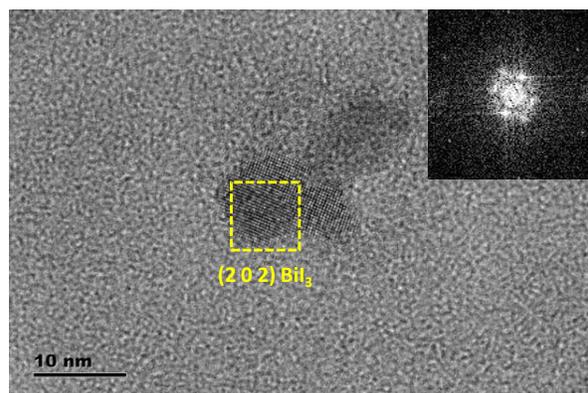
C'-d-t núcleos:



d (Å)	Reflexión Asignada	
3.30	3.30	(1 1 3) BiI ₃
2.49	2.54	(1 1 6) BiI ₃
2.28	2.30	(0 0 9) BiI ₃

(a)

C'-v núcleos:



d (Å)	Reflexión Asignada	
2.27	2.30	(0 0 9) BiI ₃
3.12	3.11	(2 0 2) BiI ₃
3.21	3.22	(0 2 1) BiI ₃

(b)

Figura III-18: Se muestran ejemplos de imágenes de HR-TEM procesadas de núcleos pequeños de C'-d-t (a) y C'-v (b), junto con tablas resumidas de las distancias interplanares medidas en cada caso y su asignación a familias de planos de BiI₃ [120]

Cabe destacar que en los experimentos C'-d y C'-d-t se han logrado observar, además de las partículas A y B, núcleos amorfos menores a 5 nm uniformemente distribuidos por todo el sustrato, como se muestra en la Figura III-19, por lo que se puede pensar que los primeros núcleos (o entidades pre-núcleo) que se forman son amorfos, como los reportados en los últimos años para nucleaciones de otros compuestos, tanto en fase vapor y en solución, y que han dado origen a nuevos modelos de nucleación no-clásica [81-89]. Además, a diferencia de los núcleos pequeños observados en C'-0, no parecen estar en un paso previo a la coalescencia, ya que se encuentran más distanciados, lo que puede deberse también a que sean entidades pre-nucleación.

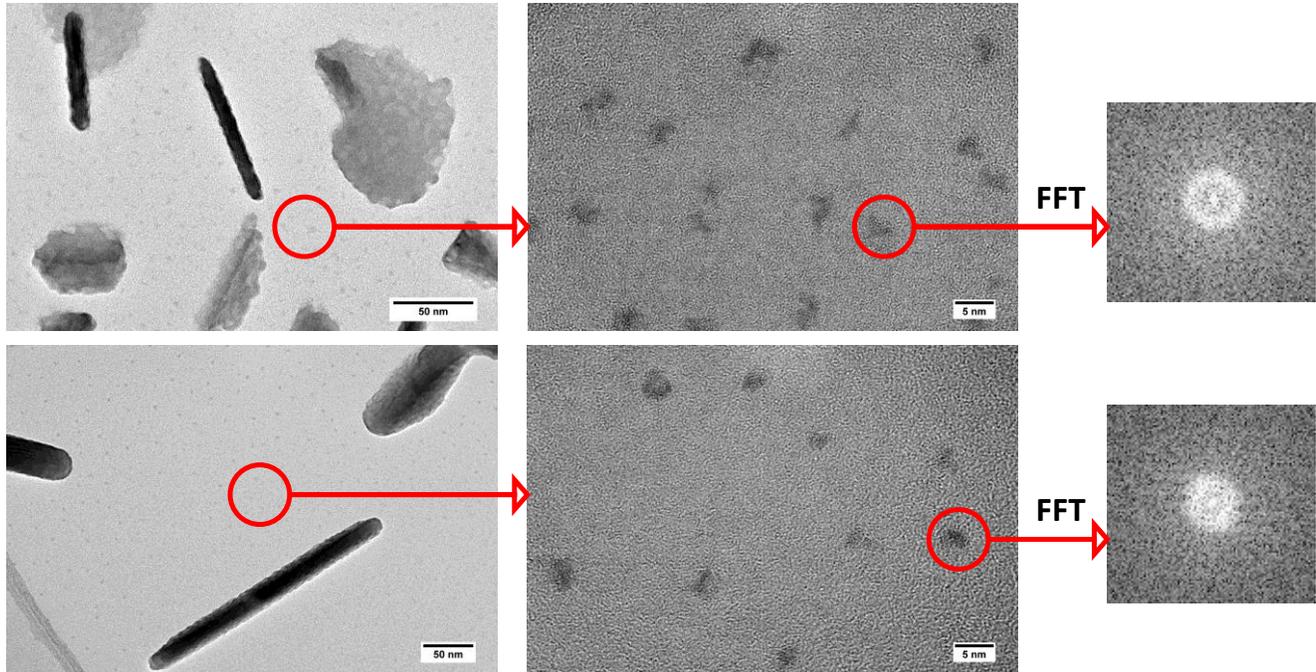


Figura III-19: Se muestran imágenes de microscopía (HR-TEM) de C'-d (arriba) y C'-d-t (abajo), junto con resultados de su análisis por FFT (Fast Fourier Transform) utilizando el software DigitalMicrograph.

III-3- Evaluación de la influencia del tipo de sustrato en la nucleación de BiI₃

Como se menciona en la sección I-2, el tipo de sustrato utilizado para la nucleación y crecimiento posterior de capas cristalinas influye enormemente en la morfología, calidad cristalina, orientación y por lo tanto también en las propiedades del film obtenido. Para el caso de la deposición de BiI₃ sobre grafeno, se espera que los núcleos obtenidos se orienten con su eje c cristalográfico perpendicular al plano del sustrato, ya que ésta es la orientación inducida por el sustrato cristalino en cuestión. Esto no sólo se ha predicho teóricamente, sino que también se pueden encontrar recientes evidencias experimentales, ya mencionadas en la sección I-3 [121].

Con el fin de avanzar hacia la obtención de mono o pocas capas de BiI₃ sobre grafeno de tipo heteroestructuras bidimensionales BiI₃-grafeno, se realizaron los experimentos detallados en la sección II-3, obteniéndose los depósitos cuyo análisis por microscopía electrónica se muestra en las Figuras III-20, III-21 y III-22.

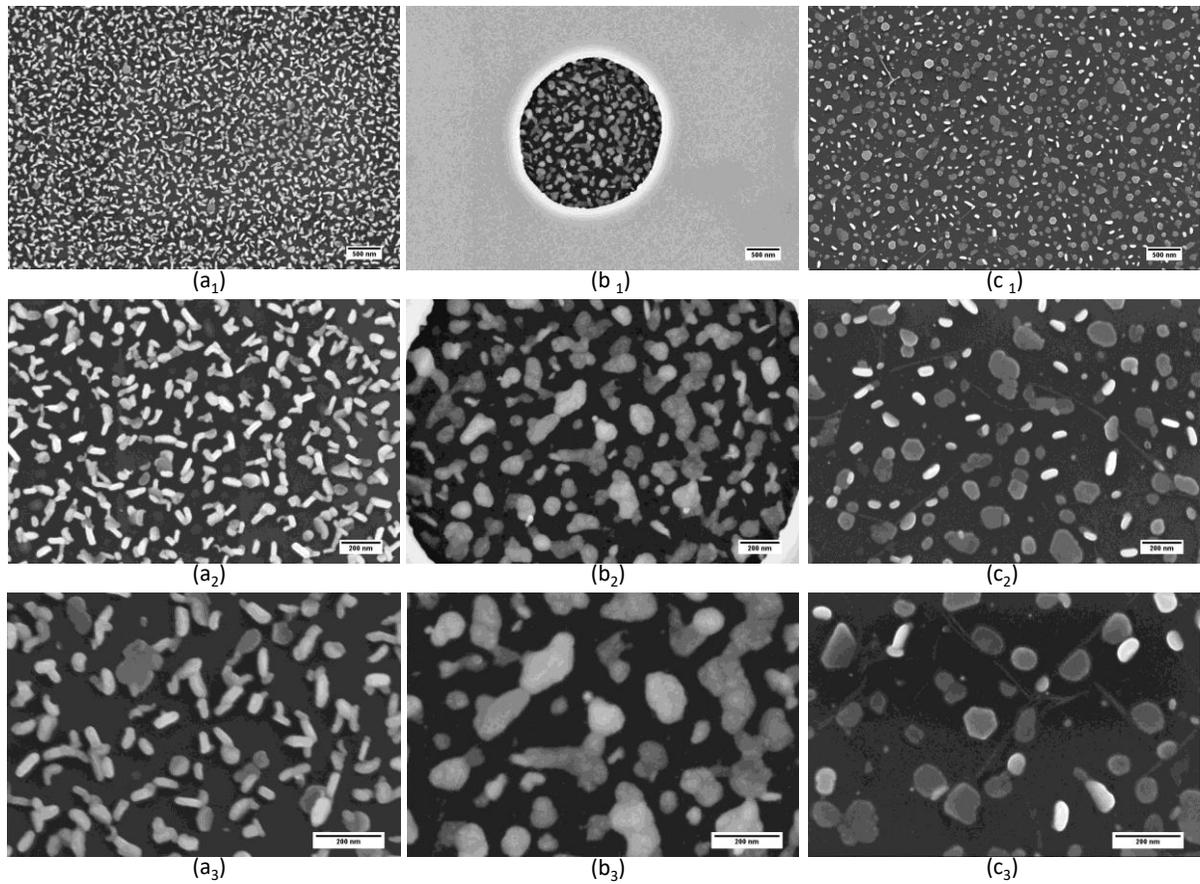


Figura III-20: Se muestran imágenes de FEG-SEM a diferentes magnificaciones de los depósitos C'-0 (a_{1,2,3}), G'-0 (b_{1,2,3}) y G'-0-2 (c_{1,2,3})

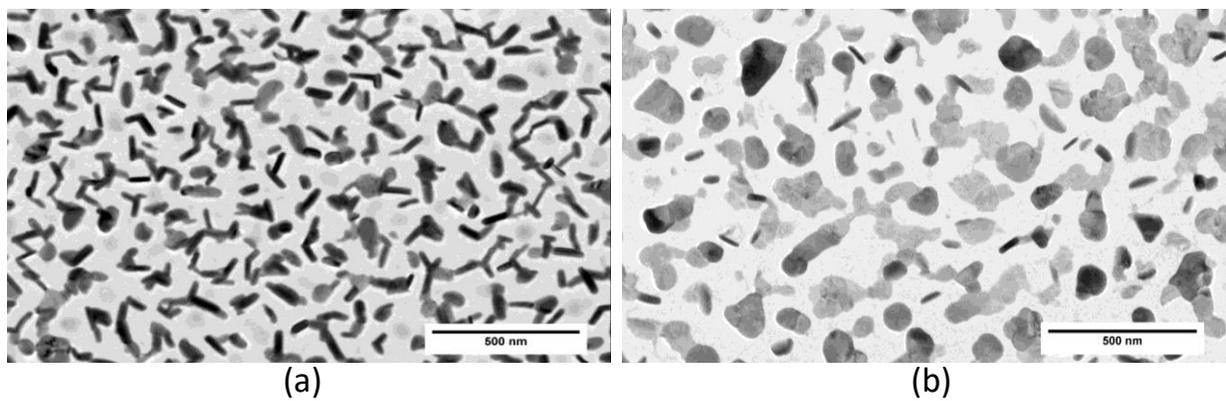


Figura III-21: Se muestran imágenes de TEM de los depósitos C'-0 (a) y G'-0 (b).

En primera instancia, se puede observar que las nucleaciones realizadas sobre grafeno, si bien presentan núcleos orientados en las dos direcciones ya observadas para los experimentos sobre sustratos amorfos, la orientación que predomina notoriamente es aquella en la cual el eje c cristalográfico de los mismos se encuentra perpendicular al sustrato, como se esperaba. Esto se puede observar mejor para el caso del depósito “G’-0-2” en las imágenes de Figura III-23, en las cuales el depósito se ha inclinado para obtener información complementaria de la morfología del mismo. Esta importante característica de los depósitos obtenidos permite diferenciarlos con claridad de aquellos que han sido obtenidos bajo las mismas condiciones experimentales pero sobre sustratos amorfos.

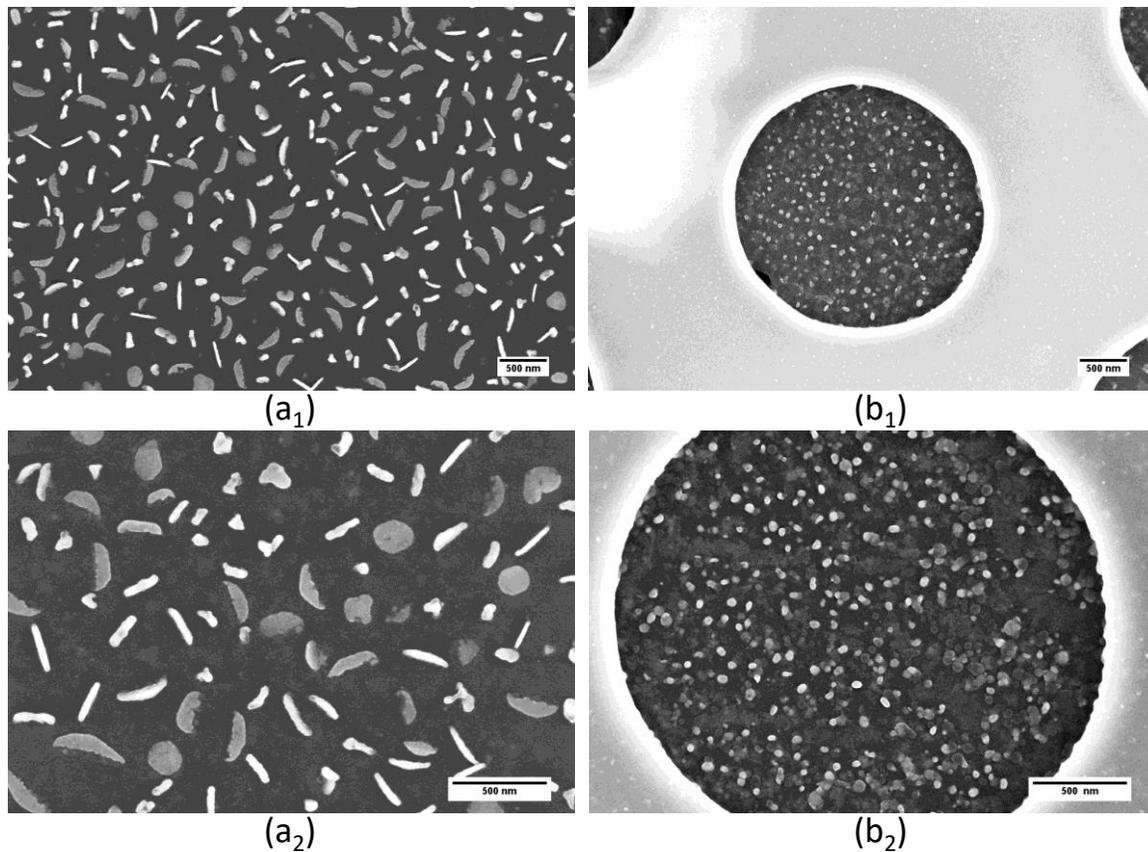


Figura III-22: Se muestran imágenes de FEG-SEM a diferentes magnificaciones de los depósitos C’-d-t (a_{1,2}) y G’-d-t (b_{1,2}).

Por otra parte, en relación al tamaño de los núcleos, como se puede observar en las tablas III-5 y III-6, donde se comparan los tamaños de C’-0 y G’-0-2, en éste último se observan partículas A y B del mismo tamaño (aproximadamente) que las observadas en C’-0, pero se observan además

partículas de ambos tipos con otras dimensiones, la mayoría de ellas mayores que las ya observadas en C'-0, lo cual puede ser consecuencia de la coalescencia o acoplamiento orientado de las partículas anteriores, debido por ejemplo a una mayor movilidad de éstas en el sustrato de grafeno, lo cual es coherente si se toma en cuenta la predicción de que los núcleos de BiI₃ poseen mayor afinidad por la estructura de grafeno que por la de un compuesto amorfo. Además, la altura de las partículas A es menor en G'-0-2, lo que, sumado a la aparición de partículas más largas y anchas, parece tener relación con la afinidad por el sustrato, que hace que se favorezca el crecimiento cristalino en las direcciones que dan lugar a un aumento de la superficie de contacto núcleo-sustrato. Para las partículas B no se observa un cambio importante en su altura media pero sí un ensanchamiento de la distribución de la misma.

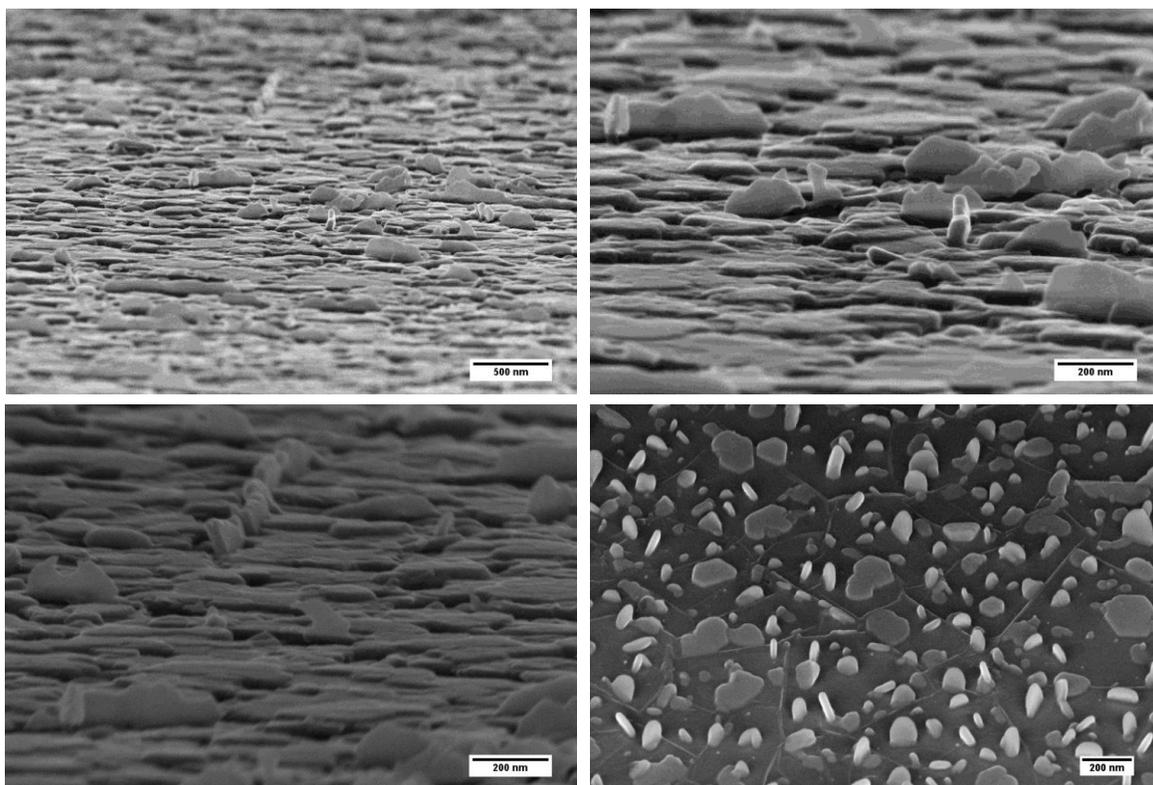


Figura III-23: Se muestran imágenes de FEG-SEM de G'-0-2 con diferentes grados de inclinación, donde se puede ver con más claridad la forma de las partículas de tipo A.

