



Funcionalización covalente y selectiva de grafeno en ultra alto vacío.

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas por
Rebeca Aceituno Bueno

Dirigida por Dr. José Ángel Martín Gago y Dra. M^a Francisca López Fagúndez

Tutor Dr. Jose María Gómez Rodríguez

Madrid, Marzo 2018

Resumen y resultados de la tesis

Hasta nuestros días el material más utilizado en la industria electrónica es el silicio, pero tiene ciertas limitaciones como su uso en dispositivos de reducido tamaño a la par que potentes, por lo que es necesario materiales compatibles al Si que amplíen las posibilidades de aplicación. El SiC es un material electrónico muy prometedor especialmente para el uso de dispositivos semiconductores que necesiten operar a altas temperaturas, elevada potencia y altas frecuencias. Los principales polítipos del SiC para su utilización como semiconductor en electrónica son las estructuras hexagonales 4H, 6H y la estructura cúbica 3C. El polítipo con las características más idóneas son del tipo 4H-SiC, y tiene dos caras: una acabada en el plano del Si (cara (0001)) y otra en el plano del C (cara (000-1)). Como nuestro objetivo es abrir posibilidades a la utilización del grafeno en la industria eléctrica y sabemos que las propiedades eléctricas del grafeno varían según el número de capas, hace que el control del número de capas durante el crecimiento sea un factor decisivo para la elección del sustrato, por esta razón se ha escogido la cara del Si, concluyendo que el sustrato 4H-SiC(0001) es un material idóneo para el desarrollo de dispositivos basados en grafeno en la industria eléctrica.

Existen diversas técnicas para crecer capas de grafeno sobre SiC. El método más extendido es el crecimiento mediante una reacción de descomposición térmica en UHV del SiC(0001), pero desafortunadamente las capas de grafeno producidas por este método son poco homogéneas. Con el fin de aumentar su homogeneidad aparecieron otras técnicas como la combinación de un horno con un flujo de gas inerte en condiciones de bajo vacío o condiciones de presión atmosférica, el suministro adicional de carbono (similar a la epitaxia de haz molecular)... hasta finalmente, un método más novedoso que permite el control riguroso del crecimiento de una sola capa de grafeno cubriendo terrazas de gran tamaño es el crecimiento de grafeno epitaxial sobre superficies de SiC por deposición química en fase de vapor (CVD) en UHV a 1600°C usando gas propano como fuente de carbono bajo un flujo laminar de argón (Ar) como se explica en la referencia ⁵ y es el método utilizado para crecer las muestras con las que se ha desarrollado esta tesis.

Más concretamente, hemos elegido como sustrato 4H-SiC(0001) dopado tipo N sobre el que se ha crecido una capa "buffer" y una mono-capa de grafeno epitaxial por CVD en UHV. Este método de crecimiento produce una capa de grafeno dopado tipo N de alta calidad situada sobre la capa "buffer" de manera que el grafeno mono-capa conserva la superperiodicidad $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ de esta capa. A estas muestras las llamaremos muestras tipo SLG ("single layer graphene"). Por otro lado, con el fin de obtener un grafeno libre de los efectos negativos de la capa "buffer", se expone una muestra de SiC(0001) en la que se ha crecido la capa "buffer" por CVD a una atmósfera

de hidrógeno. El propósito es que la intercalación de hidrógeno bajo la capa “buffer” la desacople, produciéndose la formación de un grafeno mono-capa casi independiente (QFSMG “quasi free standing monolayer graphene”) en la parte superior del sustrato. Al contrario del grafeno crecido en las muestras tipo SLG, el grafeno crecido en 4H-SiC(0001) tipo QFSMG está ligeramente dopado tipo P. A estas muestras las llamaremos tipo QFSMG. Además de mejorar las propiedades eléctricas, este tipo de muestras es muy interesante desde el punto de vista industrial, ya que es más fácil fabricar obleas de grafeno a gran escala y la hidrogenación del grafeno es un proceso reversible, los átomos de hidrógeno intercalados se desorben al calentar las muestras a temperaturas superiores a 900°C.

El primer paso realizado en la tesis fue una caracterización estructural comparativa de los dos tipos de muestras para evaluar la influencia de la diferente naturaleza de ambos grafenos sobre las propiedades estructurales utilizando diferentes técnicas de superficie tanto in-situ (STM, LEED, LEEM, PEEM y μ -LEED) como ex-situ (AFM y KPM).

De los resultados obtenidos por medio de STM y apoyados por el estudio mediante LEED podemos concluir que a un nivel de escala atómica ambos tipos de muestras manifiestan un alto grado de perfección. Observamos la reconstrucción 6x6, y por tanto también la superestructura (6 $\sqrt{3}$ x6 $\sqrt{3}$)R30°, en toda la muestra SLG y un desacoplo de la capa “buffer” exitoso en la muestra QFSMG.

Los resultados de LEEM/PEEM indican que la muestra SLG está formada por 73% de grandes terrazas (20-50 μm de largo y 5-10 μm de ancho) cubiertas por una mono-capa de grafeno siguiendo la reconstrucción común, (6 $\sqrt{3}$ x6 $\sqrt{3}$)R30°. También en las terrazas aparecen 3% de pequeñas islas (extensión de $\approx 0.5\mu\text{m}$) formadas por bi-capas de grafeno. Las terrazas están limitadas por escalones que muestran dos tipos de bandas. Unas bandas formadas por bi-capa de grafeno (13% de la superficie son franjas de 1 μm de anchura) y las otras por tri-capas de grafeno (el 11% son franjas de 0,5 μm de ancho). Por otra parte, la muestra QFSMG está compuesta por un 87% de terrazas (40-50 μm de largo y $\approx 10\mu\text{m}$ de ancho) cubiertas por una mono-capa de grafeno donde el 51% de la superficie acumula hidrógeno intercalado en forma de burbujas (parches de 5 μm según imágenes de LEEM). Estas terrazas están limitadas por escalones, con dos tipos de bandas al igual que en la muestra anterior, unas más extensas ($\approx 1\mu\text{m}$) que cubren el 9% de la superficie y formada por bi-capas de grafeno y otras más estrechas ($\approx 0.5\mu\text{m}$) que cubren el 4% formada por tri-capas de grafeno.

Los datos de AFM/KPM coinciden con los resultados del análisis de LEEM/PEEM, mostrando una correlación con entre las imágenes medidas. El contraste de potencial superficial observado puede ser debido o bien a las diferencias del espesor de las capas de grafeno, como es el caso en los bordes de las terrazas de ambas muestras, o

bien a diferentes niveles de dopaje, como podría ser el origen de los parches observados en las terrazas de la muestra QFSMG.

De toda la caracterización estructural realizada concluimos que la principal diferencia entre las muestras de grafeno de diferente naturaleza radica en las características de las zonas observadas dentro de las terrazas. En el caso del SLG hay islas que representan un 3% de las terrazas, mientras que en el caso QFSMG una región que es el 51% de las terrazas están cubiertas por parches, lo que probablemente es consecuencia de una falta de optimización del proceso de hidrogenación.

Una vez bien caracterizados los sustratos que vamos a utilizar, nuestro objetivo es implementar dispositivos materiales basados en el grafeno con propiedades electrónicas adaptadas, este hecho todavía no se ha producido porque el grafeno tiene que superar varios inconvenientes como la ausencia de gap electrónico y su extrema inestabilidad química antes de pasar de la física fundamental a la tecnología. El desarrollo de estrategias de funcionalización química altamente precisas y selectivas se entiende como un avance para salvar esta cuestión. Lamentablemente no es una solución fácil, ya que la estructura en forma de panal de abeja del grafeno conlleva una falta de reactividad química debido a su homogeneidad y estructura electrónica altamente deslocalizada, por lo que interrumpir esta estructura química no es solo termodinámicamente desfavorable, sino que también requiere la formación de radicales de alta energía localizados en carbonos adyacentes que son difíciles de mantener. Así, la funcionalización del grafeno consiste en la modificación de la estructura grafitica del carbono (convertir los carbonos de configuración sp^2 a sp^3 que disminuye significativamente la energía necesaria para producir enlaces químicos covalentes con el grafeno) mediante la introducción de átomos o grupos funcionales en su superficie. La interacción deseada para las moléculas ancladas a la red de grafeno es la formación de un enlace covalente, un enlace fuerte en el que los electrones de enlace son compartidos por ambos átomos, de esta manera se consiguen cambios significativos en las propiedades electrónicas del grafeno. Por lo general, la formación de enlaces covalentes se ha conseguido con la funcionalización del grafeno a través de rutas químicas que se basan principalmente en la formación de enlaces covalentes entre radicales libres o dienófilos y enlaces C=C en la red de grafeno, aunque se pueden seguir otras muchas estrategias. En este sentido, aunque se han desarrollado con éxito rutas de química húmeda para enlazar gran variedad de grupos a la red de grafeno, por lo general, no logran que las superficies modificadas lleguen a ser útiles como sustratos para su uso en aplicaciones, ya sea debido a los bajos grados de funcionalización, al deterioro de la superficie debido a la naturaleza de las condiciones de reacción, etc. que conlleva a superficies en las que el número de defectos en la red degrada notablemente las propiedades del grafeno inicial, obteniéndose sustratos que no cumplen las expectativas requeridas en las

aplicaciones. En conclusión, la importancia de una funcionalización covalente controlada es crucial dado que aportará un valor añadido al grafeno prístino para desarrollar aplicaciones.

En la tesis se presenta una innovadora estrategia de funcionalización controlada en UHV para acoplar de forma covalente moléculas orgánicas terminadas en el grupo amino a la superficie del grafeno epitaxial crecido sobre sustratos de SiC(0001). El procedimiento de la estrategia usada comprende dos etapas. Una primera etapa consiste en la formación de mono-vacantes en la red cristalina de grafeno mediante el bombardeo suave de iones de Ar^+ bajo unas condiciones de UHV. Se basa en hacer uso de la reactividad de los electrones localizados que aparecen alrededor de las vacantes atómicas (enlaces sp^3). La física de defectos puntuales inducidos sobre el grafeno ha surgido como un método novedoso para controlar sus propiedades, dando lugar a magnetismo, propiedades químicas, catálisis o dopaje electrónico. La segunda etapa consiste en la exposición de dicha superficie de grafeno con mono-vacantes a una molécula orgánica que contenga un grupo amino, ya que se ha comprobado que el protocolo es muy selectivo y eficiente para este grupo en particular. Describimos un mecanismo químico por el cual el exceso de carga localizada en los enlaces colgantes insaturados de átomos de C situados alrededor de mono-vacantes atómicas (MVA) induce una reacción de oxidación selectiva de cualquier molécula que contenga un grupo amino, concretamente las moléculas orgánicas se anclan de forma covalente a la superficie del grafeno mediante la deshidrogenación del grupo amino y la incorporación del N en las mono-vacantes de la red cristalina del grafeno. Este procedimiento ha sido llevado a cabo con éxito con moléculas de p-aminofenol (p-AP), p-aminotiolfenol (p-ATP) y p-fenilendiamina, todas ellas formadas por un anillo de benceno, un grupo amino y otro grupo terminal diferente que es el que quedará libre.

Cada etapa del proceso la verificamos por STM donde el protocolo está bien establecido, y lo realizamos sobre muestras de SiC tipo SLG o tipo QFSMG. Es importante destacar, que en la mayoría de los estudios realizados utilizaremos indistintamente los dos tipos de muestras. Sólo en algunos estudios, como es el caso de las medidas eléctricas, es importante distinguir entre los dos tipos de sustratos. Además no sólo hemos comprobado que el protocolo funciona con éxito en estos dos tipos de muestras sino que también se ha realizado en la superficie de muestras de grafito, llegando a la conclusión de que los principales resultados no dependen de la naturaleza del grafeno utilizado. Por último, la estrategia de inmovilización también se ha realizado correctamente en un dispositivo real basado en grafeno (un transistor al que se le ha transferido grafeno crecido por CVD).

Una descripción detallada tanto experimental como teórica de la estrategia de funcionalización se particulariza para el caso de la molécula p-AP y nos permite afirmar que hemos ideado un método de funcionalización con un gran potencial. P-AP ha sido

elegida como modelo para validar nuestro mecanismo porque es una molécula muy estudiada en trabajos anteriores de mi grupo (ESISNA) y cumple el único requisito imprescindible para esta metodología al estar formada por un grupo amino (-NH₂) junto a un un anillo aromático y un grupo hidróxilo (-OH).

Este estudio nos muestra que la molécula de p-AP se acerca a las mono-vacantes creadas por el grupo amino debido a que energéticamente es la posibilidad más favorable. La reacción que se produce en la superficie desencadena que el grupo amino pierda los dos hidrógenos y que el N se incorpore en la red de grafeno, debido al exceso de carga en los enlaces colgantes de C de las mono-vacantes. El N se une por tanto a los 3 átomos de carbono cercanos a la mono-vacante de forma que completa la red, como hemos visto en las imágenes de STM experimentales y como hemos podido corroborar en las imágenes teóricas. El motivo por el cual la red de grafeno aparece en las imágenes de STM como completa en lugar de observar una protuberancia perteneciente a la molécula se explica estudiando la densidad de estados. La única señal de la molécula que contribuye en las imágenes STM (a los voltajes de escaneo comprendidos entre -700mV y -300mV) es la cola de un estado electrónico relacionado con el átomo de N. Asimismo hemos podido establecer que la disposición final del sistema funcionalizado consiste en el anclaje de la molécula dispuesta perpendicularmente al grafeno formando un enlace covalente donde el átomo de nitrógeno está insertado a la red del grafeno y sobresale una distancia media perpendicular de 0,65 Å. Después de la incorporación del p-AP se produce una redistribución de carga tanto en la molécula como en la zona cercana a la vacante. El átomo de N funciona como un conector de carga, acumulando carga en él y cediendo carga a los átomos de carbono cercanos a la posición de enlace, así se forma una región de carga de aproximadamente 1 nm de longitud observada en las imágenes STM. Hemos observado que no se deterioran las propiedades eléctricas macroscópicas del grafeno epitaxial de las muestras de 4H-SiC(0001). También hemos comprobado que el sistema es estable térmicamente, las moléculas no se deterioran y los enlaces covalentes permanecen inalterados hasta temperaturas de más de 250°C, lo que incrementa el interés desde el punto de vista de las potenciales aplicaciones.

Por último comprobaremos como esta estrategia puede ser utilizada para el objetivo buscado, proporcionar al grafeno nuevas funcionalidades, en particular la molécula que contiene el grupo amino puede ser considerada como un espaciador o enlazador químico para el anclaje de nanoarquitecturas moleculares híbridadas más complejas, buscando un diseño de estructuras funcionales. Con este propósito el grupo terminal que queda libre es el que tiene que ser elegido prestando atención a las posibles aplicaciones. Entre todas las aplicaciones, podemos destacar aquellas que requieren elevada selectividad, como las relacionadas con los bio-sensores o transistores de

efecto de campo. La redistribución de la carga que se puede esperar debido a la adsorción de moléculas podría dar lugar a un cambio en el campo eléctrico del dispositivo, o en la conductividad electrónica, o en una de las respuestas generales del dispositivo. Nuestro protocolo podría ser también compatible con otras aplicaciones, en las cuales uno podría combinar propiedades del grafeno como la alta conductividad, muy importante para células solares, diodos emisores de luz, pantallas de cristal líquido, pantallas táctiles... con otras funcionalidades proporcionadas por los nuevos grupos químicos. También es destacable su uso potencial en el campo de la espintrónica o la optoelectrónica, ya que esta estrategia puede ser una manera sencilla de introducir elementos magnéticos o nanoestructuras en la superficie de grafeno.

En este sentido utilizaremos para la unión química covalente la molécula p-ATP que presenta un grupo tiol libre (-SH) que nos permite su uso como molécula espaciadora para la construcción de un sistema más complejo. El azufre (S) es un elemento muy interesante que destaca por ser robusto, estable en diferentes entornos y se puede utilizar para reaccionar directamente con otros grupos moleculares o metales nobles para construir nanoestructuras híbridas. En particular, hemos utilizado la química del S para anclar de forma fuerte a la superficie del grafeno nanopartículas (Nps) de oro que permanecen firmemente ancladas después de muchos ciclos de lavado y calentamiento. De forma paralela, también hemos utilizado p-ATP para el anclaje de biomoléculas: un aptámero de ADN modificado con tiol (ssADN) lo unimos a la superficie del grafeno funcionalizado con p-ATP mediante puentes de azufre (S=S). Este aptámero es seleccionado porque cumple con el requisito requerido de reconocer la proteína PCBP-2 de gran interés biológico, con el fin de la fabricación de un biosensor. Este trabajo abre la puerta a la integración de dispositivos de grafeno de alta calidad para uso tecnológico como plasmónicas, biosensores con aplicabilidad en biotecnología y biomedicina, o dispositivos avanzados como transistores de efecto de campo.

x

CONTENIDO

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	8
1.1. El grafeno.....	10
Métodos de producción de grafeno.....	12
Propiedades del grafeno.....	13
1.2. Funcionalización covalente.....	15
Reacciones químicas en superficie: radicales libres y dienófilos vs. óxido de grafeno.....	16
Química de “click”.....	18
Funcionalización covalente de moléculas orgánicas en entorno de UHV.....	18
1.3. Resumen del contenido de la tesis.....	20
CAPITULO 2. TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	24
2.1. Introducción.....	26
2.2. Muestras 4H-SiC(0001): tipo SLG “single layer graphene” y tipo QFSMG “quasy free standing monolayer graphene”.....	27
Tratamiento de las muestras en UHV.....	32
2.3. Evaporación de las moléculas orgánicas.....	32
2.4. Microscopio de efecto túnel. STM.....	34
Preparación de puntas de STM.....	37
2.5. Microscopio de fuerzas atómicas. AFM.....	38
2.6. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. XPS.....	40
2.7. Difracción de electrones de baja energía. LEED.....	43
2.8. Microscopio electrónico de baja energía. LEEM.....	45
2.9. Microscopio electrónico de fotoemisión. PEEM.....	46
CAPITULO 3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL GRAFENO EPITAXIADO SOBRE 4H-SiC(0001) CRECIDO POR CVD	48
3.1. Introducción.....	50
3.2. Muestras SLG (“single layer graphene”) crecidas sobre 4H-SiC(0001).....	51
Caracterización con STM y LEED.....	51
Caracterización con LEEM, PEEM y μ -LEED.....	52

Caracterización con AFM y KPM.	57
3.3. Muestras QFSMG (“quasy free standing monolayer graphene”) crecidas sobre 4H-SiC(0001).....	59
Caracterización con STM y LEED.	59
Caracterización con LEEM, PEEM y μ -LEED.	60
Caracterización con AFM y KPM.	64
3.4. Conclusiones.	65
CAPITULO 4. PROCESO DE FUNCIONALIZACIÓN EN ULTRA-ALTO VACÍO (UHV).....	68
4.1. Descripción global del proceso.	70
4.2. Creación de la vacante mono-atómica.....	72
4.3. Dosificación de moléculas.	73
4.4. Moléculas utilizadas y reorganización de la carga.	77
4.5. Necesidad de existencia de vacantes para la formación de un enlace fuerte de las moléculas.	81
4.6. Posibles Aplicaciones.	82
4.7. Conclusiones.	83
CAPITULO 5. UNIÓN COVALENTE DE P-AMINOFENOL AL GRAFENO POR EL METODO DE VACANTES. ...	84
5.1. Molécula modelo: p-aminofenol.....	86
5.2. Estudio de las imágenes de STM. Alturas y anchuras aparentes. Dependencia con el voltaje aplicado punta-muestra.....	86
5.3. Estructura y propiedades de la molécula p-aminofenol anclada en el grafeno.....	91
Cálculos sobre las vacantes e incorporación de la molécula en la red de grafeno.....	91
Reordenamiento de la carga sobre el enlace covalente.....	94
5.4. Estudio por XPS. Enlace covalente. Estabilidad térmica.	97
5.5. Caracterización por AFM.....	100
5.6. Transporte y propiedades electrónicas del grafeno funcionalizado.	101
5.7. Conclusiones.	104
CAPITULO 6. UNIÓN COVALENTE DE P-AMINOTIOFENOL AL GRAFENO POR EL MÉTODO DE VACANTES: APLICACIONES.....	106
6.1. Introducción.	108
6.2. Estudio de la viabilidad del procedimiento de funcionalización covalente para la molécula de p-aminotiofenol.....	109

Unión covalente de la molécula de p-aminotiofenol. Grupo fenol libre.	110
6.3. Aplicaciones: acople de nanopartículas de oro o biomoléculas.	114
Enlace del grupo tiol a nanopartículas de Au	114
Enlace del grupo tiol a biomoléculas: aptámero de ADN tiolado y proteína PCBP-2.	121
Biosensores FET basados en grafeno: perspectiva futura.	124
6.4. Conclusiones.	125
CAPÍTULO 7. APÉNDICES.	126
Apéndice A1: Modelización de grafeno epitaxiado sobre sic para el análisis computacional.	127
Apéndice A2: Modelos de puntas de STM; tungsteno (W) y tungsteno sensibilizada con hidrógeno.	129
Apéndice A3: Métodos Teóricos.	131
Detalles Computacionales	131
Análisis de Bader.....	132
Imágenes teóricas STM.....	132
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES GENERALES.	134
REFERENCIAS.....	140
LISTA DE PUBLICACIONES Y PATENTES GENERADAS DURANTE LA TESIS.	154

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

1.1. EL GRAFENO.

El carbono es uno de los elementos más abundantes del universo y desempeña un importante papel en la química de los procesos biológicos. La configuración electrónica del átomo de carbono aislado y en su estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^2$. En principio es un material divalente donde los dos electrones que ocupan el orbital 2p estarían disponibles para formar enlaces con otros átomos. Sin embargo, como la diferencia de energía entre los orbitales 2s y 2p es muy pequeña, realmente son los 4 electrones pertenecientes a estas dos capas en su estado excitado los que están disponibles para formar enlaces, dando lugar a diferentes tipos de hibridación dependiendo de la cantidad de orbitales que intervengan en el proceso (figura 1.1.1). Los orbitales híbridos resultantes dan lugar a enlaces fuertes ya que tienen orientaciones muy definidas, llamados enlaces covalentes σ .

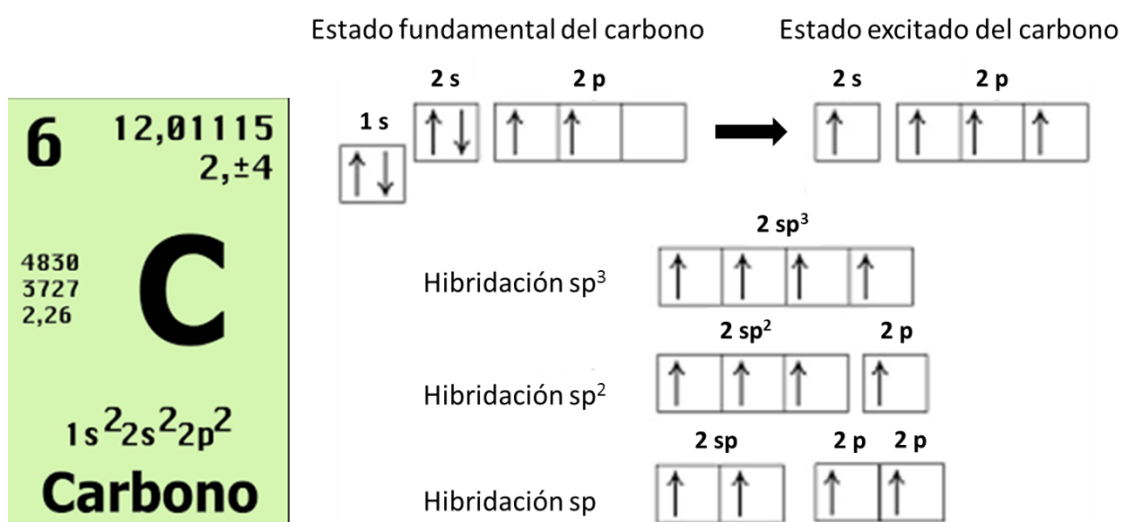


Fig.1.1.1. El carbono como elemento de la tabla periódica y sus diferentes estados: fundamental, excitado e hibridados.

Existen tres tipos de hibridación: sp^3 , sp^2 y sp . La hibridación sp^3 también llamada tetragonal es aquella en la que los cuatro orbitales híbridos se orientan en el espacio formando un tetraedro para minimizar la repulsión. Esta hibridación es la base de la forma alotrópica del carbono de estructura diamante. La hibridación sp^2 también llamada trigonal es aquella que involucra la formación de tres orbitales híbridos que se orientan en el espacio formando un plano con una separación angular entre ellos de 120° formando la estructura panal de abeja. El electrón p deslocalizado sin hibridar se encuentra disponible para la formación de un enlace y ocupa un orbital perpendicular al plano de estructura panal de abeja. Esta hibridación sp^2 es la base de los compuestos aromáticos y materiales gráficos: grafito (3D), grafeno (2D), nanotubos

(1D) y fulerenos (0D)^{1,2,3,4,5} (figura 1.1.2.). La hibridación sp , también llamada lineal, es aquella en la que se producen dos orbitales híbridos que se orientan en el espacio formando entre sí un ángulo de 180° debido a la repulsión mutua, dejando dos electrones p que no participan en el proceso de hibridación deslocalizados. Esta hibridación sp da lugar a la formación de moléculas lineales como el acetileno.

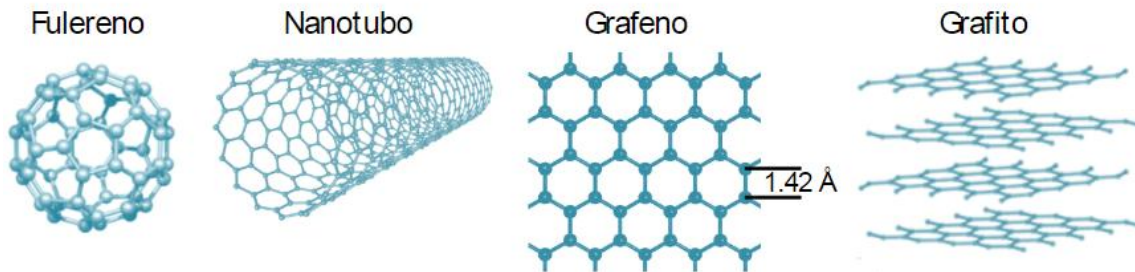


Fig.1.1.2. Materiales de carbono gráfiticos (hibridación sp^2).⁶

Podemos definir al grafeno como una hoja bidimensional monoatómica de átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes con hibridación sp^2 llamados σ . Estos enlaces dan lugar a una red hexagonal plana de átomos de carbono (estructura panel de abeja) con distancias entre primeros vecinos de 1.42 \AA . En la red, cada átomo de C aporta un electrón que queda sin hibridar y deslocalizado. Todos estos electrones forman una banda de orbitales ocupados π (banda de valencia) y una banda de orbitales vacíos π^* (banda de conducción). Las propiedades eléctricas están en gran parte determinadas por los electrones deslocalizados, los cuales poseen una gran movilidad en direcciones paralelas al plano. Debido a la ausencia de enlace químico en la dirección perpendicular al plano, las interacciones en esta dirección son muy débiles.

Pese a que el grafeno se conoce desde la década de 1930, su estudio fue abandonado debido a que se pensaba que los cristales estrictamente bidimensionales eran termodinámicamente inestables a temperaturas finitas^{7,8}. No fue hasta muchos años después, en 2004, cuando los científicos de origen ruso K.S. Novoselov y A.K. Geim fueron capaces de conseguir aislar e identificar láminas individuales de grafeno a temperatura ambiente, a la vez que determinaban sus propiedades electrónicas⁹, logrando el Premio Nobel en 2010. En el experimento obtuvieron una lámina de grafeno partiendo de una pieza de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) por medio de exfoliación micromecánica y la depositaron sobre un sustrato aislante de óxido de silicio SiO_2 , permitiéndoles medir algunas de las extraordinarias propiedades de este material^{10,11}. La exfoliación micromecánica consiste en la exfoliación repetida de la pieza de grafito empleando cinta adhesiva basándose en la relativa debilidad de la interacción entre las láminas de grafeno que conforman el grafito. Desde entonces,

gran parte de las investigaciones se centraron en el desarrollo de nuevas rutas de síntesis de grafeno con el objetivo de abaratar los costes de producción y aumentar la cantidad de material obtenido.

MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE GRAFENO.

Los métodos más comunes de producción de grafeno son: la exfoliación micromecánica ⁹, el crecimiento por deposición química en fase de vapor (CVD, “chemical vapor deposition”) ^{12,13,14,15,16,17,18}, el crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE, “molecular beam epitaxy”) ¹⁹, el crecimiento epitaxial por descomposición térmica sobre carburo de silicio (SiC) ^{20,21,22}, la exfoliación química del grafito ²³ y el procesado químico de óxido de grafito ²⁴ que implica una reducción de óxido de grafeno por vía química, electroquímica, térmica o fotocatalítica ^{25,26,27,28}.

La exfoliación micromecánica empleada en los primeros experimentos ha evolucionado y actualmente se produce apretando una pieza de grafito directamente sobre una superficie de Si o SiO₂ y barriendo a modo de escritura. El problema de este método radica en que al ser un proceso manual, la separación del material es laboriosa y de un rendimiento extremadamente bajo, aunque las láminas son de excelente calidad.

La deposición química en fase vapor de hidrocarburos sobre metales de transición consiste en exponer un sustrato metálico (como el níquel o el rutenio) que se encuentra a altas temperaturas a hidrocarburos (generalmente metano). Por efecto de la elevada temperatura, al llegar los hidrocarburos a la superficie se descomponen y se produce la formación de una lámina de grafeno. Mediante este método se sintetizan láminas mono-capa de grafeno de una gran calidad estructural, aunque el hecho de involucrar altas temperaturas y entorno de ultra alto vacío (UHV, “ultra high vacuum”) lo convierte en un método muy costoso. Además de en entorno de UHV, este procedimiento se realiza en hornos CVD, donde se crece grafeno directamente sobre láminas de Cu policristalino. Hoy día CVD sobre metales es una de las formas más eficientes de obtener el grafeno. Además, el hecho de que el sustrato sea metálico no permite el empleo del grafeno como componente electrónico. Para este fin es necesario que después de su crecimiento el grafeno se transfiera a un nuevo sustrato aislante o semiconductor como sería el SiO₂ o el SiC.

El crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE, “molecular beam epitaxy”) se basa en una reacción controlada de uno o más haces térmicos de átomos o moléculas de diferente naturaleza sobre un sustrato caliente en UHV, con las consecuencias que conlleva trabajar en este entorno. Como resultado obtenemos que variando la

densidad de flujo de haces moleculares podemos crecer epitaxialmente una monocapa de grafeno de buena calidad de forma controlada.

El crecimiento epitaxial por descomposición térmica sobre carburo de silicio (SiC) se basa en la grafitización del SiC debido a la sublimación de Si después de un calentamiento del sustrato a una temperatura de 1200°C. Al igual que el crecimiento por CVD, este método produce láminas de una gran calidad estructural, aunque la alta temperatura necesaria para favorecer el proceso limitan enormemente su aplicación a gran escala (véase 3.1.1.).

La exfoliación química del grafito en disolventes orgánicos o surfactantes posee la ventaja de que obtiene láminas de grafeno de gran calidad, con el inconveniente de que la mayoría de ellas poseen varias capas de espesor y unos pocos cientos de nanómetros de extensión.

El procesado químico de óxido de grafito consiste inicialmente en un proceso de oxidación del grafito con sustancias fuertemente oxidantes en medio ácido de forma que se obtiene un material de estructura laminar formado por capas apiladas de óxido de grafeno. Estas capas absorben una gran cantidad de grupos oxigenados y de moléculas de agua que aumentan la distancia entre láminas, disminuyendo la energía de interacción entre capas. Después del proceso, el óxido de grafito resulta fácilmente exfoliable en medio acuoso, obteniéndose suspensiones coloidales de monocapas de óxido de grafeno (GO, “graphene oxide”) estabilizadas gracias a la repulsión electrostática producida por la carga negativa que adquiere la dispersión debido a la ionización de los distintos grupos funcionales que presentan. Aunque por este método se obtiene una gran cantidad de material con un bajo coste económico, la presencia de los grupos funcionales en la superficie hacen que tanto el GO como el óxido de grafito sean eléctricamente aislantes, lo que limita su aplicabilidad. Por ello, para poder obtener láminas conductoras se necesitan tratamientos de reducción controlada (reducción química, electroquímica, térmica o fotocatalítica). Después del tratamiento de reducción la conductividad de las láminas de grafeno mejora notablemente pero en cualquier caso presentan baja calidad estructural.

PROPIEDADES DEL GRAFENO

El grafeno es uno de los materiales más relevantes de la década actual tanto desde el punto de vista de la física fundamental como por su potencial uso en aplicaciones tecnológicas debido a las excelentes propiedades físicas que presenta.

Desde su descubrimiento en 2004, se realizaron observaciones y predicciones teóricas del grafeno sobre propiedades como el efecto campo ⁹, el efecto cuántico Hall a temperatura ambiente ^{29,30,31,32,33,34}, la movilidad de portadores y la estructura electrónica ^{35,36,37,38}, la dureza, la flexibilidad, la conductividad térmica, la transparencia ^{10,11}, etc. e incluso ya en sus inicios se detectó la adsorción de moléculas aisladas procedentes del gas molecular NO_2 ³⁹. En particular, la peculiar estructura electrónica de las bandas del grafeno y la alta movilidad de portadores tiene importantes implicaciones para la industria de semiconductores. Existe un gran interés en la posible implementación del grafeno en dispositivos electrónicos reales, aportando la base para fabricar generaciones futuras de dispositivos electrónicos de alta velocidad y de lógica de radiofrecuencia, así como compuestos reforzados eléctricamente conductores, sensores y electrodos transparentes para pantallas y células solares ^{40,41,42}.

Atendiendo a su estructura electrónica, el grafeno posee un gap cero. La banda de valencia π y la de conducción π^* se tocan en dos puntos del espacio recíproco conocidos como K y K' , cuyas energías correspondientes están exactamente a la energía del nivel de Fermi, llamado punto de Dirac (figura 1.1.3). Es decir, posee gap cero como los metales con la peculiaridad de que la densidad de estados en el nivel de Fermi es nula como en los semiconductores.

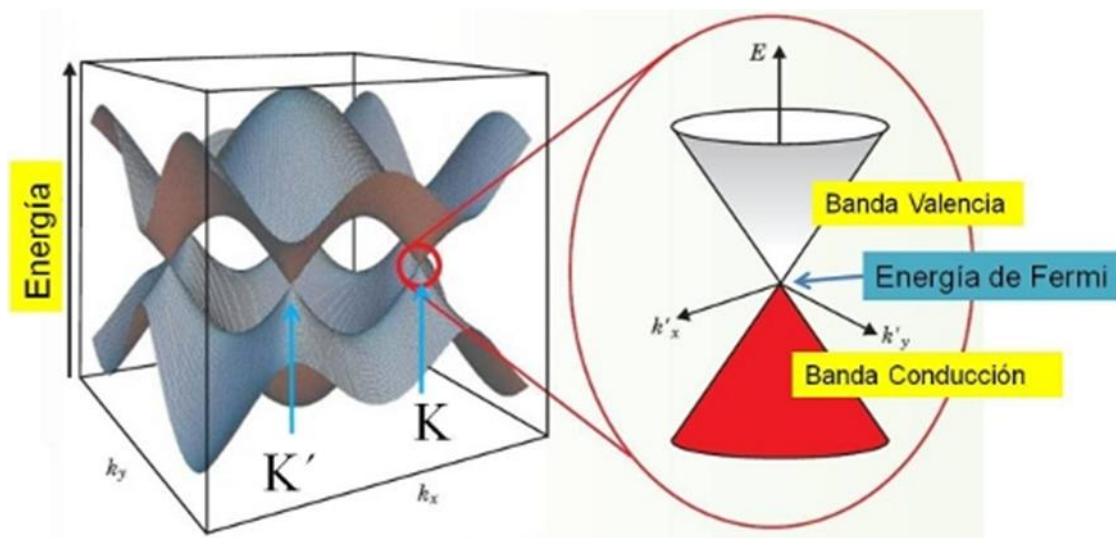


Fig.1.1.3. Relación de dispersión $E(k)$ para un electrón del grafeno. Las bandas de valencia π y conducción π^ se tocan en los puntos del espacio recíproco denotados por K y K' ; imagen de la derecha: ampliación de los alrededores de K , indicándose la energía de Fermi ⁴³.*

Las propiedades del grafeno dependen en gran medida del número de capas, pudiéndose distinguir hasta tres tipos distintos de materiales pseudo-bidimensionales

con propiedades diferenciadas: grafeno mono-capa, grafeno bi-capa y grafeno multi-capa. La estructura electrónica de bandas para el grafeno mono-capa presenta una dispersión lineal respecto al momento para bajas energías en los puntos K y K' comparable a la que proporciona la ecuación de Dirac para fermiones de masa nula (sistema bidimensional de fermiones de Dirac de masa nula). De esta manera, los portadores de carga en el grafeno son cuasi-partículas sin masa que se mueven a través de la red cristalina del grafeno a una velocidad constante 10^6 m/s, y cuyo comportamiento se rige por la ecuación relativista de Dirac y no por la de Schrödinger. Atendiendo a este fenómeno, en 2004 se dieron los primeros resultados sobre las propiedades del grafeno en el campo de la electrónica ⁴⁰. La movilidad μ tan elevada que presentan los portadores de carga (incluso medida a temperatura ambiente (RT, "room temperature")) fue mayor en los prototipos de dispositivos de grafeno que en los transistores típicos basados en silicio comerciales, lo que supuso una gran motivación para el campo de la electrónica ¹¹, postulando al grafeno como el sustituto ideal del Si en la fabricación de circuitos integrados de altas prestaciones. En concreto, se está trabajando actualmente en la implementación del grafeno en transistores de efecto de campo (FET "field effect transistor") ⁴⁴, obteniendo una velocidad de conmutación muy elevada, y en transistores con un flujo pequeño de electrones totalmente controlado (SET, "single electron transistor") ⁴⁵. Sin embargo el gran inconveniente para el uso del grafeno en este sector es que no puede usarse en un dispositivo de forma directa dado que posee un gap nulo, por lo que resulta imprescindible procesar (funcionalizar) el grafeno de manera que se abra un gap.

1.2. FUNCIONALIZACIÓN COVALENTE.

A pesar del intenso interés por parte de los científicos por implementar dispositivos materiales basados en el grafeno con propiedades electrónicas adaptadas, este hecho todavía no se ha producido. Tiene que superar varios inconvenientes antes de pasar de la física fundamental a la tecnología. Particularmente y como hemos mencionado antes, la ausencia de gap electrónico junto con su extrema estabilidad química comprometen de forma significativa su uso como un elemento activo en dispositivos electrónicos. El desarrollo de estrategias de funcionalización química altamente precisas y selectivas se entiende como un avance para salvar esta cuestión. Lamentablemente la estructura en forma de panal de abeja del grafeno conlleva una falta de reactividad química dada por su homogeneidad y estructura electrónica altamente deslocalizada. Interrumpir esta estructura química no es solo termodinámicamente desfavorable, sino que también requiere la formación de radicales de alta energía localizados en carbonos adyacentes que son difíciles de mantener.

La modificación covalente del grafeno consiste en transformar los carbonos de configuración sp^2 a sp^3 , lo que llevaría a una geometría tetraédrica con enlaces más largos. Esta transformación afecta no sólo al carbono que pasa a ser sp^3 sino que también crea un efecto de distorsión geométrica que se extiende sobre múltiples posiciones de la red. Como resultado, la deformación de la red disminuye significativamente la energía necesaria para producir enlaces químicos covalentes con el grafeno. Así, la funcionalización covalente del grafeno consiste en la modificación de la estructura gráfica del carbono mediante la introducción de átomos o grupos funcionales en su superficie. La interacción deseada para las moléculas ancladas a la red de grafeno es la formación de un enlace covalente, un enlace fuerte en el que los electrones de enlace son compartidos por ambos átomos, de esta manera se consiguen cambios significativos en las propiedades electrónicas del grafeno. En definitiva, una funcionalización covalente controlada aportaría un valor añadido al grafeno prístino de cara a desarrollar aplicaciones en dominios tan importantes como la ingeniería de “band-gap”, la creación de magnetismo en el grafeno para aplicaciones en espintrónica, la fabricación de dieléctricos, la formación de compuestos híbridos nano-bio para biosensores mejorados o la adaptación de las propiedades óptico-plásmicas.

Con este objetivo, se han desarrollado protocolos químicos en disolución como el uso de reacciones de química de superficie y química de “click”^{46,47,48,49,50,51,52,53,54,55,56,57,58}.

REACCIONES QUÍMICAS EN SUPERFICIE: RADICALES LIBRES Y DIENÓFILOS VS. ÓXIDO DE GRAFENO.

En este caso en particular, con el término reacciones químicas en superficie nos referimos a reacciones que sufren ciertas especies orgánicas sobre la superficie del grafeno que conllevan la funcionalización covalente de este material. En general se pueden producir por dos rutas.

La primera de ellas consiste en la formación de enlaces covalentes del grafeno bien con los radicales libres o bien con los dienófilos. Un dienófilo es una olefina simple, es decir, un hidrocarburo insaturado que presenta uno o varios enlaces dobles carbono-carbono en su estructura. La segunda ruta alternativa trata de la formación de enlaces covalentes entre grupos funcionales orgánicos y los grupos con oxígeno del óxido de grafeno.

De estas dos opciones, la primera ruta orgánica da mejores resultados ya que mantiene la hibridación sp^2 y es más controlada.

Radicales libres y sales de diazonio

En cuanto al proceso con radicales libres la reacción más extendida es la producida al calentar la sal de diazonio ^{53,54}, que da lugar a radicales libres que son muy reactivos y atacan a los enlaces sp^2 del grafeno formando enlaces covalentes. Las reacciones con sales de diazonio se han aplicado para funcionalizar el grafeno obtenido de forma química, las láminas individuales de grafeno por escisión micromecánica de grafito y los grafenos epitaxiales ^{57,59,60,61,62,63}. La principal desventaja es que las sales de diazonio producen una notable disminución de la conductividad del grafeno.

Un método alternativo a la sal de diazonio para la adición de radicales libres es la reacción de peróxido de benzoilo en láminas de grafeno ⁶⁴. Una lámina de grafeno exfoliado mecánicamente se deposita en un sustrato de silicio y se sumerge en una disolución de peróxido de benzoilo/tolueno. La reacción se inicia fotoquímicamente al enfocarse un láser de argón sobre las láminas de grafeno que se encuentran en la solución. El anión radical del peróxido de benzoilo se descompone para producir el radical fenilo, que reacciona con los átomos de carbono de grafeno sp^2 . La unión covalente de grupos fenilo se debe a la formación de átomos de carbono sp^3 en el plano basal de grafeno. Este mecanismo de generación de radicales tiene el inconveniente de que aparte de disminuir significativamente la conductividad, también aumenta el nivel de dopaje de huecos atribuidos al peróxido de benzoilo fisisorbido.