Sin embargo, al comparar los resultados de microscopía electrónica de C'-d-t y G'-d-t (Figura III-22), se ven diferencias muy notorias en relación al tamaño y densidad superficial de las partículas presentes en cada caso. G'-d-t posee partículas mucho menores a las presentes en C'-

d-t y con una mayor densidad superficial, lo cual se puede explicar como una consecuencia de la mayor afinidad por el sustrato de grafeno (en comparación con uno amorfo) ya mencionada anteriormente. De esta forma, se puede pensar que, luego de una primera nucleación, las partículas de BiI₃ que llegan al sustrato desde el vapor, en el experimento C'-d-t se unen a los núcleos preexistentes para continuar con su crecimiento, mientras que en G'-d-t se adhieren al sustrato como núcleos individuales, lo cual resulta en una nucleación más homogénea a lo largo de todo el sustrato, y más adecuada para la obtención de nanofilms epitaxiales mediante experimentos posteriores de coalescencia o acoplamiento orientado.

Exp.	Área cubierta por partículas (%)	Partículas "A"				Partículas "B"	
		Largo medio (nm)	2σ (nm)	Espesor medio (nm)	2σ (nm)	Largo medio (nm)	2σ (nm)
C'-0	34	74	40	24	13	82	46
G'-0-2		78 / 110	39 / 47	31 / 49	15 / 23	33 / 79 / 126 / 165	22 / 43 / 29 / 62

Tabla III-5: Se detallan valores de % de área cubierta por partículas, largo y espesor de las mismas para los depósitos obtenidos en experimentos C'-0 y G'-0-2. Dichos parámetros se han determinado a partir del análisis de imágenes de TEM (C'-0) y FEG-SEM (G'-0-2), utilizando para ello el software ImageJ y OriginPro 8. Los histogramas correspondientes se muestran en Figuras VII-8 y VII-15 de Anexos

Experimento	Partículas "A"		Partículas "B"	
	H media (nm)	2σ (nm)	H media (nm)	2σ (nm)
C'-0	59	30	30	10
G'-0-2	47	33	28	21

Tabla III-6: Se detallan valores de altura de partículas para los depósitos obtenidos en experimentos C'-0 y G'-0-2. Dichos parámetros se han determinado a partir del análisis de topografías de AFM, utilizando para ello el software NanoScope Analysis y OriginPro 8. Los histogramas correspondientes se muestran en Figuras VII-8 y VII-15 de Anexos

La composición superficial del depósito G'-0-2 fue analizada por XPS². Los espectros de alta resolución obtenidos junto con su correspondiente asignación de picos se muestran en los gráficos de Figura III-24. Pudieron ser detectadas señales correspondientes a Bi, I, O y C (del grafeno) [162-164]. Los picos observados para Bi 4f_{7/2} y 4f_{5/2} (en 159.2 y 164.5 eV, respectivamente), e I 3d_{5/2} y 3d_{3/2} (a 619.2 y 630.7 eV, respectivamente), son característicos de las especies Bi³⁺ e I⁻ [162,163].

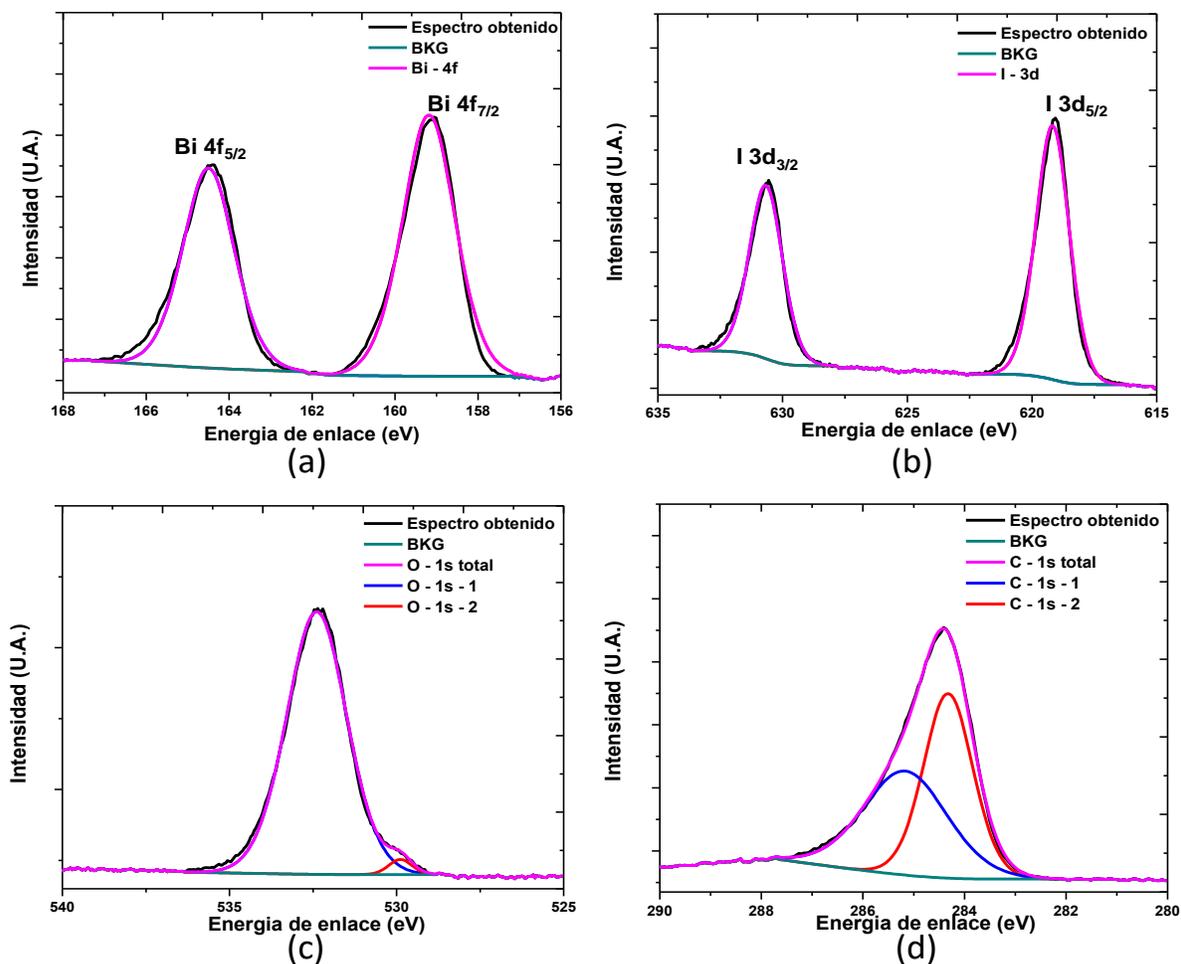


Figura III-24: Se muestran espectros de XPS de alta resolución del depósito G'-0-2: a) Bi 4f, b) I 3d, c) O 1s y d) C 1s [162-164]

En primera instancia, estos resultados confirman la presencia de BiI₃ en la superficie estudiada. Por otra parte, si bien los escaneos de Bi 4f indican que Bi se encuentra principalmente en el

² Las medidas y el procesamiento de datos de los análisis por XPS fueron realizados por el Dr. Valmor Mastelaro de la Universidad de San Pablo, Brasil

estado de oxidación 3+, la energía de enlace del pico de Bi 4f_{7/2} puede atribuirse tanto al enlace Bi-I como al Bi-O. Adicionalmente, el pico encontrado a 530.0 eV en el espectro de O 1s corresponde al enlace O-Bi, y el pico a 532.4 eV se origina a partir de la presencia de especies de O adsorbidas en la superficie [163]. Estos resultados indican que, luego de un período de exposición al aire, se originan uniones O-Bi en la superficie, formando así una especie de superficie a base de oxígeno (BiOI o similares). Finalmente, los picos de C 1s situados en energías de 284.3 eV y 285.2 eV, corresponden a enlaces C-C y C-O respectivamente, relacionados con la superficie de grafeno y su oxidación [162-164].

Por último, en el análisis por HR-TEM del depósito “G’-0”, se ha observado un particular patrón de moirée (presente en varias zonas, mostrándose algunos ejemplos en Figura III-25), que se relaciona con un fenómeno muy interesante reportado en varios trabajos en donde se estudian heteroestructuras verticales de compuestos laminares con estructuras hexagonales, como lo son BiI₃ y grafeno, “desfasadas” en cierto ángulo distinto de cero [34,43,59,165].

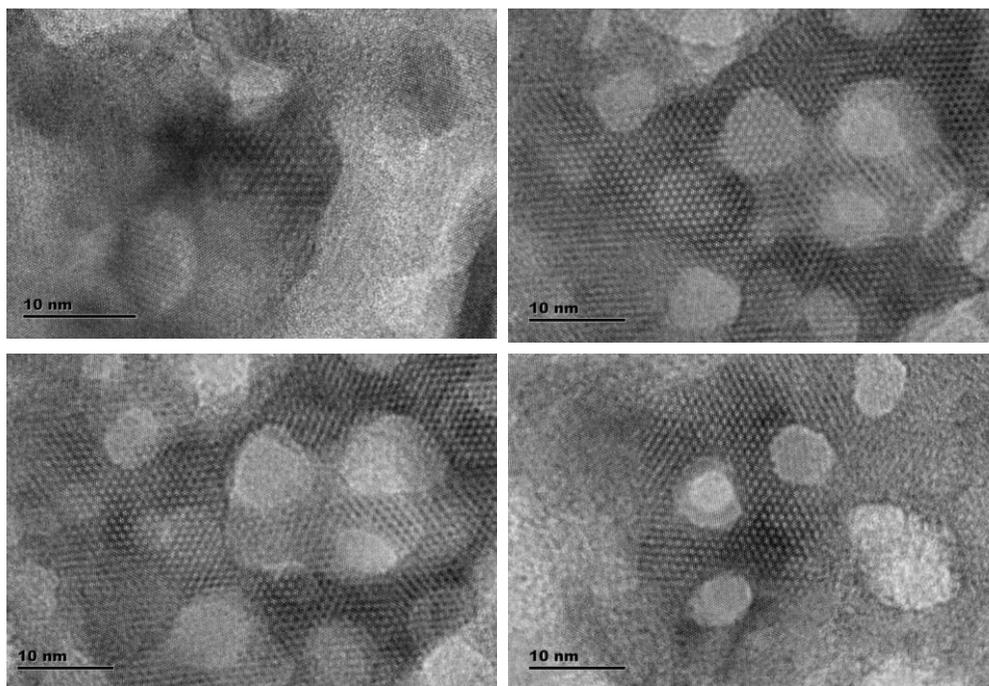


Figura III-25: Se muestran imágenes de HR-TEM del depósito G’-0, en las que se pueden observar varios patrones de moirée hexagonales, típicos en heteroestructuras verticales compuestas por capas de compuestos de estructura hexagonal [34,43,59,165]

Esta prueba confirma la obtención de heteroestructuras BiI₃-grafeno en este depósito, lo cual representa un gran avance en relación a los objetivos planteados en el marco de este trabajo.

III-4- Crecimiento posterior de BiI₃

Finalmente, con el objetivo de remarcar la importancia que ha tenido y continúa teniendo el estudio profundo de la etapa de nucleación en el crecimiento de capas cristalinas, especialmente cuando se pretende obtener mono o pocas capas, se comparan en esta sección 2 experimentos de crecimiento posterior de BiI₃, uno realizado sobre un sustrato amorfo (vidrio) y el otro sobre uno cristalino (grafeno), partiendo de un conjunto de condiciones experimentales ya evaluado en etapas de nucleación en las secciones anteriores (condiciones del experimento C'-0), pero esta vez aumentando el tiempo de deposición (a 5 minutos para los realizados sobre grafeno y 10 minutos sobre vidrio), con el fin de evaluar el crecimiento obtenido en dichas condiciones, directamente, sin etapas intermedias entre la nucleación y el crecimiento posterior.

En las imágenes de Figura III-26 se muestran los análisis por microscopía electrónica de barrido de los depósitos obtenidos en los experimentos de esta sección. Lo primero a destacar es la similitud en la morfología y “orientación” de las partículas observadas en los dos depósitos estudiados, lo cual no es lo esperado, si se tienen en cuenta los resultados obtenidos en la sección III-3, para la etapa de nucleación.

En relación al tamaño de las partículas individuales que se pueden distinguir en cada depósito, como se observa a grandes rasgos en las imágenes de Figura III-26, y se confirma en los datos de Tabla III-7, las platelets obtenidas en el experimento G-0 son más finas y poseen mayor diámetro que las obtenidas en V-0. A su vez, el espesor de los depósitos obtenidos (o altura de las platelets crecidas), no fue medido en V-0, pero sí en G-0, para lo cual fue necesario “raspar” el film, con el fin de poder observar por FEG-SEM el perfil de algunas partes del mismo. En la Figura III-27 se muestran algunas imágenes obtenidas mediante dicha técnica, pudiéndose observar que el espesor del film (altura de las platelets) está alrededor de (1.2-1.6) μm, muy superior a la altura de las partículas observadas en las nucleaciones de las secciones anteriores, lo cual es lógico considerando que en este caso se ha utilizado un tiempo de sublimación mucho mayor al utilizado en dichas nucleaciones. De todos modos, es interesante resaltar que estos resultados no son prometedores para las aplicaciones buscadas para este tipo de films, lo cual remarca la

importancia del estudio y adecuado control de las etapas de nucleación y coalescencia, para recién luego continuar con el crecimiento posterior de dichos films.

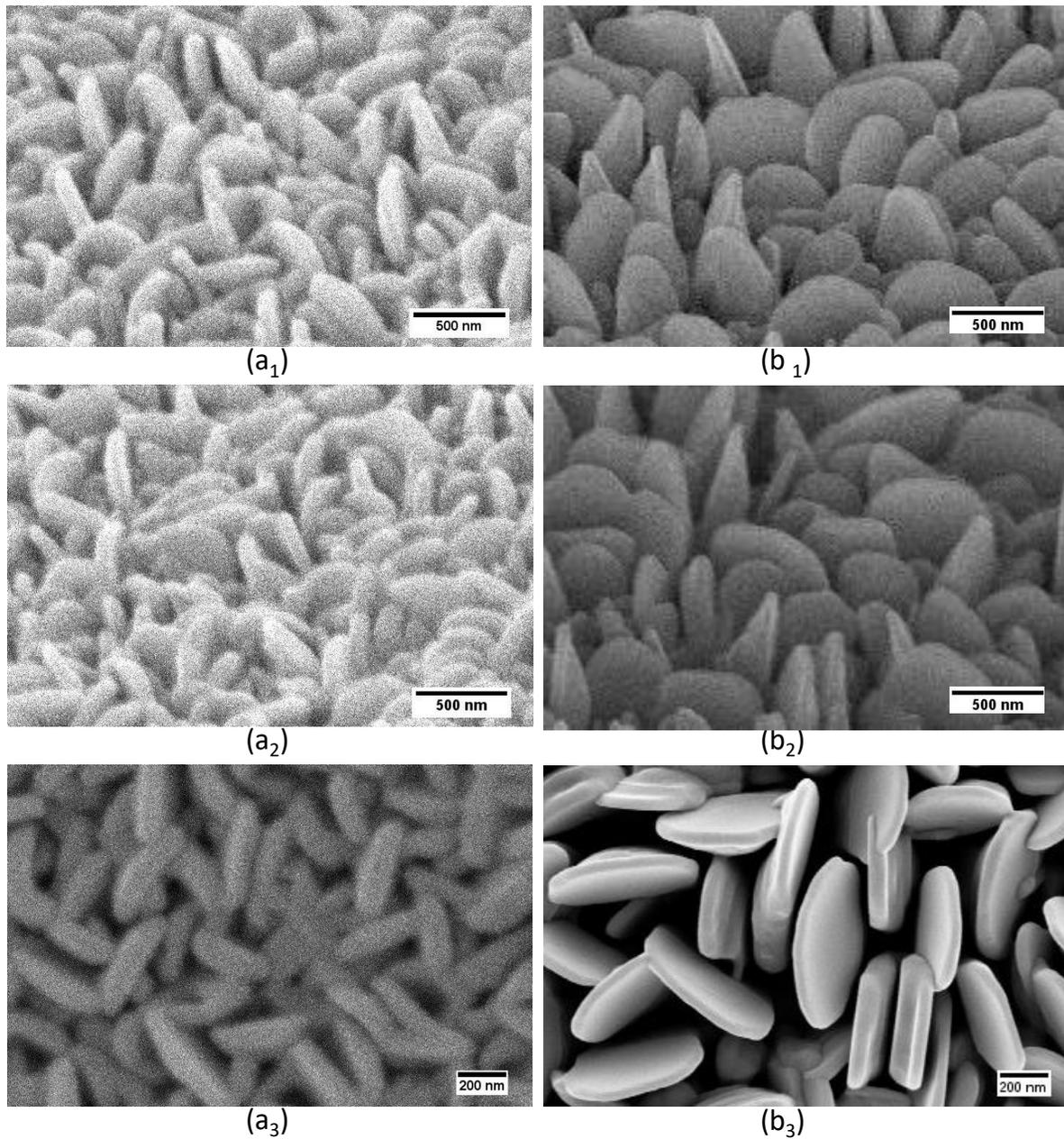


Figura III-26: Se muestran imágenes de SEM (JEOL 5900) y FEG-SEM (ZEISS-SIGMA) a diferentes magnificaciones de los depósitos V-0 (a_{1,2,3}) y G-0 (b_{1,2,3}) respectivamente

Experimento	Largo medio (nm)	2 σ (nm)	Espesor medio (nm)	2 σ (nm)
V-0	329	143	115	47
G-0	486	366	48 / 87	19 / 81