Como hemos mencionado, además de los radicales libres, los dienófilos también reaccionan con los carbonos en configuración sp^2 del grafeno. De los dienófilos más comunes destaca el iluro de azometina, que reacciona a través de una cicloadición 1,3 dipolar. De esta manera, por ejemplo mediante la adición de precursores de iluro de azometina se han conseguido formar anillos de pirrolidina (compuesto orgánico $(CH_2)_4NH$) perpendiculares a la superficie del grafeno producido en láminas ⁶⁵. La funcionalización por esta vía provoca un aumento impresionante de los átomos de carbono que cambian a configuración sp^3 , siendo un proceso descontrolado. Aun así, este procedimiento de reacción es importante porque permite usar varios tipos de precursores aldehídos o α -aminoácidos, obteniéndose así una gran variedad de grupos funcionales atractivos ^{66,67,68,69,70}. La opción de elegir entre diferentes derivados orgánicos permite aplicaciones interesantes en diferentes áreas. Aplicaciones como las necesarias para lograr compuestos poliméricos mediante cicloadición de nitreno ⁷¹, para dispositivos nanoelectrónicos, en administración de medicamentos o en celdas de energía solar ^{72,73,74,75,76,77,78,79}. Además como en el caso de los radicales libres, los dienófilos también se han usado con éxito en la funcionalización de nanoestructuras de carbono (fulerenos, nanotubos...).

QUÍMICA DE “CLICK”.

Por otro lado, el método de funcionalización llamado química de “click” consiste en, siguiendo el ejemplo de la naturaleza, generar sustancias más complejas uniendo unidades pequeñas con enlaces de heteroátomos (C-X-C), como por ejemplo en los enlaces C-O-C del GO. El objetivo es desarrollar un conjunto de “bloques” potentes, selectivos y modulares, que funcionen tanto en aplicaciones a pequeña como a gran escala. Este tipo de reacciones químicas fueron probadas primero con moléculas simples, después, los bloques creados dieron lugar a los ácidos nucleicos, las proteínas y los polisacáridos como polímeros formados por pequeñas subunidades unidas mediante enlaces carbono-heteroátomo. Finalmente se ha comprobado con éxito el acoplamiento de estas estructuras en grafeno^{80,81,82,83,84,85,86,87}. El principal inconveniente de las reacciones de “click” es que requieren una fuerza impulsora termodinámica alta, generalmente superior a 20 kcal mol⁻¹.

Por desgracia, muchas de las metodologías de modificación covalentes descritas anteriormente requieren condiciones relativamente duras, como altas temperaturas o largos tiempos de reacción que son usualmente incompatibles con algunos grupos funcionales y pueden conducir a superficies funcionalizadas con gran número de defectos y contaminantes en la superficie que reducen de manera notable las propiedades electrónicas del grafeno.

FUNCIONALIZACIÓN COVALENTE DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS EN ENTORNO DE UHV.

Otro tipo de trabajos utilizan para la funcionalización entornos de ultra alto vacío pero por lo general, se limitan a moléculas pequeñas, como hidrógeno, flúor, oxígeno, o más recientemente radicales de cianometil^{88,89,90,91}. Específicamente, son estudios de modificaciones covalentes del grafeno usando radicales atómicos en fase gaseosa (H, F y O)⁸⁸. Cada uno de estos procesos requiere una alta energía de activación que rompa la estructura π local y distorsione la red circundante en enlaces altamente localizados y direccionales. Los radicales atómicos tienen suficiente energía para superar esta barrera cinética y termodinámica asociada con la covalencia, pero carecen de la energía necesaria para romper la red de carbono. Las moléculas normalmente se agrupan alrededor de la distorsión inicial, y la composición estequiométrica del extremo saturado depende tanto del sustrato donde se ha crecido el grafeno como de las especies reactivas utilizadas. Este tipo de trabajos se realizan generalmente para el grafeno epitaxial crecido sobre superficies metálicas y aprovechan el patrón superficial obtenido por la malla de grafeno acoplada sobre sustratos metálicos.

En cuanto a la ruta de oxidación del grafeno en UHV, se ha estudiado el efecto de la adsorción de oxígeno atómico en la estructura y propiedades electrónicas del grafeno mono-capa crecido en Pt(111) e Ir(111)⁹⁰. El grafeno se oxida debido a la formación de grupos epoxi (el oxígeno está unido covalentemente a un enlace C-C) y como consecuencia se produce una distorsión a escala atómica de la red de grafeno, la cual produce una transformación de los enlaces sp^2 a sp^3 . Experimentalmente, la formación de grupos epóxido en el grafeno se ha logrado mediante la exposición a plasmas de oxígeno⁹² o haces de oxígeno atómico creados por ruptura molecular en un filamento caliente⁹³. Las condiciones del proceso de exposición de grafeno a un plasma de oxígeno tienen que ser cuidadosamente controladas para evitar daños en la red de carbono. Se ha comprobado la influencia de la superestructura formada por el acoplamiento del grafeno/metal en la funcionalización. En la fase inicial de oxidación, la formación de grupos epoxi tiene lugar en los valles del Moiré⁹⁰. Los átomos de C vecinos al grupo epoxi se ven obligados a adoptar un tipo de enlace sp^3 , como resultado se sienten fuertemente atraídos y se anclan al sustrato por los átomos de O. Otro método de oxidación es la intercalación limitada de oxígeno entre el grafeno y el sustrato. Para ello se exponen las muestras a una atmósfera de oxígeno modificando toda la superficie, después se someten a un proceso de calentamiento, de forma que sólo parte de la superficie recupera la estructura original del grafeno y parte queda oxidada por medio de la intercalación, obteniendo como resultado la formación de una capa con un patrón de agujeros cuasi-periódicos de tamaño nanométrico. Los dos procesos de oxidación del grafeno, tanto la oxidación selectiva como la intercalación parcial de O, pueden aprovecharse para la funcionalización o ajuste de las propiedades electrónicas del grafeno. La adición de oxígeno atómico al grafeno es una reacción más compleja y rica que la producida por la adición de flúor o hidrógeno, debido a que el oxígeno forma dos enlaces covalentes en lugar de uno.

Se ha demostrado también la posible modificación de las propiedades electrónicas por medio de la adsorción covalente de hidrógeno monoatómico⁸⁹. Se observó la existencia de una apertura del gap en el grafeno inducida por la adsorción de diferentes dosis controladas de hidrógeno atómico el cual se sitúa en las posiciones más altas de la superred del Moiré del grafeno crecido de forma epitaxial sobre un sustrato de Ir(111). Es decir, donde el anillo de grafeno y un átomo del sustrato coinciden en la misma posición. El ancho del gap que se abre es mayor cuanto mayor es el recubrimiento de hidrogeno en la superficie.

En definitiva, todos los protocolos descritos (tanto los desarrollados por la vía de química desde solución como los seguidos en UHV) tienen en común la falta de selectividad, convirtiéndose en uno de los principales inconvenientes de los métodos de modificación covalente⁹¹.

El trabajo de la presente tesis doctoral, financiado por Mar García con el programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea en virtud del acuerdo de subvención n° 696656 (Graphene Flagship), ha sido ideado con el objetivo de contribuir a resolver los problemas indicados en esta sección desarrollando nuevas vías de funcionalización.

1.3. RESUMEN DEL CONTENIDO DE LA TESIS.

En esta tesis se muestra el desarrollo y las potenciales aplicaciones de un nuevo mecanismo en UHV llevado a cabo para promover la unión covalente, altamente controlada, entre el grafeno y cualquier molécula orgánica terminada en un grupo amino, así como una descripción a nivel nanoscópico de los procesos que tienen lugar en grafeno crecido epitaxialmente por CVD sobre sustratos semiconductores de 4H-SiC(0001). Un resumen del contenido de los capítulos se presenta a continuación.

El presente capítulo, capítulo 1, muestra una breve introducción de la importancia que ha adquirido el descubrimiento del grafeno en esta última década. Un material innovador muy prometedor debido a sus extraordinarias propiedades potenciales, las cuales son de elevado interés desde el punto de vista tecnológico. Así nace la motivación de esta tesis, donde se espera que la funcionalización del grafeno con compuestos orgánicos sea un paso importante para el desarrollo de materiales basados en el grafeno con propiedades electrónicas adaptadas. Sin embargo, la alta inestabilidad química del grafeno hace difícil una funcionalización covalente controlada y selectiva con compuestos aromáticos. Por esta razón, buscamos una alternativa y una mejora a la mayoría de los procesos realizados hasta la fecha, que reportan adsorción molecular electrostática o funcionalización ingobernable por metodologías químicas húmedas. Para finalizar, se presenta un breve resumen de la distribución de los diferentes capítulos de la tesis.

El capítulo 2 presenta una descripción de las herramientas (muestras, materiales, técnicas, equipos...) necesarias para el desarrollo de los experimentos, el análisis de los resultados y la obtención de las conclusiones. Se explica en detalle la elección del sustrato 4H-SiC(0001) y la metodología usada para crecer grafeno epitaxial sobre él, que da lugar a los dos tipos de muestras con las que hemos trabajado en la presente tesis. También se presentan las diferentes moléculas terminadas en el grupo amino utilizadas y el tratamiento necesario para realizar los experimentos en UHV. Además se explica brevemente el fundamento de las técnicas de física de superficies así como de los equipos que han sido necesarios. Para el estudio del sistema utilizaremos técnicas espectroscópicas, tales como espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS); técnicas estructurales como difracción de electrones de baja energía (LEED) y

microscopías como la microscopia de efecto túnel (STM), la microscopia de fuerzas atómicas (AFM), la microscopía electrónica de baja energía (LEEM) y la microscopía electrónica de fotoemisión (PEEM).

El capítulo 3 presenta una caracterización estructural comparativa de los dos tipos de muestras utilizadas en esta tesis. Corresponden a dos maneras diferentes de crecer el grafeno epitaxial de alta calidad por deposición química de vapor (CVD “chemical vapor deposition”) en 4H-SiC(0001). Para evaluar la influencia de la diferente naturaleza del grafeno sobre las propiedades estructurales de ambos tipos de muestras se utilizaron diferentes técnicas de superficie in situ y ex situ. LEEM, μ -LEED y STM se usaron para estudiar las características estructurales de las diferentes regiones dentro de la superficie, tales como escalones, terrazas o bandas. Se realizaron mediciones de PEEM para obtener información sobre las propiedades químicas de las diferentes regiones. Además se investigó la tendencia general de la estructura de la superficie con medidas de AFM y de microscopía de fuerza de sonda Kelvin (“Kelvin probe microscopy”, KPM).

El capítulo 4 muestra un nuevo mecanismo para promover la unión covalente en UHV, altamente específica, de cualquier molécula orgánica terminada en un grupo amino (-NH₂). Se observa que al crear una red de defectos en la superficie del grafeno por bombardeo iónico de baja energía, se produce un exceso de carga en los enlaces libres del carbono que presentan una mayor reactividad hacia la reacción de deshidrogenación de moléculas que contienen grupos amino. Esta reactividad conlleva la inclusión del átomo de nitrógeno en la red de grafeno con formación de enlaces sp³ y por lo tanto genera un enlace covalente de dicha molécula con la superficie. Este procedimiento se ha llevado a cabo experimentalmente con éxito utilizando 3 moléculas, que contienen el grupo amino, diferentes. Paralelamente, se ha variado la cantidad de defectos creados para encontrar el límite de validez de este protocolo.

El capítulo 5 demuestra exhaustivamente los procesos que tienen lugar durante esta metodología por medio de una combinación de diferentes técnicas experimentales y métodos teóricos para el caso concreto de una molécula de p-aminofenol (p-AP). Las moléculas se enlazan covalentemente y de forma perpendicular al plano del grafeno por medio de una oxidación selectiva del grupo amino y una posterior integración del nitrógeno dentro de la red de grafeno completándola y dejando el grupo hidroxilo libre (-OH). El anclaje del átomo de N de la molécula a de la red no sólo afecta a los átomos de carbono involucrados en el proceso, sino que también se crea una cuenca de carga que afecta a los átomos de C vecinos. Sorprendentemente, las superficies funcionalizadas conservan, a escala macroscópica, las propiedades electrónicas del grafeno prístino, es el caso de las oscilaciones inalteradas de Shubnikov-de Haas y del cono de Dirac no modificado.

El capítulo 6 presenta la realización del protocolo descrito para el caso de la molécula de p-aminotiofenol (p-ATP), acabada en un grupo amino y en un grupo tiol (-SH). Como hemos comprobado, su comportamiento siguiendo la metodología es similar al estudiado para el p-AT: las moléculas orgánicas quedan unidas covalentemente a las mono-vacantes por el N dejando completamente libre, en este caso, el grupo -SH. Como la química del azufre es muy rica podemos utilizar esta molécula como conector para construir sistemas más complejos. En concreto, hemos utilizado la molécula p-ATP para la unión fuerte de nanopartículas (NPs) de metales nobles, como el oro, a la superficie del grafeno por dos métodos diferentes (uno químico y otro físico). Por otro lado, el grupo -SH también es muy interesante desde el punto de vista biológico, debido a que es muy reactivo a cualquier biomolécula o grupo que contenga otro elemento de azufre (-S), creando una unión que se produce debido a la deshidrogenación del grupo tiol de p-ATP y la formación de un puente de azufre S=S con el azufre que contiene la biomolécula. Para la formación del puente de disulfuro hemos seleccionado un aptámero de ácidos nucleicos tiolado elegido con el fin de usarlo como detector de otras moléculas o grupos como la proteína PCBP-2, de importante interés biológico, para la posterior construcción de un biosensor. Así, este estudio abre la puerta al crecimiento de nanoestructuras nanobiohíbridas estables y controlables desarrolladas en plataformas de grafeno para estudios de plasmónica, biosensores con aplicabilidad en biotecnología y biomedicina o dispositivos de transistores de efecto de campo avanzadas.

El capítulo 7 presenta los apéndices relacionados con los métodos teóricos empleados por nuestros colaboradores, y finalmente, el capítulo 8 presenta las principales conclusiones extraídas del presente trabajo doctoral.

CAPITULO 2. TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.

2.1. INTRODUCCIÓN.

La ciencia de superficies engloba el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de las últimas capas atómicas de un material. El desarrollo de la física de superficies para convertirse en una ciencia independiente vino fuertemente ligado al desarrollo tecnológico que se llevó a cabo a partir de los años 60, con avances como la elaboración de muestras monocristalinas para realizar estudios de alta precisión y la fabricación de las primeras cámaras de ultra alto vacío (UHV, “ultra high vacuum”) que permitieron mantener las superficies limpias evitando así su contaminación. Más adelante, la introducción de numerosas mejoras en los equipos de UHV y en las técnicas de caracterización permitió el estudio de nuevos fenómenos completamente distintos a los estudiados en el “bulk” o material completo. Así se fueron implementando técnicas como por ejemplo la espectroscopía de electrones Auger (AES, “auger electron spectroscopy”) o la difracción de electrones de baja energía (LEED, “low energy electron diffraction”) y se consiguieron hitos como el logro del primer espectro de rayos X de fotoelectrones (XPS, “x-ray photoelectron spectroscopy”).

Finalmente, la introducción de la microscopía fue decisiva para la física de superficies. En un principio la microscopía electrónica, y posteriormente en la década de los 80, las microscopías de campo cercano como la microscopía de efecto túnel (STM, “scanning tunneling microscopy”) por la cual Gerd Binnig y Heinrich Rohrer obtuvieron el premio Nobel de física en 1986, y la microscopía de fuerzas atómicas (AFM, “atomic force microscopy”). Las microscopías de campo cercano consiguieron no sólo obtener imágenes de alta resolución que permitían distinguir átomos en una superficie, sino también la posibilidad de manipularlos.

Para caracterizar completamente un sistema es necesario combinar técnicas con el objetivo de obtener toda la información estructural, electrónica y química posible. Como hemos mencionado, atendiendo a su naturaleza, las técnicas experimentales en ciencia de superficies se pueden dividir en espectroscopías, técnicas estructurales y microscopías. En nuestro caso, para el estudio de nuestros sistemas utilizaremos técnicas espectroscópicas tales como XPS y espectroscopía de fotoemisión con resolución angular (ARPES, “angle-resolved photoemission spectroscopy”), técnicas estructurales como LEED y microscopías como STM, AFM, microscopía electrónica de baja energía (LEEM, “low energy electron microscopy”) y microscopía electrónica de fotoemisión (PEEM, “photoemission electron microscopy”).

El trabajo experimental y teórico presentado en esta tesis (estudio teórico realizado por el Dr. Jose Ignacio Martínez) se ha desarrollado principalmente en el grupo de Estructura de Sistemas Nanométricos (ESISNA) en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC). Algunos experimentos han sido realizados en los sincrotrones

de ALBA (Barcelona, España), ELETTRA (Trieste, Italia), PSI (Villigen, Suiza) y ESRF (Grenoble, Francia). Parte de la caracterización de los diferentes sistemas se ha llevado a cabo mediante colaboraciones multidisciplinares con investigadores de otros grupos: Dr. Javier Palomares (XPS), Dr. Luis Vázquez y Dra. Carmen Munuera (AFM), Dr. Federico Mompean (medidas eléctricas por el método de Van der Pauw), Dr. Yves Huttel (deposición de nanopartículas en UHV), Dra. Marzia Marciello y Dra. María del Puerto Morales (deposición de nanopartículas en disolución), Dr. Miguel Moreno y Dr. Carlos Briones (estudio biológico aptámero/proteína) y Dr. Gary Ellis (Raman). En este capítulo se detalla una breve descripción de las técnicas, procesos y materiales más importantes que se han utilizado en el desarrollo de la tesis y se especifica el equipo utilizado para realizar las distintas medidas.

2.2. MUESTRAS 4H-SIC(0001): TIPO SLG "SINGLE LAYER GRAPHENE" Y TIPO QFSMG "QUASY FREE STANDING MONOLAYER GRAPHENE".

Muchos componentes electrónicos se fabrican con materiales semiconductores debido a su fiabilidad, su eficiencia y bajo coste, pero la principal ventaja que ofrecen los semiconductores de cara al uso de la electrónica es que permiten el control del flujo eléctrico a través de sí mismos. Los semiconductores son elementos que se comportan como conductores o aislantes dependiendo de factores como la temperatura, el campo eléctrico o magnético, la presión o la radiación. La mayoría de los componentes que se usan en electrónica como diodos, transistores... se construyen uniendo semiconductores extrínsecos (aquellos que contienen átomos de otro material o impurezas) de tipo N con los de tipo P. Un semiconductor tipo N, formado por átomos de material semiconductor como el silicio o germanio (tetraivalentes con 4 e⁻ en la capa de valencia) se obtiene al dopar o añadir átomos de otro material con 5 electrones en la capa de valencia. Los 4 e⁻ de valencia de los átomos del material semiconductor se unen con los 5 e⁻ de valencia de los átomos añadidos, formando 4 enlaces covalentes con lo que sobrará un electrón por cada átomo añadido que quedará libre. Así, en los semiconductores tipo N los electrones son los portadores de carga (portadores mayoritarios). Por otro lado, los semiconductores extrínsecos tipo P están formados por material semiconductor tetraivalente que se dopa con átomos que tienen 3 e⁻ de valencia. En este caso, faltando 1 e⁻ para formar los 4 enlaces covalentes, es decir, queda 1 hueco libre con lo que el dopado provoca la aparición de huecos. Así, en los semiconductores tipo P los huecos son los portadores de carga (portadores mayoritarios).

En la tabla periódica existen trece materiales semiconductores, pero debido a sus características, el material más utilizado en la industria electrónica es el silicio. El Si es un material abundante de bajo coste que resiste un rango de temperaturas aceptable

respecto a la temperatura ambiente (principal problema del Ge) y además tiene una tecnología de fabricación muy desarrollada que abarata costes. A pesar de todas estas ventajas, el Si también tiene ciertas limitaciones, como su uso en dispositivos de tamaños drásticamente reducidos pero potentes. Por ello, son necesarios materiales compatibles con el Si que amplíen las posibilidades de aplicación como es el caso del carburo de silicio (SiC), material semiconductor tetravalente que ya existe en el mercado.

El SiC es un material muy prometedor en el campo de la electrónica, especialmente para el uso de dispositivos semiconductores que necesiten operar a altas temperaturas, elevada potencia y altas frecuencias. En concreto, en electrónica de potencia, el gran ancho de banda del SiC (que en el politipo 4H es mayor de 3 eV en comparación con el del Si que es 1,12 eV, véase tabla 2.2.1 ⁹⁴) se traduce en un alto valor del campo eléctrico. Este alto valor del campo eléctrico permite el diseño de dispositivos que tienen una potencia disipada muy pequeña, por lo tanto una elevada potencia de funcionamiento. Asimismo, la buena conductividad del SiC en ambientes que se encuentran a elevada temperatura y con alto valor del campo eléctrico de ruptura (más de 10 veces mayor que el del silicio) permite una mayor densidad de encapsulado, es decir, dispositivos más pequeños. Además, su gran dureza, de aproximadamente 9 en la escala de dureza de Mohs (casi tan duro como el diamante), le proporciona una elevada resistencia mecánica. Todas estas propiedades, hacen que, frente a otros semiconductores, el SiC ofrezca numerosos beneficios para la fabricación de componentes de dispositivos que operan a elevado voltaje y alta energía como por ejemplo diodos, transistores, supresores... ^{95,96} En electrónica de alta frecuencia, la elevada velocidad de saturación de portadores de carga (hasta $2,0 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$) hace posible emplear el SiC para dispositivos que trabajen a altas frecuencias, ya sean radiofrecuencias o microondas de alta energía. En la actualidad se encuentran ya en el mercado ciertos dispositivos de SiC, sin embargo, su uso está todavía muy limitado a aplicaciones altamente específicas debido al elevado coste del material. El SiC es un material difícil de encontrar en el entorno de forma natural, actualmente todo el SiC utilizado se produce mediante procesos de síntesis. Uno de los métodos de obtención más simples es combinar arena de sílice y carbono en un horno de grafito (denominado de Acheson) y calentar usando temperaturas comprendidas en un intervalo de 1600-2500 °C.

Existen cerca de 250 presentaciones cristalinas de SiC denominadas politipos o polimorfos. Los politipos tienen el mismo número de átomos de Si y C, cada átomo de Si y de C tiene un enlace tetraédrico, así cada Si tiene cuatro enlaces a C y viceversa. De los cuatro átomos del tetraedro tres tienen la misma distancia al átomo central y uno tiene una distancia diferente dependiendo del politipo. Así, la principal diferencia entre politipos procede de la manera en la que se agrupan los átomos de Si y C en

capas, por lo que el nombre de los politipos va de acuerdo a la periodicidad de las mismas. Los principales politipos de SiC para su utilización como semiconductor en electrónica son las estructuras hexagonales 4H, 6H y la estructura cúbica 3C. El politipo con las características más idóneas (véase tabla 2.2.1), y por ello también las muestras utilizadas en la tesis, son del tipo 4H-SiC, que significa que está formado por 4 capas dobles de Si y C en estructura hexagonal (ver figura 2.2.2.). Estas muestras pueden tener la celda unidad ubicada en la cara (0001) donde la superficie está formada por átomos de silicio, o en la cara (000-1) donde la superficie está formada por átomos de carbono. Puesto que las propiedades eléctricas del grafeno varían según el número de capas, su control durante el crecimiento es un factor decisivo. El crecimiento de grafeno en la cara acabada en Si y en la de C es diferente. En la cara de C se puede generar varias capas de grafeno mientras que el crecimiento en la cara acabada en Si genera solo pocas capas o incluso una sola capa. En conclusión, debido a sus propiedades (véase tabla 2.2.1) y al control del número de capas de grafeno durante el crecimiento, el politipo del sustrato 4H-SiC(0001) o cara del Si es un material idóneo para el desarrollo en la industria electrónica de dispositivos basados en grafeno⁹⁷.

Parámetro	Si	4H-SiC	6H-SiC	3C-SiC
Densidad (g/cm ³)	2.328	3.211		3.210
Punto de fusión	1420	2830		2830
Ancho de banda (eV)	1.11	3.26	2.86	2.2
Movilidad electrón μ_n (cm ² /V·s)	1350	1000	400	1000
Movilidad hueco μ_p (cm ² /V·s)	450	50	100	50
μ_n/μ_p		0.8	5	
Velocidad saturación electrones V_{SAT} (cm/s)	$1.1 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$	$2.2 \cdot 10^7$
Campo eléctrico de ruptura E_c (V/cm)	$2 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$ [s]	$2 \cdot 10^6$
Permitividad ϵ a 300 K para ∞c	11.8	9.72	9.66-9.7	9.66-9.72
Permitividad ϵ a 300 K para $\parallel c$	11.8		10.03	10.32
Conductividad termal a 300 K λ (W/cm·K)	1.5	4.9	4.9	4.9
Resistividad ($\Omega \cdot cm$)	1000	$>10^{12}$		150

Tabla 2.2.1. Tabla comparativa de las propiedades más importantes del Si y los tres polimorfos del SiC más utilizados para el desarrollo de electrónica de potencia de reducido tamaño⁹⁴.

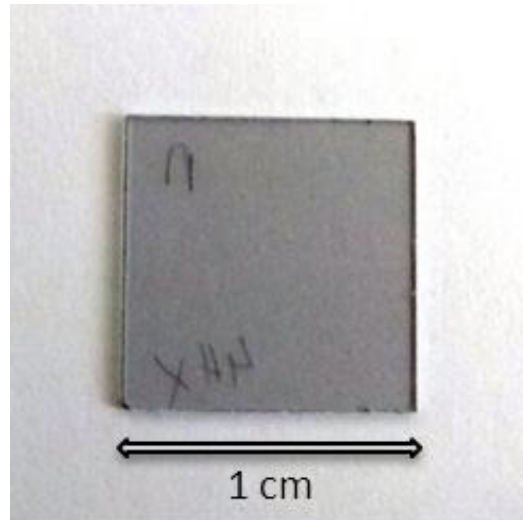
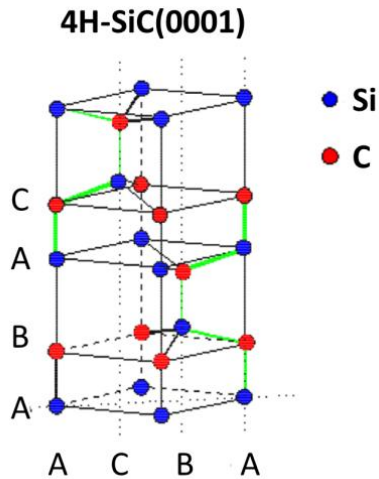


Fig.2.2.2. Polimorfo del SiC de red hexagonal 4H-SiC (estructura ACAB) y fotografía de una muestra de grafeno epitaxial sobre 4H-SiC(0001) utilizada durante la tesis ⁹⁴.

Para la realización de esta tesis hemos utilizado como sustrato el 4H-SiC(0001), la cara de silicio, dopado tipo N (densidad de portadores de aproximadamente $n \approx 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$). Sobre él, se ha crecido una capa “buffer” y una mono-capa de grafeno epitaxial por deposición química de vapor (CVD “chemical vapor deposition”) en UHV a 1600°C usando gas propano como fuente de carbono bajo un flujo laminar de argón (Ar) en un reactor Aixtron VP508 siguiendo la metodología reportada en la ref ⁹⁸. Las muestras han sido crecidas en el ITME (“Institute of electronic materials technology” de Polonia) por el grupo del Prof. W. Strupinski en el marco de una colaboración científica dentro del proyecto Graphene-flagship. Este método de crecimiento produce una capa de grafeno dopado tipo N de alta calidad situada sobre la capa intermedia (también llamada capa 0° o capa buffer) de manera que el grafeno mono-capa conserva la superperiodicidad $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ de la capa buffer ⁹⁹. La superperiodicidad $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ de la capa buffer es debida a que esta capa intermedia formada por una red de carbono hexagonal está fuertemente ligada por algunos de sus átomos de C a algunos átomos de Si del “bulk” del SiC. A estas muestras las llamaremos muestras tipo SLG (“single layer graphene”, ver figura 2.2.3) y como hemos mencionado el grafeno obtenido es de forma intrínseca de tipo N, es decir, el nivel de Fermi se desplaza hacia arriba del punto de Dirac ($n \approx 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$). El grafeno producido mediante este método presenta, frente al grafeno crecido por otros procesos, grandes terrazas atómicas cristalinas, como se estudiará en el capítulo 3, es mucho menos sensible a defectos de la superficie del SiC (como consecuencia obtenemos una movilidad de electrones superior, $\mu = 4500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), permite un control preciso del número de capas durante el crecimiento en la cara del silicio y mejora el control del número de capas en la cara del carbono.

Como se ha dicho, en las muestras SLG el grafeno mantiene por debajo la reconstrucción de la capa buffer (6V3x6V3)R30° lo que influye negativamente en sus propiedades electrónicas (por ejemplo, disminuyendo la movilidad de los portadores en el grafeno). Así, con el fin de obtener un grafeno libre de los efectos negativos de la capa buffer, se expone una muestra de SiC(0001) en la que se ha crecido la capa buffer por CVD, (ver figura 2.2.3) a una atmósfera de hidrógeno. El propósito es que la intercalación de hidrógeno bajo la capa buffer desacople dicha capa, eliminando por completo los efectos negativos. El desacoplamiento se produce porque el hidrógeno al situarse bajo la capa buffer reacciona con los enlaces libres (traducción del inglés “dangling bonds”) de los átomos de silicio y, como resultado, pasiva la capa. De esta manera se produce la formación de un grafeno mono-capa casi independiente (QFSMG “quasi free standing monolayer graphene”) en la parte superior del sustrato¹⁰⁰. Al contrario del grafeno crecido en las muestras tipo SLG, el grafeno crecido en 4H-SiC(0001) tipo QFSMG está ligeramente dopado tipo P, es decir, el nivel de Fermi se desplaza hacia abajo del punto de Dirac. A estas muestras las llamaremos tipo QFSMG. Ver figura 2.2.3. Como consecuencia, se produce un aumento de la movilidad hasta valores que están por encima de $8000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Además de mejorar las propiedades electrónicas, este método de producción es muy interesante desde el punto de vista industrial ya que es más fácil fabricar obleas de grafeno a gran escala QFSMG que del tipo SLG. Por otro lado la hidrogenación del grafeno es un proceso reversible ya que los átomos de hidrógeno intercalados se desorben al calentar las muestras a temperaturas superiores a 900°C.

En consecuencia, durante la realización de la tesis trabajaremos con muestras 4H-SiC(0001) de forma rectangular de tamaño $(10 \times 10 \times 0,5) \text{ mm}^3$ (véase figura 2.2.2.) en las que se ha crecido grafeno epitaxial de dos naturalezas diferentes: grafeno epitaxiado de una capa atómica (tipo SLG) y grafeno de una capa atómica con hidrógeno intercalado que se comporta como casi-libre (tipo QFSMG). Es importante destacar, que en la mayoría de los estudios realizados utilizaremos indistintamente los dos tipos de muestras. Sólo en algunos estudios, como es el caso de las medidas eléctricas, es importante distinguir entre los dos tipos de muestras.

Tipos de muestras 4H-SiC(0001)

● Si ● C in SiC ● C in $6\sqrt{3}$ ● H

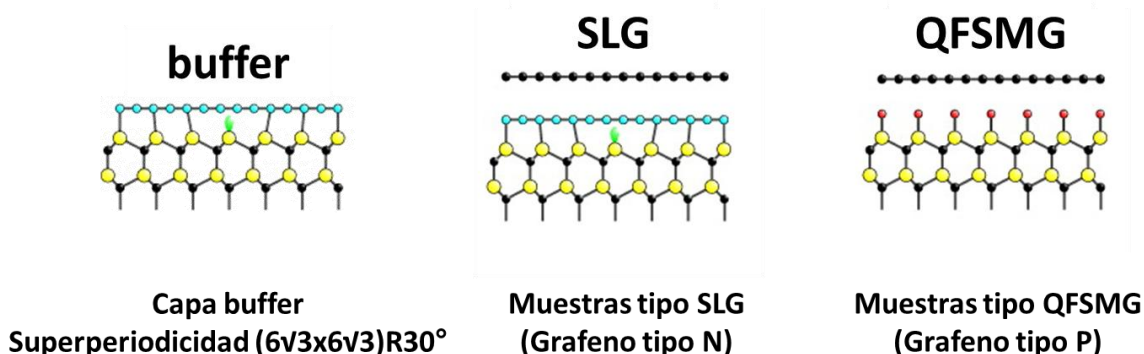


Fig.2.2.3. Esquema de la estructura del grafeno epitaxiado sobre SiC. En orden de izquierda a derecha: muestra SiC(0001) acabada en capa buffer con superperiodicidad $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})R30^\circ$; muestra tipo SLG donde el grafeno tipo N es crecido de forma epitaxial sobre la capa buffer por lo que la superperiodicidad $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})R30^\circ$ se conserva; y muestra tipo QFSMG donde la capa buffer se desacopla por medio de la intercalación de hidrógeno obteniendo un grafeno casi libre tipo P. La superperiodicidad desaparece

101

TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS EN UHV.

Para llevar a cabo los experimentos, las muestras se manipularon con pinzas de teflón para evitar la contaminación del acero y se montaron en un soporte de tantalito (portamuestras tipo placa de Omicrón), finalmente se introdujeron en una cámara de UHV con una presión de base de 1×10^{-10} mbar. Antes de realizar las medidas, cada sustrato se limpió en el equipo de UHV para eliminar la contaminación. El procedimiento de limpieza consistió en calentar la muestra a 250°C durante 15 minutos. Este tratamiento térmico se llevó a cabo mediante calentamiento con bombardeo/irradiación de electrones. La temperatura de la muestra se estimó mediante el uso de un pirómetro IR (emisividad de 0,9) y la limpieza de la misma se verificó por imágenes de STM y LEED.

2.3. EVAPORACIÓN DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS.

A lo largo de la tesis hemos desarrollado una metodología para la unión covalente de moléculas terminadas en un grupo amino, ya que el mecanismo es muy selectivo para este grupo en particular. En concreto, hemos comprobado experimentalmente que nuestro protocolo funciona con las moléculas orgánicas que incorporan un anillo

aromático (grupo espaciador), un grupo amino (grupo de anclaje) y otro diferente (grupo funcional). Hemos probado tres tipos de moléculas: p-aminofenol (p-AP, terminada en un grupo -OH), p-aminotiofenol (-SH) y p-fenilendiamina (-NH₂), suministradas por la empresa Sigma Aldrich (pureza: 99%). Ver figura 2.3.1.

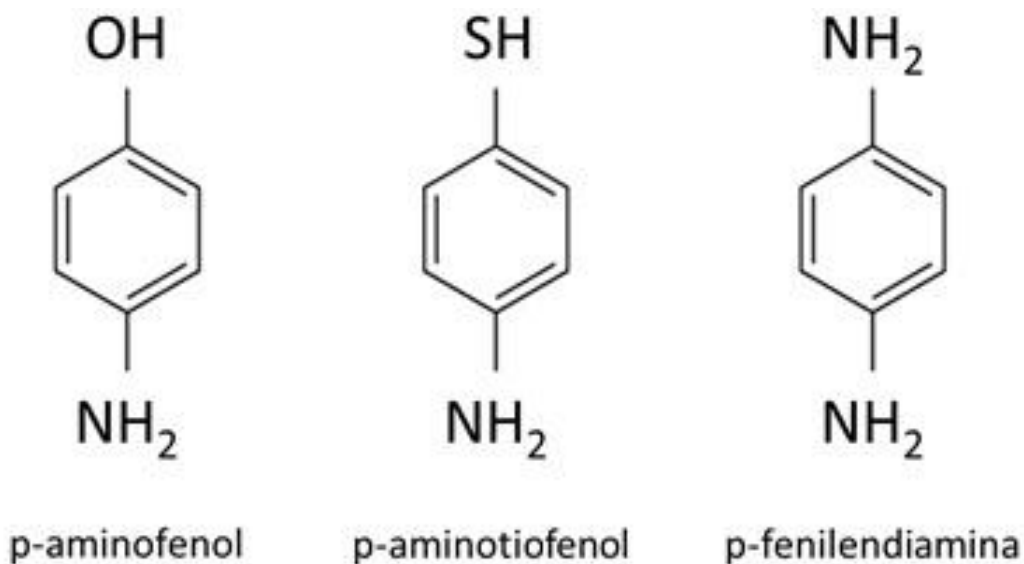


Fig.2.3.1. Moléculas que contienen el grupo amino utilizadas en nuestra metodología de unión covalente.

Las moléculas se introdujeron en un crisol de cuarzo limpiado previamente con acetona. Este crisol lo conectamos a una pre-cámara de vacío por medio de una válvula, de manera que ambas partes quedan separadas (figura 2.3.2). Antes de la dosificación, las moléculas se purificaron mediante varios ciclos de bombeo con un equipo turbomolecular durante 6 horas sin necesidad de calentarlas, ya que se evaporan a RT. Así, después de nuestro protocolo de limpieza y purificación, las moléculas se dosificaron a RT sobre la muestra (el sustrato se encuentra dentro de la cámara de UHV a RT también) conectando las dos partes de la campana (pre-cámara y cámara principal) mediante una segunda válvula que nos permitía regular el flujo molecular. Evaporamos desde 4 hasta 10L (1 L = 1 s a 10^{-6} Torr). Aunque depende de la configuración de cada equipo experimental, en el que se ha utilizado mayoritariamente en la tesis, al abrir la válvula la presión en la campana de UHV subía a 2×10^{-8} mbar.



Fig.2.3.2. Sistema de evaporación de las moléculas: crisol de cuarzo y válvula.

2.4. MICROSCOPIO DE EFECTO TÚNEL. STM.

El microscopio de efecto túnel (STM “scanning tunneling microscopy”) es una herramienta muy poderosa en física de superficies ^{102,103}. Nos permite la investigación de la estructura de la superficie en el espacio real a nivel atómico.

El principio de funcionamiento está basado en un fenómeno mecánico-cuántico llamado efecto túnel. El efecto túnel se basa en que una partícula que incide con energía cinética E_k sobre una barrera de energía potencial E mayor que la energía cinética de la partícula ($E > E_k$), tiene una probabilidad distinta de cero de atravesar dicha barrera. En un microscopio STM, los electrones del material tienen que superar la barrera de energía formada por la superficie de la muestra (material conductor o semiconductor) y la intercara con el vacío para crear una corriente llamada corriente túnel. La energía necesaria para mover un electrón del material desde el nivel de Fermi al nivel de vacío nos determina la altura de la barrera, y viene dada por la función de trabajo del material ϕ . Para crear una corriente túnel es necesario tener dos electrodos, punta y muestra, separados por un medio dieléctrico, como el vacío. A una distancia adecuada el electrodo con menor ϕ cederá electrones al de mayor ϕ hasta alcanzar la situación de equilibrio, es decir, que sus niveles de Fermi se igualen. Si en esta situación aplicamos una diferencia de potencial entre los electrodos, se abre una ventana de energías en la que los electrones del cátodo encuentran estados vacíos de su misma energía en el ánodo, de modo que éstos fluirán por efecto túnel creando una

corriente llamada corriente túnel. La expresión que define la corriente túnel resultante sería:

$$I_t \propto NVe^{(-kd\sqrt{\phi})}$$

Expresión de la corriente túnel (I_t). I_t es directamente proporcional a la densidad de estados N y al voltaje V aplicado entre la muestra y la punta, y exponencialmente proporcional a una constante k , a la función de trabajo local ϕ y a la separación entre la punta y la muestra d .

En la ecuación es importante destacar que la dependencia exponencial de la corriente túnel (I_t) con la distancia de la punta y la muestra (d) implica que un pequeño cambio en d provoca un gran cambio en I_t .

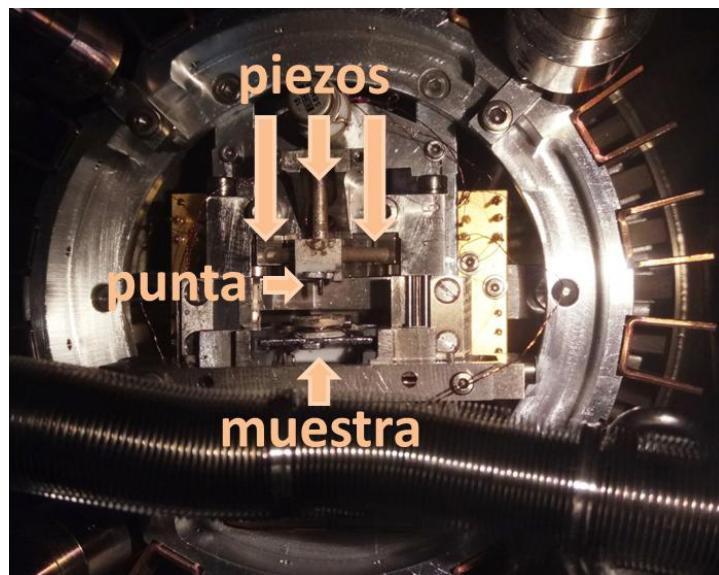


Fig.2.4.1. Microscopio STM OMICRON RT utilizado en MEDUSA.

Las medidas de STM se realizaron en un microscopio OMICRON RT (controlada por la electrónica Dulcinea de Nanotec) dentro de una cámara UHV con presión base por debajo de 1×10^{-10} mbar (véase figura 2.4.1). La punta del microscopio está unida a tres piezoeléctricos que la permiten alejarse o acercarse de la muestra en el eje z, y barren el área en el plano xy a un determinado valor de voltaje punta-muestra. La señal recogida de ese barrido es la corriente túnel. En el modo de medida de corriente constante del STM se fija un valor determinado de corriente, el sistema de retroalimentación cambia los voltajes y aleja/acerca la punta de la muestra en función del aumento/disminución de la corriente medida para compensarla. El resultado final del barrido permite construir una imagen en 3 dimensiones como la mostrada en la figura 2.4.2.

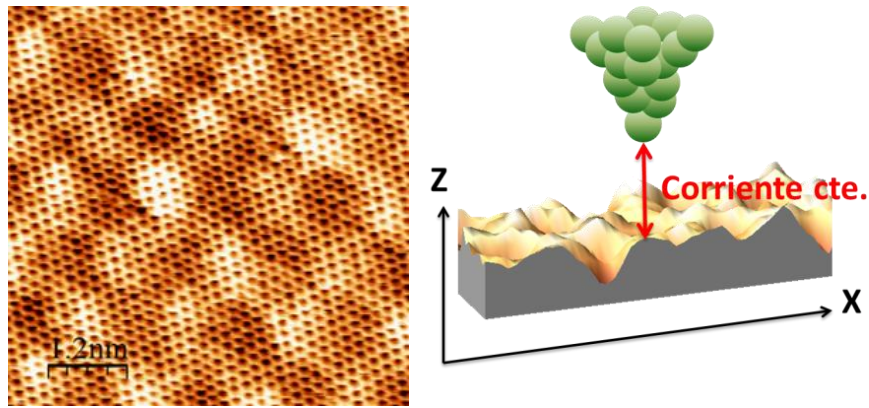


Fig.2.4.2. Imagen de topografía típica de STM de una muestra limpia de 4H-SiC(0001) tipo SLG (Tamaño 6.0nm x 6.0nm, -510,9 mV, 0,36 nA) obtenida en modo de corriente constante.

Si tomamos como referencia el microscopio utilizado en esta tesis, donde la punta está conectada a tierra y la diferencia de potencial es aplicada a la muestra, concluimos que al aplicar voltajes negativos, la corriente proviene de los electrones que van de los estados ocupados de la muestra a los estados desocupados de la punta, así en la imagen vemos los estados electrónicos ocupados de la muestra entre E_F y E_F+V (figura 2.4.3.(a)). Por el contrario, a voltajes positivos los electrones de efecto túnel van de los estados ocupados de la punta a los desocupados de la muestra y en la imagen vemos la distribución espacial de los estados electrónicos desocupados de la muestra, entre E_F y E_F-V (figura 2.4.3.(b)).