Tabla III-7: Se detallan valores de largo y espesor de partícula para los depósitos obtenidos en experimentos de Tabla II-4. Dichos parámetros se han determinado a partir del análisis de imágenes de SEM (para V-0) y FEG-SEM (para G-0), utilizando para ello el software ImageJ y OriginPro 8. Los histogramas de tamaño correspondientes se muestran en las Figuras VII-16 y VII-17 de Anexos

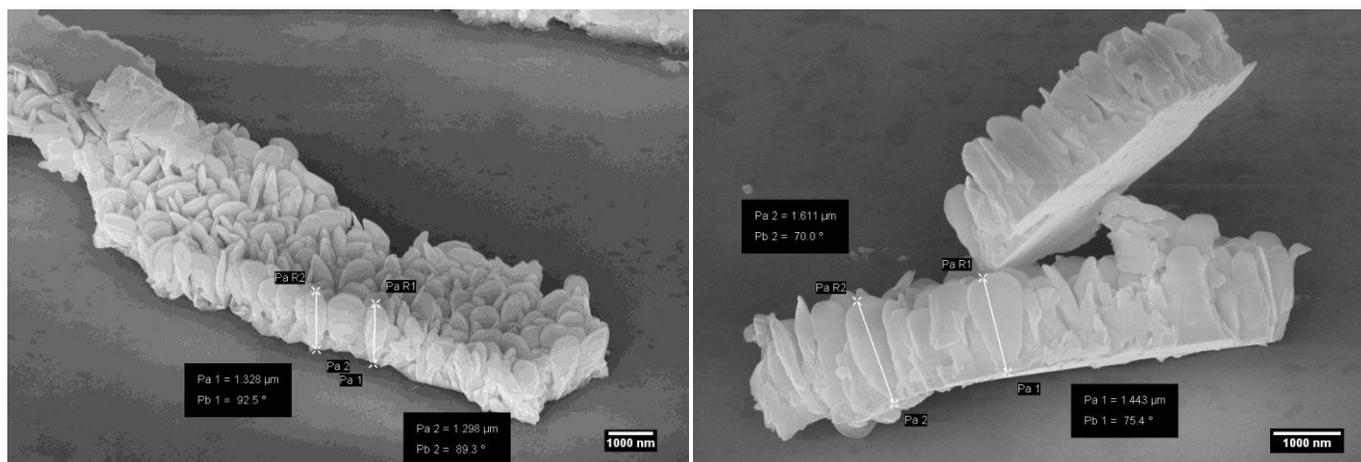


Figura III-27: Se muestran imágenes de microscopía FEG-SEM del depósito G-0 luego de ser “raspado” con el fin de medir su espesor

En relación a la composición y estructura cristalina de los depósitos, cuyos diagramas de XRD se comparan en la Figura III-28, se puede afirmar que en ambos experimentos se ha logrado depositar efectivamente BiI_3 , pero con diferentes orientaciones preferenciales, lo cual no resulta evidente en las imágenes de microscopía como se esperaría, donde se observa que ambos poseen platelets orientadas con su eje c cristalográfico paralelo al sustrato.

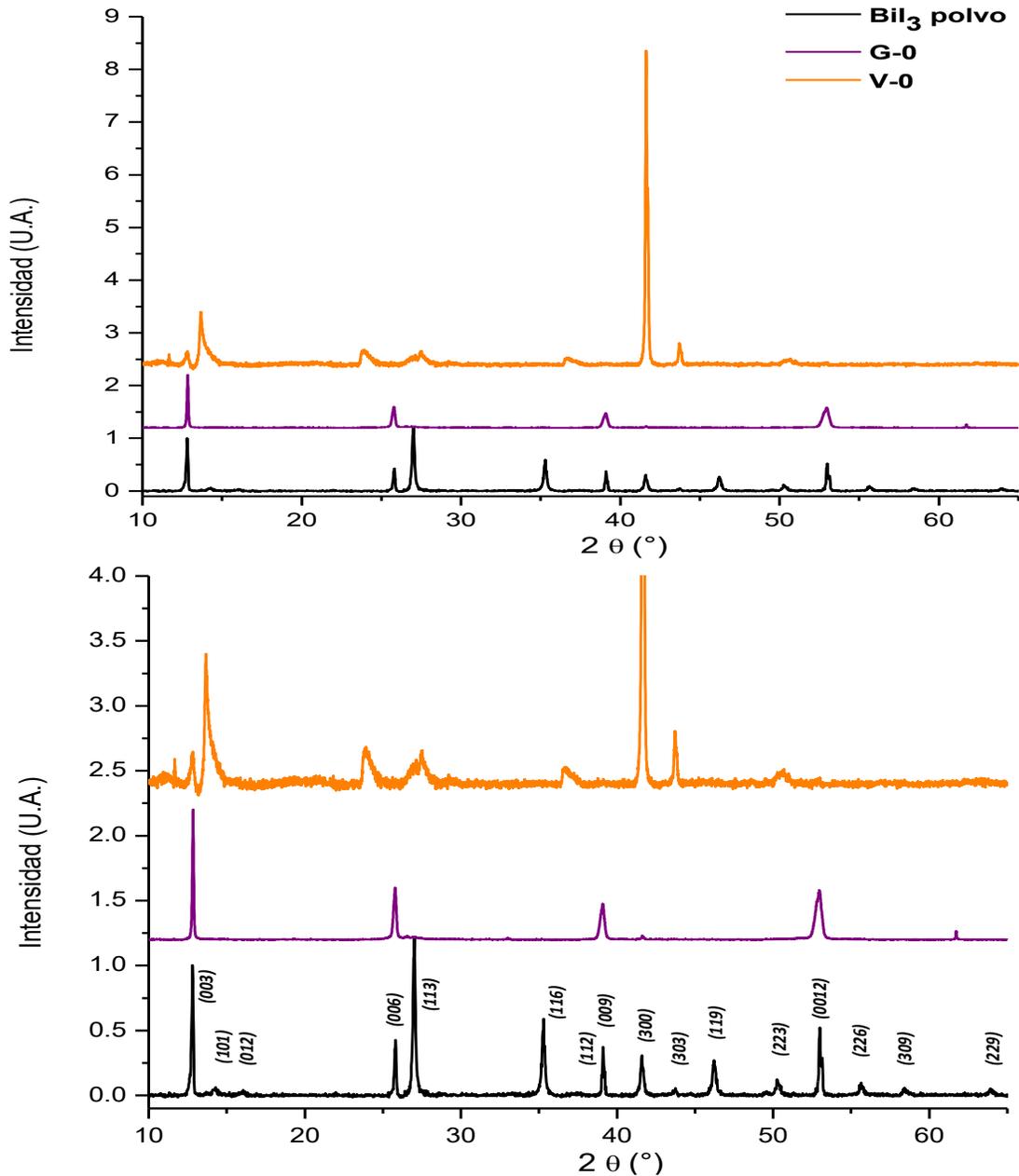


Figura III-28: Se muestran diagramas de XRD (geometría Bragg-Brentano) correspondientes al material de partida (BiI_3 en polvo) y a los depósitos G-0 y V-0. Arriba se observan los diagramas completos y debajo se ha agregado una magnificación de los mismos para poder observar con mayor claridad señales poco visibles en la imagen superior. En esta última se agrega además la asignación de señales correspondiente según patrón de BiI_3 [120]

A diferencia de lo observado para el depósito V-0, que presenta un crecimiento orientado en la dirección de la familia de planos (3 0 0) (como ya se mencionó en el punto III-1), los datos

obtenidos por XRD muestran que el depósito G-0 presenta un crecimiento preferencial muy notorio de las familias de planos $(0\ 0\ 3)$, $(0\ 0\ 6)$, $(0\ 0\ 9)$ y $(0\ 0\ 12)$, como se pretende en los objetivos de este trabajo. Cabe aclarar que en este caso dichos datos parecen brindar información acerca de las direcciones de crecimiento preferencial de las platelets, y no de su posición con respecto al sustrato, lo cual puede confirmarse observando los datos de tamaño de las mismas mencionados anteriormente. Este resultado es muy interesante pero debe ser estudiado en más detalle y comprobado con experimentos adicionales.

Adicionalmente, G-0 fue analizado por EDS, cuyos resultados se muestran en Figura III-29, donde se puede ver que está compuesto por I y Bi, habiéndose obtenido una relación (en % atómico) I/Bi de 2.64 para una partícula individual y 2.78 para una zona del depósito. Esto es concordante con los resultados mostrados anteriormente para otros depósitos, debido a la pérdida de I₂ observada frecuentemente en depósitos de BiI₃ y que debe ser evitada en lo posible al momento de utilizar estos depósitos para aplicaciones tecnológicas, así como también durante el estudio de su crecimiento, para evitar confusiones.

Por otra parte, la superficie de G-0 fue analizada por XPS, obteniéndose resultados similares a los presentados en la sección anterior para G'-0-2, que se muestran en los gráficos de Figura III-30. En este caso, los picos observados para Bi se encuentran en 159.3 eV ($4f_{7/2}$) y 164.6 eV ($4f_{5/2}$), los correspondientes a I en 619.4 eV ($3d_{5/2}$) y 630.8 eV ($3d_{3/2}$), los de O 1s en 530.0 eV (O-Bi) y 531.6 eV, y los de C 1s en 284.3 eV (C-C), 285.2 eV (C-O) y uno adicional en 288.2 eV, que se relaciona a la unión C=O [162-164,166].

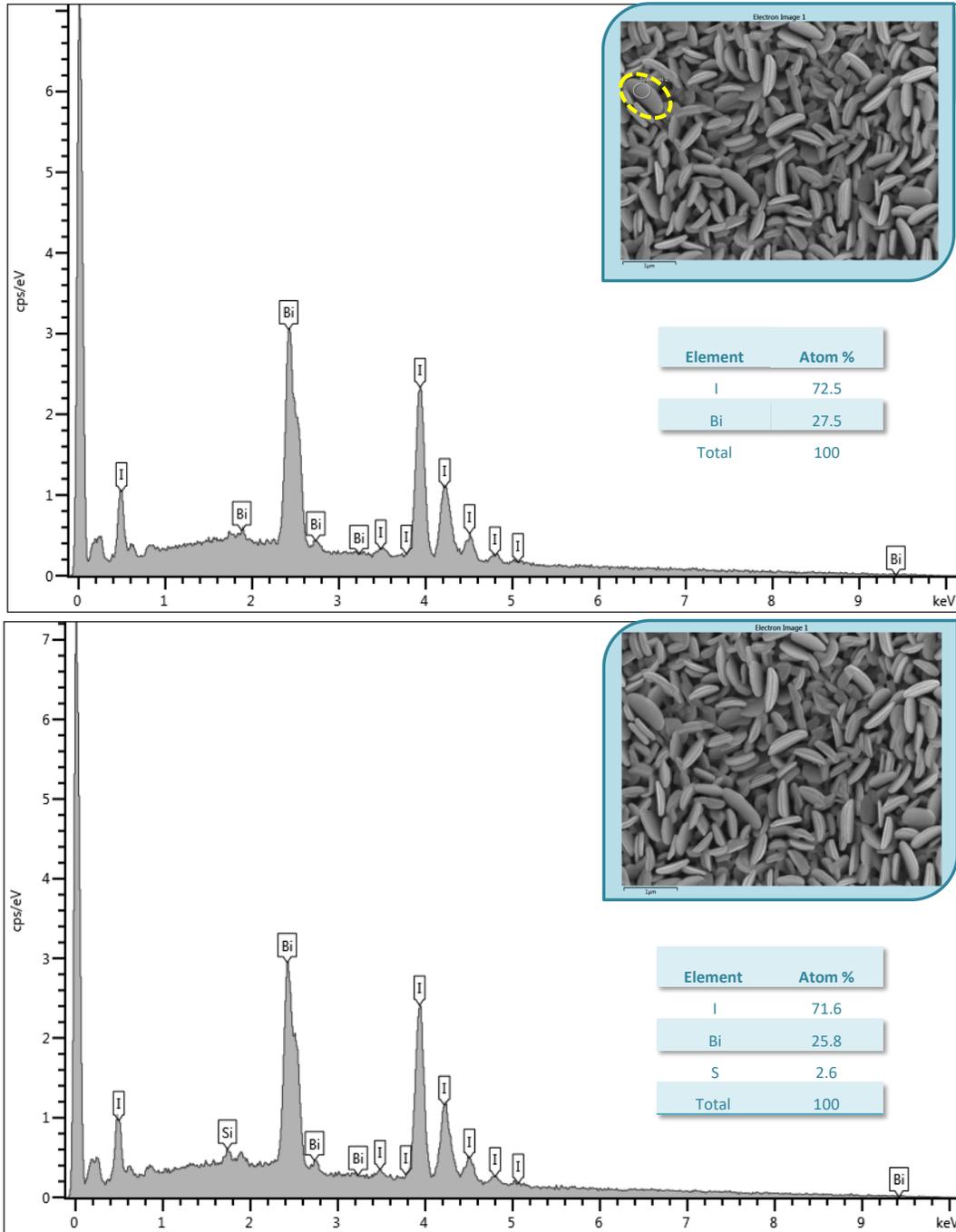


Figura III-29: Se muestran graficadas las señales obtenidas a partir del estudio por EDS del depósito G-0 (con asignación de los elementos a los que corresponde cada una). El gráfico de arriba corresponde al análisis de la zona mostrada en la imagen inserta en él, mientras que el gráfico de abajo corresponde al análisis de 1 sola partícula (marcada por círculo amarillo) de dicha zona. Los valores de % Atómico obtenidos se detallan en las tablas insertas en cada gráfico. Equipo utilizado: sonda acoplada a FEG-SEM ZEISS-SIGMA-GEMINI 1

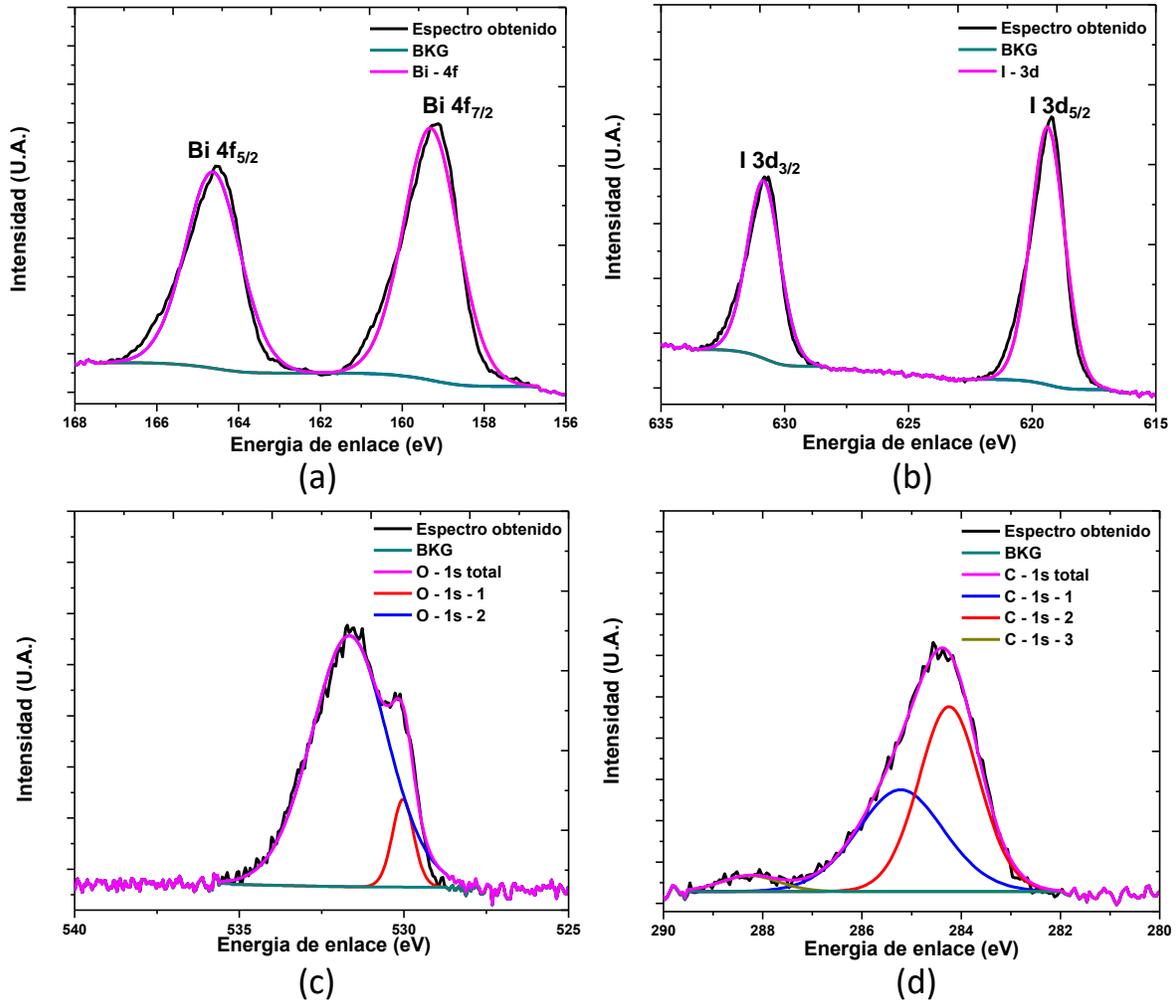


Figura III-30: Se muestran espectros de XPS de alta resolución del depósito G-0: a) Bi 4f, b) I 3d, c) O 1s y d) C 1s [162-164]

IV - Conclusiones y perspectivas

Se ha logrado obtener nucleaciones de BiI_3 sobre sustratos amorfos y grafeno mediante PVD, cuyos núcleos son del orden de magnitud de los de otros materiales que han dado lugar a posterior coalescencia, por lo que se puede afirmar que se estudiaron etapas de nucleación del material en cuestión. Además, se ha podido avanzar en el estudio de la influencia de diferentes condiciones experimentales en la morfología y tamaño de los núcleos obtenidos sobre sustratos amorfos, en busca de obtener nucleaciones más adecuadas para el crecimiento de capas de BiI_3 .

En relación al sistema BiI_3 -grafeno, se realizó un estudio primario del mismo, pudiéndose confirmar en primera instancia la influencia que tiene el grafeno en el crecimiento orientado de BiI_3 , lo cual ha sido predicho teóricamente y reportado en otro trabajo, y lo convierte en un sistema muy prometedor para su aplicación en diferentes dispositivos tecnológicos, para lo cual son necesarios estudios adicionales de crecimiento, además de la evaluación de sus propiedades (físicas principalmente).

Además, de la evaluación primaria de etapas posteriores de crecimiento, se concluye que es necesario continuar con el estudio de la nucleación y coalescencia (o acoplamiento orientado) de BiI_3 hacia la obtención de monocapas o pocas capas de alta calidad cristalina en toda la extensión del sustrato, independientemente del tipo de sustrato utilizado, proponiéndose para ello por ejemplo la evaluación de crecimiento en varios pasos, es decir, realizando la nucleación, seguida de su sometimiento a ciertas condiciones de coalescencia, para luego continuar el crecimiento de los núcleos con n pasos de deposición y coalescencia de las partículas presentes.

En resumen, se han logrado importantes avances hacia la obtención de mono o pocas capas (de alta calidad) de BiI_3 sobre sustratos amorfos y grafeno, habiéndose obtenido nucleaciones muy prometedoras para dicho fin, aptas para ser sometidas a experimentos de coalescencia o acoplamiento orientado.

Como continuación a este trabajo, se propone seguir avanzando en el estudio de la nucleación de BiI_3 sobre sustratos amorfos y cristalinos, ya sea variando las condiciones experimentales, o realizando pruebas sobre sustratos diferentes a los utilizados en este trabajo (como por ejemplo otros cristales en 2D), así como comenzar a estudiar la coalescencia o acoplamiento orientado de

las nucleaciones más prometedoras. Se propone además, el estudio de las propiedades físicas de los depósitos obtenidos, así como su correlación con el tamaño de partícula, orientación, etc.; con el fin de evaluar su posible aplicación en dispositivos nanoestructurados, utilizados en diversas áreas tecnológicas.

V - Agradecimientos

A la Dra. Laura Fornaro por el apoyo, la dedicación, y la enseñanza brindada. A mis compañeros del Grupo de Desarrollo de Materiales y Estudios Ambientales (GDMEA), por su apoyo en diferentes actividades y por el tiempo compartido; en especial a Heinkel Bentos Pereira, Ana Lía Noguera, Loengrid Bethencourt e Isabel Galain, por haberme brindado un gran soporte durante todo el trayecto de este posgrado. A los Dres. Valmor Mastelaro y Javier Pereyra, por la colaboración brindada en las caracterizaciones, tanto en la disposición de equipamiento, como en la realización de las medidas y su análisis.

A la Agencia Nacional de Investigación e Innovación por la financiación económica recibida para el desarrollo de este trabajo.

A mi familia y amigos por el apoyo diario e incondicional. En especial a mis padres y hermanos, por haberme apoyado siempre en mis proyectos; a mi compañero Dimitri por haber sido mi soporte durante toda la escritura de este trabajo, y apoyarme a diario en mis proyectos; a mis amigos Silvana, Marcos, Bruno, Natalia, Nadia, Diego, Emanuel, y a todos aquellos que me han acompañado durante este trayecto.

A todos, muchas gracias!

VI - Referencias bibliográficas

- [1] Ibach, "Nucleation and growth, Physics of Surfaces and Interfaces", Springer, p. 555-611, 2006
- [2] J. Evans, P. A. Thiel, and M. Li, "Kinetic Monte Carlo Simulation of Epitaxial Thin Film Growth: Formation of Submonolayer Islands and Multilayer Mounds", en "Perspectives on inorganic, organic, and biological crystal growth: from fundamentals to applications", 13th International Summer School on Crystal Growth, AIP Conference Proceedings, pp. 191, 2007
- [3] M. Giesen, "An atomistic view on fundamental transport processes on metal surfaces", en "Perspectives on inorganic, organic, and biological crystal growth: from fundamentals to applications", 13th International Summer School on Crystal Growth, AIP Conference Proceedings, pp. 115, 2007
- [4] U. Köhler, V. Dorma, C. Jensen, M. Knepe, G. Poaszenski, K. Reshöft, C. Wolf, "In situ analysis of thin film growth using STM", en Crystal Growth from Fundamentals to Technology, Edited by G. Müller, J.-J. Métois, P. Rudolph, Elsevier, 2004
- [5] Nguyen T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, "Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution", Chemical Reviews, American Chemical Society, 7610, 2014
- [6] J. A. Rogers, M. G. Lagally and R. G. Nuzzo, "Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes", Nature, Vol. 477, p. 45-53, 2011
- [7] F. Cavallo and M. Lagally, "Semiconductor nanomembranes: a platform for new properties via strain engineering", Nanoscale Research Letters, 7:628, 2012
- [8] A. A. Chernov, "Modern Crystallography III" Crystal Growth, Springer Series on Solid State Science, vol. 36, publicado por Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, Part I (1984)
- [9] E. I. Givargizov, "Oriented crystallization on amorphous substrates", Plenum Press, New York. 21. H., 1991

- [10] Dimo Kashiev, Butterworth-Heinemann, “Nucleation Basic Theories with applications”, Oxford, 2000
- [11] K. Sato, Y. Furukawa and K. Nakajima (editores), “Advances in crystal growth research”, 2001
- [12] M. Avrami, “Kinetics of phase change I”, *J. Chem. Phys.* 7, 1103, 1939
- [13] I. V. Markov, “Crystal Growth for beginners, Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy”, Work Scientific, 2003
- [14] T. Michely and J. Krug, “Islands, mounds and atoms”, Springer, Berlin, 2004
- [15] A. B. Kaul, “Two-dimensional layered materials: Structure, properties and prospects for device applications”, *J. Mater. Res.*, 2014
- [16] M. Xu, T. Liang, M. Shi, and H. Chen, “Graphene-Like Two-Dimensional Materials”, *Chem. Rev.*, 2013, 113 (5), pp 3766–3798
- [17] C. Soldano, A. Mahmood and E. Dujardin, “Production, properties and potential of graphene”, *Carbon*, 48 (2010), pp. 2127–2150
- [18] 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*, 306, 666-669, 2004
- [19] P. Miro, M. Audiffred and T. Heine. “An atlas of two-dimensional materials”, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 6537
- [20] M.J. Allen, V.C. Tung, R.B. Kaner, “Honeycomb carbon: a review of graphene”, *Chem. Rev.*, 110 (2010), pp. 132–145
- [21] S-H. Lin and J-L. Kuo. “Towards the ionic limit of two-dimensional materials: monolayer alkaline earth and transition metal halides”, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2014, 16, 20763-20771
- [22] D. Dumcenco, D. Ovchinnikov, K. Marinov, P. Lazic, M. Gibertini, N. Marzari, O. Lopez Sanchez, Yen-Cheng Kung, D. Krasnozhan, Ming-Wei Chen, S. Bertolazzi, P. Gillet, A.

Fontcuberta i Morral, A. Radenovic, and A. Kis, “Large-Area Epitaxial Monolayer MoS₂”, ACS Nano. 2015 Apr 28; 9(4): 4611–4620

[23] S. Ganorkar, J. Kim, Y-H Kim, S-I. Kim, “Effect of precursor on growth and morphology of MoS₂ monolayer and multilayer”, Journal of Physics and Chemistry of Solids 87 (2015) 32–37

[24] K. Kang, K. Godin and E-H. Yang, “The growth scale and kinetics of WS₂ monolayers under varying H₂ concentration”, Nature, Scientific Reports 5, Article number:13205, (2015)

[25] H. Li, J. Wu, Z. Yin, H. Zhang, “Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS₂ and WSe₂ Nanosheets”, Acc Chem Res, 47 (2014), pp. 1067–1075

[26] G. Clark, S. Wu, P.Rivera, J. Finney, P. Nguyen, D. H. Cobden, and X. Xu, “Vaportransport growth of high optical quality WSe₂ monolayers”, J. Appl. Mat. 2, 101101, 2004

[27] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard and J. Hone, “Boron nitride substrates for high quality graphene electronics”, Nat. Nanotechnol. 5, 722–726, 2010

[28] L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson, and P. M. Ajayan, “Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers”, NanoLett, 10(8), 3209-3215, 2010

[29] K. H. Lee, H-J. Shin, J. Lee, I. Lee, G-H. Kim, J-Y. Choi, and S-W Kim, “Large-Scale Synthesis of High-Quality Hexagonal Boron Nitride Nanosheets for Large-Area Graphene Electronics”, NanoLett, 12(2), 714-718, 2012

[30] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, M. I. Katsnelson, L. Eaves, S. V. Morozov, A. S. Mayorov, N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto, J. Leist, A. K. Geim, L. A. Ponomarenko, and K. S. Novoselov, “Electron tunneling through ultrathin boron nitride crystalline barriers”, Nano Lett. 12, 1707–1710, 2012

[31] E. Bianco, S. Butler, S. Jiang, O.D. Restrepo, W. Windl, and J.E. Goldberger, “Stability and exfoliation of germanane: A germanium graphane analogue”, ACS Nano 7(5), 4414–4421, 2013

- [32] P. Vogt, P.D. Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M.C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G.L. Lay, “Silicene: Compelling experimental evidence for graphene like two-dimensional silicon”, *Phys. Rev. Lett.*, 108(15), 155501, 2012
- [33] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A. H. Castro Neto, “2D materials and van der Waals heterostructures”, *Science* 353, aac9439, 2016
- [34] Y. Liu, N. O. Weiss, X. Duan, H-C. Cheng, Y. Huang and X. Duan, “Van der Waals heterostructures and devices”, *Nat. Rev. Mat.*, 2016
- [35] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, and M. C. Hersam, “Emerging Device Applications for Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides”, *ACS NANO*, Vol. 8, No. 2, 1102–1120, 2014
- [36] T. Song, X. Cai, M. W-Y. Tu, X. Zhang, B. Huang, N. P. Wilson, K. L. Seyler, L. Zhu, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. A. McGuire, D. H. Cobden, D. Xiao, W. Yao, X. Xu, “Giant tunneling magnetoresistance in spin-filter van der Waals heterostructures”, *Science* 360, 1214–1218, 2018
- [37] “Things you could do with graphene”, *Nat. Nano.*, Vol 9, October 2014
- [38] J. Park, N. Choudhary, J. Smith, G. Lee, M. Kim, and W. Choi, “Thickness modulated MoS₂ grown by chemical vapor deposition for transparent and flexible electronic devices”, *Applied Physics Letters* 106, 012104, 2015
- [39] J. Park, H. So, S. Kim, S-H. Choi, H. Lee, J. Lee, Ch. Lee, and Y. Kim, “Optical properties of large-area ultrathin MoS₂ films: Evolution from a single- layer to multilayers”, *J. of Appl. Phys.* 116, 183509, 2014
- [40] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla, “Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂”, *Nano Lett.*, 11 (2011), pp. 5111– 5116
- [41] S. Luo, X. Qi, L. Ren, G. Hao, Y. Fan, Y. Liu, W. Han, C. Zang, J. Li and J. Zhong, “Photoresponse properties of large-area MoS₂ atomic layer synthesized by vapor phase deposition”, *J. Appl. Phys.* 116, 164304, 2014

- [42] M. Bernardi, M. Palummo, and J.C. Grossman, “Extraordinary sunlight absorption and 1 nm-thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials”, *Nano Lett.*, 13(8), 3664, 2013
- [43] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, “Van der Waals heterostructures”, *Nature*, 499 (7459), 419-425, 2013
- [44] H. Wang, F. Liu, Z. Fang, W. Zhou, and Z. Liu, “Two-dimensional heterostructures: fabrication, characterization, and application”, *Nanoscale*, 6, 12250-12272, 2014
- [45] H. Li, G. Lu, Y. Wang, Z. Yin, C. Cong, Q. He, L. Wang, F. Ding, T. Yu and H. Zhang, “Mechanical Exfoliation and Characterization of Single- and Few-Layer Nanosheets of WSe₂, TaS₂, and TaSe₂”, *Small*, 9(11), 1974-1981, 2012
- [46] A. Martinez, K. Fuse, and S. Yamashita, “Mechanical exfoliation of graphene for the passive mode-locking of fiber lasers”, *Appl. Phys. Lett.* 99, 121107, 2011
- [47] P. Wangyang, H. Sun, X. Zhu, D. Yang, and X. Gao, “Mechanical exfoliation and Raman spectra of ultrathin PbI₂ single crystal”, *Materials Letters*, 168, 68-71, 2016
- [48] M. Cai, D. Thorpe, D. H. Adamson and H. C. Schniepp, “Methods of graphite exfoliation”, *J. Mater. Chem.*, 22, 24992-25002, 2012
- [49] G. Z. Magda, J. Pető, G. Dobrik, C. Hwang, L. P. Biró and L. Tapasztó, “Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers”, *Scientific Reports*, 5(1), 2015
- [50] W. Chen, L. Yan, and P. R. Bangal, “Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves”, *Carbon*, 48, 4, 1146-1152, 2010
- [51] S. Villar-Rodil, J. I. Paredes, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, “Preparation of graphene dispersions and graphene-polymer composites in organic media”, *J. Mater. Chem.*, 19, 3591-3593, 2009
- [52] W. Zhao, M. Fang, F. Wu, H. Wu, L. Wang, and G. Chen, “Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling”, *J. Mater. Chem.*, 20, 5817-5819, 2010

- [53] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, “Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition”, *Nano Lett.*, 9, 130-35, 2009
- [54] L. Gomez De Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, and C. Zhou, “Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics”, *ACS Nano*, 4, 5, 2865-2873, 2010
- [56] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, and J. N. Coleman, “Liquid Exfoliation of Layered Materials”, *Science* 340, 1226419, 2013
- [57] D. K. Bediako, M. Rezaee, H. Yoo, D. T. Larson, S. Y. F. Zhao, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. L. Brower-Thomas, E. Kaxiras, and P. Kim, “Heterointerface effects in the electrointercalation of van der Waals heterostructures”, *Nature*, vol. 558, 425–429, 2018
- [58] K.M. McCreary, A.T. Hanbicki, J.T. Robinson, E. Cobas, J.C. Culbertson, A.L. Friedman, G. G. Jernigan, and B. T. Jonker, “Large-area Synthesis of Continuous and Uniform MoS₂ Monolayer Films on Graphene”, *Adv. Funct. Mater.*, 24, pp. 6449–6454, 2014
- [59] A. Du, “In silico engineering of graphenebased van der Waals heterostructured nanohybrids for electronics and energy applications”, *Wires Comp. Mol. Sc.*, Advanced Review, Vol.6, 5, 551-570, 2016
- [60] F. Withers, O. Del Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A. P. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. J. Haigh, A. K. Geim, A. I. Tartakovskii, and K. S. Novoselov, “Light-emitting diodes by band-structure engineering in van derWaals heterostructures”, *Nature Materials*, Vol. 14, 301–306, 2015
- [61] R. Frisenda, E. Navarro-Moratalla, P. Gant, D. Pérez De Lara, P. Jarillo-Herrero, R. V. Gorbachev, and A. Castellanos-Gomez, “Recent progress in the assembly of nanodevices and van der Waals heterostructures by deterministic placement of 2D materials”, *Chem. Soc. Rev.*, 47, 53, 2018
- [62] Z. Liu, L. Song, S. Zhao, J. Huang, L. Ma, J. Zhang, J. Lou, and P. M. Ajayan, “Direct growth of graphene/hexagonal boron nitride stacked layers”, *Nano Lett.* 11, 2032–2037, 2011

- [63] Z. G. Xu, R. J. Zheng, A. Khanaki, Z. Zuo, and J. L. Liu, “Direct growth of graphene on in situ epitaxial hexagonal boron nitride flakes by plasma-assisted molecular beam epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* 107, 213103, 2015
- [64] C. Zhang, S. Zhao, C. Jin, A. L. Koh, Y. Zhou, W. Xu, Q. Li, Q. Xiong, H. Peng, and Z. Liu, “Direct growth of large-area graphene and boron nitride heterostructures by a co-segregation method”, *Nat. Commun.* 6, 6519, 2015
- [65] Q. Wu, S. K. Jang, S. Park, S. J. Jung, H. Suh, Y. H. Lee, S. Lee, and Y. J. Song, “In situ synthesis of a large area boron nitride/graphene monolayer/boron nitride film by chemical vapor deposition”, *Nanoscale* 7, 7574–7579, 2015
- [66] J. A. Robinson, “Growing vertical in the flatland”, *ACS Nano*, 10, 1, 42-45, 2016
- [67] L. A. Walsh, C. L. Hinkle, “Van der Waals epitaxy: 2D materials and topological insulators”, *Applied Materials Today*, 9, 504–515, 2017
- [68] H. Fang, C. Battaglia, C. Carraro, S. Nemsak, B. Ozdol, J. Seuk Kang, H. A. Bechtel, S. B. Desai, F. Kronast, A. A. Unal, G. Conti, C. Conlon, G. K. Palsson, M. C. Martin, A. M. Minor, C. S. Fadley, E. Yablonovitch, R. Maboudian, and A. Javey, “Strong interlayer coupling in van der Waals heterostructures built from single-layer chalcogenides”, *PNAS*, 111 (17), 6198-6202, 2014
- [69] M. P. Levendorf, C-J. Kim, L. Brown, P. Y. Huang, R. W. Havener, D. A. Muller, and J. Park, “Graphene and boron nitride lateral heterostructures for atomically thin circuitry”, *Nature*, 488(7413), 627–632, 2012
- [70] X-Q. Zhang, C-H. Lin, Y-W. Tseng, K-H. Huang, and Y-H. Lee, “Synthesis of Lateral Heterostructures of Semiconducting Atomic Layers”, *Nano Lett.* 15, 1, 410-415, 2015
- [71] C. Huang, S. Wu, A. M. Sanchez, J. J. P. Peters, R. Beanland, J. S. Ross, P. Rivera, W. Yao, D. H. Cobden, and X. Xu, “Lateral heterojunctions within monolayer MoSe_2 - WSe_2 semiconductors”, *Nature Materials*, 13, 1096–1101, 2014

- [72] X. Duan, C. Wang, J. C. Shaw, R. Cheng, Y. Chen, H. Li, X. Wu, Y. Tang, Q. Zhang, A. Pan, J. Jiang, R. Yu, Y. Huang, and X. Duan, “Lateral epitaxial growth of two-dimensional layered semiconductor heterojunctions”, *Nature Nanotechnology*, 9, 1024–1030, 2014
- [73] P. K. Sahoo, S. Memaran, Y. Xin, L. Balicas, and H. R. Gutiérrez, “One-pot growth of two-dimensional lateral heterostructures via sequential edge-epitaxy”, *Nature*, 553, 63–67, 2018
- [74] K. Chen, X. Wan, W. Xie, J. Wen, Z. Kang, X. Zeng, H. Chen, and J. Xu, “Lateral Built-In Potential of Monolayer MoS₂-WS₂ In-Plane Heterostructures by a Shortcut Growth Strategy”, *Advanced Materials*, 27, 41, 6431-6437, 2015
- [75] J. W. Gibbs, “Thermodynamics”, *Collected Works, Vol I*, (Longmans and Green, New York, 1928)
- [76] M. Volmer and A. Weber, “Nucleation in supersaturated formations”, *Z. Phys. Chem.* 119, 277, 1926
- [77] R. Kaischew and I. Stranski, “On the theory of linear crystallization velocity”, *Z. Phys. Chem B26*, 317, 1934
- [78] J. B. Zeldovich, *Acta Physci Chim. URSS*, 18, 1943, 1
- [79] “Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei”, *J. Chem. Phys.* 8, 212, 1940
- [80] P. A. Mulheran and D. A. Robbie, “Power-law island size distributions and the Avrami model”, *Philos. Mag. Lett.*, 78(3), 247 – 253, 37, 1998
- [81] J. De Joreo, “More than one pathway”, *Nature Materials*, Vol 12, 284-285, 2013
- [82] J. J. De Yoreo, and N. A. J. M. Sommerdijk, “Investigating materials formation with liquid-phase and cryogenic TEM”, *Nat. Rev. Mats.*, Vol.1, 2016
- [83] J-S. Jung, and N-M. Hwang, “Non-Classical Crystallization of Thin Films and Nanostructures in CVD Process”, Chapter 2 in *Chemical Vapor Deposition - Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices*, Intech, Edited by S Neralla, 2016