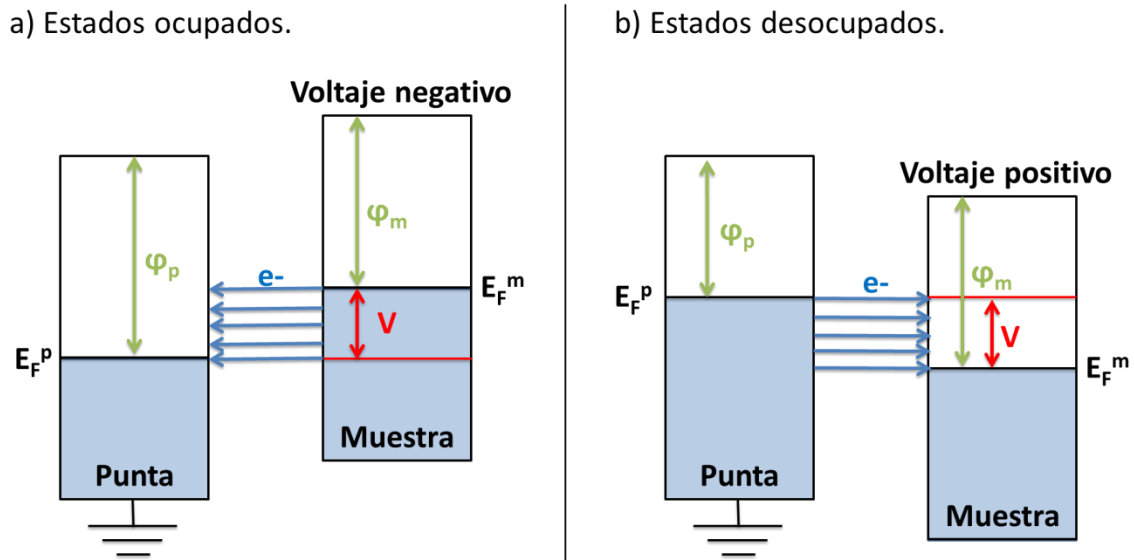


Fig.2.4.3. Esquema de energías del efecto túnel en un STM considerando la muestra conectada a tierra. Al aplicar a) V negativos, en la imagen vemos los estados electrónicos ocupados de la muestra entre E_F y E_F+V b) V positivos, en la imagen vemos los estados electrónicos desocupados de la muestra entre E_F y E_F-V .

En el caso de nuestras muestras de SiC, las imágenes presentadas en esta tesis se adquirieron usando valores negativos del voltaje que oscilaban entre -700 y -300 mV debido al carácter semiconductor del sustrato y corrientes que oscilaban entre 0,01 y 1 nA. Un semiconductor se comporta como un conductor o como un aislante dependiendo del campo eléctrico, nuestras muestras de 4H-SiC(0001) son conductoras al aplicar voltajes negativos, por lo tanto nuestras imágenes se forman con los estados electrónicos ocupados de la muestra entre E_F y E_F+V . Para la adquisición se ha utilizado un STM de Omicron que opera a RT y para el análisis de imágenes se ha utilizado el programa WSxM de Nanotec¹⁰⁴.

PREPARACIÓN DE PUNTAS DE STM.

Con el objetivo de obtener imágenes con elevada resolución es necesario utilizar una punta lo más afilada posible, idealmente acabada en un solo átomo en su ápice. Las puntas utilizadas son de tungsteno de 0,25 mm de espesor (99,95% de pureza) y fueron cortadas electroquímicamente usando una disolución 2,5 M de KOH. Para prepararlas, colocamos el filamento de tungsteno en dicha solución acuosa soportada sobre un aro de acero inoxidable (figura 2.4.4). Al aplicar un voltaje entre el aro y el filamento, típicamente 10 V, se crean iones K^+ que son atraídos hacia el filamento y lo atacan dando al filamento una forma afilada. Eliminamos los restos de disolución de la

punta lavándola con etanol y la montamos en un portapuntas para ser introducida dentro de la cámara de UHV. Una vez en vacío, para limpiar la punta se acerca ésta a un filamento incandescente, sin llegar a tocarlo, y se la somete a un proceso de calentamiento mediante “flashes” durante unos minutos.



Fig.2.4.4. Procedimiento electroquímico realizado para la obtención de puntas de STM.

2.5. MICROSCOPIO DE FUERZAS ATÓMICAS. AFM.

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM “Atomic force microscopy”) es una técnica analítica de superficies que genera imágenes topográficas hasta una resolución molecular/atómica ¹⁰⁵ y que además proporciona información sobre propiedades locales, propiedades químicas, propiedades mecánicas (como el módulo elástico, rigidez, coeficiente viscoelástico o fricción), propiedades eléctricas y propiedades magnéticas ¹⁰⁶.

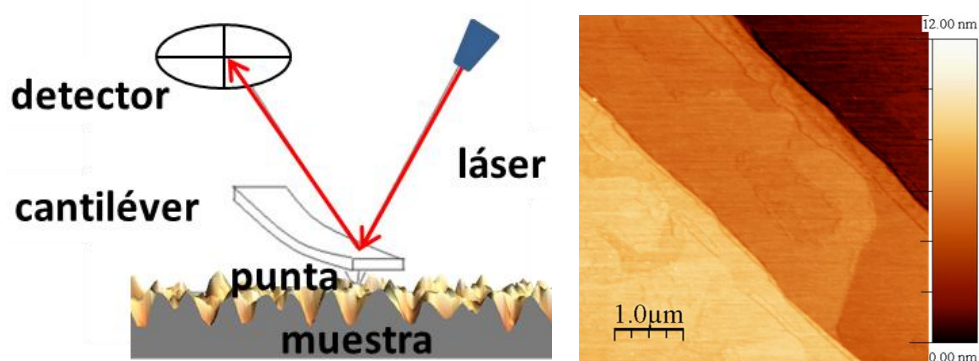


Fig.2.5.1. Esquema de funcionamiento de un AFM. Imagen AFM modo tapping de la superficie de una muestra limpia de grafeno sobre 4H-SiC(0001).

Los AFM funcionan midiendo la fuerza que se produce al escanear una muestra con una sonda unida a un cantiléver. La sonda es una punta afilada microfabricada con forma de pirámide de 3-6 μm de alto y con un radio final de 15-40 nm. Las fuerzas desarrolladas entre la punta y la muestra causan la deflexión del cantiléver. Esta deflexión se controla usando un láser y un fotodiodo y se utiliza para generar una imagen de la superficie (ver figura 2.5.1).

Los AFMs pueden medir las deflexiones verticales y laterales del cantilever usando la palanca óptica, proceso que va a determinar la resolución de la imagen. La palanca óptica funciona reflejando un rayo láser fuera del cantilever. El haz láser se refleja en un fotodetector de cuatro segmentos sensible a la posición. Las diferencias entre los segmentos del fotodetector de señales indican la posición del punto láser en el detector y, por lo tanto, las desviaciones angulares del cantiléver. Por lo general, la resolución lateral del AFM es baja ya que está convolucionada con el radio de la punta ($\approx 20\text{nm}$) y la resolución vertical puede ser hasta de 0.1nm.

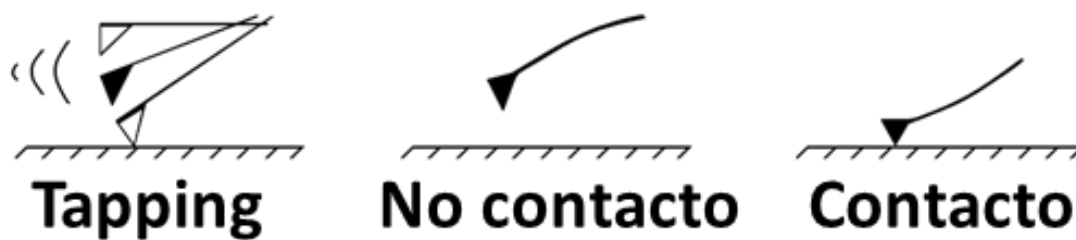


Fig.2.5.2. Modos de operación de un AFM.

El AFM puede tomar imágenes de varias maneras usando diferentes modos dinámicos y de contacto (figura 2.5.2). En los modos dinámicos se hace vibrar la micropalanca a su frecuencia de resonancia. La realimentación mantiene constante la interacción punta-superficie en amplitud (modo tapping) o en frecuencia y fase de la resonancia (modo de no contacto). En el modo contacto el AFM mide la fuerza entre punta y muestra y la mantiene constante. En este modo, el AFM no sólo mide la fuerza sobre la muestra sino que también la regula con un sistema de retroalimentación, permitiendo así la adquisición de imágenes a fuerzas muy bajas. Por otro lado, se pueden aplicar fuerzas entre 5 pN a 50 μN en un punto de la superficie para analizar sus propiedades mecánicas, o en algunos casos químicas. El cantilever y la óptica miden la altura local de la muestra, mientras que el circuito de realimentación es el encargado de mantener constante la deflexión en el cantilever ajustando el voltaje aplicado. En modo contacto, también se puede “arrastrar” la punta sobre la superficie para medir las propiedades nanomecánicas como el módulo elástico, la rigidez y la adhesión, o se puede

“empujar” con la punta un material depositado sobre la superficie para investigar la ruptura de enlace y tracción molecular. La fuerza de adhesión es una fuerza fundamental en el modo contacto y es muy importante a escala nanométrica, afectando especialmente a la resolución lateral. El AFM se puede utilizar en aire, líquido o vacío. En líquido se supera este problema, pues no existen fuerzas de adhesión.

Para realizar las medidas que se muestran en esta tesis se empleó un sistema comercial de Nanotec que funciona en condiciones ambientales para hacer una caracterización morfológica de las muestras en tapping, en contacto e imágenes de potencial de superficie (KPM “Kelvin Probe Microcopy”). Para los estudios mostrados se utilizaron puntas comerciales NT-KP de Next-Tip SL. Los datos se procesaron usando WSxM Software¹⁰⁴.

2.6. ESPECTROSCOPÍA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X. XPS.

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, “x-ray photoelectron spectroscopy”) es un método experimental que se utiliza para determinar la estructura electrónica de un material¹⁰⁷. El XPS está basado en el efecto fotoeléctrico, proceso que sucede cuando un fotón (radiación electromagnética) con suficiente energía se encuentra con un átomo. El fotón puede interactuar con un electrón de un orbital atómico de ese átomo, transfiriéndole así toda su energía, de manera que éste sea emitido fuera del átomo. Einstein recibió el premio Nobel de Física en 1921 debido a este descubrimiento. Los espectrómetros de fotoelectrones detectan el número y la energía cinética de los electrones arrancados de un material cuando se irradia con fotones de alta energía, como rayos UV o X. Un esquema de las componentes básicas de un XPS se muestra en la figura 2.6.1.

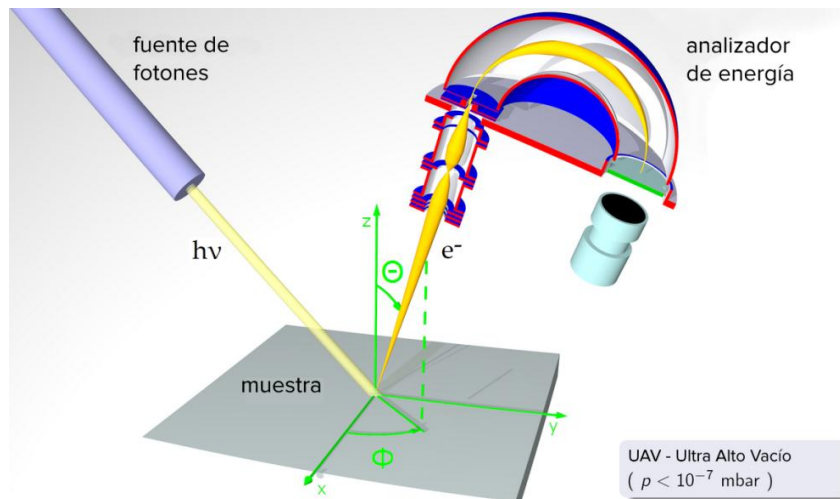


Fig.2.6.1. Esquema de un espectrómetro de fotoelectrones. Los elementos básicos habituales son: una fuente de luz de rayos X para ionizar la muestra, y el detector de energía cinética de los electrones (generalmente hemisférico).

Al conocer la energía cinética de los electrones arrancados (E_c) y la energía de los fotones incidentes ($h\nu$), podemos saber de qué subcapa del átomo provienen dichos electrones arrancados, ya que podemos calcular su energía de enlace o de ligadura (E_L). E_L depende de la estructura química y la composición elemental de la muestra. Las energías (ver esquema de la figura 2.6.2.) están relacionadas por medio de la ecuación:

$$E_c = h\nu - E_L - e\phi_{sample}$$

Ecuación que relaciona las energías del proceso de fotoemisión. E_c es la energía cinética de los electrones emitidos, $h\nu$ la energía del fotón incidente, E_L es la energía de ligadura de los electrones liberados con respecto al nivel de vacío y ϕ_{sample} es la función de trabajo del sistema muestra-analizador.

En esta ecuación la energía cinética se mide mediante un detector de electrones (que determina el número de electrones para cada energía cinética). La energía del fotón es la que proviene de la fuente de irradiación (las radiaciones de las fuentes de rayos X más conocidas son Al- $K\alpha_{1,2}$ ($h\nu= 1486,6$ eV) y Mg- $K\alpha_{1,2}$ (1253,6 eV), aunque también hemos utilizado fuentes de sincrotrón), y la función de trabajo es la correspondiente al sistema analizador-muestra. Con estos datos podemos determinar las energías de ligadura de los electrones que salen del material y por tanto los elementos que hay en el mismo.

De la ecuación anterior se deduce que los electrones sólo pueden ser arrancados de los átomos si la energía de los fotones incidentes es mayor que su energía de enlace.

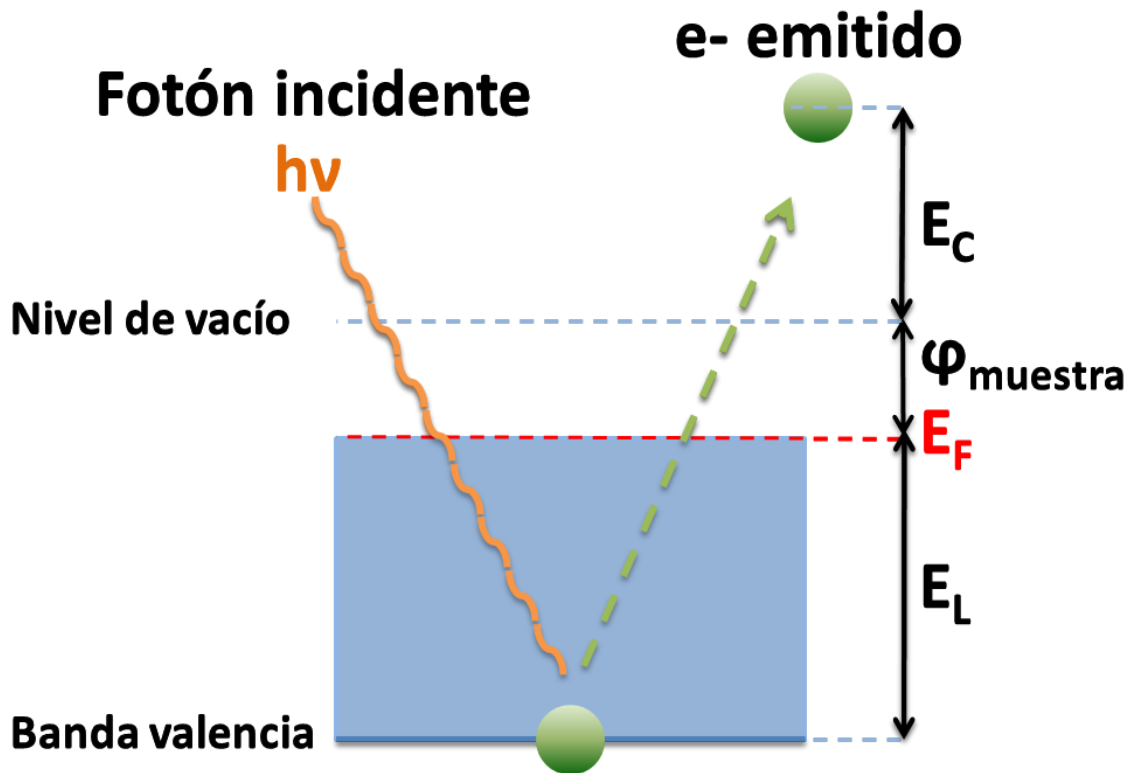


Fig.2.6.2. Diagrama de energías del proceso de fotoemisión inducida por rayos X.

El espectrómetro genera una gráfica o espectro que representa el número de fotoelectrones (o número de cuentas) frente a la energía de enlace. Los picos en el espectro corresponden a los electrones de las diferentes subcapas del átomo¹⁰⁸. Los de menor energía de enlace corresponden a los electrones de valencia, mientras que los de mayor energía corresponden a los electrones de las capas internas o de las más cercanas al núcleo. Ejemplos de espectros obtenidos por XPS (espectro global, región de Si-2p y región de C-1s) para una muestra 4H-SiC(0001) tipo SLG se muestran en la figura 2.6.3. Como se observa, el espectro del Si-2p está formado por dos componentes, una mayoritaria situada a 101,39 eV que corresponde al volumen del SiC y otra señal pequeña a energías mayores, 102,3 eV, que corresponde al SiO₂¹⁰⁹; y el espectro del C-1s se puede ajustar con tres componentes¹¹⁰, una localizada a 285,65 eV correspondiente al volumen del SiC, la componente a 284,58 eV relativa al C de la capa buffer y la componente a 283,62 eV que se asigna al grafeno (C en configuración sp^2).

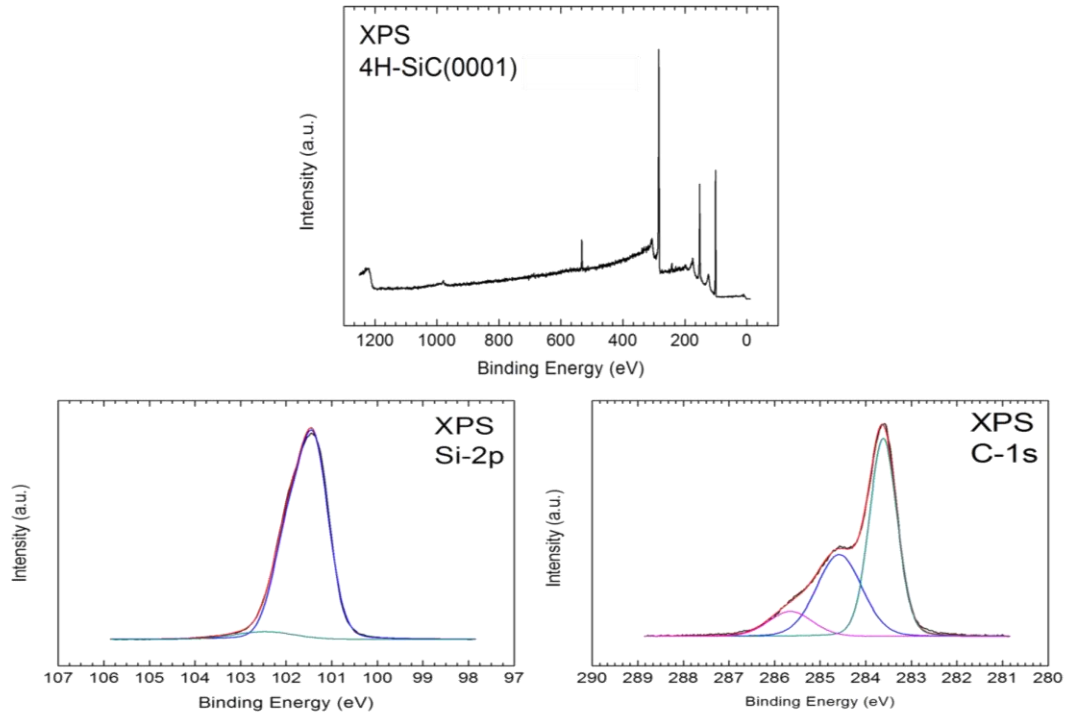


Fig.2.6.3. Espectros típicos de XPS (espectro global, Si-2p y C-1s, respectivamente) de una mono-capa de grafeno crecido sobre una muestra de 4H-SiC(0001) tipo SLG.

En física de superficies, puesto que se trata de muestras sólidas, el origen de la escala de energía está dado por el nivel de Fermi. Con semiconductores, como en el caso del carburo de silicio, el comienzo de la emisión ocurre en el borde de la banda de valencia pero no en el nivel de Fermi, el cual está localizado en el gap.

Las medidas de XPS se tomaron en una cámara UHV con presión base de 5×10^{-10} mbar usando un analizador de electrones Phoibos 150 equipado con un detector de 2D-DLD y una fuente monocromática de rayos X de Al-K α (energía de los fotones $h\nu = 1486,74$ eV). Los espectros típicos de los niveles profundos tienen una resolución en energía de $\approx 0,2$ eV.

2.7. DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE BAJA ENERGÍA. LEED.

La difracción de electrones de baja energía (LEED “low energy electron diffraction”) es una técnica que nos permite determinar la estructura atómica de las últimas capas de un cristal^{111,112}. La técnica de LEED se basa en el principio de difracción elástica de los electrones y nos permite una visión directa del patrón de difracción, es decir, la

proyección del mapa del espacio recíproco de la estructura de la superficie (difracción de Bragg).

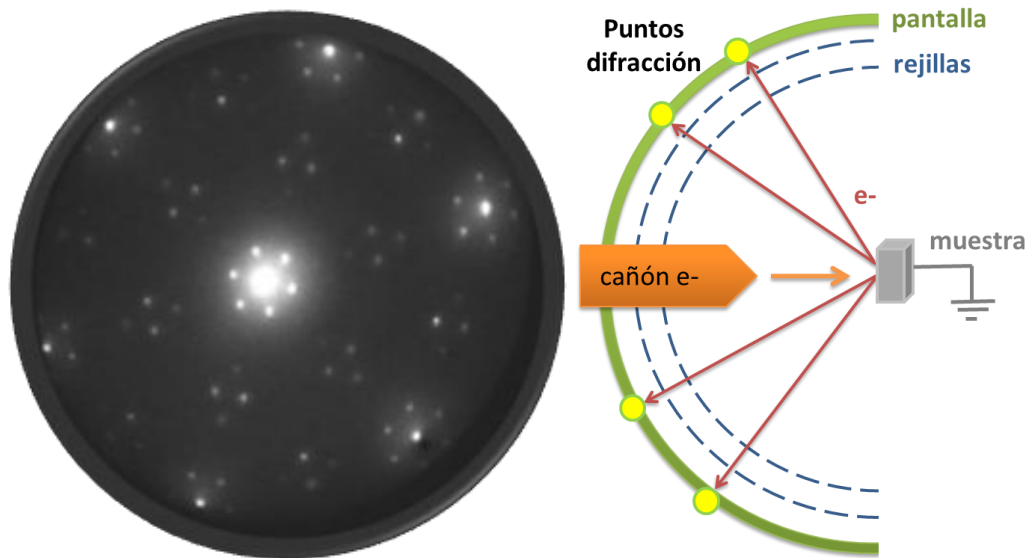


Fig.2.7.1. Imagen de LEED tomada a 42 eV de una muestra de grafeno epitaxial crecido sobre una muestra de 4H-SiC(0001) tipo SLG. Se observan diferentes “spots” correspondientes a la periodicidad de la red de grafeno, al “bulk” del SiC y a la reconstrucción de la capa buffer (6v3x6v3)R30°. Dibujo esquemático de los componentes básicos de un dispositivo LEED.

En un equipo de LEED, los electrones son producidos y acelerados por el cañón de electrones hacia la superficie de la muestra, y viajan con una energía cinética comprendida entre 10-1000 V. Los electrones dispersados desde la muestra viajan en línea recta y atraviesan las rejillas esféricas hacia la pantalla de fósforo. Las rejillas se utilizan para frenar aquellos electrones que no se han dispersado elásticamente. De esta manera, los electrones dispersados elásticamente de la muestra son acelerados hacia la pantalla fluorescente de fósforo (cargada positivamente a +6 kV) y generan los puntos de difracción. Un análisis de las posiciones de los puntos del patrón de difracción nos da información sobre la simetría de la estructura de la superficie debido a la naturaleza cristalina de la muestra. La figura 2.7.1 muestra un esquema con los componentes principales de un dispositivo de LEED y una imagen típica de un patrón de LEED de una de las muestras utilizadas en la tesis, grafeno epitaxial crecido sobre un sustrato de 4H-SiC(0001) tipo SLG, tomada para una energía del haz de electrones de 42 eV.

Por otro lado, LEED también se puede usar en modo LEED-IV. LEED-IV estudia las intensidades de los haces difractados como una función de la energía incidente del haz de electrones y genera las curvas I-V. Estas curvas pueden proporcionar información sobre las posiciones atómicas en la celda unidad.

Adicionalmente, la instrumentación correspondiente a un microscopio LEEM permite también tomar patrones de LEED en áreas seleccionadas de la superficie de tan sólo unos pocos micrómetros de tamaño o incluso más pequeñas (μ -LEED), proporcionando información espacial recíproca complementaria a dicha microscopía. La distribución de intensidad del patrón de difracción dependerá de la periodicidad en la superficie de la muestra y es un resultado directo de la naturaleza ondulatoria de los electrones.

2.8. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BAJA ENERGÍA. LEEM.

La microscopía electrónica de baja energía (LEEM "Low energy electron microscopy") se utiliza en ciencia de superficies para estudiar superficies sólidas, láminas delgadas y otras nanoestructuras. LEEM es una técnica de ultra-alto vacío que nos permite el estudio de la estructura, morfología y procesos dinámicos con excelente resolución espacial y temporal^{113,114}.

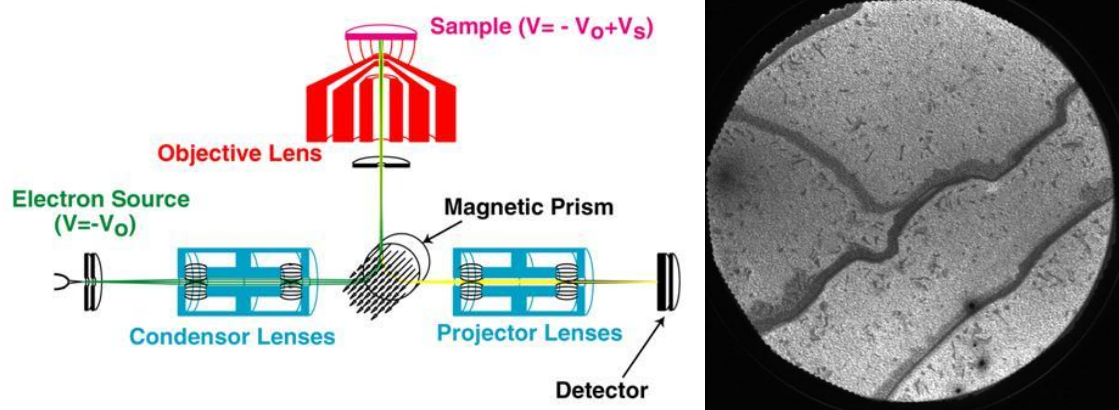


Fig.2.8.1. Esquema del montaje experimental de un equipo LEEM. Imagen LEEM de grafeno epitaxial crecido 4H-SiC(0001) tipo SLG. Los escalones y las terrazas de la superficie son fácilmente discernibles. El campo de visión es de 10 μ m. E=1,29V.

En el esquema mostrado en la figura 2.8.1 varias lentes electromagnéticas enfocan un haz de electrones de alta energía (15-20 keV) y lo frenan a energías de unos pocos electronvoltios (1-100 eV) antes de que llegue a la muestra. Los electrones de baja energía ahora son "electrones sensibles a la superficie" debido a la profundidad de muestreo al llegar a la superficie. Esta profundidad puede variarse ajustando la energía

de los electrones incidentes. Los electrones de baja energía elásticamente retrodispersados se aceleran de nuevo a altas energías, antes de que su distribución sea amplificada por varias lentes y se formen imágenes gracias a un conjunto de placas y una pantalla de fósforo. Como resultado, se obtiene un patrón de difracción que se registra de diferentes maneras. La proyección en una placa o pantalla se utiliza para visualizar la intensidad de electrones dando lugar a la formación de imágenes LEEM. Se pueden producir imágenes individuales de las intensidades de los puntos del patrón de difracción permitiendo así observaciones en tiempo real de procesos dinámicos en superficies.

A partir de imágenes de LEEM podemos obtener la reflectividad experimental o curvas LEEM-IV, es decir, la intensidad reflejada normalizada a la intensidad incidente, en función de la energía de los electrones (ver figura 2.8.2).

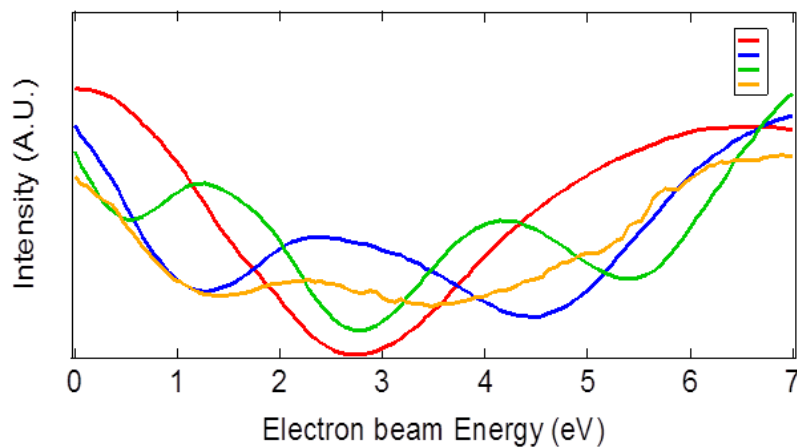


Fig.2.8.2. Curva de reflectividad electrónica obtenida a partir de imágenes de LEEM de diferentes zonas de una muestra de grafeno epitaxial crecido 4H-SiC(0001) tipo SLG como la mostrada en la Fig.2.8.1.

2.9. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE FOTOEMISIÓN. PEEM.

Con la misma instrumentación de un microscopio LEEM podemos obtener también imágenes de microscopía electrónica de fotoemisión (PEEM “photoemission electron microscopy”) utilizando radiación sincrotrón ya que la excitación de los electrones de la muestra puede producirse por luz UV, radiación sincrotrón o rayos X¹¹⁵. Aunque los rayos X penetran mucho más profundamente en el material, PEEM es una técnica sensible a la superficie porque los electrones emitidos provienen de una capa muy poco profunda, debido a que el desarrollo de las instalaciones de radiación sincrotrón permiten un ángulo de incidencia rasante entre la muestra y el haz para lograr sensibilidad superficial. La mayor parte de la señal se genera en los primeros 2-5 nanómetros de la superficie de la muestra. En la figura 2.9.1 se puede observar un

esquema experimental de PEEM. Cuando los rayos X son absorbidos por la muestra, los electrones se excitan desde los niveles internos a estados desocupados, dejando estados internos vacíos. La óptica PEEM recoge los electrones emitidos que han sido generados por la cascada de electrones creada por los procesos Auger y la dispersión inelástica de electrones de baja energía que se produce en el proceso de absorción. En el PEEM se recoge un amplio espectro de electrones con energías entre la energía de la iluminación y la función de trabajo de la muestra. PEEM utiliza variaciones locales en la emisión de electrones para generar el contraste de la imagen lo que aporta información acerca de las características químicas de las diferentes regiones de la superficie de la muestra.

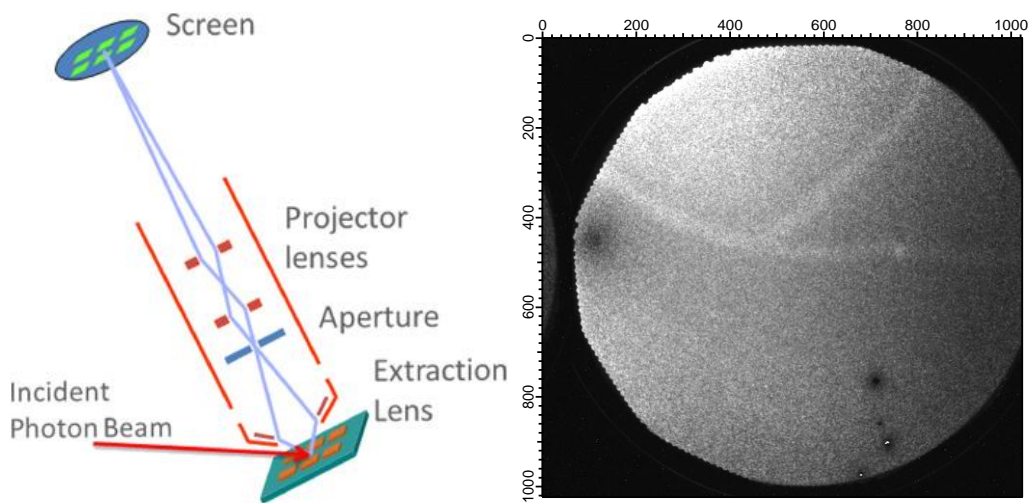


Fig.2.9.1. Esquema experimental de PEEM. Imagen PEEM de grafeno epitaxial crecido sobre 4H-SiC(0001) tipo SLG.

Los experimentos de LEED, μ -LEED, LEEM y PEEM se llevaron a cabo en la línea CIRCE del sincrotrón ALBA en Barcelona (España), mediante el uso de un microscopio ELEMEC LEEM/PEEM III, con una resolución espacial de 10 nm en los modos de LEEM y UV-PEEM, y hasta 20 nm en X-PEEM.

**CAPITULO 3. CARACTERIZACIÓN
ESTRUCTURAL DEL GRAFENO
EPITAXIADO SOBRE 4H-SIC(0001)
CRECIDO POR CVD.**

3.1. INTRODUCCIÓN.

Existen diversas técnicas para crecer capas de grafeno sobre SiC. El método más extendido es el crecimiento mediante una reacción de descomposición térmica en UHV en la cara de Si del SiC, 4H-SiC(0001). Éste método se basa en la grafitización del SiC debido a la sublimación de Si después de un calentamiento del sustrato a una temperatura aproximada de 1200°C^{21,22,42,116,117}. Utilizando esta técnica, también es posible crecer grafeno epitaxial sobre la cara de C del SiC, 4H-SiC(000-1), pero con la desventaja de que el número de capas formadas durante el crecimiento es difícil de controlar^{118,119}. Desafortunadamente, las capas de grafeno producidas por descomposición térmica en UHV son poco homogéneas. Con el fin de aumentar su homogeneidad surgió una mejora en la técnica que consiste en la combinación de un horno con un flujo de gas inerte, en condiciones de bajo vacío o condiciones de presión atmosférica. En el caso de la cara de Si, las muestras alcanzan temperaturas de 1600°C en una atmósfera de Ar^{21,41,42,120}. Por otro lado, otra técnica con la que es posible crecer grafeno sobre sustratos de SiC es el suministro adicional de carbono, similar a la epitaxia de haz molecular. Este método tiene como ventaja que requiere temperaturas inferiores, unos 950°C, y es independiente de la cara de la superficie^{121,122}. Por último, un método más novedoso y el utilizado para crecer las muestras que se han utilizado en esta tesis (ver apartado 2.2), es el crecimiento de grafeno epitaxial sobre superficies de SiC por deposición química en fase de vapor (CVD) en UHV a 1600°C usando gas propano como fuente de carbono bajo un flujo laminar de argón (Ar), como se detalla en la referencia⁹⁸. Como ya hemos explicado en el capítulo anterior, el grafeno producido mediante este método aporta ventajas como la presencia de grandes terrazas atómicas cristalinas, la presencia de menos defectos en la superficie del SiC y un mayor control del número de capas de grafeno producidas durante el crecimiento en ambas caras del SiC.

En este capítulo se presenta una caracterización estructural comparativa de las muestras crecidas por CVD sobre carburo de silicio utilizadas durante la tesis: grafeno epitaxial de alta calidad sobre 4H-SiC(0001) tipo SLG (“single layer graphene”) y tipo QFSMG (“quasy free standing monolayer graphene”), este último obtenido por el desacoplo de la capa buffer mediante intercalación de hidrógeno. Para evaluar la influencia de la diferente naturaleza de ambos grafenos sobre las propiedades estructurales se utilizaron diferentes técnicas de estudio de superficies STM, LEED, LEEM, PEEM, μ -LEED, AFM y KPM.

3.2. MUESTRAS SLG (“SINGLE LAYER GRAPHENE”) CRECIDAS SOBRE 4H-SiC(0001).

CARACTERIZACIÓN CON STM Y LEED.

El STM se utilizó para obtener información sobre la topografía de la superficie a nivel de escala atómica y el LEED se usó para determinar la simetría de la estructura atómica superficial del grafeno epitaxial crecido sobre el monocristal de SiC.

La figura 3.2.1 muestra imágenes de STM con resolución atómica y los patrones de LEED obtenidos para la muestra de una capa de grafeno crecida epitaxialmente sobre una muestra 4H-SiC(0001) tipo SLG. Este tipo de sustrato (al igual que el QFSMG que estudiaremos más adelante) es óptimo para la caracterización mediante STM, ya que la rugosidad de la superficie es extremadamente baja, el número de escalones monoatómicos del sustrato de SiC es muy reducido y no existe gran cantidad de defectos superficiales.

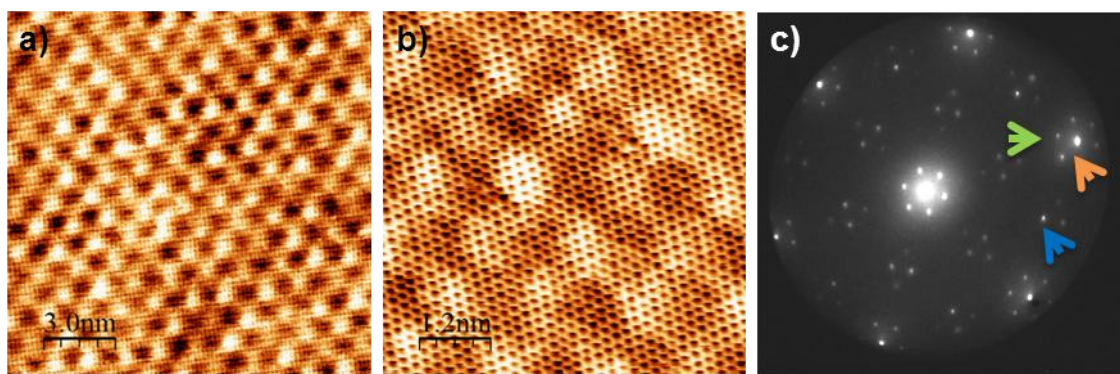


Fig.3.2.1. Caracterización por STM y LEED de la muestra SLG. Imagen de STM de a) visión más general (área escaneada 15 nm x 15 nm, -283mV, 1,51 nA) y b) zoom de la superficie anterior con resolución atómica (6nm x 6nm, - 510,9 mV, 0,36 nA.) c) patrón de LEED correspondiente de toda la muestra a 42 eV. Los puntos principales están señalados con flechas.

La imagen de STM correspondiente a un área mayor del sustrato (figura 3.2.1.(a)) y muestra un aumento de la intensidad con una periodicidad cuasi (6x6) relacionada con la presencia de la capa buffer, así como pequeños trazos que ayudan a entrever los átomos de carbono. En la figura 3.2.1.(b) observamos un zoom realizado en la misma zona de la muestra donde se tomó la imagen de la figura anterior. A esta escala, se aprecian con claridad los anillos atómicos de la red hexagonal del grafeno. Las protrusiones con periodicidad 6x6 observadas en la imagen de STM se detectan en toda la muestra, lo que indica que la capa de grafeno tiene debajo la capa intermedia o capa buffer, apoyando la idea de que tenemos una única capa de grafeno (SLG). Todas

estas características estructurales pueden ser reconocidas en el patrón de LEED de la figura 3.2.1.(c), donde la flecha naranja indica spots de difracción correspondientes a la red de grafeno, la flecha azul a la periodicidad del “bulk” o SiC, y la flecha verde a la periodicidad (6V3x6V3)R30° de la capa buffer, cuyos puntos rodean a los del grafeno formando un ángulo de 30° con respecto a ellos.

CARACTERIZACIÓN CON LEEM, PEEM Y μ -LEED.

En esta sección vamos a mostrar los resultados obtenidos para muestras SLG crecidas sobre 4H-SiC(0001) utilizando las técnicas de LEEM, PEEM y μ -LEED. Con LEEM vamos a obtener información sobre los atributos estructurales de las diferentes regiones dentro de la superficie. La fig. 3.2.2 (b) muestra la topografía general de la superficie, en la que se pueden distinguir terrazas, bandas a lo largo de los escalones e islas distribuidas en la superficie. Además, mediante esta técnica obtendremos de forma adicional información sobre el espesor de la capa de grafeno gracias a que en 2008, Ohta et al. y Vinojanadara et al.^{42,123} monitorizaron la evolución de las capas de grafeno en SiC(0001) analizando la reflexión de electrones por X-LEEM. En el estudio, aprovechando el conocimiento de la variación del patrón LEED con la formación de diferente número de capas de grafeno en Si^{21,42,124,125}, se relacionaron las oscilaciones de la curva de reflectividad con los μ -LEED obtenidos para las mismas áreas donde, en cada zona, se habían crecido diferentes capas de grafeno en una muestra de SiC(0001). En definitiva, se demostró que la dependencia de la curva de la reflectividad (en el rango de 0-7 eV) de la superficie del SiC(0001) en función de la energía del haz de electrones sirve para determinar el espesor de las capas de grafeno con resolución de capa atómica. Así, el número de mínimos en la curva de reflectividad (LEEM-IV) corresponde al número de capas de grafeno identificadas como mono- (ML “monolayer”, corresponde a 1 mínimo), bi- (BL “bilayer”, corresponde a 2 mínimos), tri-capa de grafeno (TL “trilayer”, corresponde a 3 mínimos), etc.^{126,127}. Finalmente, PEEM proporcionará información sobre la estructura química y μ -LEED aportará conocimiento sobre la simetría estructural de las diferentes regiones.

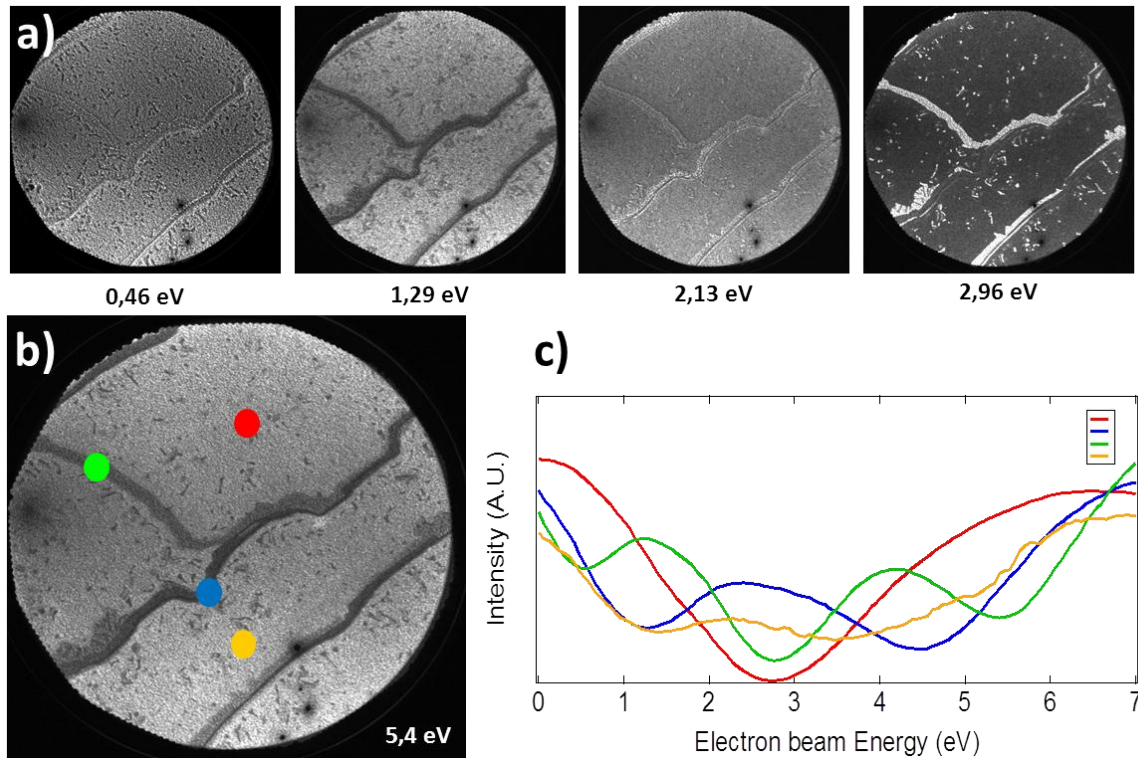


Fig.3.2.2. a) Secuencia de imágenes de LEEM de la muestra SLG en la misma área tomada a diferentes energías de electrones, FOV = 20 μ m. En la última imagen (resaltada en mayor tamaño) se señalan las cuatro regiones de la topografía: terraza marcada en color rojo, isla en color amarillo, franja oscura en color azul y franja clara en color verde. b) Curva de reflectividad LEEM-IV, FOV = 20 μ m. Los cuatro espectros de color corresponden a los dominios de la topografía mostrados en la imagen LEEM anterior con la misma leyenda de colores.

Las figuras 3.2.2.(a) y (b) muestran una secuencia de imágenes LEEM obtenidas en la misma zona de la muestra SLG a diferentes energías de electrones: 0,46; 1,29; 2,13; 2,96 y 5,4 eV ordenadas de izquierda a derecha. Esta secuencia a diferentes energías se realizó con el objetivo de distinguir las diferentes áreas de la superficie, ya que como es sabido, con esta técnica las distintas características estructurales varían de intensidad en función de la energía de los electrones. De hecho, la última imagen de la serie (figura 3.2.2.(b)) muestra mejor los diferentes dominios. Aparecen cuatro regiones diferenciadas en la topografía. La más extendida, alrededor del 73% de la superficie, consiste en terrazas planas (zona clara señalada por el punto rojo), de 20-50 μ m de largo y alrededor de 5-10 μ m de ancho. En el interior de las terrazas aparecen pequeñas islas de aproximadamente 0,5 μ m de ancho (zonas oscuras representadas por el punto amarillo), que corresponden a la segunda región y cubren sólo un 3% de la superficie (aparecen oscuras dentro de las terrazas). Las terrazas están limitadas por escalones, donde hay dos tipos de franjas o bandas que forman las otras dos regiones

adicionales de la muestra. Una de ellas, vista como franjas claras de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ de ancho en la figura cubre el 13% de la muestra (señaladas por el punto verde), la otra, vista como franjas oscuras de aproximadamente $0,5\ \mu\text{m}$ de ancho, cubre el 11% de la muestra (señaladas por el punto azul).

A partir de las imágenes de LEEM obtenidas secuencialmente variando la energía del haz de electrones, se observa que a energía baja ($0,46\ \text{eV}$) la reflectividad de las terrazas y franjas es muy similar (gris claro), mientras que las pequeñas islas destacan en color oscuro. Cuando aumentamos la energía ($1,29\ \text{eV}$), la reflectividad de las terrazas y las islas comienza a homogeneizarse mientras que las franjas aparecen resaltadas. Si seguimos aumentando la energía ($2,13\ \text{eV}$), las terrazas y las islas se han homogeneizado completamente y las franjas casi desaparecen. A energías electrónicas más altas ($2,96\ \text{eV}$) el comportamiento de los dos tipos de franjas es diferente, uno de los dos tipos no se puede diferenciar de las terrazas oscuras mientras que el otro adquiere un color claro. Por último, a altas energías ($5,4\ \text{eV}$) todos los diferentes dominios se distinguen y como ya hemos mencionado pasan a ser detectables. De hecho, las terrazas aparecen de color gris claro, las pequeñas islas del interior de las terrazas son visibles con un tono más oscuro y los dos tipos de franjas están claramente diferenciadas.

Por otra parte, como ya hemos comentado, LEEM es una técnica muy útil para determinar el número de capas de grafeno sobre SiC a lo largo de la superficie de la muestra. El método consiste en identificar el número de capas de grafeno por el número de mínimos en los espectros de reflectividad de electrones^{126,127}. En la figura 3.2.2.(c) la curva de reflectividad LEEM-IV presenta las oscilaciones periódicas para las diferentes regiones de la muestra. Los datos indican que las grandes terrazas (espectro rojo) tienen un mínimo en la curva de reflectividad (indicando zona de ML), las islas pequeñas (espectro amarillo) así como las franjas oscuras (espectro azul) tienen dos mínimos (zona de BL) y finalmente las franjas claras (espectro verde) tienen tres mínimos (región de TL). Este resultado sugiere por tanto la presencia de un predominio en las terrazas de grafeno en mono-capa, con la presencia de islas y franjas de grafeno en bi-capa y finalmente algunas bandas formadas por tri-capas de grafeno.

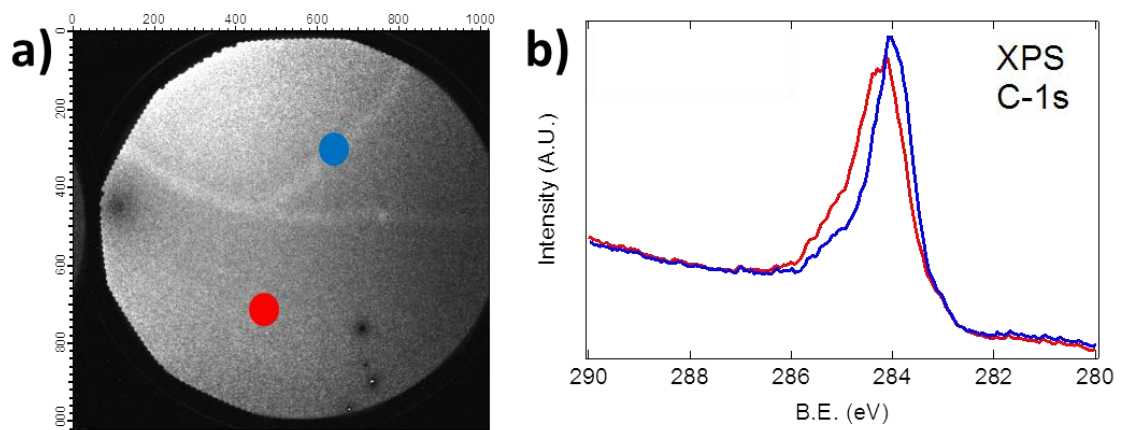


Fig.3.2.3. a) Imagen de PEEM de la muestra SLG y b) pico XPS de C-1s de dos dominios diferentes: terraza (indicada en color rojo) y banda (en color azul). Los espectros se obtuvieron integrando todos los puntos equivalentes, FOV = 20 μm .

Por otro lado, para explorar la naturaleza química de algunas de las regiones de la superficie de la muestra, se realizó microscopía electrónica de rayos X (PEEM). En PEEM, la muestra se expone directamente a fotones (radiación electromagnética) de una energía dada, y se recoge un mapa de fotoemisión con los fotoelectrones emitidos. En nuestro caso, se seleccionaron los fotoelectrones correspondientes al pico de C-1s para obtener el mapa de fotoemisión. La figura 3.2.3.(a) muestra una imagen PEEM barrida para el nivel C-1s de la muestra SLG. En este mapa, podemos distinguir dos zonas: terrazas (región del círculo rojo) y bandas (región del círculo azul). Como es evidente de la figura 3.2.3.(a), la intensidad de C1s en las franjas es superior que en las terrazas, lo que puede correlacionarse con el hecho de que estas franjas estén formadas por dobles o triples capas de grafeno, en buen acuerdo con las curvas de reflectividad. Los espectros normalizados de XPS de C-1s recogidos de ambas regiones se representan en la figura 3.2.3.(b). Ambos espectros, tanto el correspondiente a las franjas (espectro azul) como el correspondiente a las terrazas (espectro rojo), muestran un pico principal situado a unos 284 eV que pertenecería a la señal C sp^2 correspondiente al grafeno y una contribución adicional situada aproximadamente a 285,5 eV que sería representativa de los enlaces C-Si de la capa buffer. Nótese que la intensidad del pico situado a 285,5 eV es menor en el caso de las franjas (azul) que en las terrazas (rojo), debido a la atenuación por tener varias de grafeno.

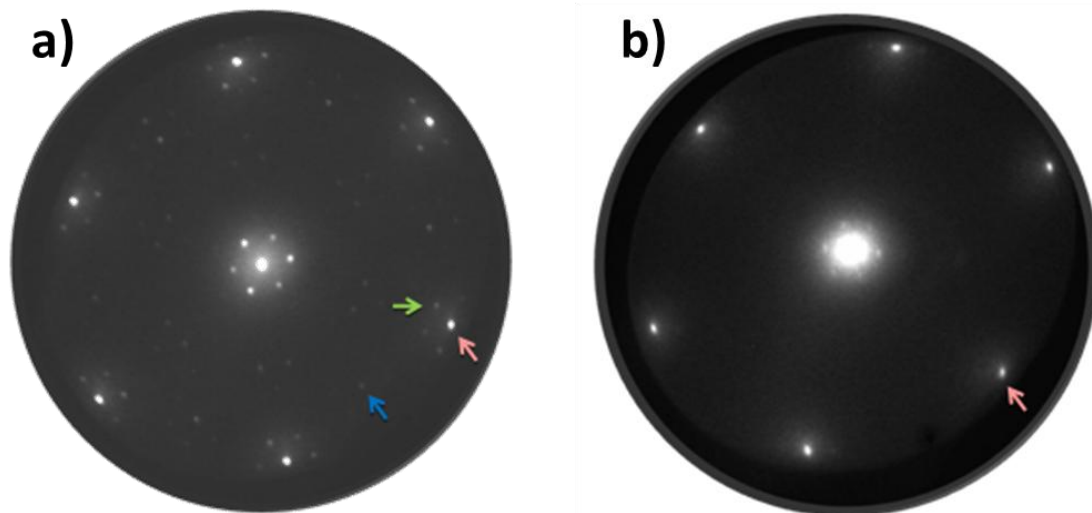


Fig.3.2.4. Patrones μ -LEED para 42 eV de dos dominios de la muestra SLG: a) zona de bandas, y b) terrazas, FOV = 5 μ m. Los puntos principales están señalados con flechas.

Con el objetivo de obtener información adicional realizamos, en regiones seleccionadas, medidas de patrones de μ -LEED con una apertura de 5 micras. La figura 3.2.4.(a) muestra el patrón μ -LEED tomado en la zona de terrazas. La imagen muestra puntos brillantes típicos del grafeno (señalados con una flecha naranja), puntos débiles que corresponden al SiC (señalados con una flecha azul) y puntos débiles procedentes de la reconstrucción ($6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$)R30 (resaltados con una flecha verde) y es similar al mostrado en la figura 3.2.1c. Este patrón de μ -LEED es el característico de grafeno ML sobre el sustrato de SiC. Por otro lado, la figura 3.2.4.(b) muestra el patrón μ -LEED recogido en el área de bandas y revela puntos intensos del patrón hexagonal del grafeno, mientras que los puntos correspondientes al SiC y a la reconstrucción han desaparecido. Este patrón es el que cabra esperar para una región con varias capas de grafeno. Por tanto, los resultados de μ -LEED están de acuerdo con los datos aportados por las curvas de reflectividad en los que se observaba varias capas de grafeno en la zona de las franjas.

Para evaluar más en profundidad las características de las diferentes regiones de las muestras se han realizado mediciones por AFM, combinando imágenes topográficas y de potencial de superficie, aplicando el modo KPM (“Kelvin Probe Microscopy”). En particular, este modo de imagen se ha convertido en una herramienta muy útil para mostrar las variaciones en la homogeneidad del grosor del grafeno a nivel de la nanoescala^{128,129}.

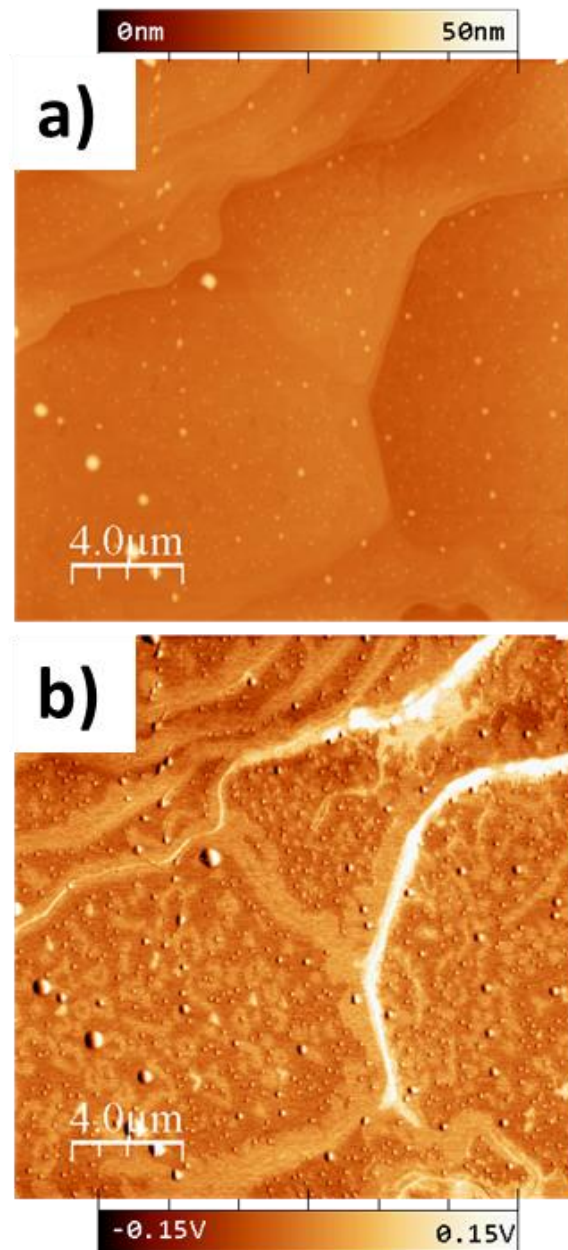


Fig.3.2.5. Imágenes de AFM de a) topografía tomada simultáneamente con b) imagen de potencial KPM de la superficie de grafeno crecido sobre 4H-SiC(0001) para el caso de SLG.

En la figura 3.2.5. aparecen imágenes de AFM de topografía y de mapa de potencial para la superficie del sustrato SLG medidas simultáneamente. La muestra presenta las características esperadas para el grafeno crecido en la cara de Si del SiC, y ya mostradas en el análisis de LEEM. Es decir, la topografía está fuertemente dominada por las terrazas del SiC separadas por franjas escalonadas, con alturas que varían de 4 a 10 nm como se observa en la figura 3.2.5.(a). El mapa de potencial de superficie adquirido simultáneamente se presenta en la figura 3.2.5.(b). Se distinguen unas áreas más brillantes que exhiben mayores valores de potencial superficial, que se correlacionan directamente con los bordes de las terrazas de la imagen de topografía. Del análisis LEEM presentado anteriormente, se deduce la existencia de las bandas bi-capa y tri-capa crecidas a lo largo de estos bordes de las terrazas. La distribución de potencial superficial a lo largo de las terrazas, con fondo oscuro, así como la de las islas que aparecen en ellas con un tono más claro, muestran también una correlación directa con las imágenes LEEM. La diferencia del potencial de superficie medida entre la terraza y los bordes es de 40 ± 10 mV. Esta correlación entre el potencial superficial (a partir de la medición KPM) y el número de capas (del análisis LEEM) ^{130,131} se ha atribuido a diferentes niveles de dopaje inducidos en el sustrato. También podría reflejar un dopaje diferente en el caso de una capa de grafeno y dos capas ^{132,133}.

3.3. MUESTRAS QFSMG (“QUASY FREE STANDING MONOLAYER GRAPHENE”) CRECIDAS SOBRE 4H-SiC(0001).

CARACTERIZACIÓN CON STM Y LEED.

Realizamos un estudio equivalente para el caso de las muestras QFSMG. La figura 3.3.1 muestra las imágenes de STM y los patrones de LEED obtenidos para la muestra tipo QFSMG.

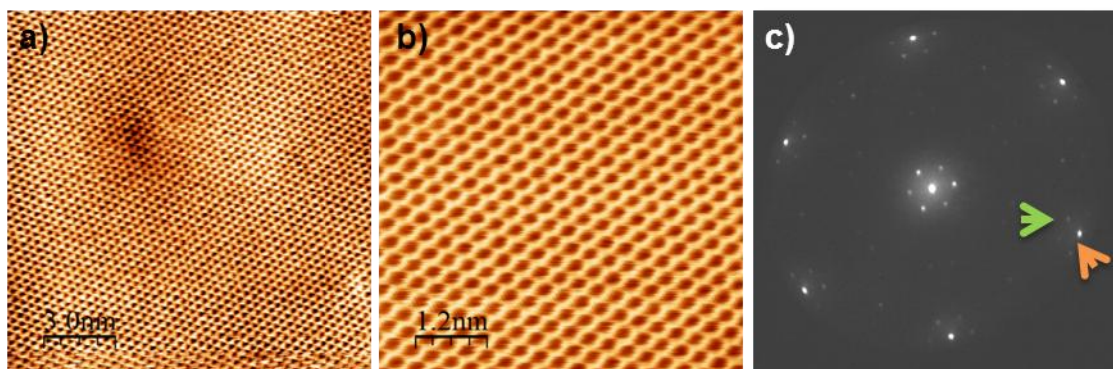


Fig.3.3.1. Caracterización STM y LEED de la muestra QFSMG; a) imagen STM de un área escaneada mayor (15 nm x 15 nm, -294 mV, 1366 nA) y b) su correspondiente zoom con resolución atómica (6 nm x 6 nm, -243 mV, 1,33 nA); c) patrón LEED de toda la muestra a 42 eV.

Las figuras 3.3.1.(a) y (b) corresponden a las imágenes de STM de una muestra tipo QFSMG. En este caso, como ya hemos comentado, una capa de H está intercalada entre el grafeno y el SiC, eliminando los enlaces sueltos que anteriormente daban lugar a la reconstrucción cuasi (6x6) vista en las figuras 3.2.1.(a-b). La figura 3.3.1.(b) muestra una imagen de STM de resolución atómica tomada en un área pequeña, donde se observa solamente la estructura hexagonal del grafeno sin ningún rastro de la periodicidad (6x6), lo que demuestra que en el proceso de hidrogenación efectivamente la capa buffer ha sido pasivada por los átomos de H. El patrón de LEED de la muestra QFSMG se representa en la figura 3.3.1.(c). En comparación con el LEED de la muestra SLG mostrado en la figura 3.2.1.(c) se observa una disminución importante en la intensidad de algunos puntos y en algunos casos prácticamente su desaparición. Por lo tanto, el LEED del QFSMG presenta una fuerte intensidad en los puntos correspondientes al grafeno (flecha naranja), mientras que los puntos que pertenecen a la capa buffer aparecen tenues y el patrón del SiC casi desaparece. Todos estos efectos indican el desacoplamiento de la capa buffer debido a la intercalación de H.

Realizamos de forma adicional una caracterización estructural a una escala que incluya dominios mayores.

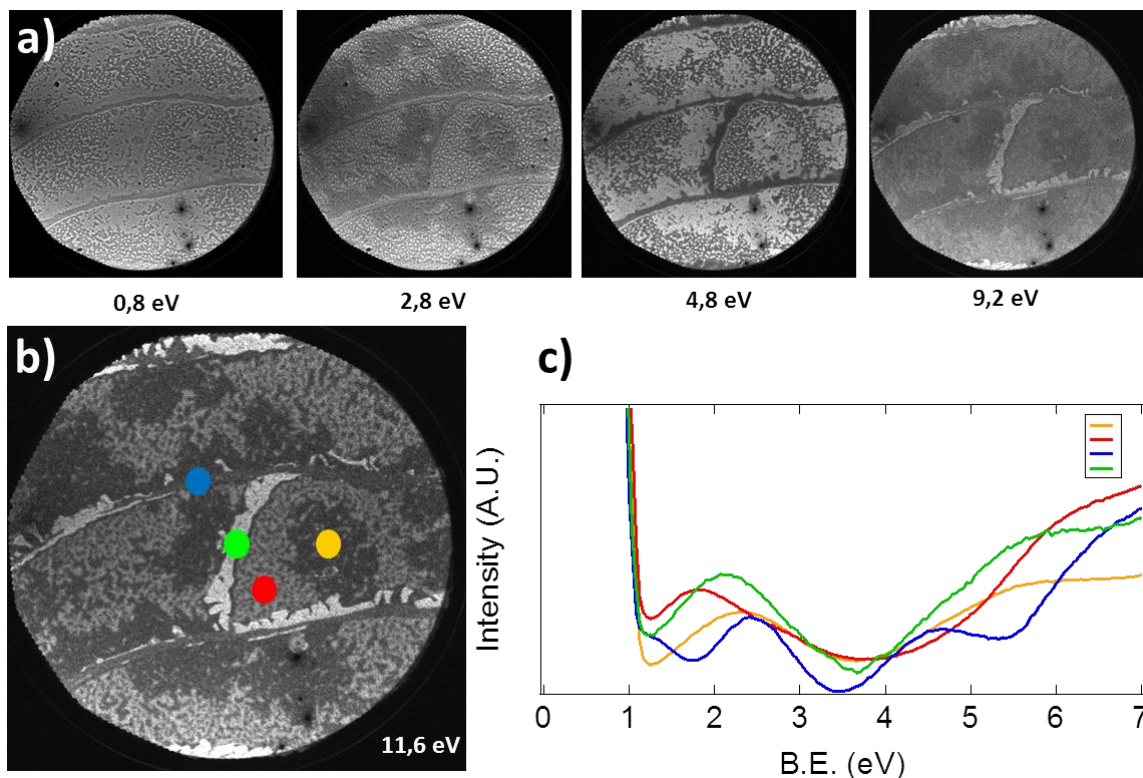


Fig.3.3.2. a) Secuencia de imágenes LEEM de la muestra QFSMG en el mismo área tomadas a diferentes energías de electrones, FOV = 20 μ m; b) última imagen de la secuencia donde se indican las cuatro regiones principales: terraza marcada en color rojo, parches en color amarillo, franja oscura en color azul y franja clara en color verde. Los espectros de reflectividad de estas áreas se representan gráficamente en la figura c), FOV = 20 μ m. El número de capas de grafeno viene dado por el número de mínimos.

La figura 3.3.2 muestra la caracterización LEEM de la muestra hidrogenada, QFSMG. Las imágenes tomadas a diferentes energías de reflexión de los electrones (0,8, 2,8, 4,8, 9,2, 11,6 eV de izquierda a derecha) se pueden observar en la serie de la figura 3.3.2.(a) y (b). A bajas energías (0,8 eV) la reflectividad de la muestra es bastante homogénea. Al aumentar la energía (2,8 eV) destacan parches en la superficie en tonalidad gris oscuro. A energías más altas (4,8 eV), se distinguen cuatro áreas diferentes: terrazas (gris oscuro) parches o franjas (gris claro) y escalones con dos tipos de bandas, unas cercanas a los escalones (gris oscuro) y otras más alejadas (gris claro). A 9,2 eV los contrastes empiezan a intercambiarse, las franjas que eran oscuras y las terrazas se iluminan, mientras que los parches y franjas que eran claras se oscurecen.

Por último, a altas energías (11,6 eV), el contraste se ha invertido en su totalidad y volvemos a distinguir perfectamente las cuatro zonas mencionadas. En particular, al analizar esta última imagen (figura 3.3.2.(b)) se puede determinar que la mayor parte de la muestra, aproximadamente el 87% de la superficie, está compuesta de terrazas (señaladas en rojo) de 40-50 μm de largo y 10 μm de ancho. Dentro de estas terrazas y ocupando un 51% de esta región, aparecen algunos parches (señalados en amarillo) con dimensiones variables pero entorno a los 5 μm de extensión. Al igual que en las muestras anteriores, las terrazas están limitadas por escalones y en la vecindad de estos aparecen dos tipos de bandas. Por un lado, las bandas claras cubren el 9% de la muestra (remarcadas en verde) y tienen aproximadamente 1 μm de ancho, y por otro lado, hay bandas oscuras que cubren el 4% de la muestra (remarcadas en azul) y tienen un ancho de aproximadamente 0,5 μm . De las imágenes de LEEM, comparando con la muestra anterior, SLG, la principal diferencia aparece en las terrazas, donde se distinguen en la muestra hidrogenada dos tipos de reflectividades importantes (figura 3.3.2.(b)).

Como en el caso anterior, también se evaluó el número de capas de grafeno en la superficie de la muestra utilizando LEEM-IV, ya que, como se ha dicho anteriormente, el número de capas de grafeno puede determinarse a partir de las oscilaciones de reflectividad. De esta manera, las curvas de reflectividad LEEM-IV de los diferentes dominios para la muestra QFSMG se muestran en la figura 3.3.2.(c). Las terrazas (espectro rojo) y los parches (espectro amarillo) tienen un único mínimo en los datos de reflectividad (mono-capa de grafeno). Por ello, el contraste evidente en la reflectividad visto en las imágenes de ambas regiones se atribuye a un contenido heterogéneo de hidrógeno intercalado. Las bandas oscuras (espectro azul) tienen tres mínimos lo que sugiere presencia de tri-capas de grafeno y las bandas claras (espectro verde) tienen dos mínimos, indicando en este caso presencia de bi-capas. Nótese que en la muestra QFSMG la parte de las curvas de reflectividad que nos da información acerca de las capas de grafeno comienza en 1 eV mientras que en el caso anterior, para la muestra SLG, comenzaba a 0 eV. Este desplazamiento se debe a que la reflectividad depende de la estructura superficial de las muestras.

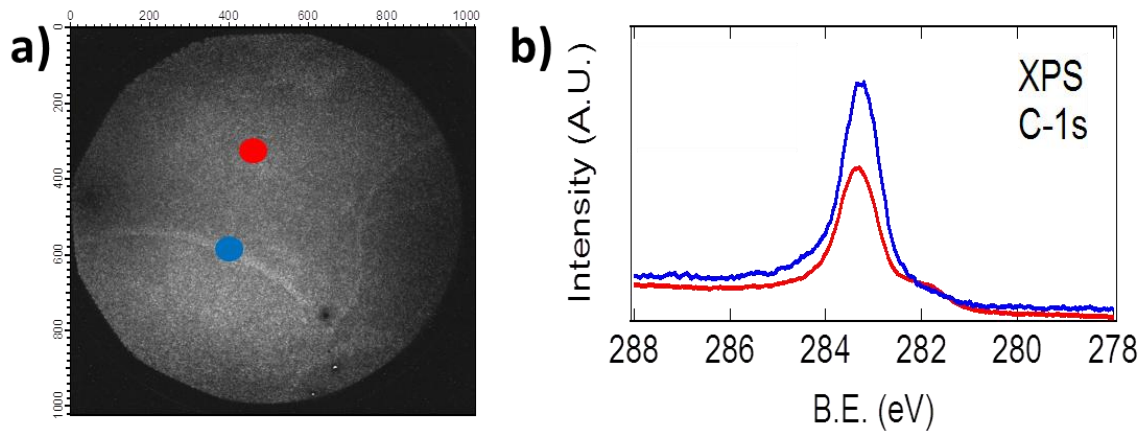


Fig.3.3.3. a) Imagen de PEEM de la muestra QFSMG y b) pico XPS de C-1s de dos dominios diferentes: terraza (señalada en color rojo) y franja (en el color azul), FOV = 20μm.

En la imagen de PEEM de la figura 3.3.3.(a) podemos observar principalmente dos áreas para el sustrato QFSMG: terrazas (círculo rojo) y bandas (círculo azul). Los espectros XPS correspondientes al espectro de C-1s se representan en la figura 3.3.3.(b) y muestran una forma similar, aunque en el caso del subespectro de las bandas la intensidad es mayor. Esto podría indicar que las franjas a lo largo de los escalones son más ricas en carbono que las terrazas.

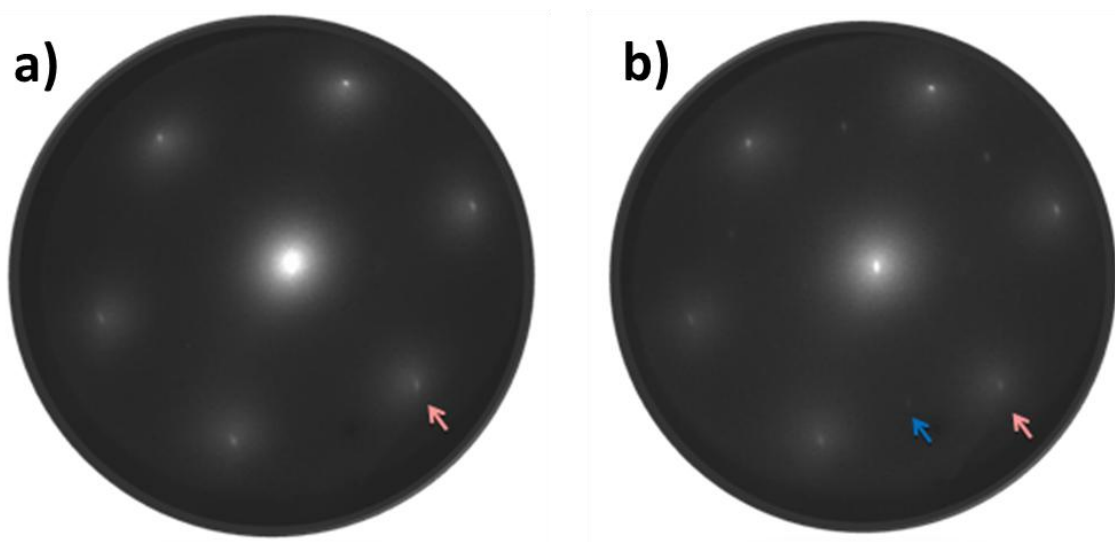


Fig.3.3.4. Patrones μ-LEED para 62 eV de dos dominios de la muestra QFSMG pertenecientes a: a) zona de bandas, y b) terrazas, FOV = 5 μm. En las figuras se destacan los puntos principales con flechas.

Los patrones de μ -LEED focalizados en las terrazas y en las áreas de bandas se muestran en las figuras figura 3.3.4.(a) y (b), respectivamente. Se puede observar que el patrón de las terrazas exhibe puntos brillantes pertenecientes a la red de grafeno (flecha naranja), pero los puntos correspondientes tanto al SiC así como los característicos del Moiré quasi (6x6) no aparecen. Este resultado es el esperado para este tipo de muestra, ya que los átomos de hidrógeno intercalados desacoplan la capa de grafeno de la capa buffer. Por otro lado, el patrón de μ -LEED de las bandas enseña los puntos correspondientes al grafeno (flecha naranja), junto con puntos débiles que corresponden al SiC (flecha azul), mientras que desaparecen los puntos correspondientes a los reconstrucción quasi (6x6). Esto indicaría un menor desacople con el sustrato en la zona de las bandas comparada con la región de terrazas.

Mediante imágenes de AFM y KPM se pudo realizar una exploración de la estructura superficial de la muestra.

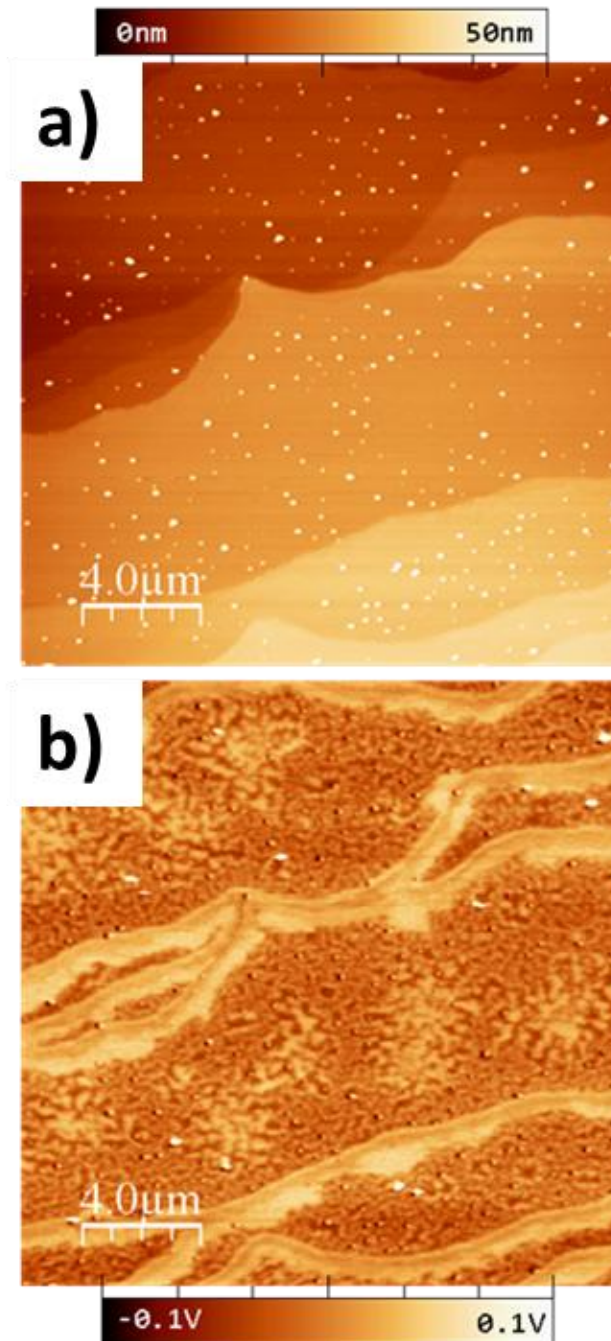


Fig.3.3.5. Imágenes de AFM de a) topografía tomadas simultáneamente con b) imagen de potencial KPM de la superficie de grafeno crecido sobre 4H-SiC(0001) para el caso de QFSMG.

En las medidas de AFM comprobamos que esta muestra, de forma similar a la anterior presenta una morfología con las características esperadas para el grafeno crecido en SiC. En la imagen topográfica (figura 3.3.5.(a)) destaca una superficie fuertemente dominada por las terrazas procedentes del sustrato del SiC separadas por escalones cuyas alturas varían de 4 a 10 nm. Los puntos que cubren la superficie QFSMG, de altura entre 5-10 nm, son asignados a contaminación ambiental de estas muestras. De forma simultánea obtenemos información adicional de las medidas de potencial de superficie KPM (figura 3.3.5.(b)). Dicha imagen refleja un claro contraste en los escalones debido a diferentes valores de las funciones de trabajo, señal de la aparición de varias capas de grafeno, ya que los valores de las funciones de trabajo varían según el espesor del grafeno (mono-capa, bi-capa y tri-capa) ^{130,131,134}. Al igual que los resultados mostrados con LEEM, se distinguen unas áreas más brillantes que exhiben mayores valores de potencial superficial, relacionada directamente con los bordes de las terrazas de la imagen de la topografía correspondiente. El crecimiento de estas bandas bi-capa y tri-capa a lo largo de los bordes de las terrazas se han observado anteriormente en otros estudios utilizando técnicas que incluyen KPM, microscopía Raman y LEEM ^{128,129,130,133}. La diferencia de potencial de superficie medida entre una mono-capa y una bi-capa de grafeno es similar para las muestras SLG y QFSMG (40 ± 10 mV). Por otro lado, el potencial superficial no homogéneo medido en las terrazas de la muestra QFSMG puede provenir de un contenido heterogéneo del hidrógeno intercalado. Como se ha visto en otras ocasiones, el hidrógeno intercalado puede ser responsable de un cambio en el dopaje de la capa de grafeno ¹⁰⁰. La correlación entre heterogeneidad en las terrazas, con presencia de parches, y contenido heterogéneo de hidrogeno intercalado ya había sido deducido de los datos obtenidos de las imágenes de LEEM y las curvas de reflectividad para este tipo de muestras. Por ello, dichos resultados corroborarían que los resultados de KPM en la muestra QFSMG, donde la intercalación de hidrógeno conduciría a un dopaje no homogéneo de la capa de grafeno.

3.4. CONCLUSIONES.

En este capítulo se compara el comportamiento estructural de dos tipos de grafeno epitaxialmente crecido en muestras de 4H-SiC(0001): una sola capa de grafeno (muestra tipo SLG) y una capa de grafeno cuasi-libre obtenido mediante intercalación de hidrógeno en la capa buffer (muestra tipo QFSMG). Las muestras se han caracterizado por varias técnicas que nos ayudan a conocer sus propiedades estructurales, la composición y la distribución de las diferentes zonas superficiales, asociadas a la metodología tipo CVD utilizada para su crecimiento.

De los resultados obtenidos por medio de STM y apoyados por el estudio mediante LEED podemos concluir que a un nivel de escala atómica ambos tipos de muestras manifiestan un alto grado de perfección. Observamos la reconstrucción 6×6 , y por tanto también la superestructura $(6\times 3 \times 6\times 3)R30^\circ$, en toda la muestra SLG y un desacoplo de la capa buffer óptimo en la muestra QFSMG.

Los resultados de LEEM/PEEM indican que la muestra SLG está formada por 73% de grandes terrazas (20-50 μm de largo y 5-10 μm de ancho) cubiertas por una mono-capa de grafeno siguiendo la reconstrucción común, $(6\times 3 \times 6\times 3)R30^\circ$. También en las terrazas aparecen 3% de pequeñas islas (extensión de $\approx 0.5\mu\text{m}$) formadas por bi-capas de grafeno. Las terrazas están limitadas por escalones que muestran dos tipos de bandas. Unas bandas formadas por bi-capa de grafeno (13% de la superficie son franjas de 1 μm de anchura) y las otras por tri-capas de grafeno (el 11% son franjas de 0, 5 μm de ancho). Por otra parte, la muestra QFSMG está compuesta por un 87% de terrazas (40-50 μm de largo y $\approx 10\mu\text{m}$ de ancho) cubiertas por una mono-capa de grafeno donde el 51% de la superficie acumula hidrógeno intercalado en forma de islas (parches de 5 μm según imágenes de LEEM). Estas terrazas están limitadas por escalones, con dos tipos de bandas al igual que en la muestra anterior, unas más extensas ($\approx 1\mu\text{m}$) que cubren el 9% de la superficie y formada por bi-capas de grafeno y otras más estrechas ($\approx 0.5\mu\text{m}$) que cubren el 4% formada por tri-capas de grafeno.

Los datos de AFM/KPM coinciden con los resultados del análisis de LEEM/PEEM, mostrando una correlación entre los datos medidos con dichas técnicas. El contraste de potencial superficial observado puede ser debido o bien a las diferencias del espesor de las capas de grafeno, como es el caso en los bordes de las terrazas de ambas muestras, o bien a diferentes niveles de dopaje, como podría ser el origen de los parches observados en las terrazas de la muestra QFSMG.

De toda la caracterización estructural realizada concluimos que la principal diferencia entre las muestras de grafeno de diferente naturaleza radica en las características de las zonas observadas dentro de las terrazas. En el caso del SLG hay islas que representan un 3% de las terrazas, mientras que en el caso de la muestra QFSMG una región que es el 51% de las terrazas está cubierta por parches, lo que probablemente es consecuencia de una falta de optimización del proceso de hidrogenación.

CAPITULO 4. PROCESO DE FUNCIONALIZACIÓN EN ULTRA-ALTO VACÍO (UHV).

4.1. DESCRIPCIÓN GLOBAL DEL PROCESO.

En este capítulo se presenta una innovadora estrategia de funcionalización controlada en UHV para acoplar de forma covalente moléculas orgánicas terminadas en un grupo amino a la superficie del grafeno en general y a la del grafeno epitaxiado sobre sustratos de SiC(0001) en particular. Nuestro método se basa en hacer uso de los electrones localizados que aparecen alrededor de las vacantes atómicas (enlaces sp^3). En los últimos años, la física asociada a los defectos puntuales inducidos sobre el grafeno ha surgido como una potente y novedosa herramienta para controlar sus propiedades, dando lugar a magnetismo ⁹⁸, propiedades químicas ⁹⁹, catálisis ¹⁰⁰ o dopaje electrónico ¹³⁵. En nuestro caso, vamos a aprovechar la acumulación de carga en las posiciones de los enlaces libres (del inglés “dangling bonds”) para inducir una reacción química. Describimos un mecanismo químico por el cual el exceso de carga localizada en los enlaces libres insaturados de átomos de C situados alrededor de mono-vacantes atómicas (MVA) induce una reacción de oxidación selectiva de cualquier molécula que contenga un grupo amino, tal como p-aminofenol (p-AP), p-aminotiofenol o p-fenilendiamina, en la que el N se incorpora a la red de grafeno cubriéndola. Cada etapa del proceso la hemos verificado por STM (Figura 4.1.1) usando un protocolo bien establecido, y grafeno epitaxiado sobre SiC tipo SLG o tipo QFSMG como sustratos. Una funcionalización sobre ambas superficies da lugar a resultados similares, y por lo tanto, nos referiremos a ellas indistintamente durante los siguientes capítulos de esta tesis.