- [84] D. Gebauer, and H. Cölfen, “Prenucleation clusters and non-classical nucleation”, *Nano Today* 6, 564-584, 2011
- [85] D. Gebauer, A. Völkel, and H. Cölfen, “Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters”, *Science*, vol. 322, 2008
- [86] N-M. Hwang, and D-K. Lee, “Charged nanoparticles in thin film and nanostructure growth by chemical vapour deposition”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 483001, 2010
- [87] C. L. Pueyo, S. Siroky, S. Landsmann, M. W. E. van den Berg, M. R. Wagner, J.S. Reparaz, A. Hoffmann and S. Polarz, “Molecular Precursor Route to a Metastable Form of Zinc Oxide”, *Chem. Mater.*, 22 (14), pp 4263-4270, 2010
- [88] A.N. MacInnes, W.M. Cleaver, A.R. Barron, M.B. Power, and A.F. Hepp, “Metal-Organic chemical vapour deposition of polycrystalline tetragonal indium sulphide (InS) thin films”, *Advanced Materials for Optics and Electronics*, 1(5), 229-233, 1992
- [89] A.N. MacInnes, M.B. Power, and A. R. Barron, “Chemical vapor deposition of gallium sulfide: phase control by molecular design”, *Chem. Mater.*, 5 (9), pp 1344–1351, 1993
- [90] J.J. De Yoreo, P.G. Vekilov, “Principles of crystal nucleation and growth”, in *Biom mineralization*, edited by P.M. Dove, J.J. De Yoreo, S. Weiner (Mineral Soc. Am., Washington, DC), pp. 57-93, 2003
- [91] P. A. Mulheran, “Theory of cluster growth on surfaces”, Chap.4, pag. 73, in “Handbook of Metal Physics”, *Metallic nanoparticles*, Ed. J. Blackman, Elsevier, 2009
- [92] K.O. Findley, J.L. Evans, A. Saxena, "A critical assessment of fatigue crack nucleation and growth models for Ni- and Ni,Fe-based superalloys", *International Materials Reviews*, Volume 56, Number 1, pp. 49-71, 2011
- [93] A. Belianinov, B. Ünal, K-M. Ho, C-Z. Wang, J. W. Evans, M. C. Tringides, and P. A. Thiel, “Nucleation and growth of Ag islands on the phase of Ag on Si(111)”, *J. Phys.: Condens. Matter* 23 265002, 2011
- [94] R. W. Vook, *Int. Metals Rev.* 27, 209, 1982

- [95] M. Ohring, “The materials Science of Thin Films”, Academic Press, 1992
- [96] M. V. Smoluchowski, Phys. Z. Sowjetunion, 17, 585, 1916
- [97] M. V. Smoluchowski, Z. Phys. Chem, 92, 192, 1917
- [98] J. Ikonov, K. Starbova, and M. Giesen, Surf. Sci. 601, 1403, 2007
- [99] M. Niederberger, H. Cölfen, “Oriented attachment and mesocrystals: non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly”, Phys Chem Chem Phys.;8:3271–3287, 2006
- [100] M.R. Squillante and K.S. Shah, “Semiconductors for Room Temperature Nuclear Detector Applications”, Semiconductors and Semimetals, vol. 43, T.E. Schlesinger and R.B. James Ed. San Diego, CA, USA: Academic Press, pp. 470-471, 1995
- [101] Y. Dmitriev, P. Bennett, L. Cirignano, M. Klugerman and K. Shah, “Bismuth Iodide Crystals as a Detector Material: Some Optical and Electrical Properties”, Proc. SPIE, vol. 3766, pp. 521-529, 1999
- [102] M. Matsumoto, K. Hitomi, T. Shoji and Y. Hiratate, “Bismuth Tri-Iodide Crystals for Nuclear Radiation Detectors”, Trans. on Nucl. Sci., vol. 49, N. 4, 2002
- [103] A.T. Lintereur, W.Qiu, J.C. Nino, and J. Baciak, “Characterization of bismuth tri-iodide single crystals for wide band-gap semiconductor radiation detectors”, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.652, 166–169, 2011
- [104] L. Fornaro, A. Cuña, A. Noguera, M. Pérez and L. Mussio, “Growth Of Bismuth Tri-iodide Platelets For Room Temperature X-ray Detection By The Vapor Transport Method”, IEEE Transactions on Nuclear Science, Volume: 51, Issue: 1, Part 1, pp. 96- 100, 2004
- [105] L. Fornaro, “State of the art of the heavy metal iodides as photoconductors for digital imaging”, Journal of Crystal Growth, v.: 371, p.: 155 - 162, 2013
- [106] L. Fornaro, E. Saucedo, L. Mussio, A. Gancharov, and A. Cuña, “Bismuth tri-iodide polycrystalline films for digital X-Ray radiography applications”, IEEE Trans. Nucl. Sci., vol 51 N° 1, 2004

- [107] I. Aguiar, S. Kröger, and L. Fornaro, “Bismuth Tri-Iodide Polycrystalline Films For X-ray Direct And Digital Imagers”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.*, vol 610, I1, pág. 332-334, 2009
- [108] G. Zentai, L. Partain, R. Pavlyuchkova, C. Proano, M. Schieber, K. Shah, P. Bennett, L. Melekhov, and H. Gilboa, “Comparison of mercuric iodide and lead iodide X-ray detectors for X-ray imaging applications”, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 53, No. 5, 2506-2512, 2006
- [109] M. Schieber, A. Zuck, H. Gilboa, and G. Zentai, “Reviewing polycrystalline mercuric iodide X-ray detectors”, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* Vol. 53, No. 4, 2385-2391, 2006
- [110] M. Piechotka, “Mercuric iodide for room temperature radiation detectors. Synthesis, purification, crystal growth and defect formation”, *Materials Science and Engineering*, R18 1, 1998
- [111] A. Noguera, M. Perez, E. Quagliata and L. Fornaro, “Phase, nucleation and coalescence of HgI_2 onto amorphous substrates”, *Journal of Crystal Growth*, Volume 310, Issues 7-9, 1691-1696, 2008
- [112] A.Cuna, I. Aguiar, A. Gancharov, M. Perez, and L. Fornaro, “Correlation between growth orientation and growth temperature for bismuth triiodide films”, *Crystal Research and Technology*, 39, 10, 899-905, 2004
- [113] Riley E. Brandt, Rachel C. Kurchin, Robert L. Z. Hoye, Jeremy R. Poindexter, Mark W. B. Wilson, Soumitra Sulekar, Frances Lenahan, Patricia X. T. Yen, Vladan Stevanović, Juan C. Nino, Mounji G. Bawendi, and Tonio Buonassisi, “Investigation of Bismuth Triiodide (BiI_3) for Photovoltaic Applications”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6 (21), pp 4297–4302, 2015
- [114] N. J. Podraza, W. Qiu, B. B. Hinojosa, H. Xu, M. A. Motyka, S. R. Phillpot, J. E. Baciak, S. Troler-McKinstry, and J. C. Nino, “Band gap and structure of single crystal BiI_3 : Resolving discrepancies in literature”, *J. Appl. Phys.* 114, 033110, 2013
- [115] A. J. Lehner, H. Wang, D. H. Fabini, C. D. Liman, C-A. Hébert, E. E. Perry, M. Wang, G. C. Bazan, M. L. Chabinye, and R. Seshadri, “Electronic structure and photovoltaic application of BiI_3 ”, *Appl. Phys. Lett.* 107, 131109, 2015
- [116] D. Cubicciotti and F. J. Keneshea, Jr., “The Vapor Pressure of BiI_3 Over Liquid Bi- BiI_3 Solutions”, *J. Phys. Chem.*, 63, pp 295-297, 1959
- [117] J. H. Kim, and S. Blairs, “Sublimation Study of BiI_3 ” *J. Thermodynamics*, 22, pp 803- 814, 1990

- [118] S. J. Yosim, L. D. Ransom, R. A. Sallach, and L.E. Topol, “The Bismuth-Bismuth Tribromide and Bismuth-Bismuth Triiodide System”, *J. Phys. Chem.*, 66, pp 28-31, 1962
- [119] F. E. Rosztoczy, and D. Cubicciotti, “The Bismuth Iodide-Iodine Phase Diagram”, *J. Phys. Chem*, 69, pp 124-127, 1965
- [120] BiI₃ ICSD Pattern, reference code: 00-048-1795
- [121] P-H. Chang, C-S. Li, F-Y. Fu, K-Y. Huang, A-S. Chou, and C-I. Wu, “Ultrasensitive Photoresponsive Devices Based on Graphene/BiI₃ van der Waals Epitaxial Heterostructures”, *Adv. Funct. Mater.*, 1800179, 2018
- [122] F. Ma, M. Zhou, Y. Jiao, G. Gao, Y. Gu, A. Bilic, Z. Chen, and A. Du, “Single Layer Bismuth Iodide: Computational Exploration of Structural, Electrical, Mechanical and Optical Properties”, *Scientific Reports*, 5(1), 2015
- [123] W-B. Zhang, L-J. Xiang, and H-B. Li, “Theoretical perspective of energy harvesting properties of atomically thin BiI₃”, *J. Mater. Chem. A*, 4, 19086-19094, 2016
- [124] M.A. George, K-T. Chen, W.E. Collins, A. Burger, D. Nason, and L. Boatner, “Layered heavy metal iodides examined by atomic force microscopy”, *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. B 14(2), pp. 1096-1103, 1996
- [125] D. Nason, and L. Keller, “The growth and crystallography of bismuth tri-iodide crystals grown by vapor transport”, *J. of Crystal Growth*, vol. 156, pp. 221-226, 1995
- [126] M. Schieber. T. J. Davies, W. F. Schnepfle, P. T. Randtke, and R. C. Carlston, “Crystal growth and electro-optical characterization of bismuth tri-iodide”, *J. of Appl. Phys.*, Vol. 45, No. 12, pp. 5371-5372, 1974
- [127] B.J. Curtis, and H.R. Brunner, “The crystal growth of bismuth iodide”, *Mater. Res. Bull.* Vol. 9, pp. 715-720, 1974
- [128] A.Cuña, A. Noguera, E. Saucedo, and L. Fornaro, “Growth of Bismuth tri-iodide platelets by physical vapor deposition method”, *Crystal Research and Technology*, 39, 10, pp. 912-919, 2004
- [129] J. Li, X. Guan, C. Wang, H-C. Cheng, R. Ai, K. Yao, P. Chen, Z. Zhang, X. Duan, and X. Duan, “Synthesis of 2D Layered BiI₃ Nanoplates, BiI₃/WSe₂ van der Waals Heterostructures and Their Electronic, Optoelectronic Properties”, *small*, 1701034, 2017
- [130] I. Aguiar, “Desarrollo de sensores de BiI₃ para imagenología de radiaciones a temperatura ambiente”, Tesis de Maestría, Facultad de Química, Montevideo, 2008

- [131] U. H. Hamdeh, R. D. Nelson, B. J. Ryan, U. Bhattacharjee, J. W. Petrich, and M. G. Panthani, "Solution-Processed BiI₃ Thin Films for Photovoltaic Applications: Improved Carrier Collection via Solvent Annealing", *Chem. Mater.*, 2016
- [132] L. Fornaro, I. Aguiar, M. Pérez Barthaburu, A. Olivera, I. Galain, M. Mombrú, "Crystalline nanostructures of heavy metal iodides", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 401, p. 489-493, 2012
- [133] L. Fornaro, I. Aguiar, M. Pérez Barthaburu, and H. Bentos Pereira, "Nanoparticles for heavy metal iodide films nucleation: mercuric iodide and bismuth tri-iodide cases", *Crystal Research and Technology*, 46(12): p. 1317, 2011
- [134] I. Aguiar, and L. Fornaro, "Bismuth tri-iodide nanoparticles synthesized from octadecene suspension", *Materials Research Society symposia proceedings*, v.: 1409, 2012
- [135] I. Aguiar, A. Olivera, H. Bentos Pereira, and L. Fornaro, "Novel BiI₃ nanostructures obtained by the hydrothermal method and electron beam irradiation", *Journal of Crystal Growth*, 2016
- [136] I. Aguiar, "Nano ingeniería del compuesto laminar BiI₃ de aplicación tecnológica", Tesis de Doctorado en Química, Facultad de Química, Montevideo, 2013
- [137] R. Kreizman, A. N. Enyashin, F. L. Deepak, A. Albu-Yaron, R. Popovitz-Biro, G. Seifert, and R. Tenne, "Synthesis of Core-Shell Inorganic Nanotubes", *Adv. Funct. Mater.*, 20, 2459–2468, 2010
- [138] A. E. Ashokkumar, A. N. Enyashin, and F. L. Deepak, "Single Walled BiI₃ Nanotubes Encapsulated within Carbon Nanotubes", *Scientific Reports*, 8:10133, 2018
- [139] B. W. Williamson, F. T. Eickemeyer, and H. W. Hillhouse, "Solution-Processed BiI₃ Films with 1.1 eV Quasi-Fermi Level Splitting: The Role of Water, Temperature, and Solvent during Processing", *ACS Omega*, 3, 12713–12721, 2018
- [140] G. Kalita, and M. Tanemura, "Fundamentals of Chemical Vapor Deposited Graphene and Emerging Applications", *Graphene Materials – Advanced Applications*, 2017
- [141] M. Li, J. Shi, L. Liu, P. Yu, N. Xi, and Y. Wang, "Experimental study and modeling of atomic-scale friction in zigzag and armchair lattice orientations of MoS₂", *Science and Technology of Advanced Materials*, 17 (1), 189-199, 2016
- [142] A. Noguera, "Crecimiento epitaxial de films de HgI₂ en fase vapor, en el rango 50 -100 μm", Tesis de Maestría en Química, Facultad de Química, Montevideo, Uruguay, 2008

- [143] J.S. Iwanczyk, B.E. Patt, C.R. Tull, L.R. Mac Donald, N. Skinner, E.J. Hoffman, and L. Fornaro, “HgI₂ Polycrystalline Films for Digital X-ray Imagers”, *Trans. Nucl. Sci.*, vol. 49, pp. 160-164, 2002
- [144] L. Fornaro, A. Cuña, A. Noguera, I. Aguiar, M. Pérez, L. Mussio, and A. Gancharov, “Low dark current (0 0 l) Mercuric Iodide thick film for X- Ray direct and digital imagers”, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 52/6, pp. 3107-3110, 2006
- [145] D. Ferreira, “Nucleación orientada de tri-yoduro de bismuto sobre sustratos amorfos”, Tesis de Licenciatura en Química, Facultad de Química, Montevideo, Uruguay, 2016
- [146] I₂ ICDD Pattern, reference code: 00-043-0304
- [147] Bi COD Pattern, reference code: 96-901-2438, COD database code: 9012437
- [148] BiOI ICDD Pattern, reference code: 00-010-0445
- [149] C.D. Bojorge, V.R. Kent, E. Teliz, H.R. Cánepa, R. Henríquez, H. Gómez, R.E. Marotti, E.A. Dalchiele, “Zinc-oxide nanowires electrochemically grown onto sol-gel spin-coated seed layers”, *Phys. Status Solidi, Appl. Mater. Sci.*, 208, 1662-1669, 2011
- [150] C.D. Bojorge, H.R. Cánepa, U.E. Gilabert, D. Silva, E.A. Dalchiele, R.E. Marotti, “Synthesis and optical characterization of ZnO and ZnO:Al nanocrystalline films obtained by the sol-gel dip-coating process”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 18, 1119-1125, (2007)
- [151] R. Henríquez, P. Grez, E. Muñoz, H. Gómez, J.A. Badán, R.E. Marotti, E.A. Dalchiele, “Optical properties of CdSe and CdO thin films electrochemically prepared”, *Thin Solid Films*. 518, 1774–1778, 2009
- [152] G. Guerguerian, F. Elhordoy, C.J. Pereyra, R.E. Marotti, F. Martín, D. Leinen, E.A. Ramos-Barrado, J.R. Dalchiele, and F. Martín, “ZnO nanorod/CdS nanocrystal core/shell-type heterostructures for solar cell applications”, *Nanotechnology*, 22, 2011
- [153] G. Guerguerian, F. Elhordoy, C.J. Pereyra, R.E. Marotti, F. Martín, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, and E.A. Dalchiele, “ZnO/Cu₂O heterostructure nanopillar arrays: Synthesis, structural and optical properties”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 45, 2012
- [154] A.M. Ghorayeb, C.C. Coleman, and A.D. Yoffe, “Giant optical band edge shifts in hydrazine-intercalate”, *J. Phys. C Solid State Phys.* 715, 1–6, 1984
- [155] J. Tauc, “Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si”, *Mater. Res. Bull.* 3, 37–46, 1968