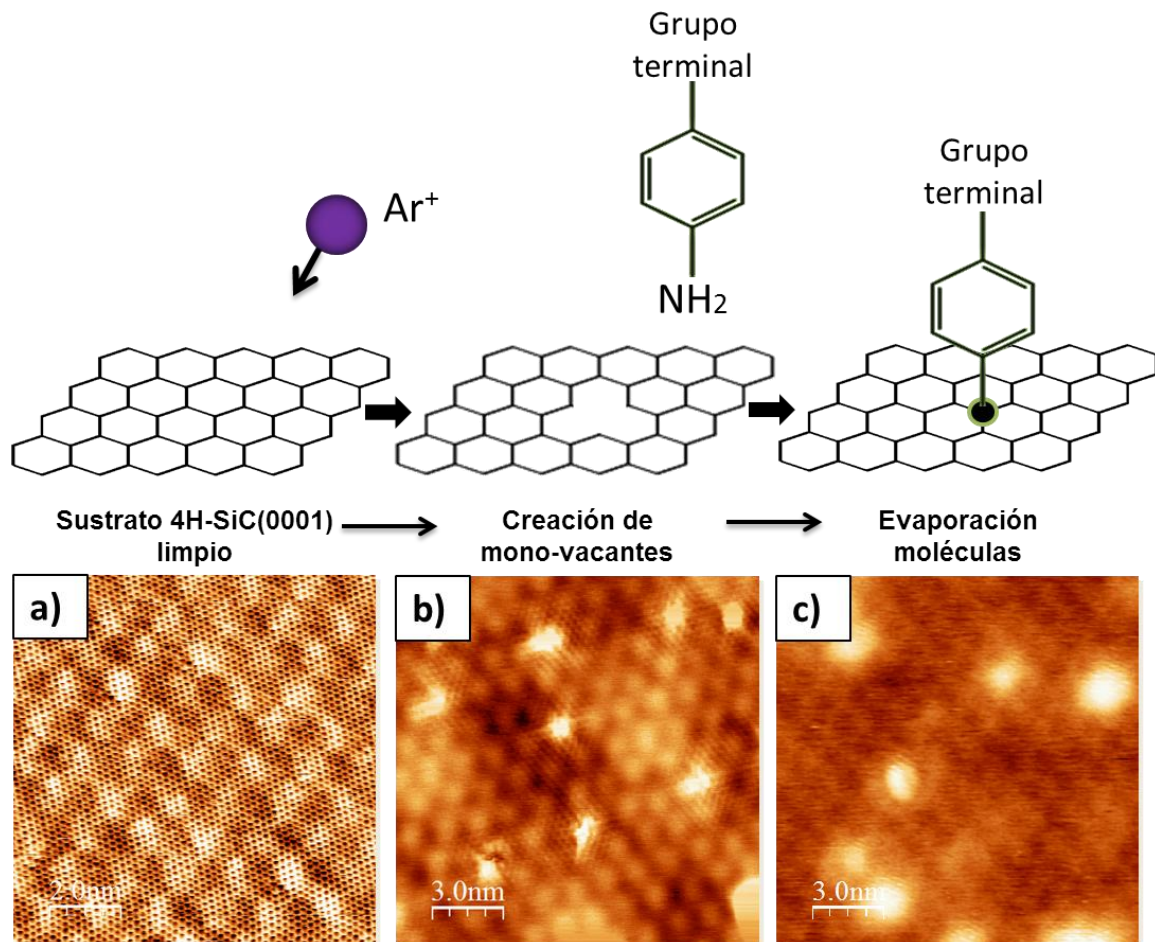


Fig.4.1.1. Resumen esquemático (parte superior) de la formación de una mono-vacante con irradiación de un ión de Ar y la posterior inclusión de la molécula orgánica que contiene el grupo amino en la red de grafeno. La mono-vacante se completa con el átomo de nitrógeno y deja libre el grupo terminal de la molécula. Cada paso del proceso de formación de enlace covalente se verifica mediante imágenes STM; (parte inferior) a) imagen de STM resuelta atómicamente de la reconstrucción (6v3x6v3)R30° de una muestra de grafeno epitaxial SLG sobre 4H-SiC(0001); (10 nm x 10 nm, 0,36 nA, -510,9 mV); b) imagen de STM de mono-vacantes individuales formadas tras irradiar con Ar⁺ la superficie (15 nm x 15 nm, 2 nA, -289 mV); c) imagen de STM obtenida tras dosificar moléculas en las vacantes (p-AP, en este caso) (15 nm x 15 nm; 0,09 nA, -1240 mV). Nótese que las imágenes a y b se tomaron con una punta terminada en H, mientras que c fue medida con una punta de W estándar.

4.2. CREACIÓN DE LA VACANTE MONO-ATÓMICA.

Como primer paso del protocolo estudiamos la superficie de la muestra intacta. La figura 4.1.1.(a) muestra una imagen de STM de la superficie limpia de una muestra SLG tomada en una condiciones de UHV a temperatura ambiente. En esta imagen se observan dos periodicidades, una pequeña, que corresponde a la red hexagonal del grafeno, y sobre ella otra con una periodicidad de 2,45 nm que corresponde a la superestructura formada por el Moiré ($6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$)R30°, capa buffer (ver apartado 3.2). Las imágenes de STM de las muestras QFSMG, que están de acuerdo con los resultados publicados previamente ¹³⁶, no muestran esta reconstrucción debido al desacoplamiento de esta capa.

Nuestro proceso de funcionalización se inicia con la formación de mono-vacantes en la red de grafeno. Estas vacantes, cuyo protocolo de formación está bien establecido ^{136,137,138,139,140,141}, se observaron por STM. Las vacantes se crearon mediante irradiación de la superficie con iones de argón (Ar^+) de baja energía. La energía de aceleración de los electrones en el cañón de iones fue de 140 eV, la intensidad de corriente en la muestra era menor de $1\mu\text{A}$ (en torno a $0,6\mu\text{A}$) y la presión del gas durante este proceso se mantuvo a 1×10^{-7} mbar. El tiempo de irradiación está relacionado con el número de vacantes creadas y por lo tanto con el número de moléculas ancladas (densidad de grupos inmovilizados), que es un factor importante desde el enfoque de las aplicaciones ¹⁴², y puede ser fácilmente cuantificado por recuento estadístico en imágenes de STM (explicado en detalle en el apartado 4.3).

Las MVA en la superficie son fácilmente identificables por STM incluso a RT, aparecen como prominencias que irradian, normalmente, en tres direcciones debido a un aumento en la densidad local de estados a la energía de Fermi, que está espacialmente localizada en los enlaces libres de los átomos de C vecinos ^{141,143}. Algunas MVA se muestran en la figura 4.1.1.(b), donde se observan claramente las mencionadas irradiaciones en forma de estrella. Por otra parte presentan una altura aparente media de $1 \pm 0,2 \text{ \AA}$ y una anchura típica de aproximadamente $1 \pm 0,2 \text{ nm}$, en buen acuerdo con los resultados previos ¹³⁸. Las vacantes creadas son estables, después de calentarlas hasta 550°C no se observa que sufran difusión ni que experimenten ningún cambio.

4.3. DOSIFICACIÓN DE MOLÉCULAS.

Una vez que se crean las MVA, estables y repartidas por toda la superficie del grafeno, el siguiente paso es dosificar una cantidad adecuada de moléculas para cubrir las en su totalidad, siendo 4 Langmuirs suficientes ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr durante } 1\text{s}$). Las imágenes de STM después de este proceso muestran que la topografía superficial ha cambiado de manera importante. Las vacantes, pierden su aspecto estrellado y aumentan considerablemente tanto su altura aparente como su anchura típica, de manera que aparecen como protrusiones en las imágenes STM de la superficie. Los valores de anchuras medias y alturas aparentes no varían mucho para distintas moléculas. Típicamente, como se verá en el capítulo siguiente para el caso del aminofenol, las alturas aparentes medias son de $1,3 \pm 0,6 \text{ \AA}$ y para el aminotiofenol de $2,1 \pm 0,5 \text{ \AA}$. Las anchuras pasan de $1,4 \pm 0,6 \text{ nm}$ a $1,7 \pm 0,5 \text{ nm}$, respectivamente. Los valores de las anchuras corresponden al FWHM “full width half maximum” y los histogramas de las mismas serán expuestos en los capítulos siguientes. Es, por tanto, relativamente sencillo diferenciar las vacantes de las estructuras.

La morfología superficial representada en la figura 4.1.1.(c) es muy similar a la recogida en la referencia ¹⁴⁴ para el grafeno funcionalizado con átomos de hidrógeno en la cara del Si de SiC.

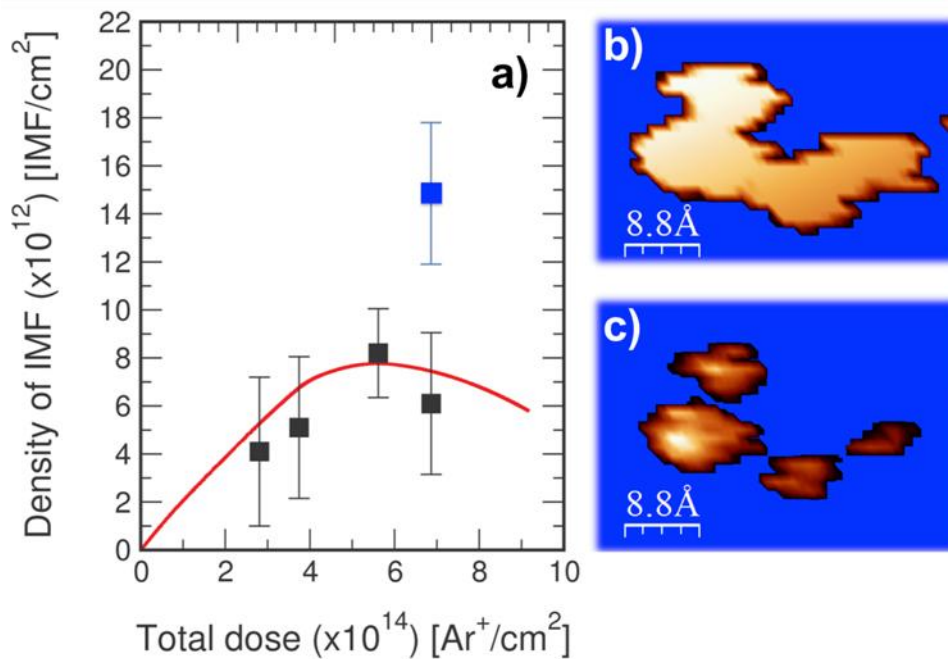


Fig.4.3.1. Evolución del número de moléculas unidas covalentemente en función de la dosis de irradiación con iones. a) Densidad de elementos moleculares aislados (IMF, “isolated molecular features”), en unidades $\times 10^{12}$ IMF/cm², frente a la dosis total de iones Ar⁺, en unidades $\times 10^{14}$ Ar⁺/cm². En la gráfica los cuadrados negros corresponden al conteo estadístico extraído de una gran cantidad de sesiones experimentales de STM para diferentes tiempos de irradiación de Ar⁺, todos ellos unidos por una línea continua roja que corresponde a las predicciones estadísticas extraídas de un cálculo basado en la generación de sucesos al azar en forma de circunferencia de radio 1,4 nm dentro de un área de (100 x 100) nm², diferenciando eventos aislados de eventos solapados; b) imagen STM (-798,7 mV ; 0,084 nA) de varios elementos que se han fusionado en uno único y son indiscernibles; y c) la misma imagen STM que b cambiando la saturación para poder ver los máximos. Así concluimos que el evento está formado por la fusión de cuatro elementos más pequeños. Si no tomamos en consideración el radio de 1,4 nm entre evento, se obtiene, después de contar los IMF, el cuadrado azul que aparece en la gráfica.

Como hemos mencionado anteriormente, la densidad de grupos inmovilizados es un valor que puede ser controlado cambiando la duración de la irradiación de iones¹⁴⁵. La figura 4.3.1 muestra la evolución de la densidad de moléculas unidas covalentemente con el tiempo o dosis de irradiación. Para hacer esta figura, se contaron las moléculas independientes (no solapadas) de varias imágenes de STM para diferentes tiempos de irradiación (figura 4.3.2). Estas zonas se determinan porque tienen la anchura típica de una molécula de p-AP observada en el STM, como veremos en el siguiente capítulo, es

de $1,4 \pm 0,6$ nm, valor mucho mayor que los 5 Å que mide la molécula de diámetro. Todos los demás parámetros experimentales se mantuvieron constantes.

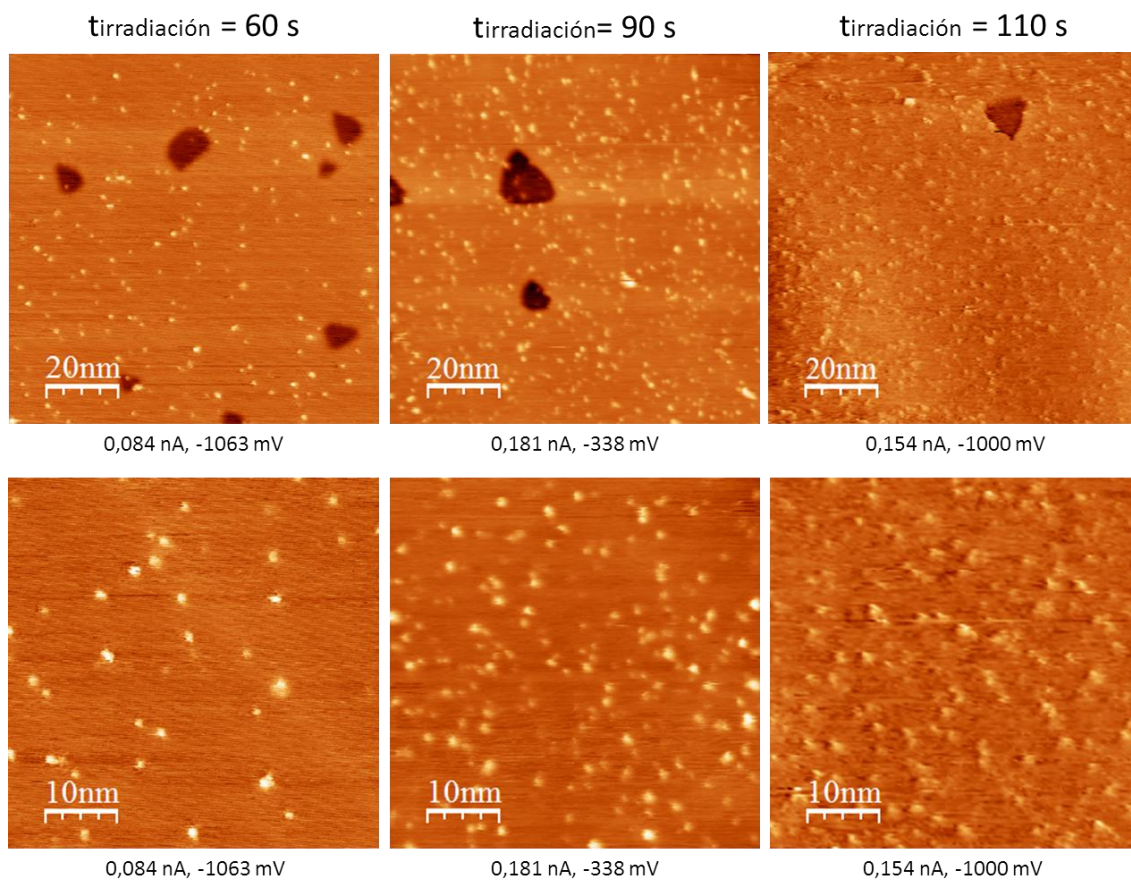


Fig.4.3.2. Ejemplo de imágenes de STM, utilizadas para el recuento de la densidad de moléculas, después del proceso de funcionalización con diferentes recubrimientos de moléculas de p-AP (irradiación con Ar^+ durante 60, 90 y 110 segundos, respectivamente). La fila superior corresponde a un área de escaneo de 100×100 nm², y la fila inferior a 50×50 nm² con las mismas dosis de iones.

La Figura 4.3.1.(a) muestra que se puede controlar con precisión la densidad de moléculas inmobilizadas. Curiosamente, esta curva no es lineal, el proceso pasa por diferentes regímenes. Para tiempos de irradiación bajos o dosis bajas, el número de vacantes formadas se comporta estrictamente lineal. Sin embargo, después de una dosis iónica en particular, la probabilidad de que un ión cree una vacante dentro de la región afectada por un ión previo es mayor, y por lo tanto, la posibilidad de vacantes superpuestas aumenta con el tiempo de irradiación reduciendo la pendiente de la curva. Finalmente, este suceso se hace evidente en el cuarto punto experimental (cuarto punto, cuadrado negro) donde se aprecia claramente una disminución en la

densidad de vacantes creadas. Esto puede ser consecuencia de la coalescencia de las vacantes generadas. La figura 4.3.1.(b) representa una imagen de STM típica de una muestra irradiada en la que se han depositado moléculas, en este caso, de p-aminofenol. En la imagen se aprecia que varias moléculas han solapado y, por lo tanto, la probabilidad de tener vacantes diatómicas o interferencias electrónicas es alta. Sin embargo, si contamos los máximos dentro de la imagen de STM saturando los colores (rasgos más altos en color naranja claro de la figura 4.3.1.(c)), observamos que la protuberancia se compone de cuatro elementos superpuestos. Si contabilizamos estos elementos como cuatro eventos independientes, es decir, sin tener en cuenta el ancho de la cuenca de carga de cada molécula, obtenemos el punto en la figura 4.3.1.(a) en color azul (cuadrado azul), que recupera la linealidad de los primeros puntos.

Este mecanismo puede ser descrito teóricamente con un simple cálculo fenomenológico basado en números aleatorios. Hemos calculado la densidad para diferentes dosis de irradiación eliminando del conteo todos los eventos superpuestos. El criterio de superposición se ha tomado de tal manera que se consideran eventos aislados aquellos a los que los separa una distancia lateral mínima mayor de 1,4 nm. Este número se debe a que experimentalmente hemos visto que la adsorción de una única molécula de aminofenol crea una distorsión electrónica en una región de aproximadamente 1,4 nm de diámetro (este estudio en detalle es mostrado en el capítulo 5). Este modelo de cálculo sencillo reproduce perfectamente nuestros datos experimentales, y permite concluir que ambos resultados, cálculo y experimentos, concuerdan en que el número máximo de moléculas independientes que se pueden vincular de forma covalente en una superficie es 8×10^{12} moléculas/cm². Para dosis elevadas, que conduzcan a un mayor recubrimiento, cabe esperar que muchas moléculas se superpongan y haya una degradación importante de las características electrónicas propias del sistema. Es importante tener en cuenta que, suponiendo un modelo puramente geométrico de esferas sólidas con el radio experimental de 0,7 nm, el número máximo ideal de moléculas inmovilizadas (máximo empaquetamiento posible: una molécula por cada nm) es de aproximadamente $5,8 \times 10^{13}$ moléculas/cm². La naturaleza estadística de nuestro proceso de creación de vacantes (cada ión de Ar genera una vacante allí donde incide) nos permite obtener una densidad 4 veces menor.

Además, usando la figura 4.3.1.(a) podemos averiguar la probabilidad de crear una vacante por un ión incidente, ya que será igual a la pendiente de la curva para dosis bajas (la derivada). De nuestros datos podemos deducir que este valor es

aproximadamente 0,02, es decir, que se forma una vacante por cada 50 iones de Ar que inciden.

En resumen, en nuestra metodología el número máximo de moléculas independientes que se pueden unir de forma covalente es aproximadamente 8×10^{12} moléculas/cm². Esta cantidad cubriría aproximadamente un 0,0014% de 1ML (cálculo realizado suponiendo una molécula por celda unidad de grafeno). Este valor, aunque parece bajo, no lo es tanto, ya que teniendo en cuenta la información obtenida en las imágenes de STM y el estudio de las regiones de acumulación electrónica para el caso del p-aminofenol hecho en el capítulo 5, una molécula anclada en la superficie modifica electrónicamente un área de la red de grafeno de aproximadamente 1,7 nm² (ver figura 5.3.2). Si suponemos una densidad máxima de moléculas ancladas de manera que cada una ocupe 1,7 nm², entonces, se lograría un máximo empaquetamiento de 0,01 ML. Con esta densidad máxima toda la superficie de grafeno estaría modificada electrónicamente. No obstante, dependiendo de la aplicación específica se puede necesitar una densidad de moléculas inmovilizadas menor (por ejemplo en el caso de querer inmovilizar proteínas o nanopartículas grandes), ya que los valores más altos pueden ser excluidos por el tamaño físico de la nanoestructura a inmovilizar ¹⁴².

A modo de resumen las densidades moleculares se detallan en la siguiente tabla:

4.4. MOLÉCULAS UTILIZADAS Y REORGANIZACIÓN DE LA CARGA.

Una vez que una molécula se ancla a la superficie, se produce una importante redistribución de la carga tanto en el grafeno como en la propia molécula. Como ya se ha explicado anteriormente, se han utilizado tres moléculas que presentan un grupo amino terminal (aminofenol, aminotiofenol y fenilendiamina). Las moléculas estudiadas están formadas por un anillo aromático, un grupo amino y un grupo libre (-OH para el caso del aminofenol, -SH para el aminotiofenol y -NH₂ para la fenilendiamina).

Con el fin de estudiar el papel que desempeña el grupo amino de las moléculas en el sistema estudiado realizamos medidas de XPS. Los elementos que nos aportan más información del sistema son el nitrógeno (nivel 1s) (Figura 4.4.1.) y el carbono (nivel 1s) (Figura 4.4.2.). Los espectros de XPS medidos después de la dosificación de moléculas indican la presencia tanto de nitrógeno como de especies carbonosas en la superficie.

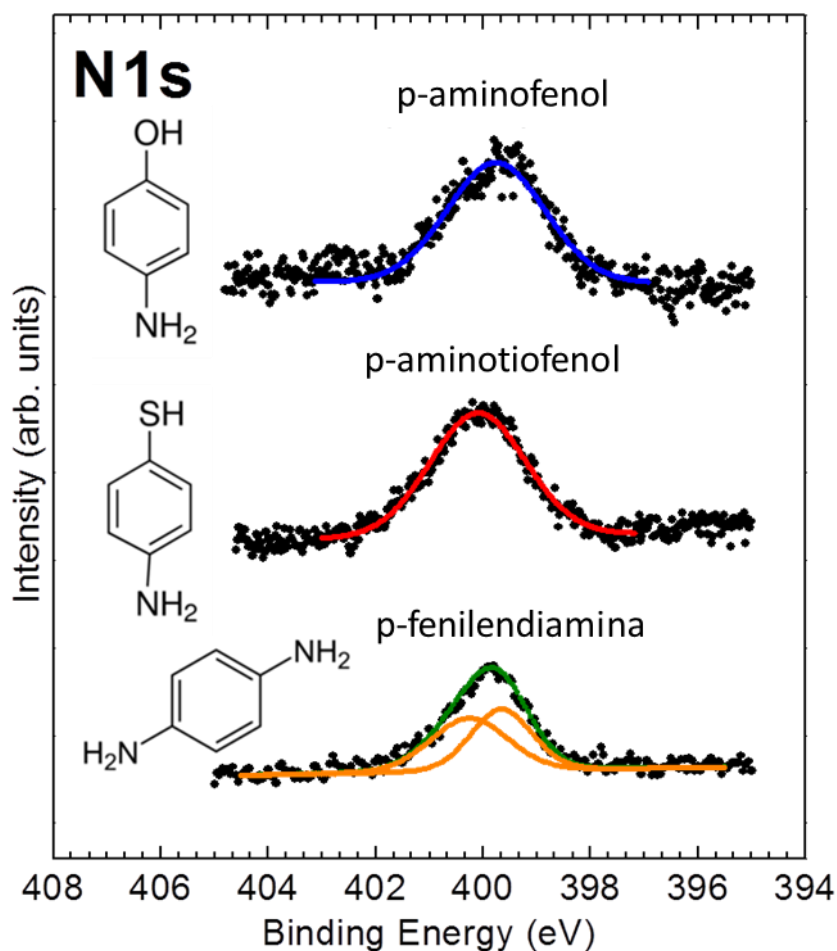


Fig.4.4.1. Espectro XPS del N-1s de las tres moléculas probadas experimentalmente: *p*-aminofenol, *p*-aminotiofenol y *p*-fenilendiamina. Las energías de ligadura obtenidas son compatibles con un átomo de nitrógeno en la red de grafeno que mantiene un radical en una configuración sp^3 .

La figura 4.4.1 muestra los espectros de XPS correspondientes al N-1s medidos después de la funcionalización de la superficie con las tres moléculas orgánicas: aminofenol, aminotiofenol y fenilendiamina. La señal de N gráfico, es decir, N sustituyendo a un átomo de C en una red de grafeno unido a 3 átomos de C vecinos, aparece, según la bibliografía, en 400,5 eV ¹⁴⁶. Sin embargo, en nuestros casos aunque el N está ocupando un lugar de sustitución, permanece unido a la molécula en un tipo de configuración sp^3 , y por lo tanto podemos esperar valores para la energía de ligadura más bajos. La energía de enlace de dicho pico para cada molécula es: 399,5 eV en el caso del aminofenol, 400,1 eV en el caso del aminotiofenol y 399,65 eV en el caso del fenilendiamina. Hay que destacar que el espectro N-1s de XPS de la molécula fenilendiamina se compone de dos subpicos, lo cual es consistente ya que dicha molécula está formada por un anillo de benceno y dos grupos amino. Así pues, un pico corresponde al N que completa la red de grafeno y permite el anclaje de la molécula a

la superficie, situado a 399,65 eV, y el otro pico corresponde al grupo libre -NH_2 situado a 400,25 eV. Es importante mencionar que en trabajos anteriores ya se habían observado procesos de funcionalización con moléculas en los que se mostraban datos de XPS con valores de energía de ligadura más bajos, por ejemplo es el caso de la funcionalización con azidotrimetilsilano ⁷⁸, donde el pico del N-1s presenta una energía de enlace de 399,7 eV y donde el N interactúa fuertemente con átomos de C.

Para entender este corrimiento hacia bajas energías de ligadura de la señal de N se llevó a cabo un análisis computacional de reordenamiento de carga para una gran variedad de moléculas orgánicas similares terminadas en NH_2 , entre muchas otras estudiamos el p-aminofenol, p-aminotiofenol y p-fenilendiamina, donde el átomo de N es doblemente deshidrogenado e incorporado dentro de la red de grafeno. Para todos estos casos, las moléculas transfieren una carga electrónica neta alrededor de un 0,5-0,6 e^- al átomo de N, el cual acumula una carga electrónica total de alrededor de 0,8-0,9 e^- . El reordenamiento de carga para el caso del aminofenol se presenta en detalle en el capítulo 5. Estos cálculos sugieren que el nivel profundo de N-1s debería aparecer a energías de ligaduras más bajas, lo cual concuerda con nuestros datos de XPS experimentales.

Un análisis del espectro de XPS correspondiente al nivel 1s del carbono se muestra en la figura 4.4.2. En dicha figura se observa el espectro del C-1s antes y después de la funcionalización. Este pico es bastante complejo, ya que contiene componentes pertenecientes al C de la capa de grafeno, al C de la capa buffer del SiC y al C en el volumen del SiC. El ajuste usando tres componentes es bastante estándar según aparece en la literatura ¹¹⁰. La componente a 285,57 eV se puede asignar al C en el volumen del SiC, la componente a 284,78 eV al C de la capa buffer y la componente a 283,74 eV corresponde al C en configuración sp^2 .

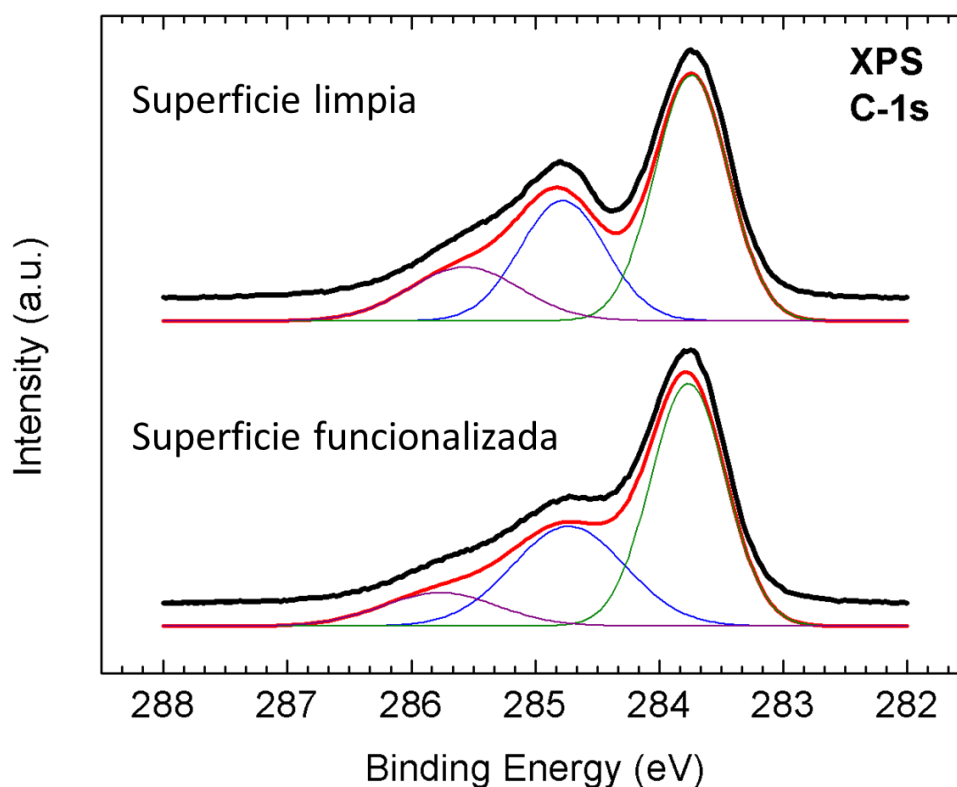


Fig.4.4.2. Espectros de XPS del C-1s de la superficie limpia y funcionalizada. El espectro se puede descomponer en tres picos asociados al SiC en volumen (línea verde), a la configuración sp^2 del carbono (línea azul) y a la capa buffer del SiC (línea morada) en orden de energía de enlace creciente. El área de la curva sp^2 en la superficie funcionalizada aumenta con respecto a las otras dos curvas debido a la adición del anillo de benceno presente en las moléculas.

El estudio detallado de los espectros de C-1s demuestran cómo la componente de C en la configuración sp^2 aumenta su intensidad después de la funcionalización con respecto a las otras componentes. Esto es debido a que el C del anillo de benceno de las moléculas presenta configuración sp^2 y a que el proceso no afecta a las componentes del volumen de SiC. En la figura se midió el área sp^2 normalizada al área de C de la capa buffer y del volumen de SiC y se obtuvieron los valores de 0,43 y 0,51, para la superficie limpia y la superficie funcionalizada, respectivamente. Esta variación es de alrededor del 20%, valor que puede parecer grande con respecto a nuestro bajo recubrimiento, pero hay que tener en cuenta que el valor estimado es una relación, no un valor absoluto. Este número considera tanto el aumento de la señal debido a las moléculas adsorbidas como la atenuación de la señal en la componente de profundidad del "bulk".

4.5. NECESIDAD DE EXISTENCIA DE VACANTES PARA LA FORMACIÓN DE UN ENLACE FUERTE DE LAS MOLÉCULAS.

Mediante usándolas técnicas de STM y XPS hemos comprobado la necesidad de crear vacantes para poder llevar a cabo el proceso de funcionalización covalente de moléculas orgánicas que contienen un grupo amino. Es importante destacar que si p-AP se dosifica sobre grafeno limpio (sin presencia de MVA) no tiene lugar la absorción, como se muestra en la figura 4.5.1. Por lo tanto, el mecanismo de funcionalización que proponemos es un proceso selectivo, que consiste en una reacción de deshidrogenación de los grupos amino de la molécula inducida en la superficie catalizada por el exceso de carga en las posiciones de los enlaces libres creados por las vacantes.

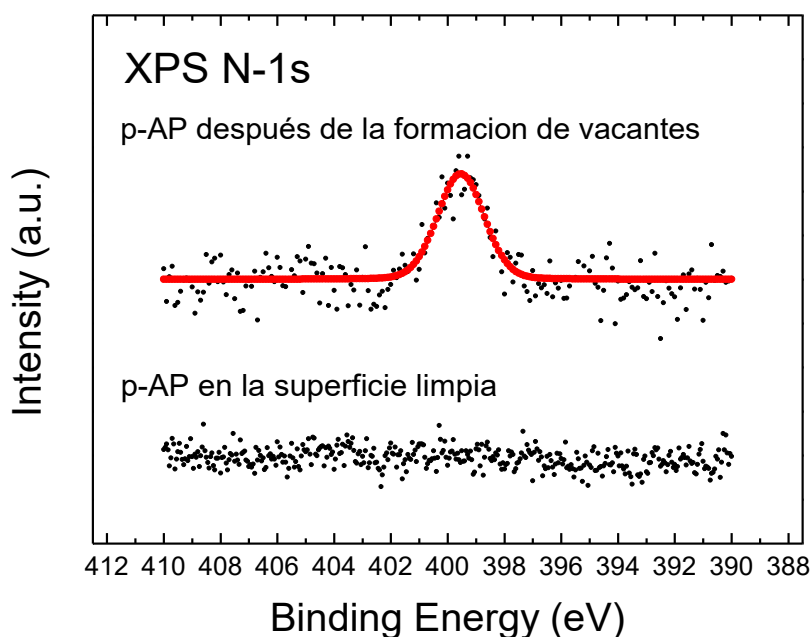


Fig.4.5.1. Espectros de XPS de N-1s después de dosificar p-AP sobre una superficie de una mono-capa de grafeno sin y con vacantes atómicas. La energía de enlace del N-1s corresponde a la del N de una molécula p-AP en sustitución de un átomo de C en la red de grafeno (399,5 eV).

Además, hemos comprobado por medidas de STM que la deshidrogenación y el acoplamiento del N se lleva a cabo única y exclusivamente en las vacantes y no en otros defectos estructurales. La reactividad en algunos elementos topográficos, como la inducida por superestructuras Moiré, es un efecto ya conocido para el grafeno

epitaxial crecido sobre metales ^{89,91}. En nuestro caso, hemos confirmado que no hay adsorción preferencial o nucleación en escalones, ni en la reconstrucción inducida por la capa buffer, ni en otros defectos morfológicos, ya que no presentan unas propiedades electrónicas adecuadas para inducir un acoplamiento oxidativo de las moléculas. Por otra parte, hemos encontrado evidencias de formación de otros defectos estructurales como la formación de dobleces (del inglés “wrinkles”) en la red de grafeno después de la etapa de irradiación suave del protocolo, aunque algunos experimentos de electrones de alta energía (120 MeV) señalan que su origen pueden ser debido a la irradiación continua ¹⁴⁷.

El hecho de que los espectros de fotoemisión del nitrógeno presenten una sola componente (a excepción del caso de la fenilendiamina donde hay dos grupos aminos que siguen un comportamiento diferente), sugiere que las protuberancias representadas en las imágenes de STM corresponden a moléculas (Figura 4.1.1.(c) en el caso de p-AP) ancladas a las MVA por un único sitio de adsorción, es decir, por los átomos de nitrógeno.

4.6. POSIBLES APLICACIONES.

Por último hay que señalar que la estrategia que hemos seguido para unir covalentemente moléculas orgánicas a la red de grafeno puede ser utilizada para proporcionar al grafeno nuevas funcionalidades, en particular, para llevar a cabo construcciones híbridas ^{46,47,48,51,53}. Con este propósito el grupo terminal es el que tiene que ser elegido prestando atención a las posibles aplicaciones. Entre todas las aplicaciones, podemos destacar aquellas que requieren elevada selectividad, como las relacionadas con los bio-sensores o transistores de efecto de campo ^{55,142,148,149}. Se espera que la redistribución de carga que se origine debido a la adsorción de moléculas de lugar a un cambio en el campo eléctrico del dispositivo, o en la conductividad electrónica, o en una de las respuestas generales del dispositivo ¹⁵⁰. Nuestro protocolo podría ser también compatible con otras aplicaciones, en las cuales uno podría combinar propiedades del grafeno como la alta conductividad, muy importante para células solares, diodos emisores de luz, pantallas de cristal líquido, pantallas táctiles..., con otras funcionalidades proporcionadas por los nuevos grupos químicos introducidos. También destaca su uso potencial en el campo de la espintrónica o la optoelectrónica, ya que la estrategia presentada puede ser una manera sencilla de introducir elementos magnéticos o nanoestructuras en la superficie de grafeno ^{56,151}. En este sentido, el caso de la molécula acabada en el grupo tiol (-SH) puede ser considerado como un espaciador o enlazador químico para el anclaje de nanoarquitecturas moleculares más complejas, buscando un diseño de estructuras

funcionales ^{47,48,51,55,142,150}. En concreto, es una vía potencial para el anclaje de nanopartículas de oro que pueden presentar propiedades optoelectrónicas, o para la fabricación de un biosensor basado en determinadas especies de aptámero/proteína (desarrollado en el capítulo 6 de la tesis).

4.7. CONCLUSIONES.

En este capítulo se ha presentado un procedimiento para funcionalizar covalentemente la superficie de grafeno crecido de manera epitaxial sobre 4H-SiC(0001) con una molécula orgánica que contenga un grupo funcional amino.

El procedimiento comprende dos etapas. Una primera etapa consiste en la formación de mono-vacantes en la red cristalina de grafeno que se lleva a cabo mediante el bombardeo suave de iones de Ar^+ bajo condiciones de UHV. La segunda etapa consiste en la exposición de dicha superficie de grafeno con vacantes a una molécula orgánica que contenga un grupo amino, ya que se ha comprobado que el protocolo es muy selectivo y eficiente para este grupo en particular. Concretamente las moléculas orgánicas se anclan de forma covalente a la superficie del grafeno mediante la deshidrogenación del grupo amino y la incorporación del N en las vacantes de la red cristalina del grafeno. Este procedimiento ha sido llevado a cabo con éxito con moléculas de p-aminofenol, p-aminotiofenol y p-fenilendiamina. Todas ellas están formadas por un anillo de benceno, un grupo amino y otro grupo terminal diferente que es el que quedará libre. Este grupo terminal libre debe ser elegido prestando atención a las posibles aplicaciones y puede ser considerado como un espaciador o enlazador químico para el anclaje de nanoarquitecturas moleculares más complejas (diseño de estructuras funcionales). Por lo que concluimos que los resultados mostrados ayudan a allanar el camino para el uso del grafeno en un futuro como parte de los circuitos electrónicos, sensores y biosensores eficaces o transistores FET avanzados.

CAPITULO 5. UNIÓN COVALENTE DE P-AMINOFENOL AL GRAFENO POR EL METODO DE VACANTES.

5.1. MOLÉCULA MODELO: P-AMINOFENOL.

En este capítulo presentamos una descripción atómica detallada de la estrategia de funcionalización controlada del grafeno, método que se ha desarrollado en el capítulo anterior, particularizada para la molécula p-aminofenol (p-AP). Esta molécula está formada por un anillo aromático y dos grupos funcionales diferentes: grupo amino (-NH₂) y grupo hidróxilo (-OH) (figura 5.1.1). Se cumple así el único requisito imprescindible para esta metodología, el uso de una molécula terminada en un grupo amino, ya que el mecanismo es muy selectivo y eficiente para este grupo en particular.

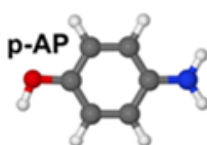


Fig.5.1.1. Molécula p-AP. Consta de un anillo de benceno (en color gris) y dos grupos funcionales: grupo amino (NH₂) con N señalado en azul y grupo hidróxilo (OH) con O en rojo, donde los hidrógenos aparecen en color blanco.

Esta es una molécula modelo, ya que contiene dos grupos funcionales susceptibles de ser oxidados. Uno de los objetivos de la misma es saber cuál de los dos grupos iba a mostrar una mayor tendencia a anclarse a la superficie. Además es una molécula fácil de evaporar, inocua, y muy estable¹⁵².

5.2. ESTUDIO DE LAS IMÁGENES DE STM. ALTURAS Y ANCHURAS APARENTES. DEPENDENCIA CON EL VOLTAJE APLICADO PUNTA-MUESTRA.

Como ya hemos mencionado, después de la formación de la vacante monoatómica observamos en las imágenes de STM unas protusiones, con forma de estrella radiando en las direcciones cristalográficas, de altura aparente $1 \pm 0,2 \text{ \AA}$ y una anchura de aproximadamente $1 \pm 0,2 \text{ nm}$. Estas protusiones se hacen más altas y más anchas al dosificar las moléculas, perdiendo su aspecto de estrella. Después de la funcionalización, la altura aparente media es de $1,3 \pm 0,6 \text{ \AA}$ y la anchura aparece típicamente como de $1,4 \pm 0,6 \text{ nm}$, valores sensiblemente mayores que los de la MVA y que nos permiten diferenciar de manera clara entre las posiciones en las que hay una

vacante y las que presentan una molécula anclada (véase la figura 5.2.1.(a)). Estos resultados no varían para el caso de la superficie de una muestra de QFSMG y están en concordancia con valores publicados previamente¹³⁸.

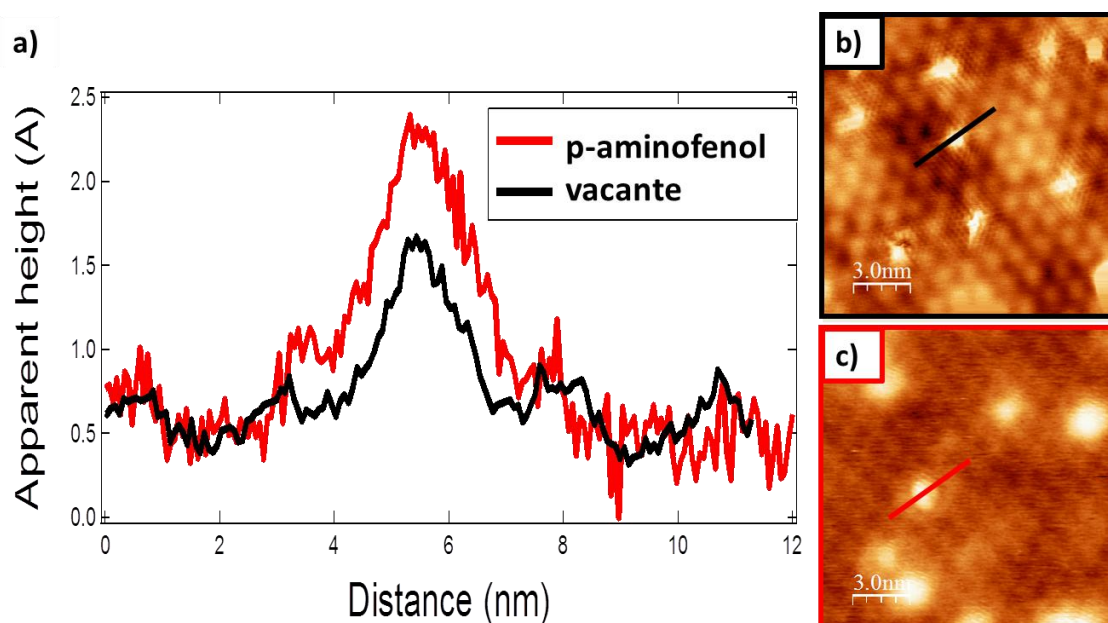


Fig. 5.2.1. a) Perfiles típicos sobre las imágenes de STM b y c, trazados a lo largo de una vacante (línea negra en b) y una molécula anclada en p-AP (línea roja en c); b) imagen de STM de mono-vacantes formadas tras irradiar con Ar^+ la superficie de la muestra 4H-SiC(0001) (15 nm x 15 nm, 2 nA, -289 mV); c) imagen de STM obtenida tras dosificar las vacantes con p-AP (15 nm x 15 nm; 0,09 nA, -1240 mV).

En el estudio de las imágenes de STM, observamos que la mayor dispersión de datos está relacionada con la dependencia de la anchura y la altura aparente con el voltaje túnel como mostramos a continuación, y en una primera aproximación y en el rango de voltajes accesibles, es independiente de si la punta está funcionalizada o no (adsorción de un átomo de H en el extremo de la punta), aunque por supuesto, la desviación del valor promedio depende de la forma de la punta.