- [156] C.J. Pereyra, R.E. Marotti, G. Guerguerian, F. Elhordoy, L. Campo, L.I. Amy, D.L. Gau, F. Martín, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, and E.A. Dalchiele, “Optical Properties of Sensitized Zinc Oxide Nanorods Electrochemically Prepared”, *Energy Environ. Focus.*, 2, 257–269, 2013
- [157] Q. Wei, J. Chen, P. Ding, B. Shen, J. Yin, F. Xu, Y. Xia, and Z. Liu, “Synthesis of Easily Transferred 2D Layered BiI₃ Nanoplates for Flexible Visible-Light Photodetectors”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 10, 21527–21533, 2018
- [158] J. S. Iwanczyk, B. E. Patt, C. R. Tull, L. R. MacDonald, N. Skinner; E. J. Hoffman, L. Fornaro, L. Mussio, E. Saucedo, and A. Gancharov, *Proc. SPIE 4508*, 28, 2001
- [159] L. Fornaro, E. Saucedo, L. Mussio, A. Gancharov, F. Guimaraes, and A. Hernandez, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 685E, D5.7.1, 2001
- [160] L. Fornaro, E. Saucedo, L. Mussio, and A. Gancharov, *Proc. SPIE 4507*, 99, 2001
- [161] L. Fornaro, E. Saucedo, L. Mussio, and A. Gancharov, *IEEE Trans. on Nucl. Sci.* 49, 2274, 2002
- [162] K. M. Boopathi, S. Raman d, R. Mohanraman, F-C Chou, Y-Y Chen, C-H Lee, F-C Chang, and C-W Chu, “Solution-processable bismuth iodide nanosheets as hole transport layers for organic solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 121, 35–41, 2014
- [163] M. Kong, H. Hu, L. Wan, M. Chen, Y. Gan, J. Wang, F. Chen, B. Dong, D. Ederb and S. Wanga, “Nontoxic (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ perovskite solar cells free of hole conductors with an alternative architectural design and a solution-processable approach”, *RSC Adv.*, 7, 35549, 2017
- [164] W. W. Lee, C.-S. Lu, C.-W. Chuang, Y.-J. Chen, J.-Y. Fu, C.-W. Siao and C.-C. Chen, “Synthesis of bismuth oxyiodides and their composites: characterization, photocatalytic activity, and degradation mechanisms”, *RSC Adv.*, 5, 23450, 2015
- [165] C. Zhang, C.-P. Chuu, X. Ren, M.-Y. Li, L.-J. Li, C. Jin, M.-Y. Chou, C.-K. Shih, “Interlayer couplings, Moiré patterns, and 2D electronic superlattices in MoS₂/WSe₂ hetero-bilayers”, *Sci. Adv.*;3: e1601459, 2017
- [166] <https://xpssimplified.com/elements/carbon.php>

VII - Anexos

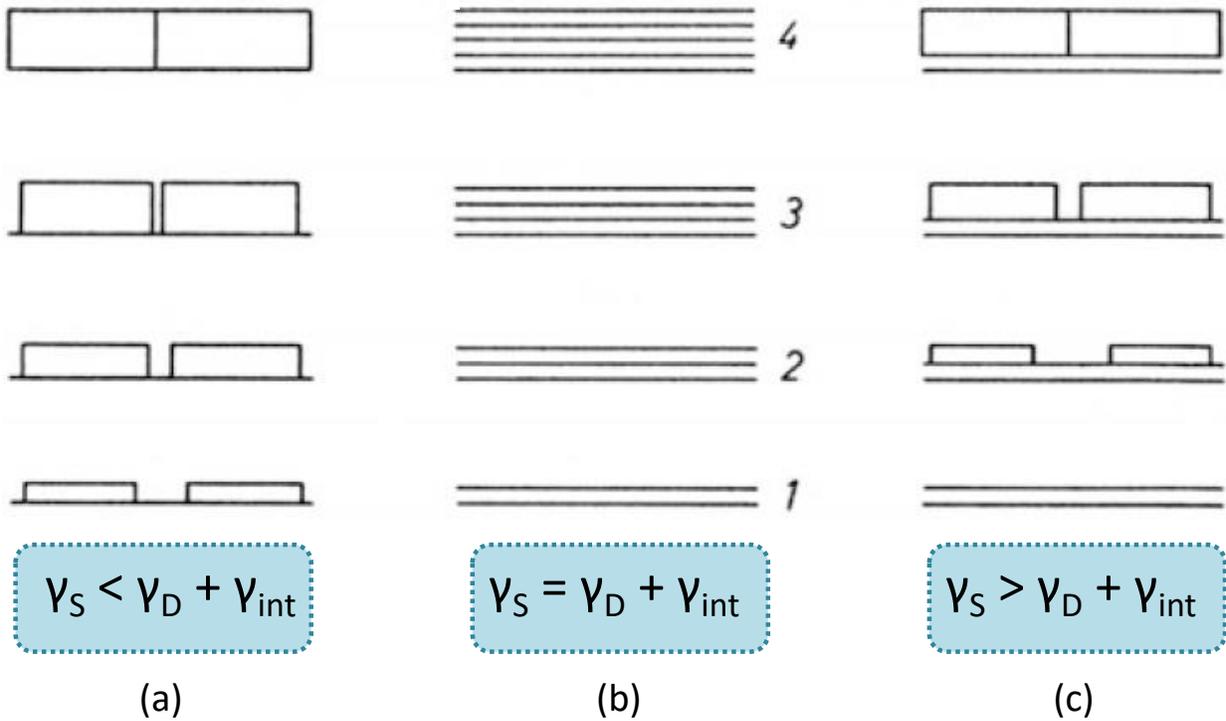


Figura VII-1: Se esquematizan los tres mecanismos de crecimiento epitaxial cercanos al equilibrio termodinámico: (a) mecanismo de Volmer - Weber, (b) mecanismo de Frank - van-der-Merwe y (c) mecanismo de Stranski - Krastanov; siendo: γ_S = energía libre de superficie del sustrato, γ_D = energía libre de superficie del depósito, y γ_{int} = energía libre de la interfase. Imagen tomada de Ref.14

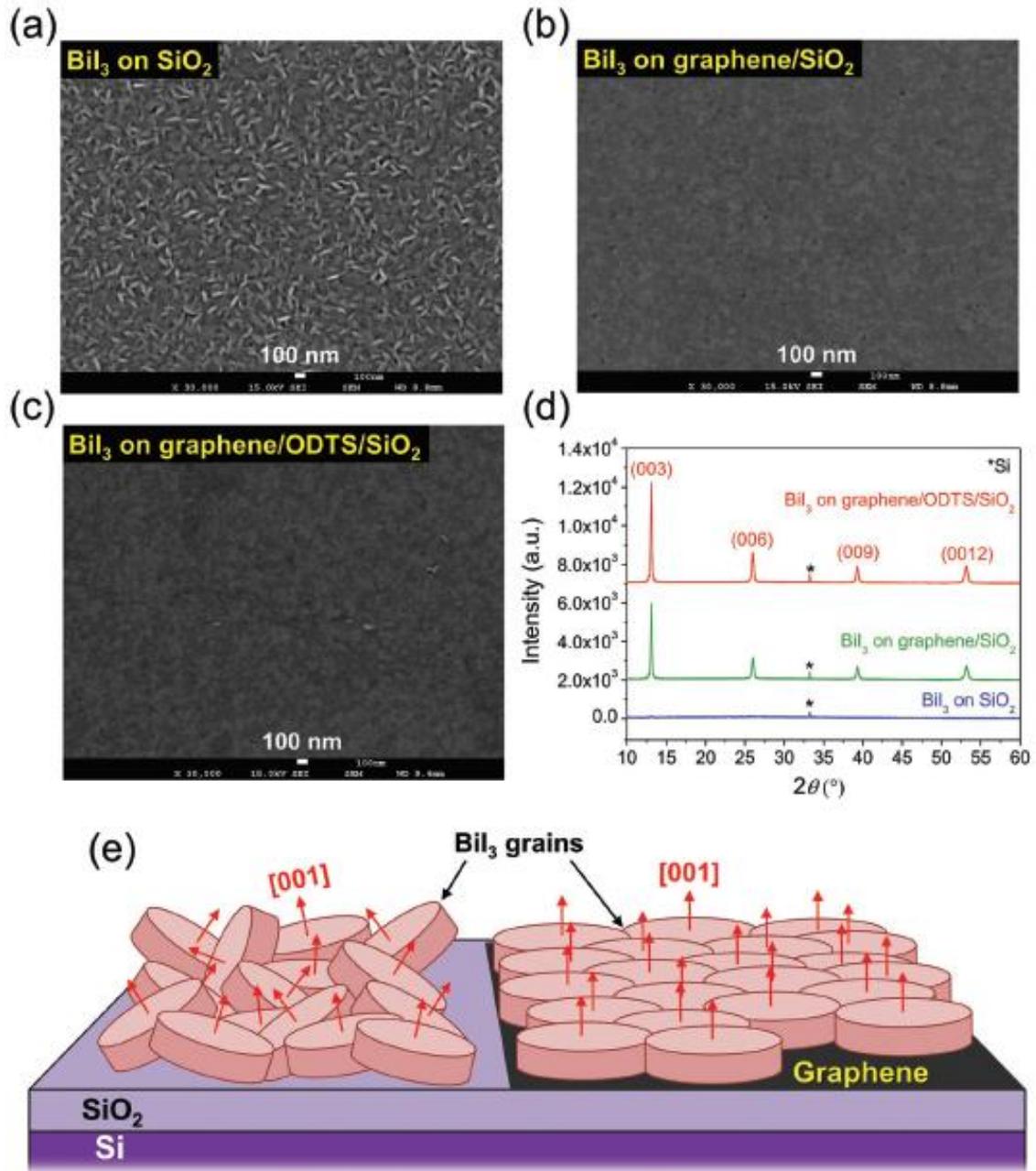


Figura VII-2: Se muestran: imágenes de SEM de películas de BiI_3 de 50 nm depositadas en: a) SiO_2 , b) grafeno/ SiO_2 y c) grafeno/ODTS/ SiO_2 ; d) patrones de difracción de rayos X de películas de BiI_3 depositadas en SiO_2 , grafeno/ SiO_2 y grafeno/ODTS/ SiO_2 ; e) ilustración esquemática de las películas de BiI_3 en sustratos de SiO_2 y grafeno. Figura tomada de Ref.121

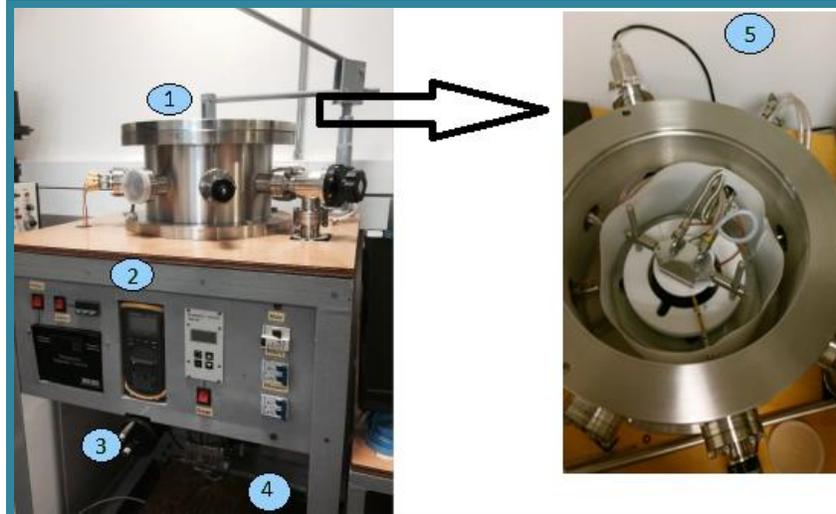


Figura VII-3: Se muestra sistema de crecimiento controlado de films cristalinos por PVD. Izquierda: exterior de sistema, derecha: interior de la cámara del mismo. Como muestra la figura, el equipo contiene una cámara (1) donde se colocan el material de partida y el sustrato, un panel de control (2), una válvula de conexión de la cámara con la bomba turbo molecular (3), una bomba turbo molecular (alto vacío) (4), y otra serie de dispositivos y partes que no se observan en la figura, como: bomba rotatoria (bajo vacío, vacío inicial de cámara y de bomba turbo molecular), válvulas (de conexión de cámara con bomba rotatoria, de conexión de bomba rotatoria con bomba turbo molecular, y de venteo de cámara), sistema de enfriamiento, computadora para control de bomba turbo molecular y tanque de N_2 para venteo con nitrógeno. El interior de la cámara posee un porta sustrato con sistema de calentamiento por celda Peltier (que posee su respectivo sistema de enfriamiento), un bloque calefactor que es donde se coloca el material de partida a depositar (en este caso BiI_3), y el shutter que permite cubrir el material de partida en cierto momento evitando que los vapores de su sublimación alcancen al sustrato.



Figura VII-4: Se muestra un diagrama de las condiciones experimentales variadas secuencialmente entre los diferentes experimentos detallados en Tabla II-1. El último experimento se omite por claridad (al ser realizado sólo para corroborar por XRD que en esas condiciones se obtiene BiI_3 cristalino).

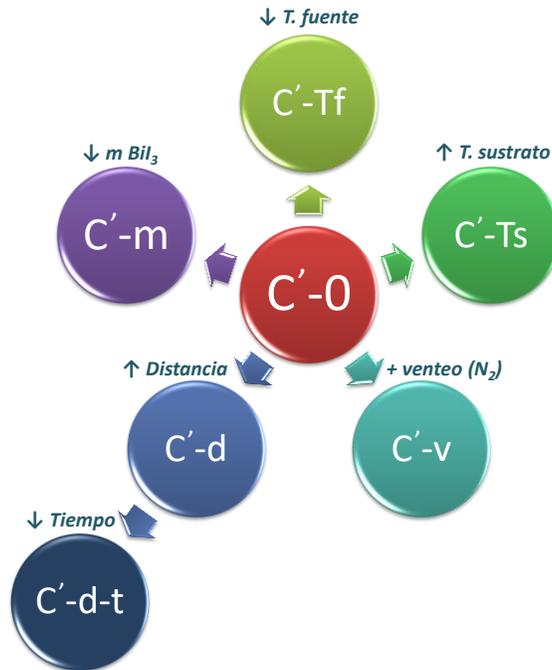


Figura VII-5: Se muestra un diagrama de las condiciones experimentales variadas secuencialmente entre los diferentes experimentos detallados en Tabla II-2.

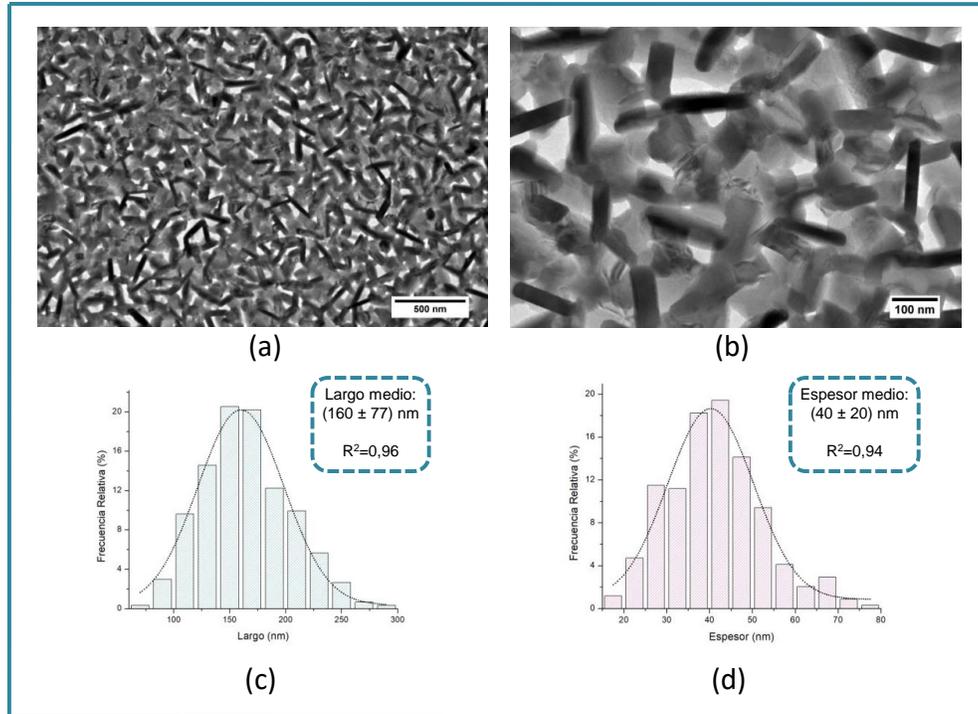


Figura VII-6: Se muestran imágenes obtenidas a partir de TEM del depósito C-1-t (a y b), e histogramas de distribución de largo y espesor de las partículas Tipo “A” observadas en dicho depósito (c y d), graficados utilizando datos obtenidos a partir del análisis de las imágenes mencionadas anteriormente, con el software ImageJ.

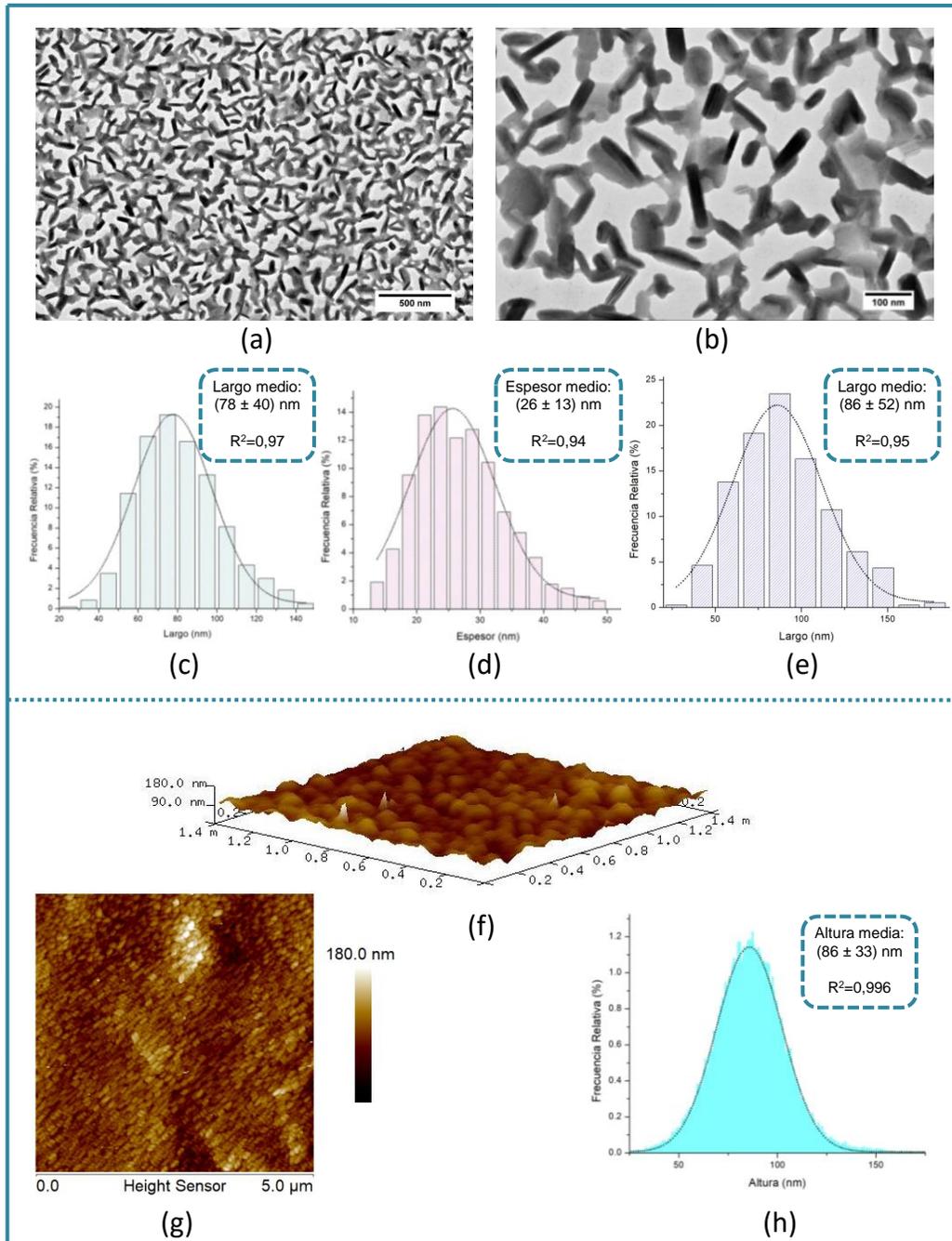


Figura VII-7: Se muestran imágenes obtenidas a partir de TEM del depósito C-2-sh (a y b), histogramas de distribución de largo y espesor de las partículas Tipo “A” (c y d) y de largo de las partículas Tipo “B” (e) observadas en dicho depósito, graficados utilizando datos obtenidos a partir del análisis de las imágenes mencionadas anteriormente, con el software ImageJ. Se muestran además topografías de AFM de dicho depósito (f y g) e histograma de distribución de altura de partículas (h) obtenido del análisis de dichas topografías mediante el software NanoScope Analysis.