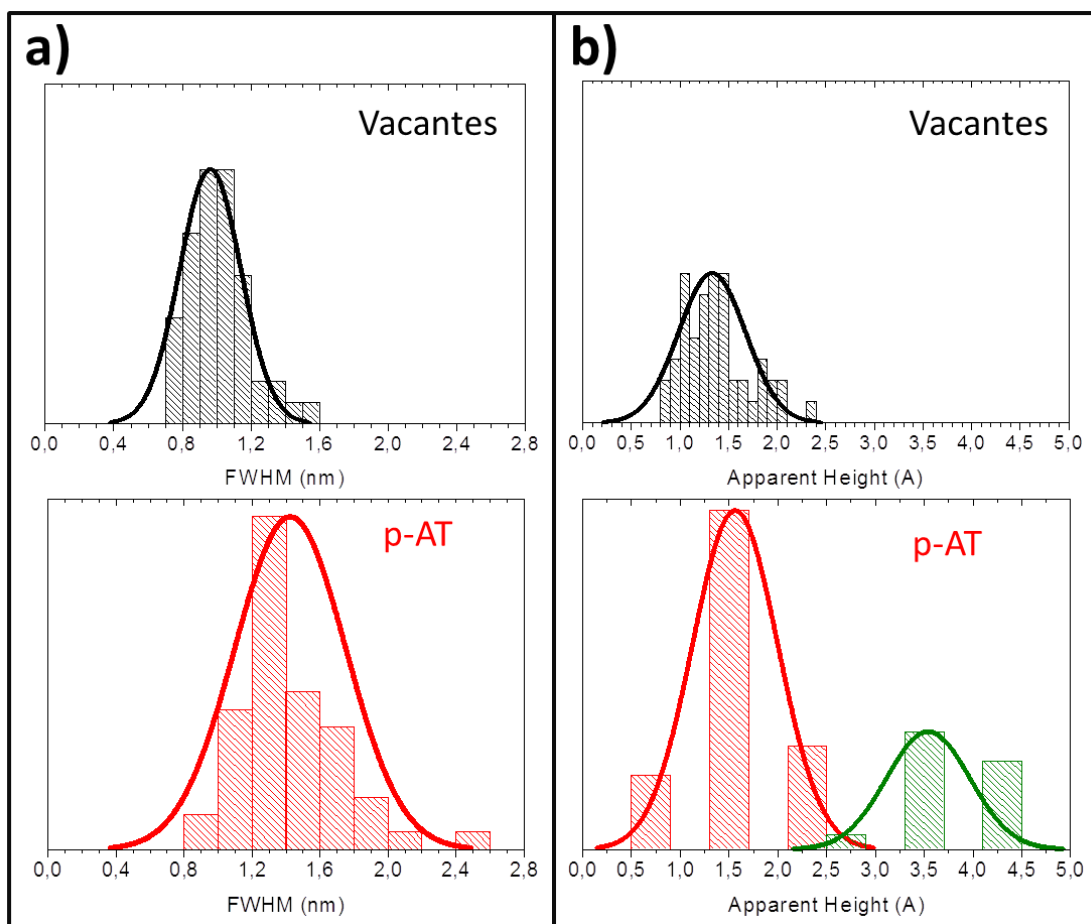


Fig.5.2.2. Histogramas de a) anchura media (FWHM) y b) altura aparente para 50 vacantes (panel superior, datos en color negro) y 50 moléculas de p-aminofenol (panel inferior, datos en color rojo para moléculas aisladas y en color verde para moléculas solapadas) extraído de una gran variedad de imágenes de STM que se adquirieron en varias zonas de la muestra y fueron tomadas con diferentes valores de voltajes.

En el panel superior del histograma de la figura 5.2.2.(a) se observa que la anchura aparente (FWHM, “full width at half maximum”) correspondiente a mono-vacantes aisladas (con suficiente separación lateral entre ellas) está bien definida y presenta una forma afilada con un máximo situado a 1 nm aproximadamente, como ya hemos mencionado. Sin embargo, después de la incorporación de p-aminofenol a la red de grafeno, el ajuste de la curva cambia significativamente a valores más altos, hasta 1,4 nm en promedio (panel inferior de la misma figura en rojo). En este caso, el rango de valores se vuelve ligeramente más amplio, ensanchándose la forma del histograma hacia valores más altos. Este intervalo de valores se puede explicar en términos de vecindad, es decir, si las mono-vacantes están muy cerca las unas de las otras, al añadir las moléculas, la contribución electrónica de éstas se ve solapada en las imágenes de

STM. Como resultado se observa un aspecto más ancho y más alto y una apariencia menos homogénea en las imágenes de STM de las moléculas en comparación con las imágenes de STM de las MVA. De la misma manera, los histogramas de alturas aparentes se presentan en la figura 5.2.2.(b). En este caso, la curva perteneciente a las vacantes (vista en negro en el panel superior) es bastante estrecha con un máximo situado en promedio a 1,2 Å, mientras que la curva que pertenece a las moléculas (vista en rojo en el panel inferior) se ve significativamente más afectada por la contribución electrónica del p-aminofenol, resultando en una curva mucho más ancha con un máximo situado en 1,6 Å. En el panel inferior de la figura 5.2.2.(b), los valores en color verde corresponden a moléculas que se superponen entre sí, por lo que no se tendrán en cuenta en los valores promedios.

En este punto y debido a la mayor dispersión de los datos de las moléculas, es importante mencionar el efecto del voltaje túnel en la anchura y la altura aparente del p-aminofenol, contribuyendo a que la distribución se haga más amplia. La variación de estos datos frente al voltaje aplicado se representa en la figura 5.2.3 para el caso de una molécula de p-aminofenol aislada localizada en una mono-vacante, alejada de otras contribuciones moleculares. Cada punto experimental (cuadrados rojos) de las gráficas corresponde al valor (altura aparente o anchura) obtenido haciendo la media de los valores de todas las moléculas que aparecen en una misma imagen de STM tomada a un voltaje determinado. Los extremos de las barras de error están sobreestimados, ya que corresponden a los datos de la molécula más alta/ancho y a la menos alta/ancho vista en esa imagen.

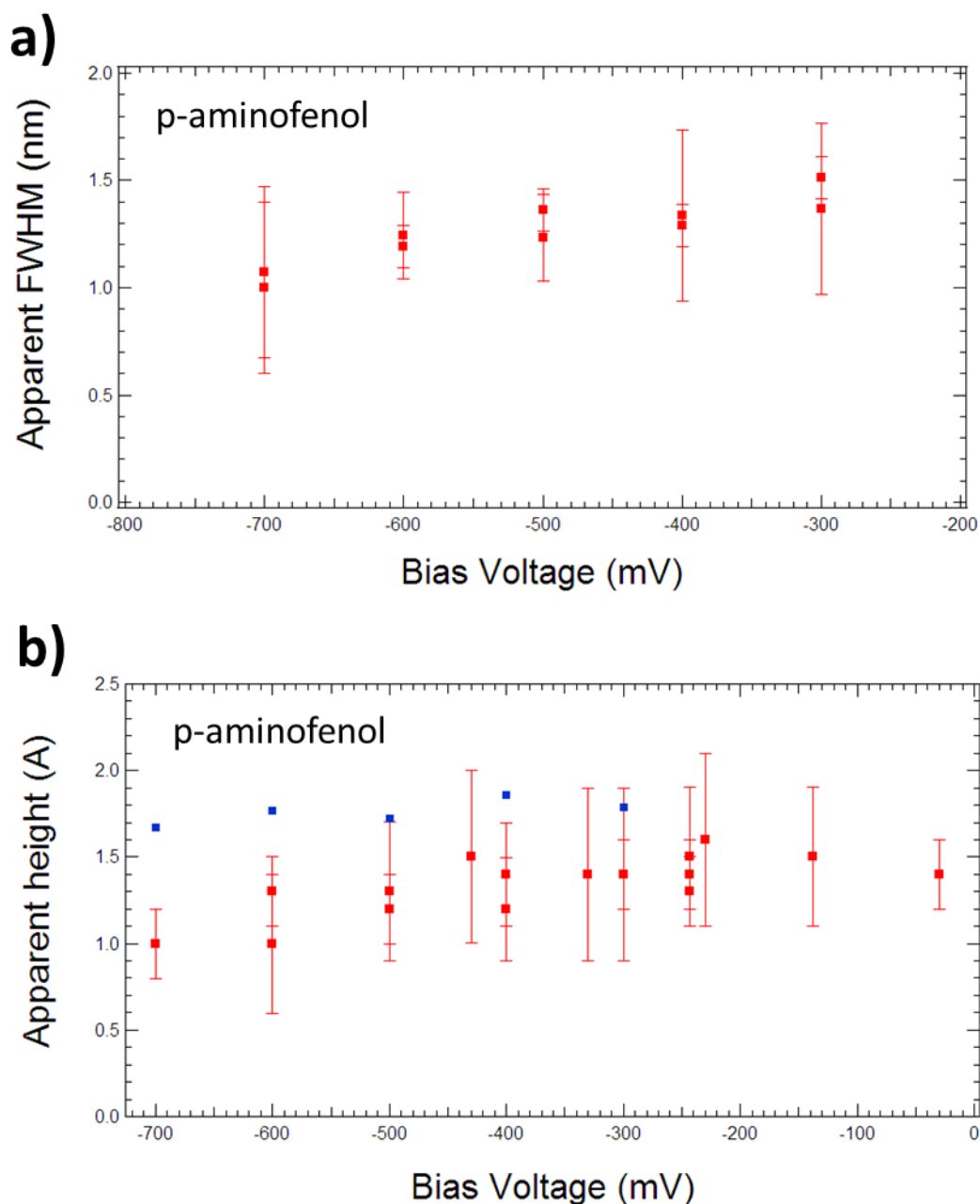


Fig.5.2.3. a) FWHM y b) altura aparente en función del voltaje túnel aplicado para el caso de una molécula de p-aminofenol aislada situada en una mono-vacante. Los puntos a un mismo bias corresponden a experimentos realizados en días diferentes, y supuestamente con distinta punta. La barra de error corresponde a medidas masivas o de distintas moléculas en la misma zona.

En la figura 5.2.3.(a) se observa que cuando el voltaje pasa de -300 a -700 mV, la anchura parece seguir un comportamiento lineal decreciente disminuyendo de 1,5 a 1 nm, respectivamente. Sin embargo, en el gráfico (b) no existe una tendencia clara en el

comportamiento de la altura con el voltaje y no se observan cambios significativos, obteniéndose valores dentro de un intervalo entre 1 y 1,5 Å, lo que indica que la altura aparente parece ser independiente del voltaje aplicado hasta valores de -700 mV. Este comportamiento observado para la altura aparente en función del voltaje aplicado también concuerda con los resultados obtenidos en las imágenes de STM teóricas, representados en la misma figura en cuadrados de color azul, obteniéndose valores que oscilan aleatoriamente entre 1,7 y 1,9 Å al variar el voltaje aplicado de -700 mV a -300 mV. Estos resultados coinciden en su mayor parte con las estadísticas de los histogramas en la figura 5.2.2.

5.3. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA MOLÉCULA P-AMINOFENOL ANCLADA EN EL GRAFENO.

CÁLCULOS SOBRE LAS VACANTES E INCORPORACIÓN DE LA MOLÉCULA EN LA RED DE GRAFENO.

Para averiguar cómo se produce la incorporación de la molécula en la red de grafeno hemos llevado a cabo cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT, “density functional theory”). Los cálculos se han realizado en un modelo de muestra SLG 4H-SiC(0001) (en la que la reconstrucción (6V3×6V3)R30° está presente) totalmente relajada cuya celda unidad de 13 × 13 consta de una sola capa de grafeno en la parte superior¹⁵³, en la que, para hacer los cálculos más manejables, hemos eliminado el sustrato de SiC y hemos dejado los enlaces libres de la capa buffer saturados con átomos de hidrógeno (Figura 5.3.1(a)). Para más detalles consultar apéndice teórico A1. Se ha demostrado recientemente^{138,139}, y hemos confirmado por cálculos basados en DFT, que los átomos de C que rodean la MVA en una red de grafeno permanecen con los enlaces libres prácticamente inalterados con respecto a las posiciones originales produciendo una tensión en las distancias C-C por debajo del 3% con respecto del grafeno pristino.

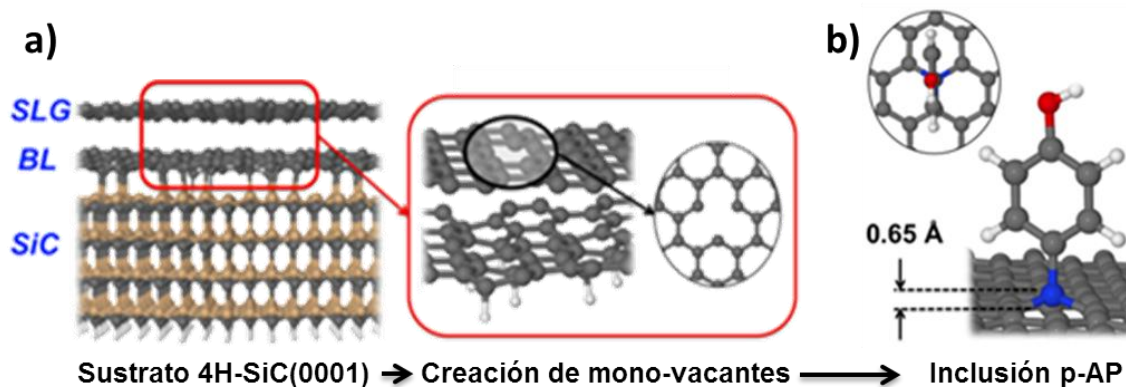


Fig 5.3.1. Modelo teórico del procedimiento de enlace covalente de las moléculas de p-AP en la superficie mediante la formación de mono-vacantes. a) Representación gráfica de un modelo de una muestra SLG 4H-SiC(0001) (con reconstrucción $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$) cuya celda unidad está completamente relajada; b) vista lateral y superior del modelo optimizado para una mono-vacante creada dentro de una mono-capa de grafeno crecida sobre la capa buffer de una SLG. Hemos saturado con átomos de hidrógeno los puntos de anclaje entre la capa buffer y el SiC; c) vista superior y lateral de la geometría optimizada de una molécula p-AP doblemente deshidrogenada con el átomo de nitrógeno integrado en la red de grafeno dentro de una mono-vacante. La distancia media perpendicular a la superficie entre el átomo de nitrógeno y la red de grafeno es de 0,65 Å.

Una vez que incluimos la molécula de p-aminofenol a la red de grafeno, hemos comprobado cual es la estructura más estable en términos de minimización de energía total. Esta estructura se muestra en la figura 5.3.1.(b) y corresponde a la molécula p-AP situada perpendicularmente a la superficie del grafeno con el átomo de nitrógeno doblemente deshidrogenado integrado en la red dentro de la MVA, con una distancia fuera del plano de 0,65 Å.

Los cálculos de energía total para el caso en el que una molécula de p-AP se aproxime hacia la MVA a través del grupo de terminación $-NH_2$ revelan que este doble proceso de deshidrogenación es catalizado eficientemente por la MVA en la superficie, dejando el resto de la molécula p-AP intacta, y obteniendo una ganancia total de energía de 3 eV. Por otro lado, para el caso en el que una molécula de p-AP se aproxime hacia la MVA a través del grupo de terminación $-OH$ (la deshidrogenación del grupo hidróxilo será inducida por la superficie) se produciría una ganancia neta de energía significativamente menor que en el caso anterior, alrededor de 1,5 eV. Además, el oxígeno deshidrogenado al integrarse en la red de grafeno no sería capaz de completar todos los enlaces de la MVA, uniéndose tan solo a uno o dos (de tres) de los átomos de

C situados alrededor de la vacante. Así pues, es importante recalcar que solamente en el primer caso el N al integrarse dentro de la capa de grafeno completa totalmente la red cristalográfica, en acorde con los resultados de STM que se muestran a continuación (Figura 5.3.2).

Con el fin de obtener una mayor comprensión de las propiedades de las moléculas de p-AP ancladas a la red del grafeno, hemos tomado una serie de imágenes de STM a diferentes voltajes manteniendo fija la corriente y las hemos comparado con imágenes teóricas de STM (véase la figura 5.3.2.).

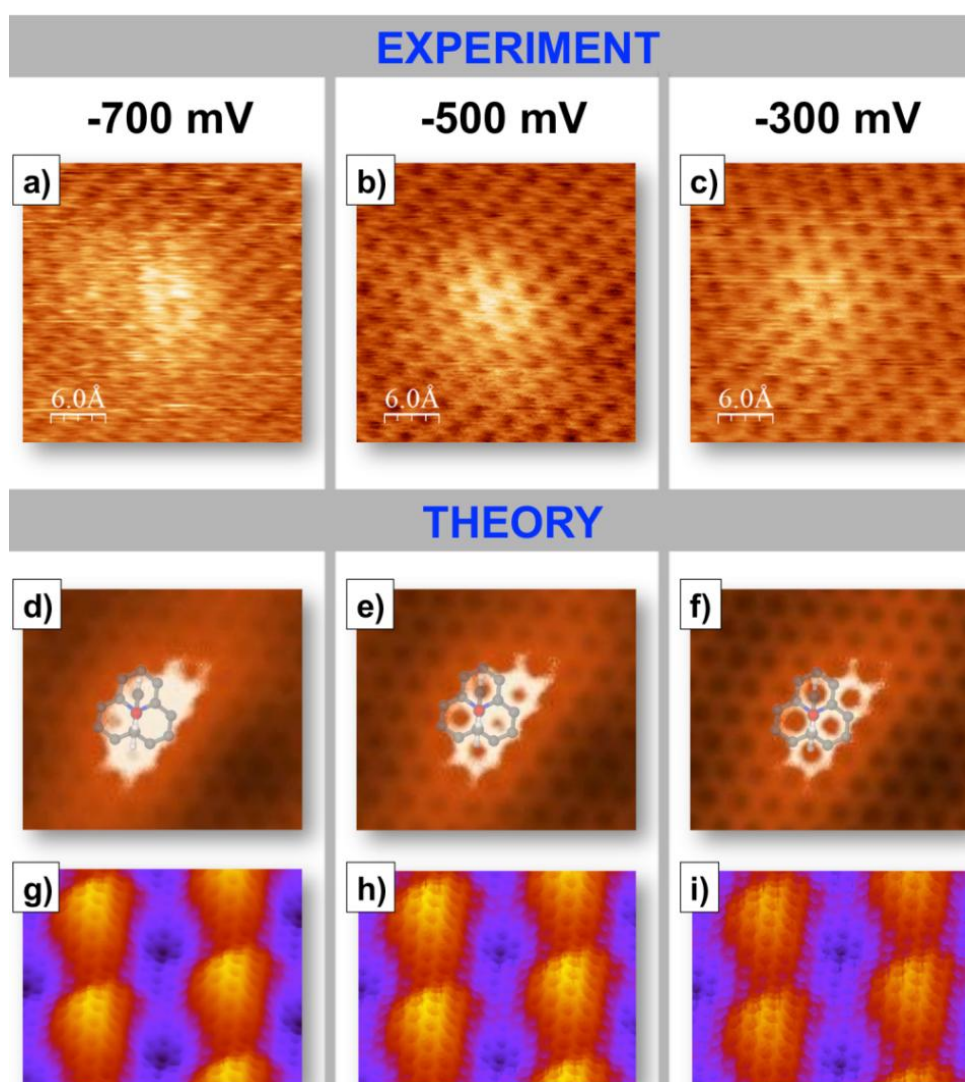


Fig.5.3.2. a-c) Serie de imágenes experimentales de STM de una molécula p-AP anclada a la red de grafeno. Las imágenes fueron tomadas a diferentes voltajes (-700, -500 y -300 mV, respectivamente) y en régimen de corriente constante ($I=0,168$ nA); d-f) imágenes teóricas de STM y g-i) imágenes 3D de STM teóricas topográficas para esos mismos voltajes. En ellas se muestra la dependencia de la morfología de la molécula anclada con el voltaje. Los resultados experimentales se reproducen bien teóricamente solamente si se incluye un átomo de hidrógeno en la punta.

Las imágenes experimentales de STM, figura 5.3.2.(a-c), corresponden a una muestra QFSMG y presentan muy buena resolución debido, muy probablemente, a la captación de un átomo de hidrógeno en el ápice de la punta. Curiosamente, todos los átomos de la superficie se pueden ver a través de la protuberancia de la molécula (Fig.5.3.2(c) y (f)). A medida que disminuimos el voltaje, y por tanto nos acercamos a la superficie, aumentamos la resolución en la capa de grafeno disminuyendo el contraste que viene de la molécula. En las imágenes de STM a bajos voltajes, como la mostrada en la figura 5.3.2.(c), uno puede preguntarse dónde está la molécula adsorbida, ya que vemos los átomos de la red de grafeno completa. Para resolver esta cuestión, hemos realizado cálculos teóricos de imágenes de STM (figura 5.3.2.(d-f)) con una punta de tungsteno funcionalizada con un átomo de hidrógeno en su ápice (ver detalles completos en el apéndice A2) y hemos encontrado gran coincidencia con las imágenes experimentales. Estos cálculos muestran que a medida que aumenta el voltaje aplicado, la resolución atómica y la intensidad de la protuberancia se suavizan (figura 5.3.2.(g-i)). Si aumentamos el voltaje por encima de -700 mV o debajo de -300 mV las imágenes se vuelven inestables, sin embargo, comprobamos experimentalmente que este comportamiento es reversible con lo que podemos afirmar que no se trata de cambios asociados a la naturaleza de la punta.

REORDENAMIENTO DE LA CARGA SOBRE EL ENLACE COVALENTE.

Aunque, de acuerdo con nuestros cálculos DFT, la altura real de una molécula de p-aminofenol es 6,5 Å, la altura aparente determinada por STM está en el rango de 1,0 a 1,6 Å, como mencionamos anteriormente. El hecho de que la molécula anclada en la red de grafeno esencialmente “no se vea” en las imágenes de STM se puede entender de una manera cualitativa considerando la densidad de estados. Así pues, el panel derecho de la figura 5.3.3 muestra una representación de perfiles de la densidad de estados proyectada por átomo de C (PDOS/C, “partial density of states/ carbon atom”) frente a energía (referida al nivel de Fermi) sobre diferentes conjuntos de átomos de C a medida que aumentamos la distancia desde el átomo de N: átomos de C cercanos al N (línea roja continua, que comprende a los átomos encerrados dentro de la región delimitada por la línea sólida negra en el panel izquierdo de la figura 5.3.3), átomos de C más alejados del N (línea azul continua, que comprende los átomos de C conectados por la línea negra discontinua en el panel izquierdo de la figura 5.3.3) y para la comparación, se muestra también la densidad de estados por átomo de C en el grafeno libre (línea negra continua). Los estados moleculares HOMO y LUMO se indican con una región azul y roja sombreada, respectivamente, y se han ensanchado

visiblemente por efecto de la interacción química. La región de túnel, donde se tomaron las imágenes experimentales (intervalo comprendido entre -0,7 y -0,3 eV) también está indicada en el panel derecho de la figura 5.3.3 sombreada en color gris. Curiosamente, la región de túnel no se superpone en absoluto con el HOMO molecular, lo que explica la falta de señal en la imagen STM procedente de la molécula. Por lo tanto, a voltajes entre -700 mV y el nivel de Fermi no podemos esperar ninguna contribución de la molécula. Si en el panel derecho de la figura 5.3.3 comparamos el perfil PDOS del grafeno prístino (línea negra) con el perfil de átomos de C de la región más cercana al N (línea roja) podemos observar que entre -1 y 0 eV (etiquetado con (*)) aparece un pico que corresponde a una densidad de estados inducida por el N a sus átomos de C más cercanos, debido a que la molécula está cargada positivamente. Sin embargo, a medida que nos alejamos del átomo de N, los perfiles PDOS se van asemejando más entre ellos y se hace evidente una notable mitigación de las características moleculares alrededor de la energía de Fermi. Así, concluimos que la única señal de la molécula que contribuye en las imágenes STM es la cola de un estado electrónico relacionado con los átomos de N que se extiende alrededor del área de adsorción.

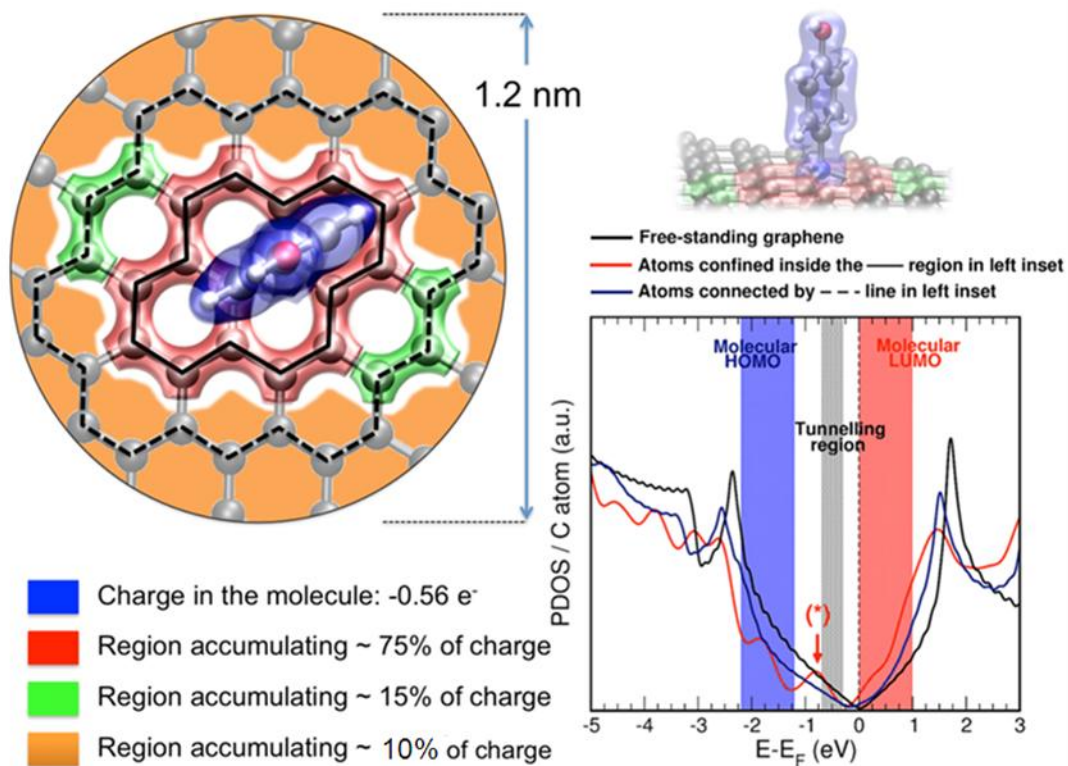


Fig.5.3.3. (Panel izquierdo) Dibujo esquemático (vista superior) de la redistribución de carga en la región alrededor de la molécula. En él se muestra que la mayor parte de la carga neta proporcionada por la molécula, $\approx 75\%$, se acumula y se distribuye entre los átomos de C más cercanos (región sombreada roja), $\approx 15\%$ entre los átomos de C más distanciados (regiones sombreadas verdes) y el resto, $\approx 10\%$, entre los demás átomos de C de la red de grafeno (fondo naranja). (Panel derecho) Vista lateral del dibujo esquemático anterior y gráfica de densidad de estados (PDOS/C “partial density of states” por átomo de C) vs. energía (referida al nivel de Fermi, en eV) sobre diferentes conjuntos de átomos de C a medida que aumentamos la distancia desde el átomo de N: (línea roja continua) átomos de C confinados dentro de la región delimitada por la línea continua negra en el panel izquierdo; (línea continua azul) átomos de C conectados por la línea negra discontinua en el panel izquierdo. A modo de comparación, también se muestra la densidad de estados por átomo de C en grafeno libre (línea continua negra). En la gráfica también se encuentra sombreada la posición molecular HOMO (azul) y LUMO (rojo) de la molécula, y la región túnel de las imágenes STM experimentales (gris). Esta región (señalada en la figura con un *) indica que en las imágenes vemos un estado electrónico relacionado con el N.

Para evaluar el estado de carga de la molécula y la carga local en cada átomo implicado en la adsorción hemos realizado un análisis de Bader sobre la estructura mostrada en la figura 5.3.1.(b). Este estudio muestra que una molécula de p-AP tiene una pérdida de carga neta de casi $1,4 e^-$ respecto de su estado neutro, transfiriendo $0,56 e^-$ hacia la

red de grafeno y acumulando una carga electrónica adicional de $0,82e^-$ en el átomo de N. Este hecho es consecuencia de que el átomo de N se integra en la red de grafeno, estabilizando la carga de la molécula mediante la transferencia de carga a través de él hacia los átomos de C vecinos de la red del grafeno y la acumulación de carga sobre él mismo.

El panel izquierdo de la figura 5.3.3 es un esquema de la distribución de la carga neta proporcionada por la molécula hacia la red de grafeno incluyendo el N ($0,56 e^-$). La figura muestra que la mayor parte de la carga ($\approx 75\%$) se acumula y se distribuye entre los átomos de C más cercanos (región sombreada roja), $\approx 15\%$ entre los átomos de C más distanciados (regiones sombreadas en verde) y el resto ($\approx 8\%$) entre los demás átomos de C de la red de grafeno (fondo naranja). Por lo tanto, se puede concluir que el anclaje de una molécula de p-AP a la superficie por inclusión del N en la misma induce una distorsión electrónica en el grafeno que permanece confinada alrededor de la unión covalente, de manera similar a otras especies dopantes bien estudiadas¹³⁵. Por lo tanto, la zona cercana a la posición de anclaje puede considerarse como una región valle de carga de una anchura de rango entre 1-1,5 nm según los datos obtenidos por imágenes de STM (Figura 5.2.3.(a)).

Información más detallada de los cálculos teóricos correspondientes a este apartado puede consultarse en el apéndice A3.

5.4. ESTUDIO POR XPS. ENLACE COVALENTE. ESTABILIDAD TÉRMICA.

Como ya se explicó anteriormente, la energía de enlace del pico N-1s de la muestra funcionalizada con aminofenol es 399,5 eV, un valor más bajo que el que corresponde al N gráfico (400,5 eV¹⁴⁶). Dicha variación se atribuye a la contribución electrónica del resto de la molécula que supone un valor neto de carga sobre el N diferente al que tendría un N meramente gráfico. Con las medidas de XPS podemos obtener información sobre la estabilidad del enlace formado entre la red de grafeno y las moléculas ancladas en las vacantes, así como evaluar la degradación del p-aminofenol por tratamientos térmicos. Teniendo en consideración estos objetivos se realizaron medidas de XPS antes y después de calentar el sustrato de grafeno en 4H-SiC(0001) funcionalizado a 250°C durante 15 minutos. La figura 5.4.1 muestra los espectros de N-1s y C-1s resultantes.

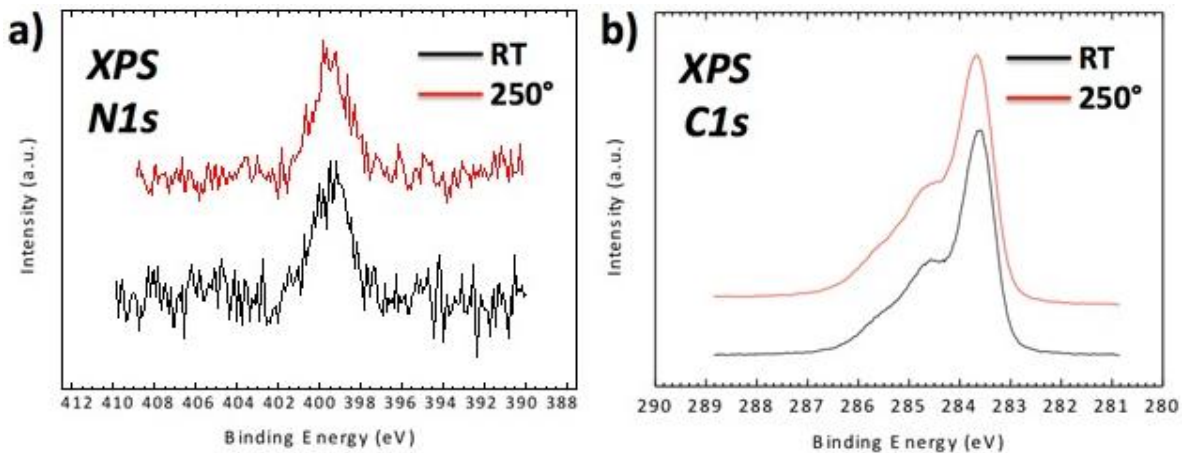


Fig.5.4.1. Espectros de a) N-1s y b) C-1s de la superficie funcionalizada de grafeno en 4H-SiC(0001) antes (línea continua negra) y después de un calentamiento (línea continua roja) para determinar si las moléculas están unidas covalentemente.

En ambos casos, las curvas espectrales del N-1s y C-1s, no experimentan ningún cambio significativo, ni en la forma ni en la intensidad, entre antes y después del calentamiento hasta 250°. Este resultado confirma la estabilidad térmica de los enlaces entre las moléculas y la red de grafeno hasta al menos 250°C, indicando un tipo de unión covalente. Este mismo experimento lo repetimos haciendo medidas con el STM, y del mismo modo, no se observó, hasta 250°C, ni modificación de las características moleculares ni desorción de moléculas lo que refuerza la teoría de la naturaleza covalente de la unión. Estos resultados eran de esperar, ya que se ha comprobado que heteroátomos implantados en la red de grafeno son estables hasta temperaturas de aproximadamente 1000°C¹⁴⁵. Por encima de 250°C, como veremos a continuación, el comportamiento en lo relativo a la estabilidad es similar al encontrado para los dispositivos de grafeno funcionalizado con arilo^{54,142}.

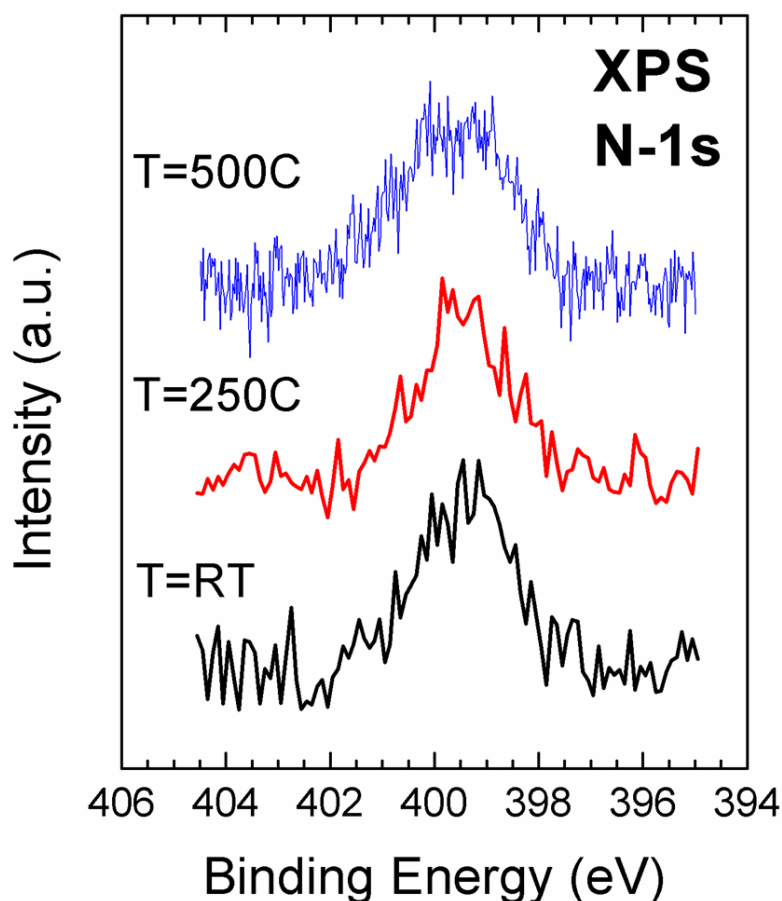


Fig.5.4.2. Espectros de N-1s de la superficie funcionalizada de grafeno en 4H-SiC(0001) tomados a RT (espectro de color negro) y después de un calentamiento a 250°C (de color rojo) y a 500°C (de color azul). Los picos correspondientes a RT y 250°C tienen la misma forma e intensidad con el máximo situado a 399,5 eV (valor de la energía de enlace N-1s para la molécula de p-áminofenol anclada en la red del grafeno por el N). Sin embargo, dicha emisión en el caso de calentamiento a 500°C tiene un aspecto más ancho, desplazándose a valores de energía de ligadura más altos, cercanos al N gráfico (400,5 eV ¹⁴⁶), indicando que la molécula se rompe dejando el N insertado en la red de grafeno.

En cambio, si calentamos nuestro sistema a una temperatura de aproximadamente 500°C, pico N-1s (color azul) de la figura 5.4.2., vemos como a partir de esa temperatura el pico se ensancha, por la parte de altas energías, en comparación con los espectros tomados a RT y a 250°C (picos en color negro y rojo de la misma figura, respectivamente), indicando que, a partir de esta temperatura, permanece anclado a la superficie sólo el N, dentro de la red de grafeno, y que la molécula comienza a romperse por este punto.

5.5. CARACTERIZACIÓN POR AFM.

Por otro lado, se realizaron medidas de AFM y KPM de las muestras antes y después de la funcionalización para estudiar el efecto del proceso en la morfología de la superficie. La figura 5.5.1. recoge los resultados de AFM y KPM, donde puede observar que la funcionalización con p-aminofenol no altera la topografía de las muestras de grafeno.

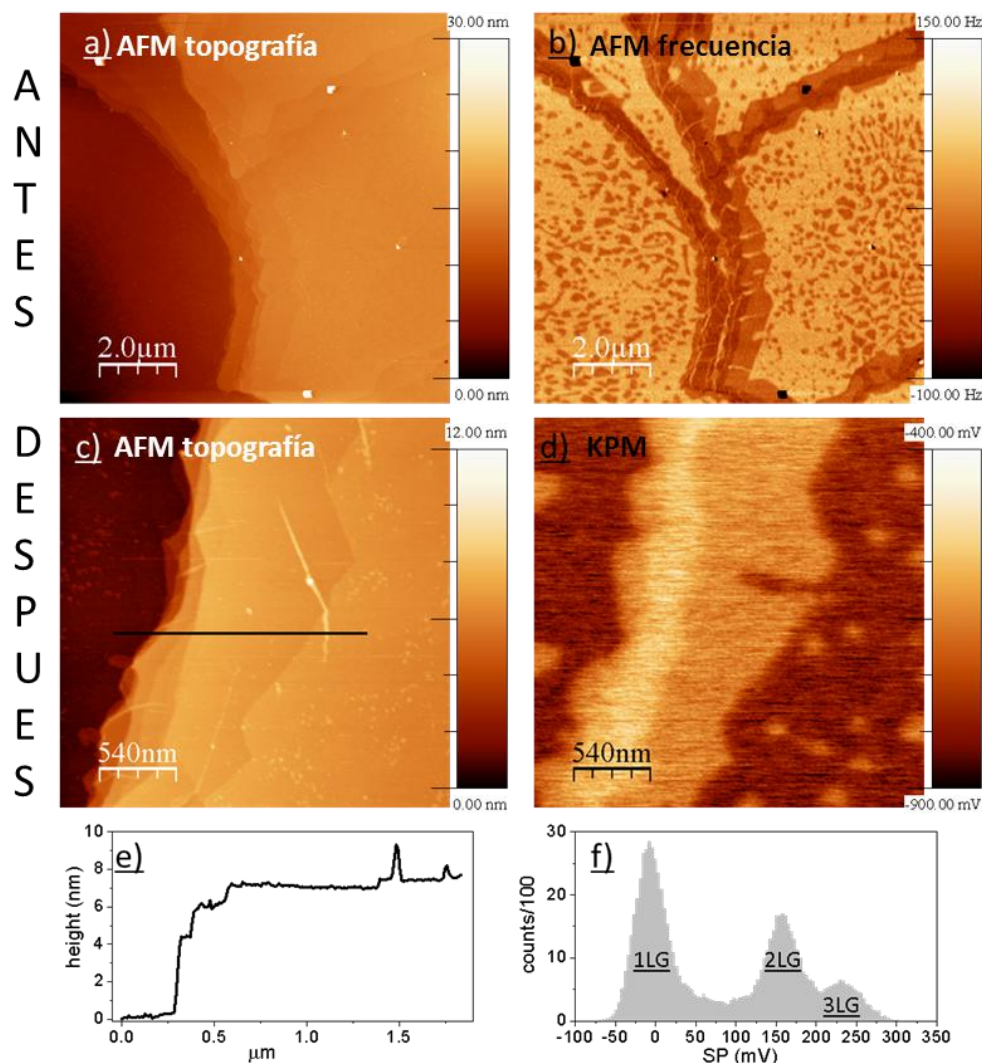


Fig.5.5.1. Imágenes de AFM de grafeno crecido de forma epitaxial sobre 4H-SiC(0001) tomadas en a) y c) topografía, b) frecuencia y d) KPM, antes (imágenes superiores a y b de tamaño $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) y después de la funcionalización con p-AP (imágenes inferiores c y d de tamaño $2,7 \times 2,7 \mu\text{m}^2$). La imagen a se midió simultáneamente con b, al igual que c con d. e) Perfil de altura trazado a lo largo de la línea negra marcada en c. f) Histograma correspondiente al mapa de potencial de superficie en d que ilustra los valores relativos de la diferencia electrostática entre una (1LG), dos (2LG) y tres (3LG) capas de grafeno.

La imagen topográfica de AFM de la muestra funcionalizada (figura 5.5.1.(c)) y de KPM (figura 5.5.1.(d)) son muy similares a las imágenes de AFM topográfica y de frecuencia tomadas para el grafeno prístino en SiC (figuras 5.5.1.(a) y (b)), por lo tanto, no hay evidencias de daño, visto a las escalas propias de dichas técnicas, por el proceso de la funcionalización. De esta manera, las medidas de AFM y KPM revelan la morfología y las propiedades electrostáticas características del grafeno crecido en el SiC(0001) tal y cómo mostrábamos en la caracterización descrita en el capítulo 3.

Es importante mencionar que en las imágenes de AFM topográficas de menor tamaño de la muestra funcionalizada aparecen pequeñas protuberancias con alturas comprendidas entre 6,5-9 Å de altura y alrededor de 25 Å de ancho. Como mostraron los cálculos DFT, las moléculas de p-AP inmovilizadas tendrían una altura aproximada de 6,5 Å, por lo tanto, estas protuberancias podrían corresponder a las moléculas individuales.

5.6. TRANSPORTE Y PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL GRAFENO FUNCIONALIZADO.

Una importante y sorprendente característica de nuestro protocolo de funcionalización con p-AP es que las propiedades eléctricas en dimensiones macroscópicas ¹⁴⁶ no se ven alteradas, al menos sustancialmente, conservándose así las propiedades eléctricas de una muestra de grafeno prístino.

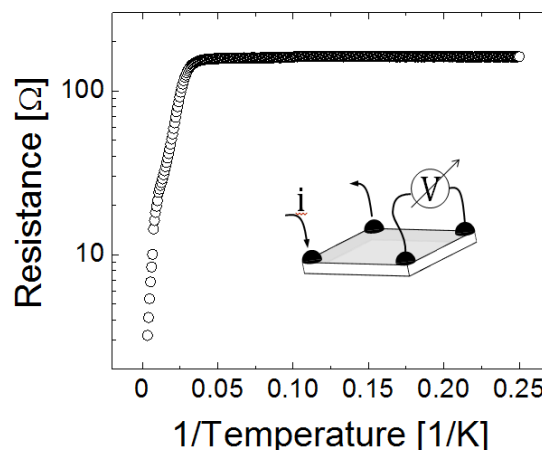


Fig.5.6.1. Resistencia frente a la inversa de la temperatura en un campo magnético cero para una muestra QFSMLG funcionalizada con p-AP sobre un sustrato de SiC(0001) no dopado. La figura interior muestra la configuración de 4 hilos de van der Pauw usada para los contactos eléctricos.

Una evidencia de dicha conservación de las propiedades eléctricas se obtiene en las medidas de la resistencia (R) frente a la inversa de la temperatura ($1/T$) en un campo magnético cero. Estos datos para una muestra QFSMLG funcionalizada sobre 4H-SiC(0001) no dopado se muestran en la figura 5.6.1. Para las medidas de transporte y de propiedades eléctricas se midieron tanto muestras de grafeno funcionalizado sobre sustratos dopados tipo N como sobre sustratos sin dopar. En la figura observamos que los regímenes activados térmicamente a media temperatura (entre 34 y 140 K) y alta temperatura (por encima de 140 K) presentan bajas energías de activación, mientras que a bajas temperaturas (por debajo de 34 K) el sistema no presenta banda prohibida (del inglés “gap”).

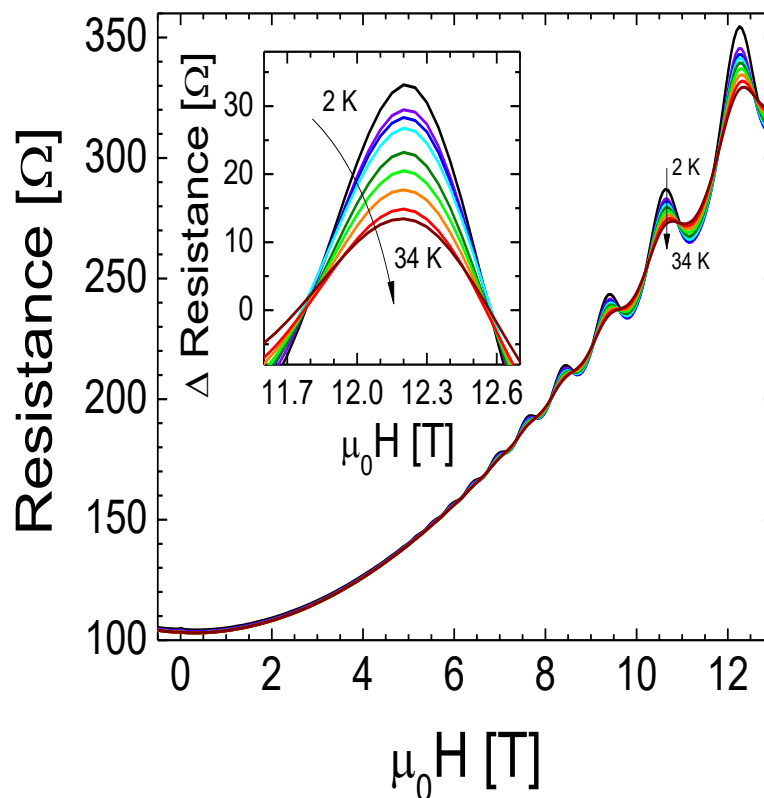


Fig.5.6.2. Gráfica de resistencia (R) vs. campo magnético (H) después de enfriar la muestra por debajo de 34 K. Las oscilaciones Shubnikov-Haas son evidentes (recuadro interior) en el canal R_{xx} para un sustrato de SiC con grafeno QFSMLG.

Al enfriar por debajo de 34 K, la gráfica de resistencia (R) vs. campo magnético (H) evidencia la presencia de niveles de Landau. Como consecuencia, en el rango de 2-34 K, se hacen visibles las oscilaciones de Shubnikov-Haas (ver recuadro interior de la

Figura 5.6.2.). Estos resultados muestran la óptima calidad del grafeno a pesar de haber sido funcionalizado con moléculas orgánicas con resultados comparables a los obtenidos en láminas de grafeno exfoliado de forma micro-mecánica¹⁵⁴.

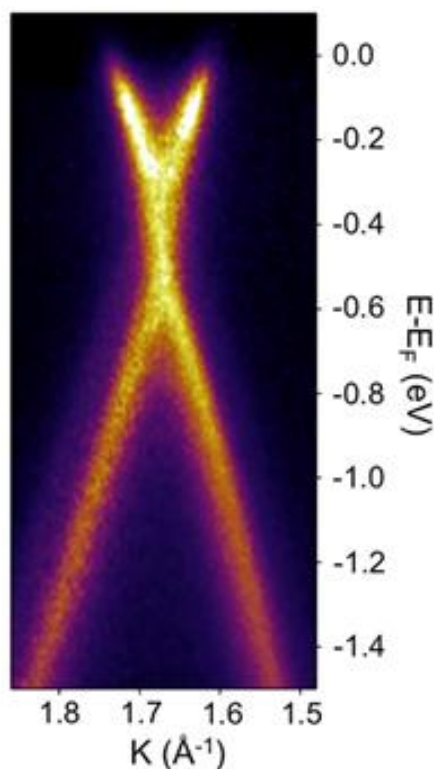


Fig.5.6.3. Estructura electrónica de bandas de una muestra SLG tras la funcionalización con p-AP. Corte a lo largo de la dirección k_x a energía de 34 eV.

Otra prueba de la conservación de las propiedades electrónicas puede encontrarse en el estudio de la estructura electrónica de bandas de la muestra funcionalizada. Se llevaron a cabo medidas de ARPES alrededor del punto K de la muestra SLG funcionalizada con p-AP (figura 5.6.3). Los datos obtenidos evidencian la dispersión lineal de bandas π típica de una mono-capa de grafeno. Además, la estructura de bandas después de la funcionalización con p-AP parece prácticamente invariable con respecto a la típica del grafeno, Por otro lado, se puede observar que el nivel de Fermi se encuentra por encima del punto de Dirac (punto de cruce de las bandas π) corroborando que la muestra está dopada tipo N. También se evidencia de los datos de ARPES la existencia de un gap de unos 250 meV entre la banda de conducción y la banda de valencia, un comportamiento parecido al obtenido en otros trabajos para este tipo de muestras prístinas¹⁵⁵. Valores similares, en torno al punto de Dirac

encontrado a -360 meV, se han observado para el grafeno epitaxial funcionalizado con nanopartículas ^{56,144}. Estos resultados, reflejan la naturaleza confinada de la interacción. En nuestro caso, la carga transferida desde la molécula a la red de grafeno permanece confinada en las regiones cercanas a los puntos de anclaje de la molécula.

5.7. CONCLUSIONES.

En resumen, el estudio tanto experimental como teórico del sistema basado en la funcionalización covalente, en condiciones de UHV, de grafeno para el caso concreto de una molécula de p-aminofenol nos permite afirmar que hemos ideado un método de funcionalización con un gran potencial.

Esta investigación nos muestra que la molécula de p-aminofenol se enlaza a las mono-vacantes creadas en el grafeno por el grupo amino debido a que energéticamente es la posibilidad más favorable. La reacción que se produce en la superficie desencadena que el grupo amino pierda los dos hidrógenos y que el N se incorpore en la red de grafeno, debido al exceso de carga en los enlaces libres de C de las mono-vacantes. El N se une por tanto a los 3 átomos de carbono más cercanos a la mono-vacante de forma que completa la red, como hemos visto en las imágenes de STM experimentales y como hemos podido corroborar en las imágenes teóricas. El motivo por el cual la red de grafeno aparece en las imágenes de STM como completa en lugar de observar una protuberancia perteneciente a la molécula se explica estudiando la densidad de estados. La única señal proveniente de la molécula que contribuye en las imágenes de STM (a los voltajes de escaneo comprendidos entre -700 mV y -300 mV) es la cola de un estado electrónico relacionado con el átomo de N. Asimismo hemos podido establecer que la disposición final del sistema funcionalizado consiste en el anclaje de la molécula dispuesta perpendicularmente al grafeno formando un enlace covalente donde el átomo de nitrógeno está insertado a la red del grafeno y sobresale una distancia media perpendicular de $0,65$ Å. Después de la incorporación del p-AP se produce una redistribución de carga tanto en la molécula como en la zona cercana a la vacante. El átomo de N funciona como un conector de carga, acumulando carga en él y cediendo carga a los átomos de carbono cercanos a la posición de enlace, así se forma una región de carga típicamente de $1,4$ nm de longitud observada en las imágenes de STM. Hemos observado también que no se deterioran las propiedades eléctricas macroscópicas del grafeno epitaxial de las muestras de 4H-SiC(0001). Finalmente hemos comprobado que el sistema es estable térmicamente, las moléculas no se deterioran y los enlaces covalentes permanecen inalterados hasta temperaturas

superiores a 250°C, lo que incrementa el interés desde el punto de vista de las potenciales aplicaciones.

CAPITULO 6. UNIÓN COVALENTE DE P-AMINOTIOFENOL AL GRAFENO POR EL MÉTODO DE VACANTES: APLICACIONES.

6.1. INTRODUCCIÓN.

A pesar de la importancia de disponer de un método que permita funcionalizar el grafeno con diferentes especies moleculares para conseguir impulsar su utilidad en diferentes campos, no existen muchos trabajos que lo consigan de una manera tal que que el grafeno conserve sus propiedades. Además, sería deseable que esta funcionalización fuese covalente para que se establezcan enlaces fuertes y estables entre la red de grafeno y las estructuras moleculares de interés. Por lo general, la formación de enlaces covalentes se ha conseguido con la funcionalización del grafeno a través de rutas químicas, como explicábamos en el capítulo 1^{47,156}. Estas rutas se basan principalmente en la formación de enlaces covalentes entre radicales libres o dienófilos y enlaces C-C en la red de grafeno, aunque se pueden seguir otras muchas estrategias¹⁵⁷. Sin embargo, por lo general, estos procedimientos no han logrado que las superficies así modificadas lleguen a ser útiles como sustratos para su uso en aplicaciones bien por el bajo grado de funcionalización o por degradar la superficie por las condiciones de la reacción^{59,157}. Este último caso genera en la capa de grafeno una cantidad de defectos tal que se degradan notablemente las propiedades del grafeno inicial, dando lugar a sustratos que no cumplen las expectativas requeridas para ser usados en aplicaciones.

En este capítulo mostramos que el protocolo que hemos desarrollado para funcionalizar el grafeno covalentemente por medio de la generación de monovacantes en condiciones de UHV, presenta un elevado potencial para el desarrollo de diversas aplicaciones. En este caso para la unión química covalente hemos utilizado la molécula de p-aminotiofenol (p-ATP) que además del grupo amino presenta un grupo tiol, que quedará libre, permitiendo el uso del p-ATP como molécula espaciadora para la construcción de un sistema más complejo. Este grupo tiol que destaca por ser robusto y estable en diferentes entornos, se puede utilizar para que reaccione directamente con otros grupos moleculares o metales nobles construyendo así nanoestructuras híbridas. En concreto, lo hemos usado para la inmovilización de nanopartículas (NPs) de oro, y paralelamente para la inmovilización de biomoléculas, tales como aptámeros de ácidos nucleicos que nos permitan posteriormente detectar la proteína contra la que fueran diseñados, y por lo tanto ser útiles para la fabricación de un biosensor. Así pues, el trabajo presentado presenta una vía para la integración del grafeno en plataformas tecnológicas que cubran aplicaciones en plasmónica, biodetección o en dispositivos del tipo transistores de efecto de campo (FET) avanzados.

Para realizar los experimentos de este capítulo hemos utilizado de nuevo tanto las muestras de grafeno epitaxial crecido sobre 4H-SiC(0001) por CVD de tipo SLG y QFSMG (explicadas en detalle en el capítulo 2)^{98,100} como además muestras de grafito,

llegando a la conclusión de que los principales resultados no dependen de la naturaleza del grafeno utilizado. Por último, el protocolo de inmovilización de moléculas en la red de grafeno también se ha realizado en un dispositivo real basado en grafeno (un transistor al que se le ha transferido grafeno crecido por CVD), comprobando que el protocolo funciona con éxito en dicho dispositivo.

6.2. ESTUDIO DE LA VIABILIDAD DEL PROCEDIMIENTO DE FUNCIONALIZACIÓN COVALENTE PARA LA MOLÉCULA DE P-AMINOTIOFENOL.

Los pasos principales del proceso de funcionalización desarrollado en la tesis se ilustran en la figura 6.2.1. Es una reproducción del protocolo seguido y que ya se ha explicado en el capítulo 4, con la excepción de que en este caso utilizamos moléculas de p-aminotiofenol (p-ATP) para la unión covalente a la superficie de grafeno ¹⁵⁸.

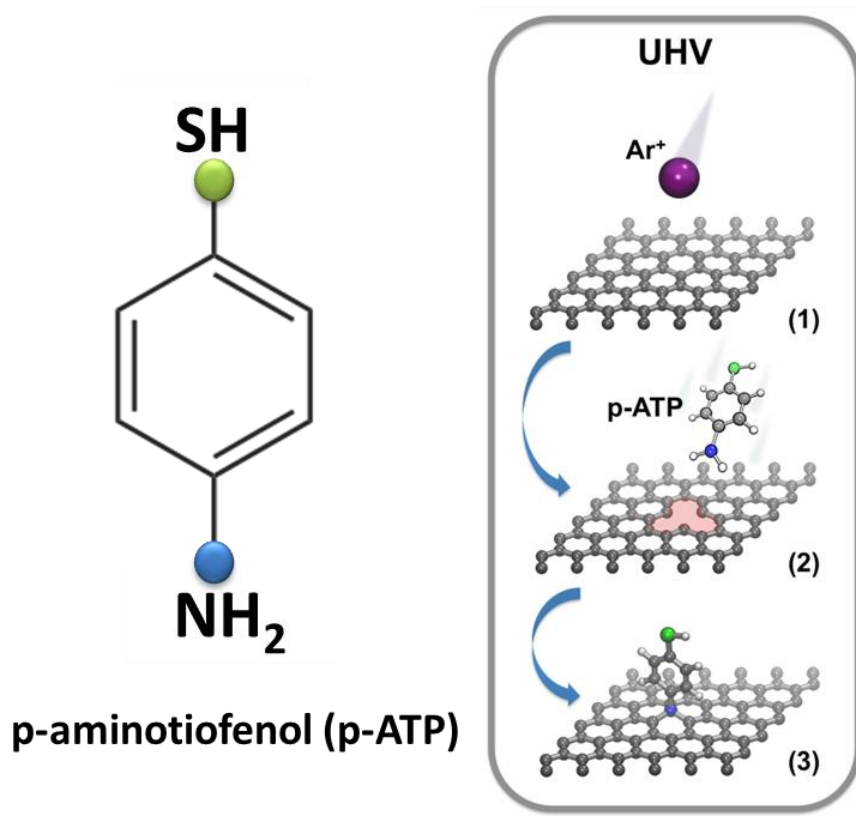


Fig.6.2.1. Panel izquierdo: molécula de p-aminotiofenol (p-ATP) formada por un anillo de benceno, un grupo amino (-NH₂) y un grupo fenol (-SH); panel derecho: ilustración esquemática del proceso de funcionalización en tres pasos: (1) irradiación de la superficie de grafeno con Ar⁺ para la creación de mono-vacantes; (2) exposición de la superficie irradiada a las moléculas de p-ATP; (3) inclusión de las moléculas p-ATP en la red de grafeno formando un enlace covalente mediante el N del grupo terminal amino y los enlaces libres de la mono-vacante creada en la red de carbono, dejando el grupo tiol expuesto al medio.

Nuestro protocolo comienza con la creación de mono-vacantes atómicas (MVA) en la red de grafeno por medio de la irradiación de la superficie con iones de Ar^+ ^{136,137,139,140,141} (figura 6.2.1.(1)) durante 90s (véase gráfica 4.3.1.)¹⁵⁸. Es importante recordar que controlando la dosis de iones de argón puedes ajustar la densidad de vacantes, por lo tanto también el número de moléculas inmovilizadas hasta un valor máximo de 8×10^{12} moléculas/cm⁻²¹⁵⁸. Este valor debemos ajustarlo dependiendo de las necesidades de la aplicación que se tenga en mente. Después de realizar este proceso con p-ATP, el grupo tiol queda libre exponiéndose al medio, al contrario de lo que ocurre en las metodologías químicas por medio de la ruta conocida como química de “click”, que utilizan el grupo tiol de las moléculas para que se enlace a la superficie de grafeno^{46,47,48,49,50,51,52,53,54,55,56,57,58}. En nuestro caso, aprovechamos la amplia y rica química del grupo tiol para añadir a la superficie del grafeno otras nanoestructuras y moléculas tecnológicamente relevantes, como veremos a continuación.

UNIÓN COVALENTE DE LA MOLÉCULA DE P-AMINOTIOFENOL. GRUPO FENOL LIBRE.

Al igual que en el caso de la molécula de p-aminofenol estudiado en el capítulo 5, en este apartado comprobaremos la naturaleza de la unión molecular covalente por el grupo amino, quedando libre el grupo tiol de la molécula p-ATP. Estudiaremos este fenómeno por XPS y STM, y además por medio de espectroscopía Raman y mediante un estudio de colorimetría. Todos los resultados indican la presencia de grupos tioles libres en el sustrato funcionalizado.

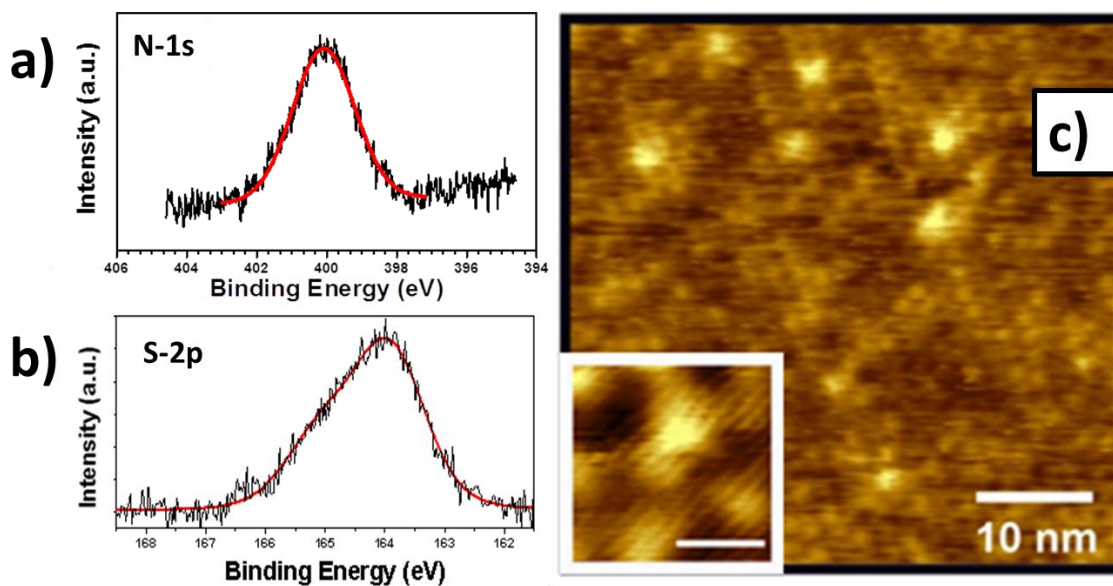


Fig.6.2.2. Espectros de XPS pertenecientes a la molécula *p*-ATP a) del N-1s correspondiente a la inclusión del N del grupo amino en la red de grafeno (400,1 eV); y b) del S-2p correspondiente al grupo tiol libre (164 eV). Los espectros XPS se midieron en el sincrotrón PSI (Suiza) en la línea PEARL¹⁵⁹ con un flujo de fotones de 2×10^{11} fotones/s a 1 keV en la muestra. c) Imagen de STM de la superficie de la muestra tipo SLG sobre 4H-SiC(0001) funcionalizada con *p*-ATP (50 nm x 50 nm, $V = -339$ mV, $I = 0,181$ nA). Recuadro interior: Zoom de una molécula *p*-ATP (5 nm x 5 nm, $V = 600$ mV, $I = 0,102$ nA).

Como ya se mostró en la figura 4.4.1, los resultados del espectro del N-1s obtenidos para *p*-ATP revelan una señal compuesta de un pico localizado a energía de 400,1 eV (figura 6.2.2.(a)) situado cerca del N gráfico pero con energía de ligadura algo menor debido a la contribución electrónica del resto de la molécula. Por otro lado, el espectro de XPS del S-2p (figura 6.2.2.(b)) se puede ajustar con una única componente doble (correspondiente al doblete 2p del S con una separación de 1,15 eV) lo que indica que todas las moléculas están en el mismo estado químico, fenómeno similar al del N-1s. Esta componente del S-2p muestra un pico que aparece a 163,92 eV, confirmando la presencia de un grupo tiol, ya que se diferencia fácilmente de la energía de ligadura a la que aparecen los dímeros de S, óxidos de azufre u otras especies que contienen S. Además, el sistema después de la funcionalización con moléculas *p*-ATP se observó por STM (figura 6.2.2.(c)), distinguiéndose las moléculas y ofreciendo un comportamiento similar al observado en el caso del *p*-AP. En las imágenes, las moléculas aparecen como protuberancias con alturas aparentes típicas de $2,1 \pm 0,5$ Å dispersas sobre la superficie

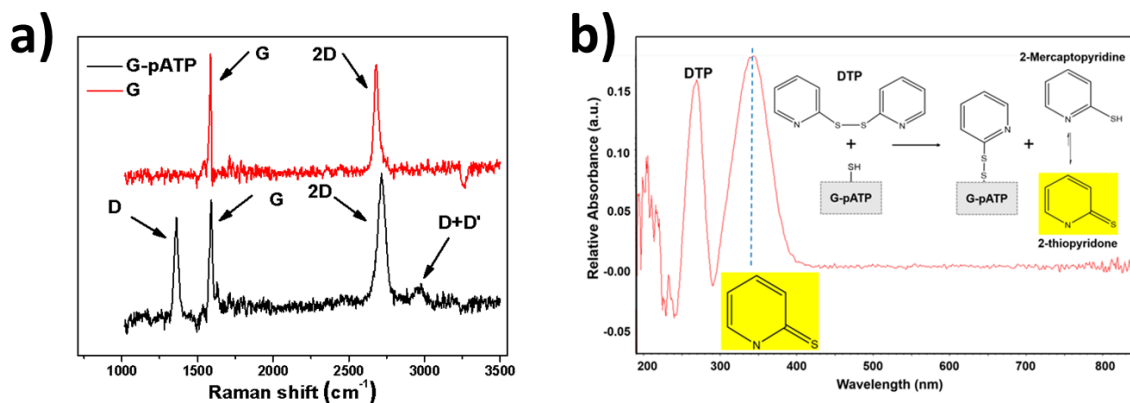


Fig.6.2.3. a) Espectros Raman de una muestra de grafeno epitaxial crecido en un sustrato de 4H-SiC(0001) sin funcionalizar (espectro rojo del panel superior) y funcionalizada con p-ATP (espectro negro del panel inferior). En ellos se muestran los picos principales en cada caso. b) Espectro ultravioleta visible (UV-VIS) de la solución de reacción DTP en una muestra de grafeno funcionalizado con p-ATP y representación esquemática de la reacción de 2,2'-ditiodipiridina (DTP) para la detección de grupos tiol libres.

La figura 6.2.3.(a) presenta espectros de espectroscopía Raman tomados al aire en una terraza de una muestra de grafeno tipo SLG. Dichos espectros de Raman se obtuvieron en el ICTP-CSIC utilizando un espectrómetro Raman Renishaw inVia Reflex que incorpora un microscopio Leica, a través de un objetivo de x100 aumentos (NA = 0,85) con un láser de 514,5 nm (2,41 eV) y una potencia de ~2 mW. El espectro de color rojo de la figura pertenece a una muestra sin funcionalizar mientras que el espectro de color negro corresponde a un sustrato funcionalizado con p-ATP. En ambos casos aparecen las bandas características de grafeno (G y 2D). Para obtener estos espectros se ha restado la señal correspondiente al SiC¹⁶⁰. La diferencia entre ambos espectros radica en los modos inducidos por la presencia de defectos, que es distinta en cada caso. En el espectro rojo se observa que la señal de las bandas inducidas por defectos, D y D+D', es casi nula, evidenciando una despreciable presencia de defectos. Este hecho confirma que el grafeno es de alta calidad con unas bandas G y 2D que aparecen a $\Delta\nu = 1585$ y 2680 cm⁻¹ respectivamente, y un cociente 2D/G de ~3,2 que está de acuerdo con la presencia de grafeno mono-capa^{161,162}. Por otro lado, en el caso de la muestra cuya superficie ha sido funcionalizada (espectro negro), las bandas D y D+D' inducidas por los defectos aparecen en torno a 1362 y 2962 cm⁻¹ y son originadas por la distorsión producida por los enlaces sp³ localizados donde el átomo de N del p-ATP se incorpora al grafeno. La relación 2D/G observada (> 3) no sufre apenas variación con respecto a la muestra sin funcionalizar indicando que no se ha dañado seriamente la muestra. Como consecuencia de esta baja cantidad de moléculas inmovilizadas ni la

técnica de Raman ni la de espectroscopía de infrarojo (IR) pudieron ser capaces de detectar la presencia del grupo tiol.

Para proceder a la detección de tioles realizamos un ensayo usando 2,2'-ditiodipiridina (DTP) ¹⁶³. Para ello, se preparó una solución saturada de DTP en solución tampón fosfato 10 mM pH8 dejándola 1 hora y media en agitación magnética y filtrándola después. A continuación, se sumergió una muestra de grafeno funcionalizado con p-ATP durante una hora en dicha disolución de DTP. Los grupos tiol libres de la muestra funcionalizada reaccionaron con la DTP formando disulfuro de 2,2'-dipiridilo. Al producirse el disulfuro de 2,2'-dipiridilo se libera 2-mercaptopiridina que se convierte rápidamente en 2-tiopiridona (esquema de la reacción descrita en la figura 6.2.3.(b)). Este último compuesto puede determinarse por su absorción en el ultravioleta (UV) a $\lambda = 343$ nm (cuyo coeficiente de extinción molar a 343 nm es $\epsilon_{343} = 8,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), con lo que su detección, según se ve en el espectro de la figura 6.2.3.(b), indicaría la presencia de tioles libres en la muestra funcionalizada. Nótese, que en el espectro de esa misma figura además del pico a 343 nm, que asegura la presencia de tioles libres en la muestra, aparece un pico a 269 nm, el cual está asociado al DTP sin reaccionar ¹⁶⁴. De esta manera, demostramos que las moléculas de p-ATP se anclan covalentemente a la superficie del grafeno a través del grupo amino exponiendo su grupo tiol libre, el cual es estable en el aire y útil para modificaciones posteriores.

Es decir, estos estudios demuestran que aunque el proceso de funcionalización se realiza en un entorno de UHV, los grupos tiol son estables al aire, y susceptibles de ser estudiados por otras técnicas.

6.3. APLICACIONES: ACOPLA DE NANOPARTÍCULAS DE ORO O BIOMOLÉCULAS.

Una vez confirmada la funcionalización de la superficie de grafeno con moléculas de p-ATP que dejan libre un grupo tiol, la etapa siguiente es estudiar la viabilidad del sistema funcionalizado como conector para el anclaje de nanopartículas (NPs) de oro o biomoléculas en la superficie de grafeno ¹⁶⁵ (véase figura 6.3.1).

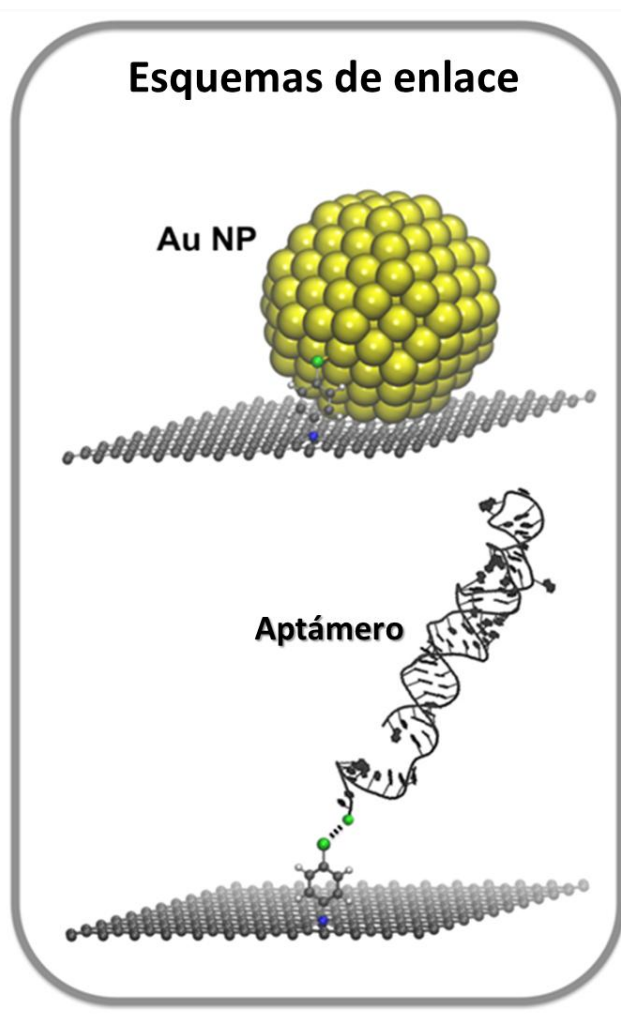


Fig.6.3.1. Esquemas de enlace del grupo tiol de la molécula de p-ATP a la nanopartícula (NP) de Au (parte superior); o al aptámero modificado de ADN tiolado (ssADN) a través de un enlace disulfuro S=S (parte inferior).

ENLACE DEL GRUPO TIOL A NANOPARTÍCULAS DE AU

Para el acoplamiento de NPs de metal al grupo tiol partimos de la ventaja de que, como es conocido, el enlace del S con un metal es un enlace fuerte que se forma espontáneamente, por lo que esto sugiere que se va vincular fácilmente cualquier NP de metal noble a la superficie del grafeno funcionalizado ^{166,167}. En consecuencia,

hemos utilizado nuestro protocolo para enlazar NPs de oro producidas por dos métodos diferentes: un procedimiento químico método Turkevich ¹⁶⁸ utilizando una solución de NPs de oro suspendidas (diámetro de las NPs de Au~ 14 nm) y estabilizadas con citrato ^{169,170} y un método físico usando una fuente de clústeres de iones en vacío (MICS, “multiple ion cluster source”) (diámetro de las NPs de Au~ 4 nm) ¹⁷¹. Para caracterizar la distribución de tamaño de las NPs utilizadas para la ruta química se realiza mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) (figura 6.3.2.(a)) y AFM (figura 6.3.2.(c)). En las figuras se observan NPs de Au con forma esférica que poseen un tamaño promedio de núcleo de 14.1 nm (línea azul de la figura 6.3.2.(b) cuya desviación estándar es de 0.2). Para caracterizar la distribución de tamaño de las NPs utilizadas para la ruta física se realiza mediante imágenes de AFM (figura 6.3.2.(d)). Después de medir más de 50 NPs, se obtuvo un tamaño promedio de NP de 5,6 nm (línea roja de la figura 6.3.2.(b) con un error de tamaño de ± 0.1 nm).

Es importante decir que la distribución del tamaño medida por AFM se obtuvo midiendo la altura de estas NPs en lugar del tamaño lateral de la imagen, para evitar efectos de convolución de la punta que engrosen el tamaño lateral de la imagen. Así concluimos que la altura de las NPs es una medida confiable para caracterizar la distribución del tamaño.

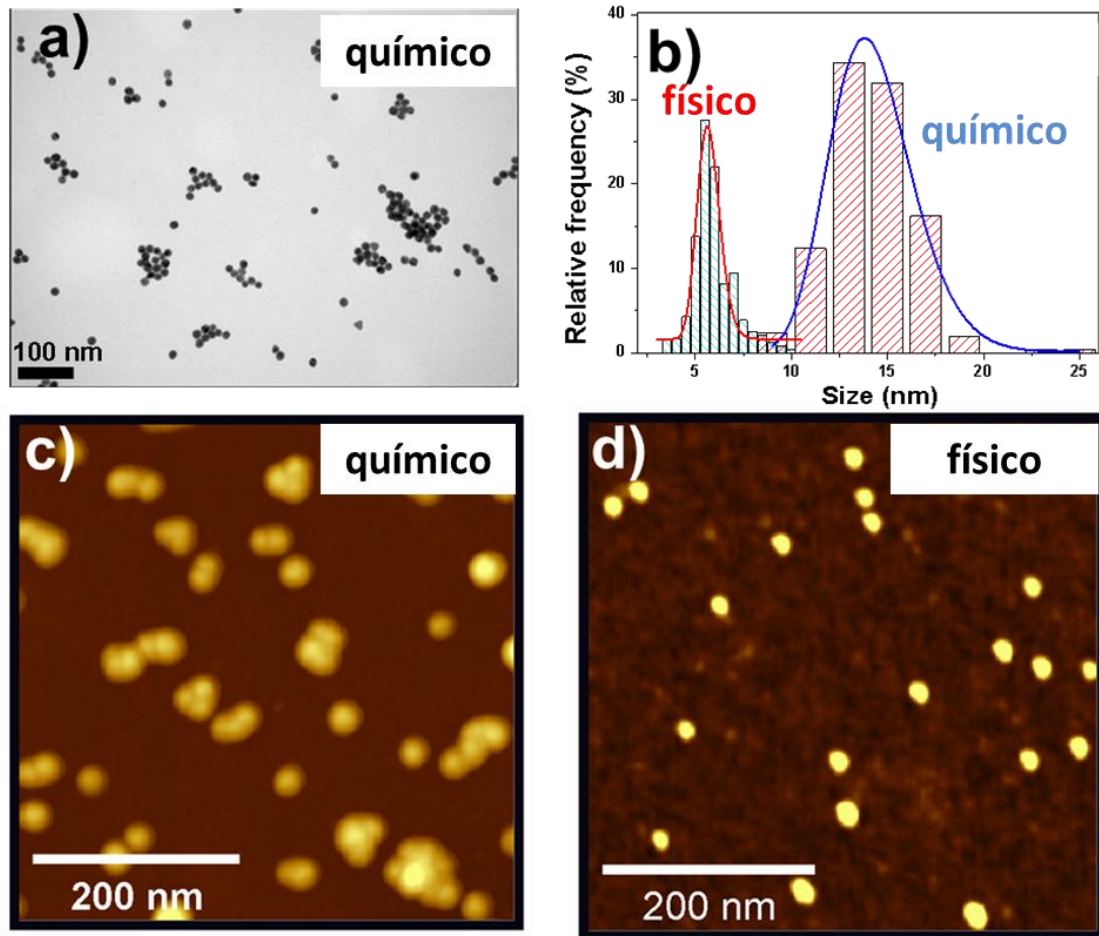


Fig.6.3.2.a) Imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM, “transmission electron microscopy”) de las NPs utilizadas en el método químico (microscopio JEOL-2000FXII de 200 keV); b) distribución del tamaño de las NPs de Au por ambos métodos. Las NPs de Au con forma esférica tienen un tamaño de núcleo de diámetro de ≈ 14 nm (químico) y de $\approx 5,6$ nm (físico). Imágenes de AFM de las NPs de oro depositadas en un sustrato funcionalizado de grafeno en 4H-SiC(0001) (500 nm x 500 nm) por c) método químico ; y d) método físico.

La ventaja del método físico frente al químico es que las NPs no poseen ningún recubrimiento orgánico destinado a evitar su aglomeración y puede ser ventajoso para aplicaciones plasmónicas o SERS (“surface-enhanced Raman scattering”).

MÉTODO QUÍMICO: NANOPARTÍCULAS DE ORO EN DISOLUCIÓN.

Después de la caracterización de las NPs se procede a realizar la deposición de las mismas en muestras de grafeno. Experimentalmente la síntesis del método químico consiste en coger con una pinza de teflón la muestra de 1 cm² de grafeno funcionalizado con aminotiofenol e introducirla en un tubo de plástico que contiene 2,5 ml de suspensión de Au NPs (de concentración a 0,1 mg de Au/ml). Se deja, sin agitación, durante 15 horas. Después de este tiempo, el grafeno se retira de la suspensión de NPs y se lava con agua destilada. La muestra se introduce en una placa Petri con 5 ml de agua y se pone en un agitador durante 15 minutos. Después de eso, para eliminar los últimos residuos de NPs de Au sin conjugar, se echa agua en la superficie del grafeno mediante el uso de una pipeta Pasteur. Finalmente, la muestra lavada se seca en un horno a 50°C durante 2 horas. El mismo procedimiento se aplicó también a muestras de grafeno no funcionalizado y de grafito.

El contenido de oro en las muestras (la concentración de 0,1 mg de Au/ml) se determinó mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 2100 DVICP) después de disolver la suspensión de NPs en una mezcla de HNO₃: HCl (relación 1:3 v/v) y diluirlos con agua ultrapura.

MÉTODO FÍSICO: NANOPARTÍCULAS DE ORO PRODUCIDAS POR LA FUENTE DE CLÚSTER DE IONES MÚLTIPLES (MICS).

Las NPs de Au se fabrican siguiendo una ruta de síntesis en fase gaseosa utilizando una MICS en UHV (presión por debajo de 5×10^{-10} mbar)¹⁷¹. El MICS está equipado con tres magnetrones y en este caso uno de ellos está cargado con Au de pureza 99,99%. Por otro lado, el MICS está conectado a través de un pequeño orificio mediante una boquilla a la cámara de UHV principal, donde se encuentra el sustrato. La distancia de la muestra a la salida del MICS durante la deposición de NPs es de 200 mm. Los parámetros de trabajo empleados para la fabricación de las NPs de Au de diámetro $\approx 5,6$ nm (figura 6.3.2.(b)) son: potencia de 8 W; distancia de agregación a la rendija de salida de 70 mm; flujo de total de Ar de 100 sccm, de los cuales 30 sccm pasan a través del magnetron con Au.

ENLACE FUERTE TIOL-ORO: ESTUDIO DE LA RESISTENCIA AL LAVADO DE LAS NANOPARTÍCULAS Y ESTABILIDAD TÉRMICA.

Con el fin de demostrar el éxito del protocolo de funcionalización con enlace de las NPs que garantiza que dichas NPs de oro depositadas por ambos métodos permanecen fuertemente unidas a la superficie del grafeno, sometimos las muestras a un proceso de lavado. Para ello, comparamos las muestras funcionalizadas en las que se habían depositado NPs por ambos métodos con una muestra sin funcionalizar. Estos resultados se muestran en la figura 6.3.3.

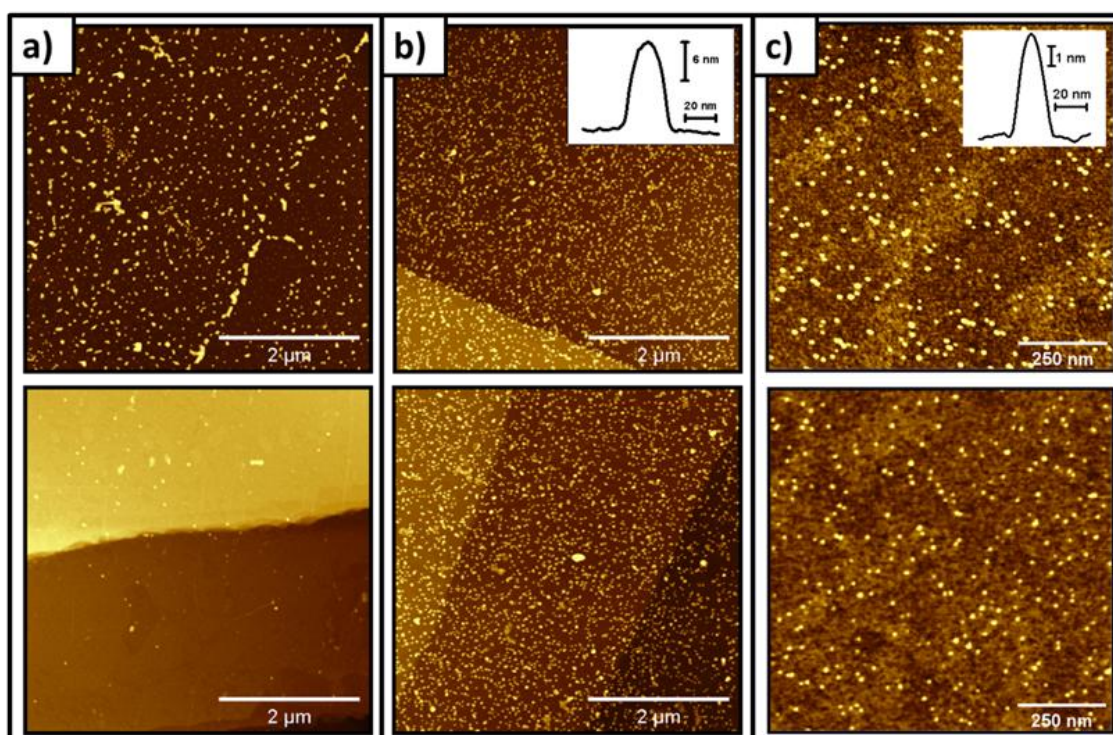


Fig.6.3.3. Por columnas: Imágenes de AFM de NPs de Au depositadas sustrato 4H-SiC(0001) tipo QFSMG (a) sin funcionalizar, se siguió la ruta química, (b) funcionalizado, se siguió la ruta química para su formación y (c) funcionalizada, se siguió la ruta física. Por filas: En la fila superior se encuentran dichos sustratos después de depositar las NPs siguiendo las rutas correspondientes; en la fila inferior se muestran las imágenes después de haber sometido esos mismos sustratos a un ciclo de lavado. Es importante tener en cuenta los tamaños de las NPs utilizadas en cada método. (a) y (b) Realizados por la ruta química con NPs de diámetro ~ 14 nm y (c) realizado con la ruta física con NPs de diámetro $\sim 5,6$ nm. Estos valores corresponden a la altura de los perfiles de superficies de las NPs de Au utilizadas en cada caso mostrados en los recuadros interiores. Nótese que los tamaños laterales correspondientes a la anchura de las NPs se amplifican debido a los efectos de convolución de la punta.

La fila superior de la figura 6.3.3 presenta los resultados obtenidos en la deposición de NPs de oro en la superficie del grafeno de una muestra sin funcionalizar (columna izquierda (a)) y funcionalizada con p-ATP (columna central (b) y columna derecha (c)). En ellas se ha depositado NPs de oro siguiendo la ruta química en la columna (a) y (b) y la ruta física en (c). En cada ruta hemos utilizado NPs de diferente diámetro, para la vía química con un diámetro de ~ 14 nm y en la ruta física de $\sim 5,6$ nm. En la parte superior de las tres columnas se hace evidente que en todos los casos, tanto si la muestra está funcionalizada o no e independientemente del método de depósito de NPs, observamos las NPs de Au asentadas en las superficies respectivas. Vale la pena mencionar que no en todos los casos tenemos la misma eficiencia. En (a) y (b) empleando exactamente el mismo protocolo siguiendo la ruta química comprobamos que en la muestra sin funcionalizar tenemos una densidad de NPs de oro de 4×10^9 cm^{-2} (a), en cambio, en la muestra funcionalizada la densidad es notablemente mayor $1,2 \times 10^{10}$ cm^{-2} (b), este resultado es a priori indicativo de que la superficie de grafeno funcionalizada mejora la deposición de NPs de oro ya que reduce la desorción. También es importante destacar que para el caso del grafeno funcionalizado con p-ATP con deposición de NPs por la ruta física (c), se obtiene una densidad de NPs de 2×10^{10} cm^{-2} , del mismo orden de magnitud que para el procedimiento químico independientemente del tamaño de las NPs usadas. En la figura 6.3.3 también se hace presente el hecho de las diferentes dimensiones de las NPs mostrando los perfiles de superficie óptica de una NP de Au empleada en cada caso.

Como ya hemos mencionado, para verificar la fuerza del enlace entre las NPs de oro ligadas a las superficies de grafeno en los diferentes casos sometimos las muestras a un ciclo de lavado. Las imágenes correspondientes en cada caso se muestran en la parte inferior de la figura 6.3.3 Como era de esperar, para la superficie de grafeno prístina (a) después de un solo lavado se eliminan prácticamente todas las NPs de la superficie, indicando la debilidad del enlace entre las NPs y el grafeno prístino. Sin embargo, cuando funcionalizamos la superficie de grafeno con p-ATP por el método de las vacantes no ocurre este suceso, sino que la mayoría de las NPs resisten el lavado. Como se hace evidente de las figuras, para ambas rutas, química y física, después de un ciclo de lavado la densidad de las NPs no cambia (dentro del error estadístico). El motivo es la fuerza del enlace covalente formado entre el grupo tiol de p-ATP y la NP de oro que confiere gran estabilidad al sistema G/p-ATP/Au.