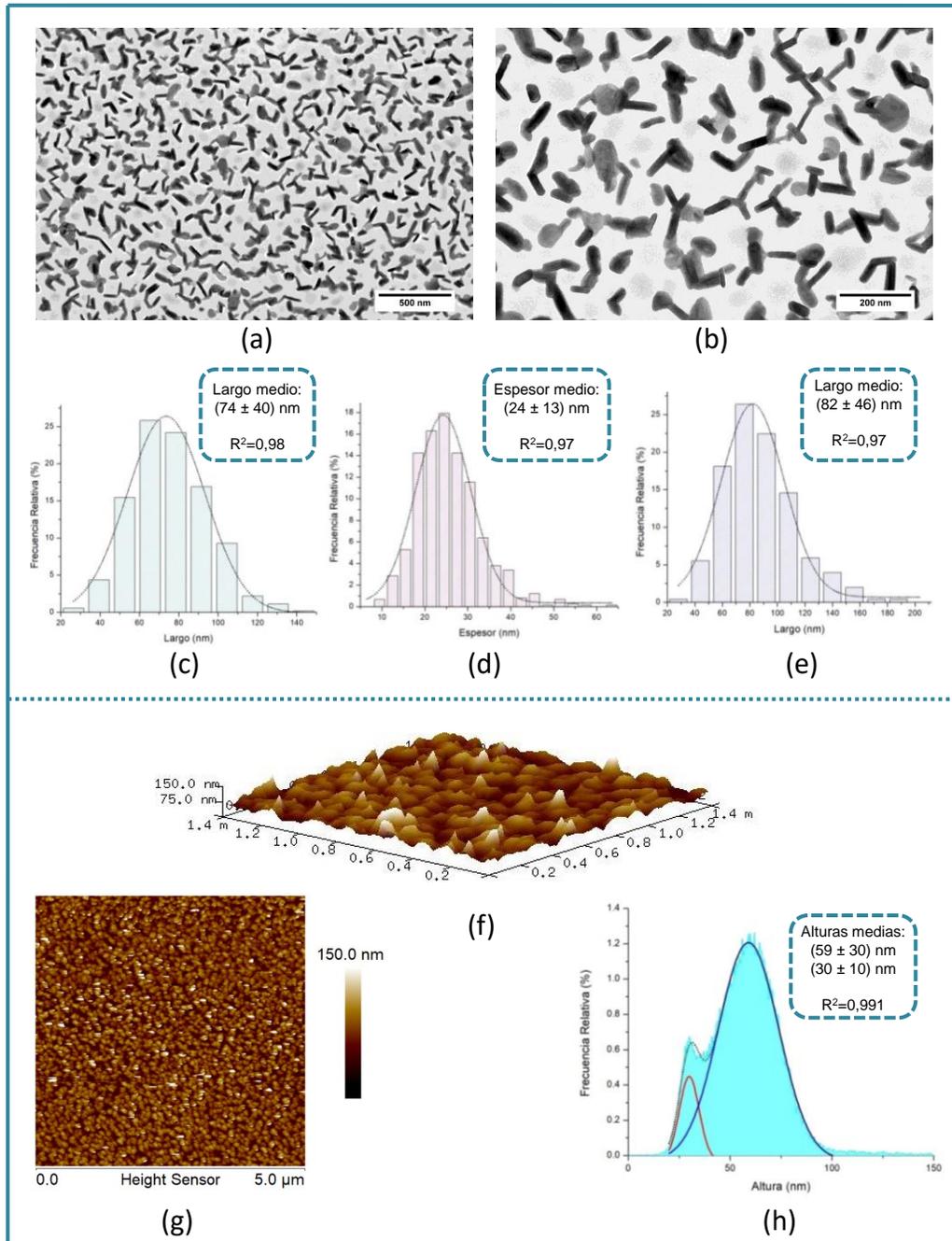


Figura VII-8: Se muestran imágenes obtenidas a partir de TEM del depósito C-3-t (que es también C'-0) (a y b), histogramas de distribución de largo y espesor de las partículas Tipo "A" (c y d) y de largo de las partículas Tipo "B" (e) observadas en dicho depósito, graficados utilizando datos obtenidos a partir del análisis de las imágenes mencionadas anteriormente, con el software ImageJ. Se muestran además topografías de AFM de dicho depósito (f y g) e histograma de distribución de altura de partículas (h) obtenido del análisis de dichas topografías mediante el software NanoScope Analysis.

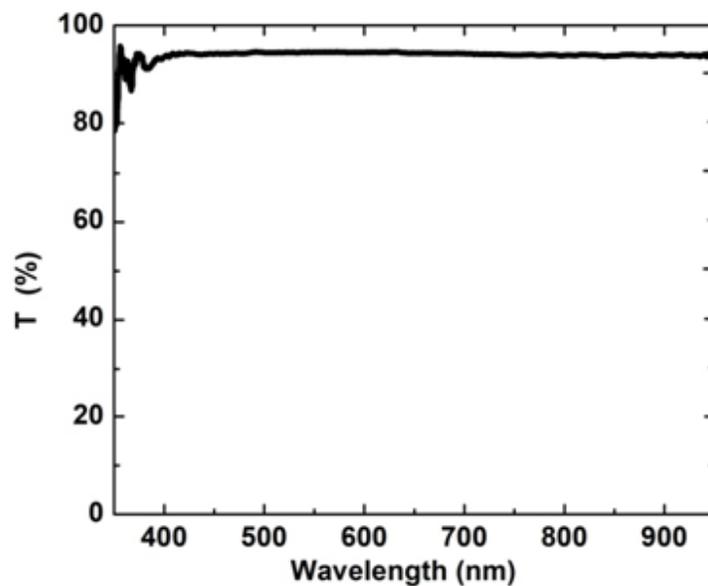


Figura VII-9: Se muestra espectro de Transmitancia óptica del sustrato de vidrio utilizado para la preparación de V-3-t.

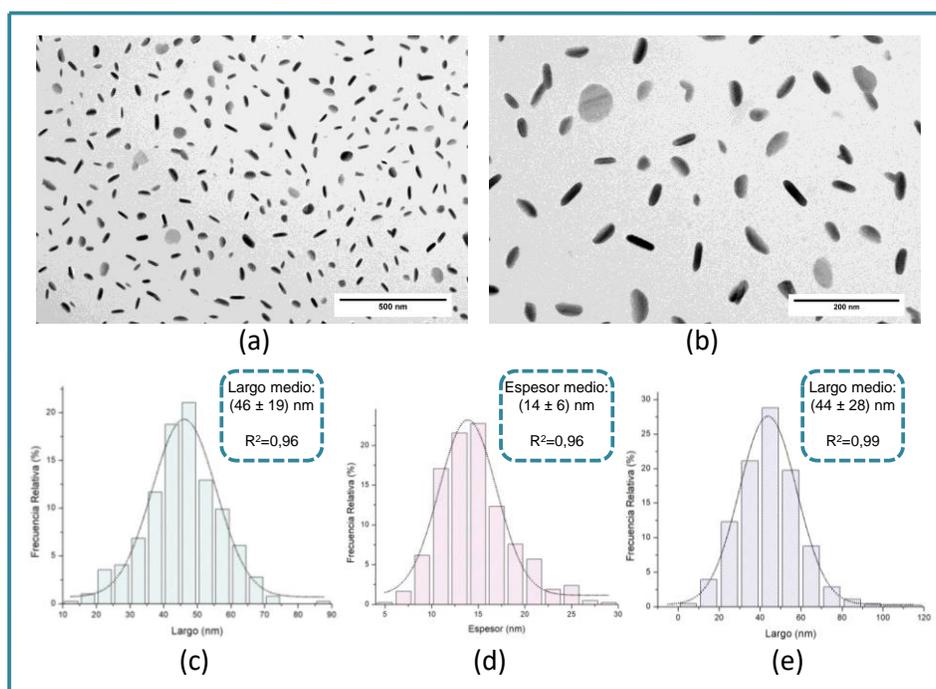


Figura VII-10: Se muestran imágenes obtenidas a partir de TEM del depósito C'-m (a y b), e histogramas de distribución de largo y espesor de las partículas Tipo "A" (c y d) y de largo de las partículas Tipo "B" (e) observadas en dicho depósito, graficados utilizando datos obtenidos a partir del análisis de las imágenes mencionadas anteriormente, con el software ImageJ.

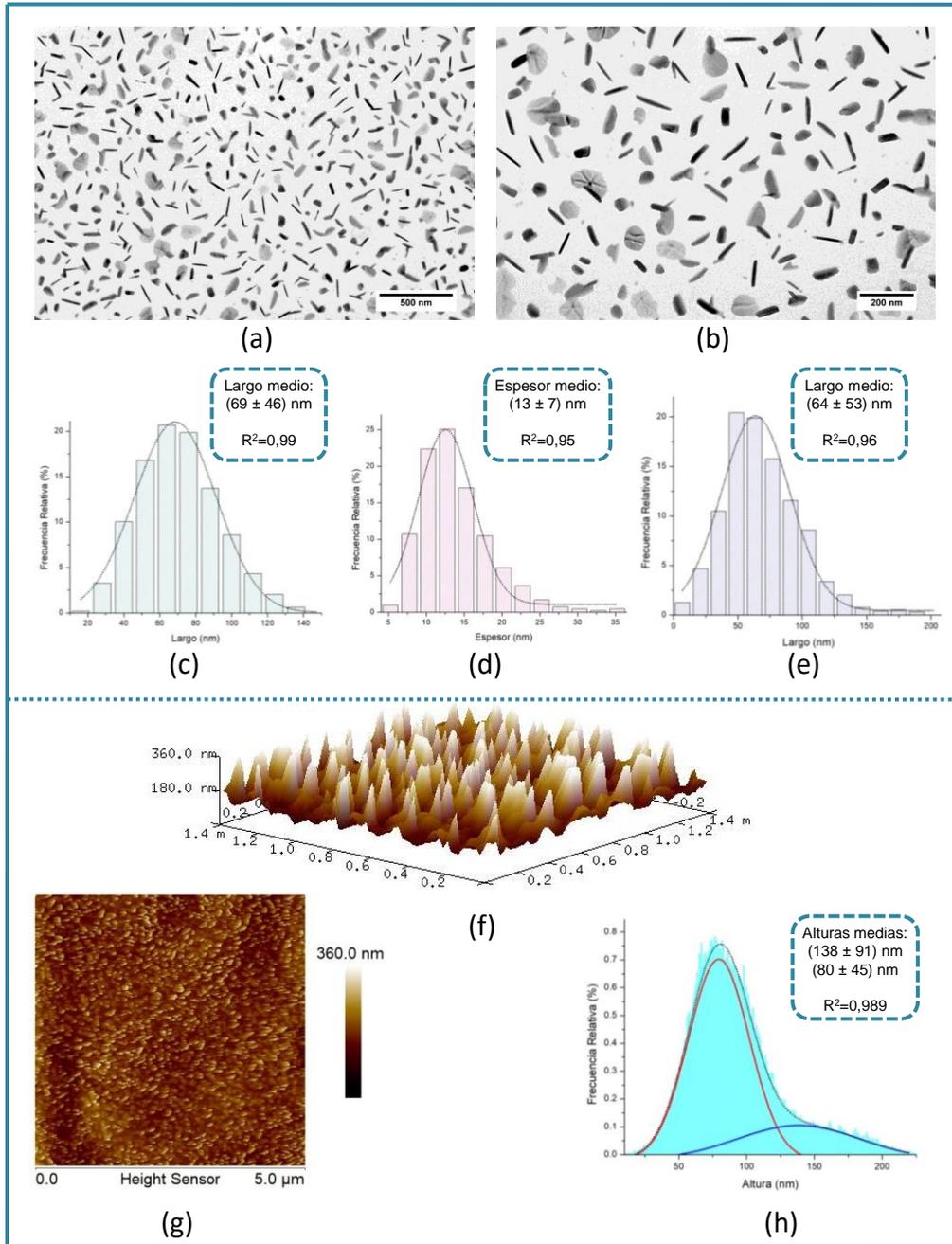


Figura VII-11: Se muestran imágenes obtenidas a partir de TEM del depósito C'-d (a y b), histogramas de distribución de largo y espesor de las partículas Tipo "A" (c y d) y de largo de las partículas Tipo "B" (e) observadas en dicho depósito, graficados utilizando datos obtenidos a partir del análisis de las imágenes mencionadas anteriormente, con el software ImageJ. Se muestran además topografías de AFM de dicho depósito (f y g) e histograma de distribución de altura de partículas (h) obtenido del análisis de dichas topografías mediante el software NanoScope Analysis.

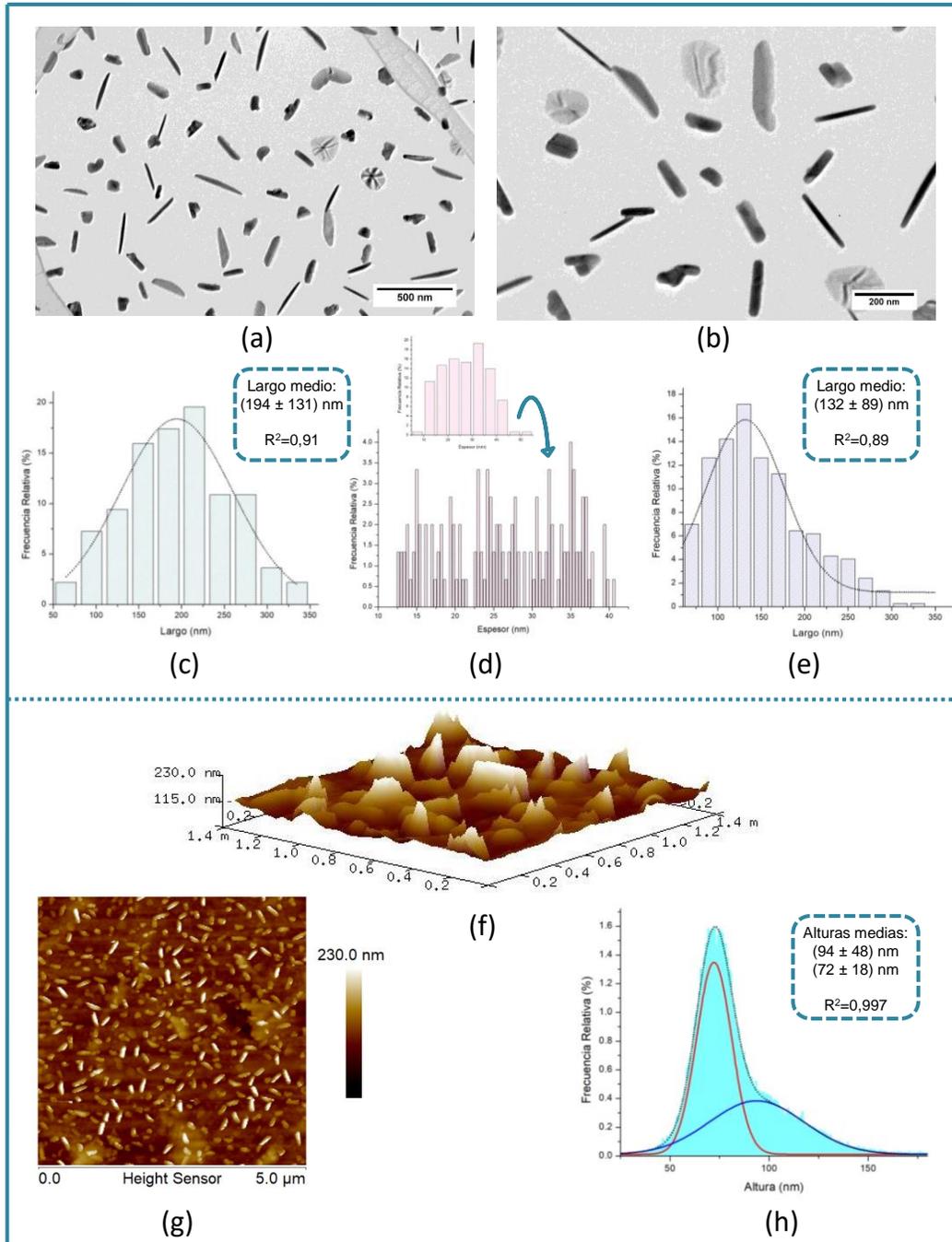


Figura VII-12: Se muestran imágenes obtenidas a partir de TEM del depósito C'-d-t (a y b), histogramas de distribución de largo y espesor de las partículas Tipo "A" (c y d) y de largo de las partículas Tipo "B" (e) observadas en dicho depósito, graficados utilizando datos obtenidos a partir del análisis de las imágenes mencionadas anteriormente, con el software ImageJ. Se muestran además topografías de AFM de dicho depósito (f y g) e histograma de distribución de altura de partículas (h) obtenido del análisis de dichas topografías mediante el software NanoScope Analysis.

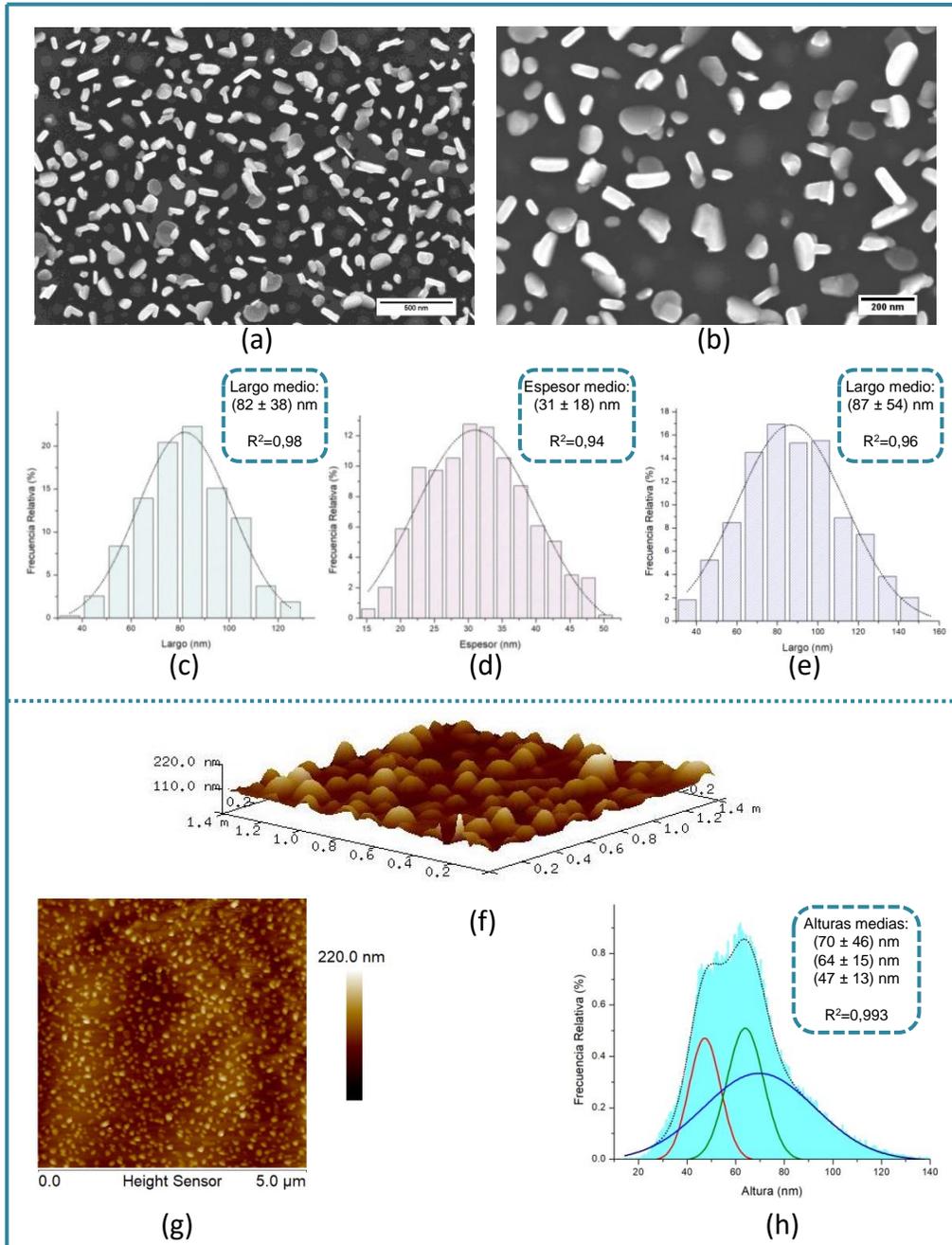


Figura VII-13: Se muestran imágenes obtenidas a partir de SEM del depósito C'-Ts (a y b) (equipo ZEISS SIGMA), histogramas de distribución de largo y espesor de las partículas Tipo "A" (c y d) y de largo de las partículas Tipo "B" (e) observadas en dicho depósito, graficados utilizando datos obtenidos a partir del análisis de las imágenes mencionadas anteriormente, con el software ImageJ. Se muestran además topografías de AFM de dicho depósito (f y g) e histograma de distribución de altura de partículas (h) obtenido del análisis de dichas topografías mediante el software NanoScope Analysis.

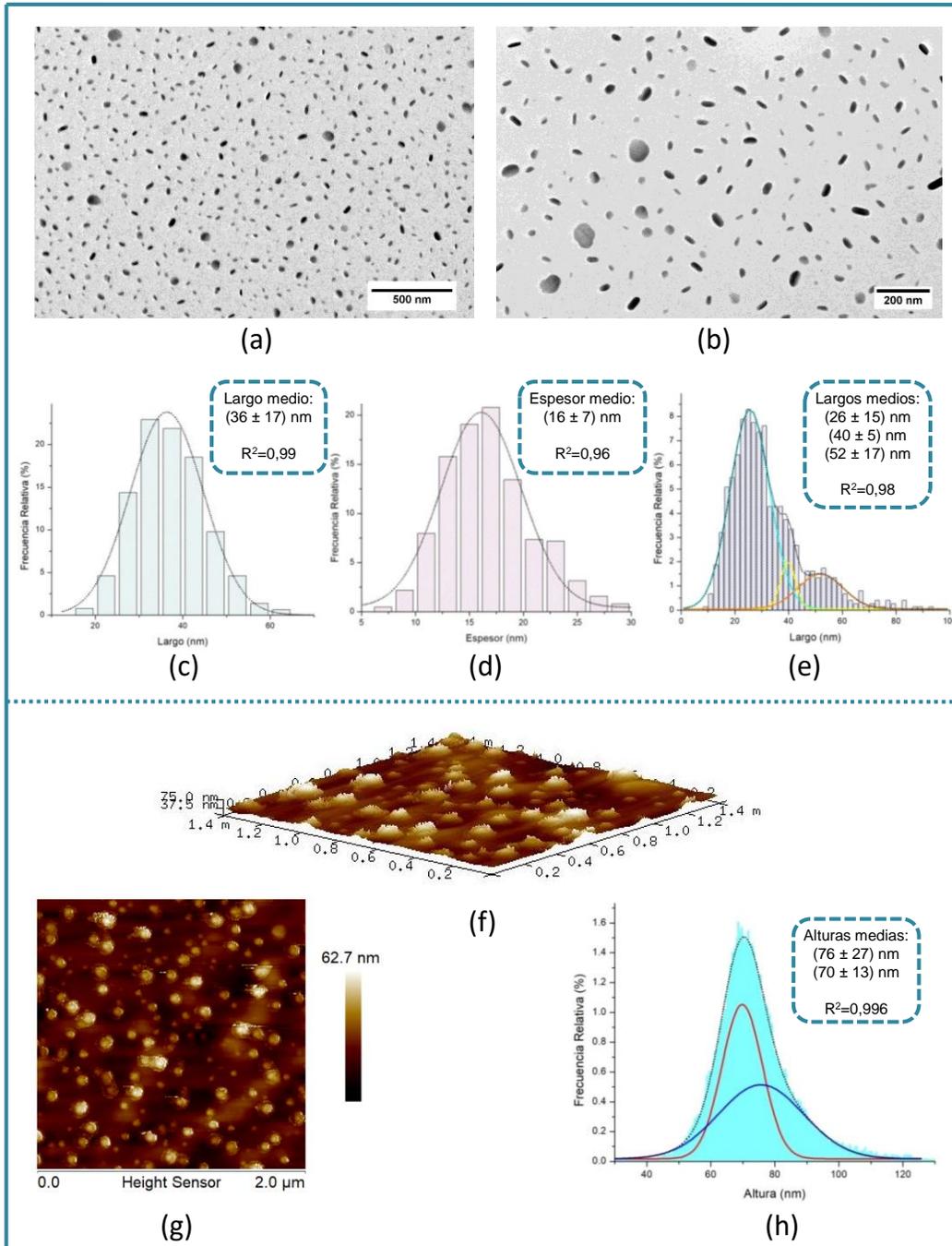


Figura VII-14: Se muestran imágenes obtenidas a partir de TEM del depósito C'-v (a y b), histogramas de distribución de largo y espesor de las partículas Tipo "A" (c y d) y de largo de las partículas Tipo "B" (e) observadas en dicho depósito, graficados utilizando datos obtenidos a partir del análisis de las imágenes mencionadas anteriormente, con el software ImageJ. Se muestran además topografías de AFM de dicho depósito (f y g) e histograma de distribución de altura de partículas (h) obtenido del análisis de dichas topografías mediante el software NanoScope Analysis.

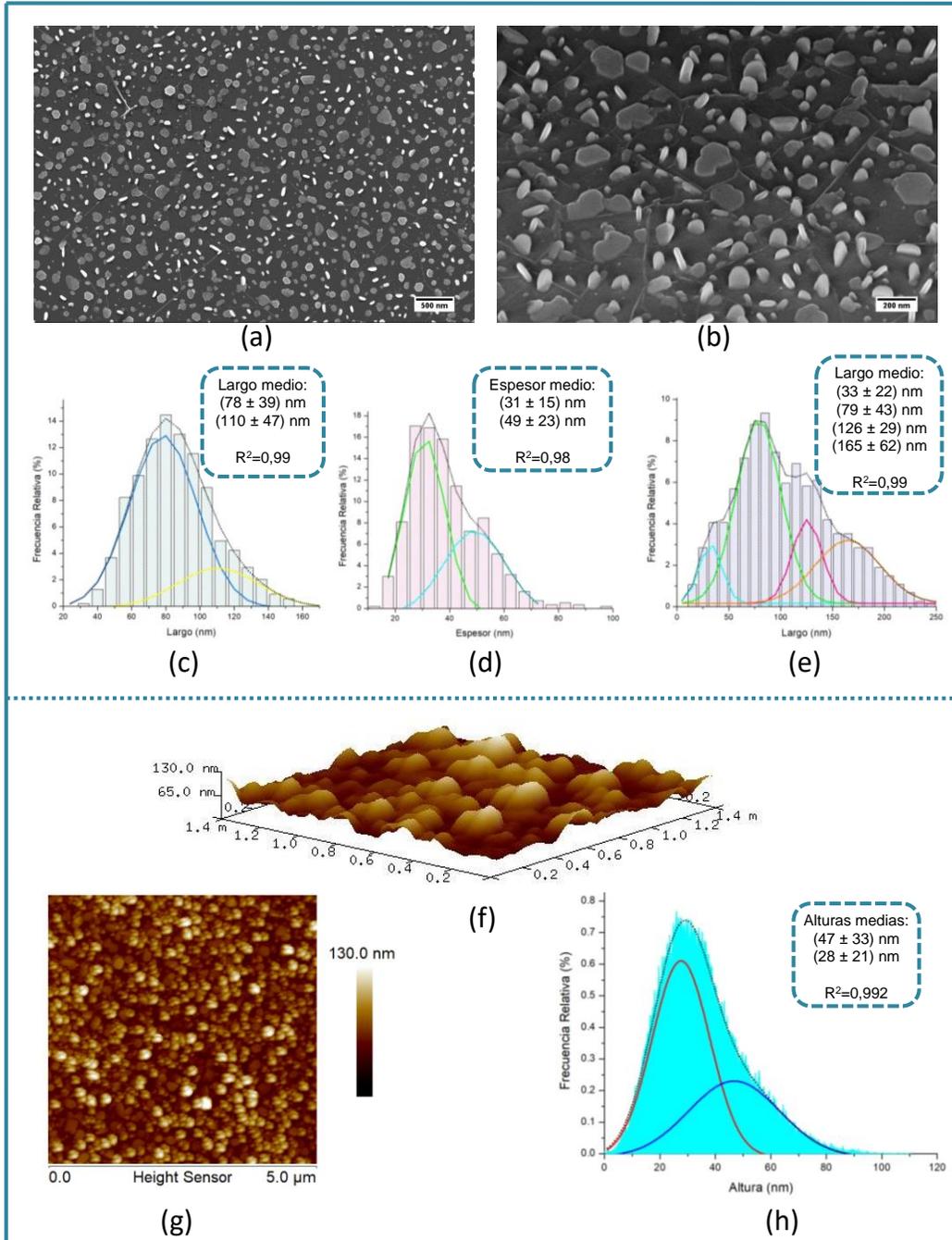


Figura VII-15: Se muestran imágenes obtenidas a partir de FEG-SEM del depósito G'-0-2 (a y b), histogramas de distribución de largo y espesor de las partículas Tipo "A" (c y d) y de largo de las partículas Tipo "B" (e) observadas en dicho depósito, graficados utilizando datos obtenidos a partir del análisis de las imágenes mencionadas anteriormente, con el software ImageJ. Se muestran además topografías de AFM de dicho depósito (f y g) e histograma de distribución de altura de partículas (h) obtenido del análisis de dichas topografías mediante el software NanoScope Analysis.

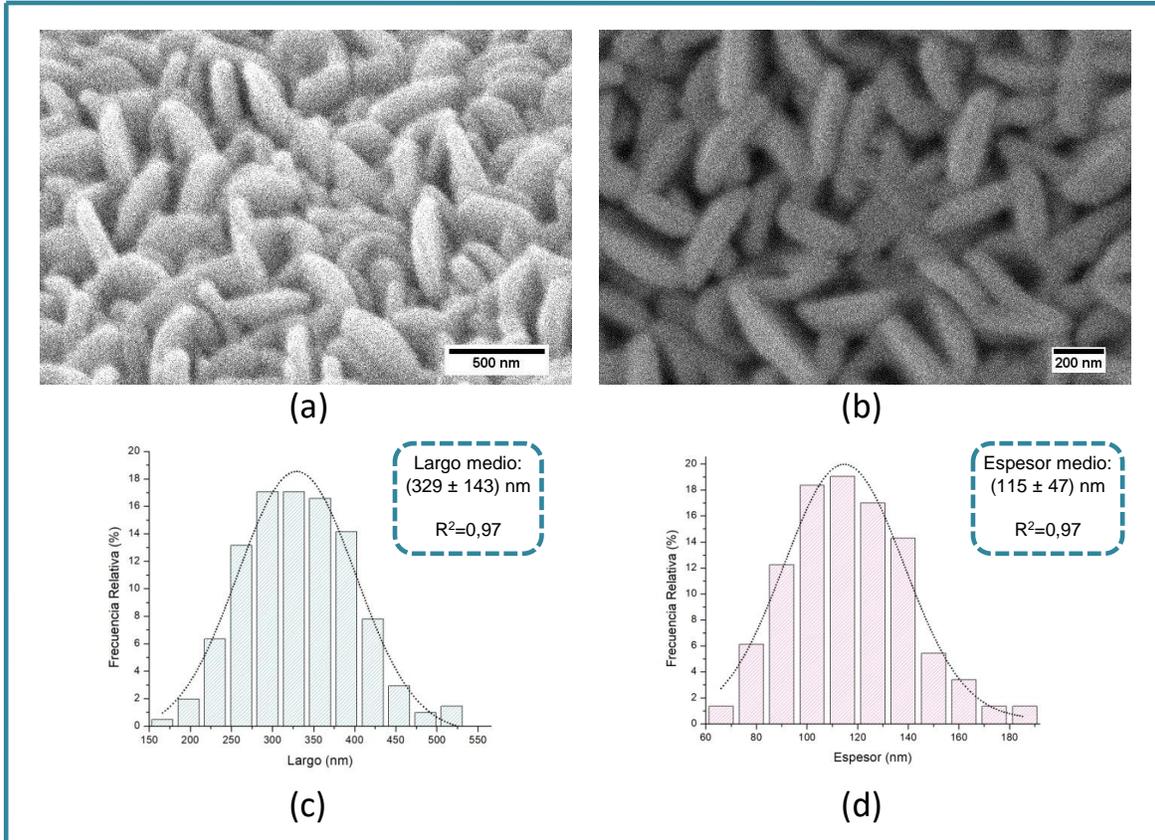


Figura VII-16: Se muestran imágenes obtenidas a partir de SEM del depósito V-0 (a y b), e histogramas de distribución de largo y espesor de las partículas observadas en dicho depósito (c y d), graficados utilizando datos obtenidos a partir del análisis de las imágenes mencionadas anteriormente, con el software ImageJ.

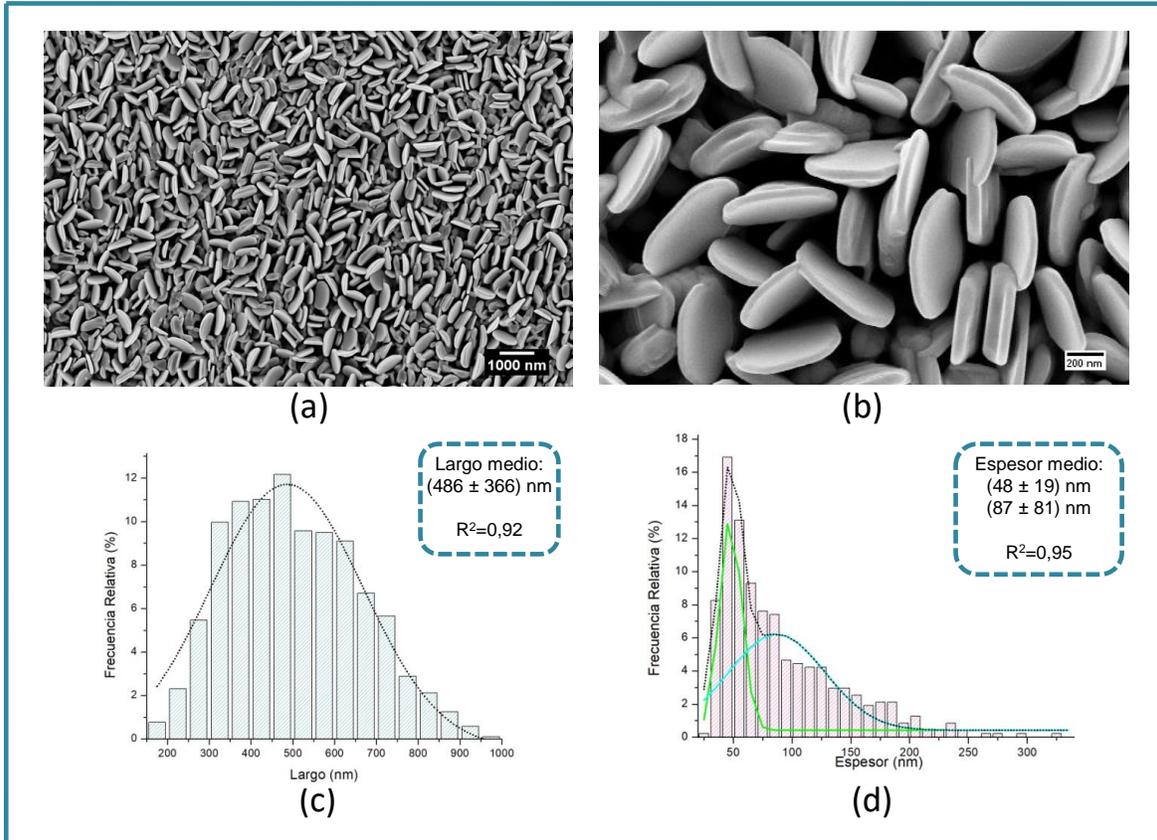


Figura VII-17: Se muestran imágenes obtenidas a partir de FEG-SEM del depósito G-0 (a y b), e histogramas de distribución de largo y espesor de las partículas observadas en dicho depósito (c y d), graficados utilizando datos obtenidos a partir del análisis de las imágenes mencionadas anteriormente, con el software ImageJ.