Finalmente, como una prueba adicional de la fuerte estabilidad de las NPs unidas covalentemente a las superficies de G/p-ATP/Au, sometimos estas superficies a varios ciclos de lavado con agua ultrapura, comprobando que después de más de 20 ciclos de lavado las NPs resisten y siguen ancladas en la superficie. En la figura 6.3.4. se muestran imágenes de AFM después de este tratamiento. Claramente y como ya hemos observado anteriormente, la densidad de NPs de la muestra sin lavar (a) es

similar a la encontrada después de 1 ciclo de lavado (b). La prueba de resistencia que realmente hace evidente la fuerza del enlace creado confirmando la elevada estabilidad de las estructuras G/p-ATP/Au es que después de realizar 20 ciclos de lavado las NPs son capaces de resistir en la superficie sin disminución de la densidad final de partículas. Comprobamos además, que la muestra lavada 20 veces también presenta estabilidad térmica, porque realizando un calentamiento de la muestra durante 4 horas a 180°C, la densidad de las NPs inmovilizadas no cambia de manera apreciable.

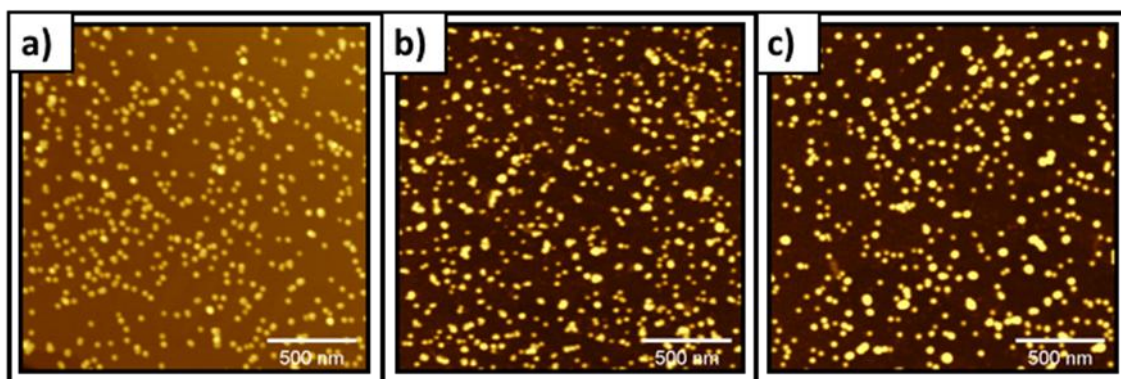


Fig.6.3.4. NPs de Au depositado siguiendo la ruta química en una muestra 4H-SiC(0001) tipo QFSMG funcionalizada con p-ATP (sistema G/p-ATP) a) después de 1 ciclo de lavado; b) como en a más 19 ciclos de lavado más (20 ciclos en total); y c) como en b más un calentamiento durante 4 h a 453 K (180°C) y un último lavado (21 ciclos en total).

Cabe señalar que en la mayoría de los trabajos realizados anteriormente en el campo de la funcionalización de grafeno con NPs, simplemente se depositan las NPs en la superficie a partir de soluciones con o sin matriz^{172,173}. Solamente hemos encontrado un estudio reciente¹⁷⁴ en el cual se vincula electrostáticamente NPs de Au modificadas con $-\text{COO}^-$ a superficies de grafeno funcionalizado a través de la química de “click” de tior-eno. Sin embargo al contrario de nuestro caso, en estos trabajos no se evaluaron las NPs depositadas ni en términos de estabilidad ni de resistencia.

Por último, destacamos que en las muestras de grafeno funcionalizado las densidades de NPs alcanzadas, $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, son más pequeñas que la densidad de las moléculas de p-ATP ancladas, en el rango de $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Para comprender esta diferencia en primer lugar es necesario considerar las dimensiones de las NPs. Una estructura ideal compacta de NPs de 14 nm de diámetro (como en el caso de la ruta química) produce una densidad de $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, que es ya un orden de magnitud menor que la densidad de p-ATP. En segundo lugar, las NPs de Au depositadas por la ruta química tienen una cubierta orgánica externa que evita su aglomeración y dificulta de algún modo su

anclaje, por ejemplo, si el tamaño de la molécula de p-ATP es menor que el recubrimiento orgánico dificulta la formación del enlace tiol-Au, lo que lleva a densidades más bajas. En cualquier caso, la densidad de p-ATP puede modificarse fácilmente ya que el número de vacantes atómicas creadas inicialmente depende directamente de la dosis de Ar, que puede regularse controlando el tiempo de irradiación. Por lo tanto, la densidad de las partículas podría ajustarse de manera a elegir una distancia media particular entre las estructuras unidas covalentemente.

ENLACE DEL GRUPO TIOL A BIOMOLÉCULAS: APTÁMERO DE ADN TIOLADO Y PROTEÍNA PCBP-2.

Del mismo modo, también hemos explorado la idoneidad de las superficies de G/p-ATP para inmovilizar un aptámero seleccionado *in vitro*¹⁷⁵ que es capaz de reconocer específicamente la proteína PCBP-2 con el fin de fabricar un biosensor. La proteína PCBP-2 (también conocida como hnRNP E2 o CP-2) es un miembro de la familia de ribonucleoproteínas nucleares heterogéneas celulares (imagen derecha de la figura 6.3.5) y es interesante porque interviene en procesos biológicos relevantes como la estabilización de mRNA, la regulación transcripcional, el control traslacional y la activación del programa apoptótico^{55,57}. La elección del aptámero se basa en la función que desempeña como conector entre el grupo tiol de la molécula p-ATP y la proteína, es decir, tiene que cumplir dos objetivos: por un lado que forme un enlace fuerte con el grupo tiol del grafeno funcionalizado y por otro que tenga gran afinidad con la proteína escogida PCBP-2 para que pueda usarse como detector de esta proteína (imagen izquierda de la figura 6.3.5). Para cumplir el primer objetivo nos basamos nuevamente en la química del tiol, ya que decidimos explorar la posibilidad de establecer un puente de disulfuro (S=S) entre el átomo S de la molécula p-ATP unida a la superficie de grafeno y otro átomo S terminal presente en el aptámero. Para cumplir el segundo objetivo el grupo de biólogos que colabora con nosotros (grupo de C.Briones en el centro de astrobiología CAB) había realizado un estudio entre los aptámeros específicos para la proteína PCBP-2, los cuales fueron obtenidos por medio de una variante del proceso SELEX¹⁷⁵. Entre los posibles, se eligió un aptámero de ADN tiolado (modificado en 5' tiol) al que denominamos ssADN¹⁷⁵, ya que mostró mayor afinidad para esta proteína en concreto (constante de disociación $K_d = 8.4$ nM). El aptámero ssADN se denomina 05DS10-21 y consta de 76 nucleótidos de longitud, su secuencia de nucleótidos (modificada en 5' tiol y adquirida a IBA GmbH (Göttingen, Alemania)) es:

5'-GCGGATCCAGACTGGTGTGGAGGTTAGCCGAAACACGTATACGCGTATTTATCCTCGGG
CCCTAAAGACAAGCTTC-3'

El aptámero ssADN tiolado se encuentra a una concentración 1 μM en medio líquido llamado solución tampón o buffer (SB, “selection buffer”) compuesto de 100 mM NaCl, 6 mM MgCl_2 y 100 mM HEPES (pH 7.4). La proteína PCBP-2 utilizada como objetivo en este trabajo (adquirida a Abnova (Taipei, Taiwán)) es una proteína globular recombinante de 362 aminoácidos de longitud (MW de 65,56 kDa) con etiqueta GST y acabada en un extremo con N. En base a los datos disponibles, el diámetro aproximado en solución de la proteína PCBP-2 está en el rango de 20 nm.

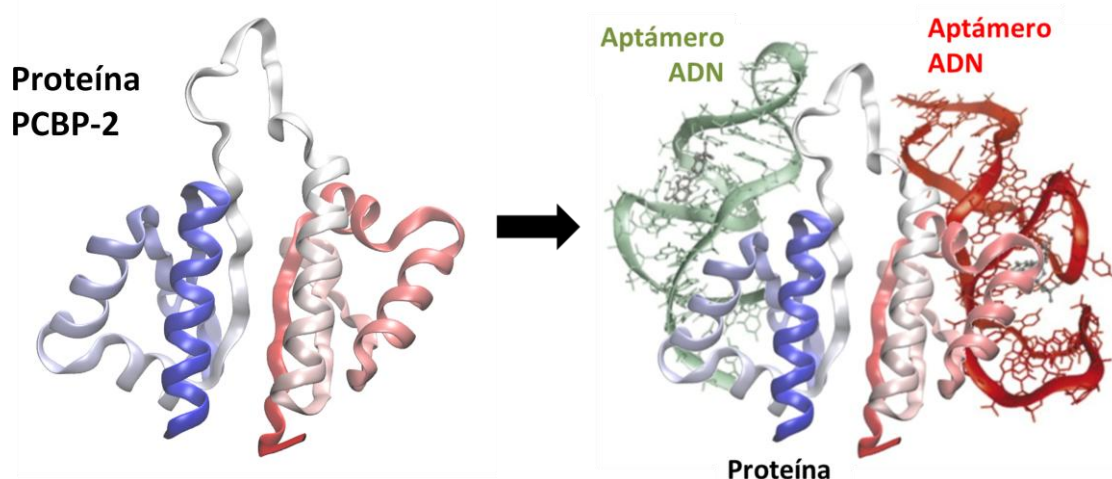


Fig.6.3.5. (Imagen derecha) Esquema representativo de una parte activa de la proteína globular PCBP-2 (también conocida como hnRNP E2 o CP-2) formada por 362 aminoácidos de longitud; y (Imagen izquierda) figura de dos aptámeros de ADN (no aparecen modificados con 5' tiol) elegido para detectar la proteína de gran interés biológico PCBP-2 para la fabricación de un biosensor. El aptámero consta de 76 nucleótidos de longitud.

El primer paso del procedimiento experimental consiste en introducir 30 μl del aptámero de ssADN tiolado (a una concentración de 1 μM) y volverlo a renaturalizar, depositarlo sobre la superficie de G/p-ATP y dejarlo reaccionar^{58,90} (sistema G/p-ATP/aptámero). El segundo paso consiste en depositar la proteína sobre el sistema G/p-ATP/aptámero para comprobar la afinidad aptámero/proteína en el grafeno funcionalizado. Para ello, las muestras de G/p-ATP/aptámero se incubaron con 30 μl de una solución 100 nM (en SB) de proteína PCBP-2. Posteriormente se lavan suavemente con SB para eliminar las proteínas que podrían haberse unido a la superficie de forma inespecífica (sistema G/p-ATP/aptámero/proteína). Medimos con AFM las muestras G/p-ATP/aptámero/proteína en disolución SB (figura 6.3.6). Luego,

la superficie se lava con agua ultrapura y se seca al aire para repetir las medidas AFM en condiciones ambientales ⁵⁴.

Las mediciones de AFM al aire y en líquido se realizaron en modo dinámico con un sistema Nanoscope IIIA. Para los estudios en condiciones ambientales empleamos puntas de silicio con una fuerza nominal constante de 40 N/m, mientras que para los estudios en condiciones líquidas se emplearon puntas de nitruro de silicio con una fuerza nominal constante de 0.12 N/m.

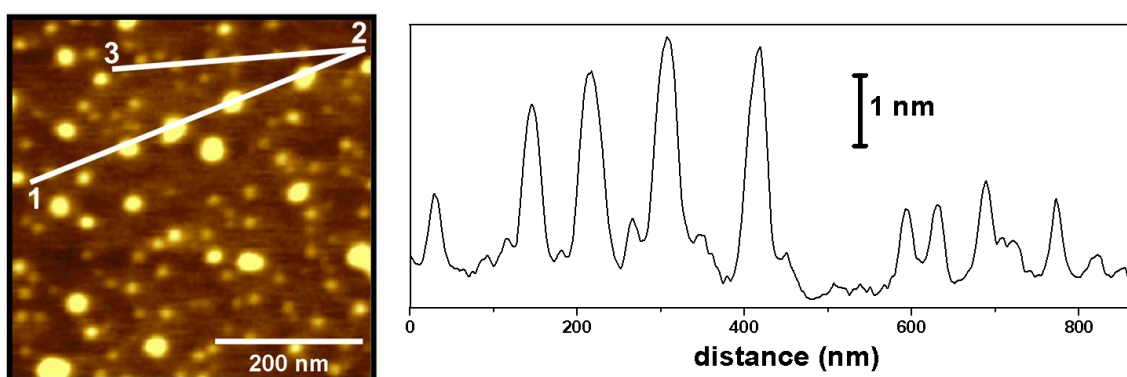


Fig.6.3.6. Imagen de AFM (500 nm x 500 nm) del sistema G/p-ATP/aptámero/proteína medido en disolución SB; y perfil de alturas a lo largo de la línea trazada en la imagen anterior. En la imagen, el aptámero corresponde a las protuberancias esféricas pequeñas que vistas en el perfil de altura también son más bajas. Por otro lado, la proteína corresponde a las esferas más grandes de la imagen AFM y a los perfiles más altos.

Una de las imágenes medidas por AFM en SB de la muestra G/p-ATP/aptámero/proteína después de este proceso se muestran en la figura 6.3.6. En las medidas comprobamos que el sistema G/p-ATP/aptámero retiene la capacidad de unirse a la proteína deseada, mostrando la superficie biofuncionalizada después de su incubación con PCBP-2. En la imagen se hace evidente la existencia de dos elementos diferentes en la superficie. Las esferas más pequeñas corresponden al aptámero cuyo perfil de altura es visiblemente más bajo, en torno a 1 nm de altura. Por el contrario, las esferas más grandes de la superficie funcionalizada del grafeno corresponden a las proteínas, cuya altura es de aproximadamente 3 nm.

Un valor añadido de un biosensor basado en aptámeros es que el proceso de la detección de la proteína es reversible con la temperatura. Al aumentar la temperatura hasta 70°C la proteína PCBP-2 se desprende del aptámero, de esta manera el sistema G/p-ATP/aptámero utilizado como plataforma de detección pueden ser reutilizado

para una nueva detección de la proteína varias veces. En nuestro caso hemos comprobado que el sistema G/p-ATP/aptámero es estable por encima de esta temperatura.

BIOSENSORES FET BASADOS EN GRAFENO: PERSPECTIVA FUTURA.

Para aplicar estas superficies de grafeno funcionalizadas como plataformas de biodetección en un sistema real es crucial verificar varios pasos. Primero, verificar que nuestro protocolo de funcionalización es válido para dispositivos reales basados en grafeno que den una respuesta eléctrica (como transistores de efecto campo) y verificar que las propiedades de transporte eléctrico del grafeno prístino se han conservado. Segundo comprobar que existe una diferencia entre la respuesta eléctrica del sistema G/p-ATP/aptámero y el sistema G/p-ATP/aptámero/proteína para que pueda utilizarse como biosensor.

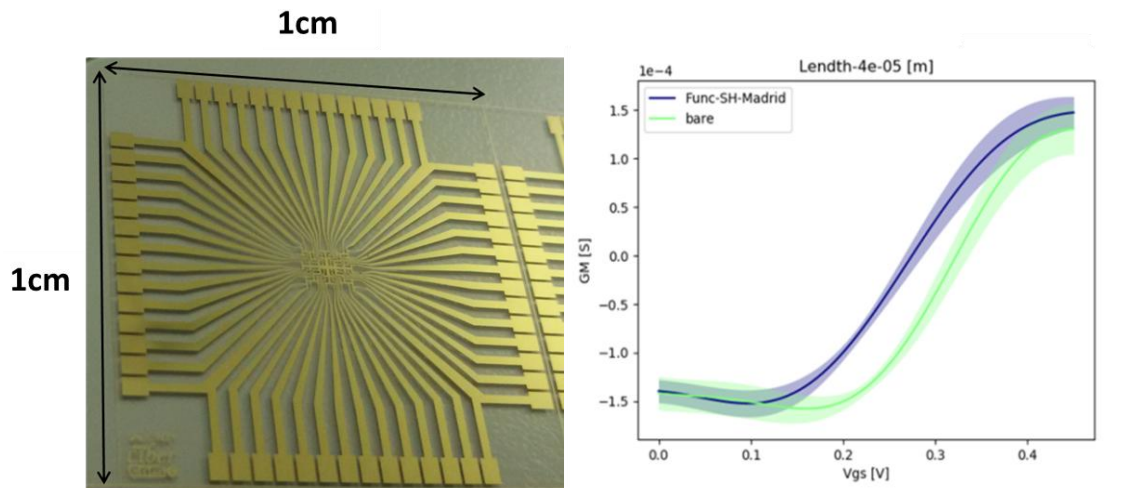


Fig.6.3.7. Fotografía de un dispositivo real basado en grafeno (transistor efecto campo gGFET realizado en ICMAB, Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona). En su superficie se ha crecido una capa de grafeno epitaxial por CVD en el que se ha probado con éxito el método de funcionalización con mono-vacantes con 2 tipos de moléculas: p-aminofenol y p-aminotiofenol ; Gráfica de la conductancia frente al voltaje aplicado.

Actualmente nosotros hemos comprobado la primera condición en un transistor efecto campo en el que se ha transferido grafeno crecido por CVD como el mostrado en la figura 6.3.7. En dicho dispositivo realizamos el procedimiento de funcionalización de mono-vacantes atómicas en UHV con dos moléculas diferentes: p-ATP y p-fenilendiamina. Se llevaron a cabo medidas eléctricas previas y posteriores a la funcionalización, comprobando que las propiedades del grafeno se mantienen.

Estos resultados sugieren la viabilidad de la estrategia de funcionalización para la construcción de plataformas de biodetección. Estos estudios están aún en progreso y serán una vía de continuación de la presente tesis.

Este resultado se muestra en la gráfica de la figura 6.3.7, en la que se observa que el valor obtenido de la función de conductancia G_M no cambia con la funcionalización, en buen acuerdo con los resultados obtenidos de p-AP (figura 5.6.2 y 5.6.4).

6.4. CONCLUSIONES.

En este capítulo presentamos aplicaciones específicas del uso de nuestro protocolo de funcionalización covalente, sencillo y controlable, como un enlazador químico para la construcción de sistemas más complejos. En concreto, en las aplicaciones aquí mostradas hemos utilizado la molécula de p-aminotiofenol para la funcionalización, de forma que se produce la unión covalente de la molécula a la superficie de grafeno por el grupo amino ($-NH_2$) dejando el grupo tiol libre ($-SH$). El azufre es un elemento muy interesante ya que es muy versátil y puede usarse con diversas estrategias de enlace químico para su uso como espaciador orgánico. En particular, hemos utilizado la química del S por una parte para anclar de forma fuerte a la superficie del grafeno nanopartículas de oro que permanecen firmemente ancladas después de muchos ciclos de lavado y calentamiento. Por otro lado hemos anclado de forma paralela biomoléculas: un aptámero de ADN modificado con tiol (ssADN) se ha unido a la superficie del grafeno funcionalizado con p-ATP mediante puentes de azufre ($S=S$). Este aptámero es seleccionado en base a que cumple con la funcionalidad requerida de reconocer la proteína PCBP-2 de gran interés biológico, con el objetivo de lograr un sistema biosensor. Este trabajo abre la puerta a la integración de dispositivos de grafeno de alta calidad para uso tecnológico como es el caso de aplicaciones plasmónicas, biosensoras o como dispositivos avanzados tipo transistores de efecto de campo.

CAPÍTULO 7. APÉNDICES.

A continuación, se muestran una serie de apéndices con detalles de la metodología teórica, que se encuentran más desarrollados en la publicación: Rebeca A. Bueno et al. **“Highly selective covalent organic functionalization of epitaxial graphene”** Nat. Comm. 2017; 8: 15306.

APÉNDICE A1: MODELIZACIÓN DE GRAFENO EPITAXIADO SOBRE SiC PARA EL ANÁLISIS COMPUTACIONAL.

Con el fin de diseñar una estructura para la construcción de los diferentes modelos geométricos que hemos utilizado en los cálculos teóricos (para la creación de la monovacante y la posterior integración de moléculas de p-AP) hemos utilizado una supercélula de 1650 átomos considerada en la literatura anterior de nuestro grupo¹⁵³. Este modelo consta de cuatro bi-capas ($6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$)R30° de SiC, correspondiente al polimorfo 4H-SiC(0001), terminado en hidrógenos para mantener el equilibrio de carga. La célula fue cubierta por una malla hexagonal de carbono, denominada capa buffer. Por encima de esta capa colocamos una mono-capa de grafeno conmensurada (véase la figura 5.3.1.(a) del apartado 5.3.). Todos los átomos se relajan, excepto para la última capa de SiC y el hidrógeno. De esta manera la celda unidad resultante se puede describir como cuatro bi-capas de SiC que presentan una configuración atómica muy parecida a la configuración del núcleo del SiC hexagonal, la distancia entre Si-C es de 1,9 Å y la distancia entre capas de SiC-SiC es de 2,6 Å, valores comparables con los valores experimentales de 1,89 y 2,52 Å¹⁵³. Depositada encima de las capas de SiC se encuentra la capa buffer, una capa de malla de carbono en forma de nido de abeja con una ondulación de pico a pico de alrededor de 1,1 Å. Esta fuerte corrugación dentro de la red de carbono de la capa buffer rompe la hibridación sp^2 e induce la unión fuerte entre algunos de los átomos de carbono de esta capa buffer y algunos de los átomos de Si del núcleo del SiC que está situada debajo. Por lo tanto, las propiedades de la capa buffer están muy lejos de las del grafeno prístino, aunque ambos comparten la misma estructura panal de la red de carbono. Finalmente, por encima de todo, a una distancia vertical media de 3,7 Å sobre la capa buffer, encontramos una mono-capa de grafeno (13×13) con una ondulación insignificante por debajo de 0,1 Å.

Para hacer los cálculos computacionales más manejables hemos simplificado esta celda unidad, eliminado el sustrato de SiC y dejando la capa buffer con los enlaces libres (que surgen de los átomos de C de la buffer que estaban unidos a átomos de Si del SiC) saturados con átomos de hidrógeno. En todas las relajaciones estructurales la capa buffer se ha mantenido fija. Esta suposición de simplificación es aceptable, ya que con esta estrategia la mono-capa de grafeno está altamente desacoplada de la capa

buffer, de acuerdo con las observaciones experimentales de las imágenes STM de resolución atómica obtenidas para el grafeno (figura 3.2.1 del apartado 3.2).

APÉNDICE A2: MODELOS DE PUNTAS DE STM; TUNGSTENO (W) Y TUNGSTENO SENSIBILIZADA CON HIDRÓGENO.

Con el fin de imitar las sesiones experimentales STM llevadas a cabo en un principio con una punta de W limpia, en el estudio teórico hemos asumido simular el escaneado con una punta de W formada por 5 átomos sobresalientes, uno de ellos en el ápice, unido a un cristal W(100) con el fin de capturar apropiadamente la estructura electrónica del cristal de W masivo. Un esquema pictórico del modelo de punta de tungsteno utilizado en los cálculos se muestra en el panel superior de la Figura A2.1. Los 5 átomos de W sobresalientes corresponden a 4 átomos de W que continúan de forma natural la simetría del cristal W(100), más otro átomo de W situado en el “hueco” formado por los cuatro átomos anteriores. El hecho de usar una punta afilada (terminada en un átomo) como modelo maximiza la superposición del orbital de la punta-muestra durante el escaneo dentro del formalismo de Keldish-Green para la propagación electrónica. Es importante señalar que este modelo de punta se ha utilizado con éxito en trabajos anteriores para simular imágenes de STM teóricas que experimentalmente han sido realizadas con puntas de W^{176,177,178}, sin embargo, para el caso de una punta de W limpia (no contaminada ni funcionalizada) el uso de otro modelo de punta menos reactivo y menos afilado no afecta significativamente a la resolución espacial de las imágenes de STM teóricas.

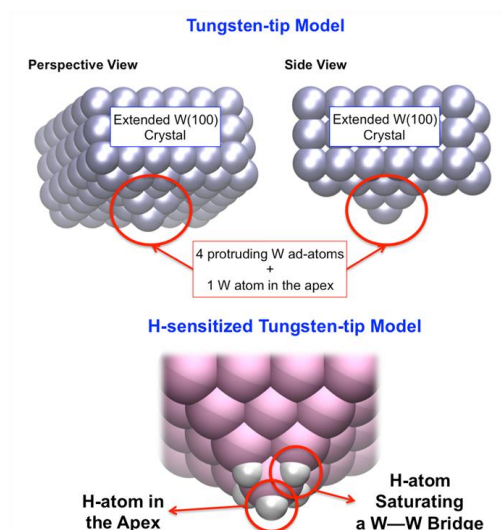


Fig.A2.1. Esquema pictórico del modelo piramidal de punta de tungsteno limpia y de punta de tungsteno funcionalizada con H en el ápice utilizados en los cálculos.

En nuestras sesiones de STM experimentales existen evidencias para pensar que la punta de W limpia podría haber capturado átomos de H produciendo una especie de punta de W sensibilizada por H, debido principalmente a la alta resolución espacial que exhiben las imágenes STM experimentales (ver figuras 4.1.1.(a) y (b) del apartado 4.1.). La punta sensibilizada mostrada en el panel inferior de la figura A2.1 es construida sobre la base de la punta de W limpia mostrada en el panel superior de la misma figura. El modelo de la punta se construye añadiendo 5 átomos de H a nuestra punta de W piramidal limpia, con el fin de tener un átomo de hidrógeno situado en el ápice de la punta y cuatro átomos de H que saturen los puentes de W-W más cercanos. Esta suposición es bastante realista dada la alta reactividad exhibida por estas puntas de metal¹⁷⁹.

DETALLES COMPUTACIONALES

Con el fin de arrojar luz sobre las propiedades físicas y electrónicas de las moléculas de p-AP integradas en las MVA creadas en el grafeno, hemos llevado a cabo una serie de cálculos de teoría del funcional de la densidad (DFT “density functional theory”) utilizando una combinación adecuada de conjunto de bases localizadas y esquemas DFT de onda plana como se aplica en los paquetes de simulación FIREBALL¹⁸⁰ y QUANTUM ESPRESSO¹⁸¹, respectivamente.

Por un lado, se realizaron cálculos DFT utilizando el código FIREBALL¹⁸⁰ para realizar estudios de pre-optimización estructural de los sistemas, cálculos de dinámica molecular dependiente de la temperatura (MD “molecular dynamics”) y simulación de corriente túnel. En los cálculos hemos utilizado un conjunto base optimizado de orbitales numéricos atómicos (NAOs, “numerical atomic orbitals”) ¹⁸² $sp^3 d^5$ para el C y N, $sp^3s^*p^3*$ para el O y s para el H, con radios de corte (en u.a.): $s=4,0$ $p=4,5$ y $d=5,4$ (C); $s=3,6$ $p=4,1$ y $d=5,2$ (N); $s=s^*=3,4$ $p=p^*=3,8$ (O); y $s=4,1$ (H). En nuestros cálculos hemos utilizado la aproximación de densidad local (LDA, “local density approximation”) ¹⁸³ y la interacción ión-electrón por medio de pseudo-potencias ¹⁸⁴. La zona de Brillouin fue tomada sólo en el punto Γ .

Por otro lado, en el código de onda plana QUANTUM ESPRESSO¹⁸¹ todos nuestros cálculos representaron fuerzas de dispersión dentro del enfoque DFT+D ¹⁸⁵. Hemos utilizado la versión revisada de la aproximación corregida por gradiente generalizado de Perdew, Burke y Ernzerhof (rPBE) para tener en cuenta los efectos de correlación de intercambio (XC, “exchange-correlation effects”) ¹⁸⁶, y una corrección de eficiencia empírica vdW R⁶ para añadir fuerzas de dispersión a las convencionales funciones de densidad (ver detalles en las Refs. ^{185,187}). Dentro de este paquete de simulación atomística, las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven usando una geometría supercelular periódica. Se han utilizado los pseudo-potenciales de Rabe-Rappe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ) ^{188,189} para modelar la interacción ión-electrón en los átomos de H, C, N y O. Para ser totalmente coherentes, la zona de Brillouin fue nuevamente estudiada sólo en el punto Γ para todos los sistemas analizados. Las funciones de ondas de un electrón se expanden en una base de ondas planas con límites de energía de 400 y 500 eV para la energía cinética y para la densidad electrónica, respectivamente, que han sido ajustados para lograr una precisión suficiente para garantizar una plena convergencia en energía total y densidad.

Este enfoque constituye una forma intuitiva de dividir las moléculas y los sistemas atómicos en átomos. La definición de un átomo dentro de este formalismo se basa puramente en la densidad de carga electrónica y utiliza lo que se llaman superficies de flujo cero para dividir átomos. Una superficie de flujo cero es una superficie 2D en la que la densidad de carga es un mínimo perpendicular a la superficie. Típicamente en sistemas moleculares, la densidad de carga alcanza un mínimo entre átomos y éste es un lugar natural para separar átomos entre sí. Además de ser un esquema intuitivo para visualizar átomos en moléculas, la definición de Bader es a menudo útil para el análisis electrónico de carga. Por ejemplo, la carga incluida dentro del volumen de Bader es una buena aproximación a la carga electrónica total de un átomo. La distribución de la carga puede usarse para determinar momentos multipolares de átomos o moléculas que interactúan. El análisis de Bader también se ha utilizado para definir la dureza de los átomos, que se puede utilizar para cuantificar el coste de quitar la carga de un átomo. Hemos calculado la carga electrónica situada alrededor de cada átomo después de la funcionalización dentro de este marco Bader¹⁹⁰.

También se han realizado cálculos teóricos de STM para las configuraciones de adsorción de p-AP consideradas en este estudio, comparándolas con la evidencia experimental. Con el fin de obtener imágenes precisas de STM y corrientes de túnel, se utilizó una eficiente técnica de simulación teórica STM que incluye una descripción detallada de las propiedades electrónicas de la punta y la muestra. Utilizando esta técnica, basada en una combinación del formalismo de la función de Keldysh Green y orbitales locales DFT^{191,192,193} dividimos el sistema en muestra y punta, donde la muestra aquí es el sistema de grafeno funcionalizado con p-AP y la punta de exploración es el modelo descrito en el apéndice A2. Precisamente, una de las principales ventajas de esta técnica es la posibilidad de funcionalizar la punta de escaneado, la cual puede ser tratada de forma independiente de la muestra.

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES GENERALES.

En esta tesis se ha estudiado una estrategia innovadora de funcionalización covalente controlada de grafeno. Este procedimiento consiste en crear vacantes monoatómicas que actúan como zonas de alta reactividad donde moléculas orgánicas que contengan un grupo amino, se deshidrogenan y el nitrógeno se introduce en la vacante de tal manera que completa la red de grafeno, dejando el resto de la molécula intacto.

Se han usado dos tipos de capas de grafeno crecido epitaxialmente por CVD en UHV, sobre superficies de 4H-SiC(0001). La mono-capa de grafeno sobre una capa buffer (muestras SLG “single layer graphene”) y la mono-capa de grafeno con H intercalado (muestras QFSMG “quasy free standing monolayer graphene”). En un primer paso se caracterizaron de forma comparativa ambos tipos de muestras de grafeno para evaluar la influencia de su diferente naturaleza sobre las propiedades estructurales. Se utilizaron diferentes técnicas de superficie tanto in-situ (STM, LEED, LEEM, PEEM y μ -LEED) como ex-situ (AFM y KPM). De los resultados obtenidos por medio de STM y apoyados por el estudio mediante LEED podemos concluir que a un nivel de escala atómica ambos tipos de muestras manifiestan un alto grado de perfección. Observamos la superestructura $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$, en toda la muestra SLG y un desacoplo de la capa buffer exitoso en la muestra QFSMG.

Los resultados de LEEM/PEEM indican que la muestra SLG está formada en un 73% por grandes terrazas (20-50 μm de largo y 5-10 μm de ancho) cubiertas por una mono-capa de grafeno siguiendo la reconstrucción común, $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$. También en las terrazas aparecen 3% de pequeñas islas (extensión de $\approx 0.5\mu\text{m}$) formadas por bi-capas de grafeno. Las terrazas están limitadas por escalones. En paralelo a los escalones aparecen unas franjas o bandas de dos tipos. Unas bandas formadas por bi-capa de grafeno (13% de la superficie son franjas de 1 μm de anchura) y las otras por tri-capas de grafeno (el 11% son franjas de 0, 5 μm de ancho). Por otra parte, la muestra QFSMG está compuesta en un 87% de terrazas (40-50 μm de largo y $\approx 10\mu\text{m}$ de ancho) cubiertas por una mono-capa de grafeno donde el 51% de la superficie acumula hidrógeno intercalado en forma de islas (parches de 5 μm según imágenes de LEEM). Estas terrazas están limitadas por escalones, con dos tipos de bandas al igual que en la muestra anterior, unas más extensas ($\approx 1\mu\text{m}$) que cubren el 9% de la superficie y formada por bi-capas de grafeno y otras más estrechas ($\approx 0.5\mu\text{m}$) que cubren el 4% formada por tri-capas de grafeno.

Los datos de AFM/KPM coinciden con los resultados del análisis de LEEM/PEEM, mostrando una correlación con entre las imágenes medidas. El contraste de potencial superficial observado puede ser debido o bien a las diferencias del espesor de las capas de grafeno, como es el caso en los bordes de las terrazas de ambas muestras, o bien a diferentes niveles de dopaje, como podría ser el origen de los parches observados en las terrazas de la muestra QFSMG.

De toda la caracterización estructural realizada concluimos que la principal diferencia entre las muestras de grafeno de diferente naturaleza radica en las características de las zonas observadas dentro de las terrazas. En el caso del SLG hay islas que representan un 3% de las terrazas, mientras que en el caso QFSMG una región que es el 51% de las terrazas están cubiertas por parches, lo que probablemente es consecuencia de una falta de optimización del proceso de hidrogenación.

Como continuación se ha llevado a cabo la funcionalización controlada en UHV para acoplar de forma covalente moléculas orgánicas terminadas en el grupo amino a la superficie del grafeno epitaxial crecido sobre sustratos de SiC(0001). El procedimiento usado comprende dos etapas. Una primera etapa consiste en la formación de mono-vacantes en la red cristalina de grafeno mediante el bombardeo suave de iones de Ar^+ bajo unas condiciones de UHV. Se basa en hacer uso de la reactividad de los electrones localizados que aparecen alrededor de las vacantes atómicas (enlaces sp^3). La segunda etapa consiste en la exposición de dicha superficie de grafeno con mono-vacantes a una molécula orgánica que contenga un grupo amino, ya que se ha comprobado que el protocolo es muy eficiente para este grupo en particular. El exceso de carga localizada en los enlaces libres insaturados de átomos de C situados alrededor de mono-vacantes atómicas induce una reacción de oxidación selectiva de cualquier molécula que contenga un grupo amino, concretamente las moléculas orgánicas se anclan de forma covalente a la superficie del grafeno mediante la deshidrogenación del grupo amino y la incorporación del N en las mono-vacantes de la red cristalina del grafeno. Este procedimiento ha sido llevado a cabo con éxito con moléculas de p-aminofenol (p-AP), p-aminotiofenol (p-ATP) y p-fenilendiamina, todas ellas formadas por un anillo de benceno, un grupo amino y otro grupo terminal diferente que es el que quedará libre para diversas aplicaciones.

Una descripción detallada tanto experimental como teórica de la estrategia de funcionalización se particulariza para el caso de la molécula p-AP, formada por un grupo amino ($-\text{NH}_2$) junto a un un anillo aromático y un grupo hidróxilo ($-\text{OH}$). Análisis de las imágenes de STM indican que para voltajes bajos, del orden de -300mV no se observan características de la molécula, sino que la red cristalográfica del grafeno parece estar intacta. El motivo por el cual la red de grafeno aparece en las imágenes de STM como completa en lugar de observar una protuberancia perteneciente a la molécula o al nitrógeno se explica estudiando la densidad de estados. La única señal de la molécula que contribuye en las imágenes STM (a los voltajes de escaneo comprendidos entre -700mV y -300mV) es la cola de un estado electrónico relacionado con el átomo de N. Este comportamiento se ha podido corroborar en las imágenes teóricas.

Asimismo hemos podido establecer que la disposición final del sistema funcionalizado consiste en el anclaje de la molécula dispuesta perpendicularmente al grafeno formando un enlace covalente donde el átomo de nitrógeno está insertado a la red del grafeno y sobresale una distancia media perpendicular de 0,65 Å. Después de la incorporación del p-AP se produce una redistribución de carga tanto en la molécula como en la zona cercana a la vacante. El átomo de N funciona como un conector de carga, acumulando carga en él y cediendo carga a los átomos de carbono cercanos a la posición de enlace, así se forma una región de carga de aproximadamente 1,4 nm de longitud observada en las imágenes STM. Hemos observado que no se deterioran las propiedades eléctricas macroscópicas del grafeno epitaxial de las muestras de 4H-SiC(0001). Debido a esta extensión electrónica, el número máximo de moléculas que se pueden anclar covalentemente a la superficie del grafeno sin que una toque a la otra es de 8×10^{12} moléculas/cm² lo que supone aproximadamente un 0,0014% de mono-capa.

También hemos comprobado que el sistema es estable térmicamente. Las moléculas no se deterioran y los enlaces covalentes permanecen inalterados hasta temperaturas superiores a 250°C, lo que incrementa el interés desde el punto de vista de las potenciales aplicaciones. Sobre los 500°C algunas moléculas se rompen dejando al nitrógeno en un estado grafítico en el interior.

Por último, esta estrategia puede ser utilizada para proporcionar al grafeno nuevas funcionalidades, en particular hemos utilizado para la unión química covalente la molécula p-ATP que presenta un grupo tiol libre (-SH). En particular, se han logrado anclar robustamente a la superficie del grafeno nanopartículas (NPs) de oro gracias a dicho grupo funcional. Estas NPs permanecen ligadas después de varios ciclos de lavado y calentamiento. De forma paralela, también hemos utilizado p-ATP para el anclaje de biomoléculas: un aptámero de ADN modificado con tiol (ssADN) lo unimos a la superficie del grafeno funcionalizado con p-ATP mediante puentes de azufre (S=S). Este aptámero es seleccionado porque cumple con el requisito requerido de reconocer la proteína PCBP-2 de gran interés biológico, con el fin de la fabricación de un biosensor. Este trabajo abre la puerta a la integración de dispositivos de grafeno de alta calidad para uso tecnológico como plasmónicas, biosensores con aplicabilidad en biotecnología y biomedicina, o dispositivos avanzados como transistores de efecto de campo.

REFERENCIAS.

1. Kam, N. W. S., Liu, Z. & Dai, H. Functionalization of carbon nanotubes via cleavable disulfide bonds for efficient intracellular delivery of siRNA and potent gene silencing. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12492–12493 (2005).
2. Shim, M., Kam, N. W. S., Chen, R. J., Li, Y. & Dai, H. Functionalization of Carbon Nanotubes for Biocompatibility and Biomolecular Recognition. *Nano Lett.* **2**, 285–288 (2002).
3. Strano, M. S. *et al.* Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization. *Science (80-.)*. **301**, 1519–1522 (2003).
4. Holzinger, M. *et al.* Sidewall functionalization of carbon nanotubes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **40**, 4002–4005 (2001).
5. Georgakilas, V. *et al.* Organic functionalization of carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 760–761 (2002).
6. R. Gómez Puerto & Solís, A. R. Nanociencia et Molectrónica. *Internet Electron. J.* **8**, 1489–1508 (2010).
7. Landau, L. Zur Theorie der Phasenumwandlungen II. *Phys. Z. Sowjet* **11**, 26–35 (1937).
8. Peierls, R. E. Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann. I. H. Poincare* **5**, 177–222 (1935).
9. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (80-.)*. **306**, 666–669 (2004).
10. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **6**, 183–191 (2007).
11. Katsnelson, M. I. *Graphene : carbon in two dimensions to Read. Materials Today* **10**, (2007).
12. Kim, K. S. *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* **457**, 706–710 (2009).
13. Li, X. *et al.* Large area synthesis of high quality and uniform graphene films on copper foils. *Science (80-.)*. **324**, 1312–1314 (2009).
14. Bae, S. *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 574–578 (2010).
15. Reina, A. *et al.* Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett.* **9**, 30–35 (2009).
16. Sun, Z. *et al.* Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature* **468**, 549–

- 552 (2010).
17. Sutter, P. W., Flege, J. I. & Sutter, E. A. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nat. Mater.* **7**, 406–411 (2008).
 18. Obraztsov, A. N. Chemical vapour deposition: Making graphene on a large scale. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 212–213 (2009).
 19. A, Z. *Microelectrónica – Materiales y tecnologías – Diseño de circuitos integrados*. (1999).
 20. Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K. & Rotenberg, E. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science (80-.)*. **313**, 951–954 (2006).
 21. Riedl, C., Starke, U., Bernhardt, J., Franke, M. & Heinz, K. Structural properties of the graphene-SiC(0001) interface as a key for the preparation of homogeneous large-terrace graphene surfaces. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **76**, (2007).
 22. Starke, U. & Riedl, C. Epitaxial graphene on SiC(0001) and [Formula: see text]: from surface reconstructions to carbon electronics. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 134016 (2009).
 23. Lotya, M. *et al.* Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3611–3620 (2009).
 24. Lerf, A., He, H., Forster, M. & Klinowski, J. Structure of Graphite Oxide Revisited ^{||}. *J. Phys. Chem. B* **102**, 4477–4482 (1998).
 25. Park, S. & Ruoff, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nano* **4**, 217–224 (2009).
 26. Shao, Y. *et al.* Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications. *J. Mater. Chem.* **20**, 7491 (2010).
 27. Zhu, Y. *et al.* Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets. in *ACS Nano* **4**, 1227–1233 (2010).
 28. Williams, G., Seger, B. & Kamat, P. V. TiO₂-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide. *ACS Nano* **2**, 1487–1491 (2008).
 29. Novoselov, K. S. *et al.* Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of 2 pi in bilayer graphene. *Nat. Phys.* **2**, 177–180 (2006).
 30. Jiang, Z., Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L. & Kim, P. Quantum Hall effect in graphene. *Solid State Commun.* **143**, 14–19 (2007).
 31. Jiang, Z., Zhang, Y., Stormer, H. L. & Kim, P. Quantum Hall States near the Charge-Neutral Dirac Point in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 106802 (2007).

32. Zhang, Y. B., Tan, Y. W., Stormer, H. L. & Kim, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* **438**, 201–204 (2005).
33. Novoselov, K. S. *et al.* Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science* (80-.). **315**, 1379 (2007).
34. Özyilmaz, B. *et al.* Electronic Transport and Quantum Hall Effect in Bipolar Graphene P-N-P Junction. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 166804 (2007).
35. Bolotin, K. I. *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.* **146**, 351–355 (2008).
36. Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197–200 (2005).
37. Morozov, S. V. *et al.* Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Phys. Rev. Lett.* **100**, (2008).
38. Han, M., Ozyilmaz, B., Zhang, Y., Jarillo-Herero, P. & Kim, P. Electronic transport measurements in graphene nanoribbons. *Phys. Status Solidi B* **244**, 4134–4137 (2007).
39. Schedin, F. *et al.* Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat. Mater.* **6**, 652–655 (2007).
40. Berger, C. *et al.* Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *J. Phys. Chem. B* **108**, 19912–19916 (2004).
41. Emtsev, K. V. *et al.* Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat. Mater.* **8**, 203–207 (2009).
42. Virojanadara, C. *et al.* Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC(0001). *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **78**, (2008).
43. Gerardo García Naumis. Nobel 2010: el descubrimiento del grafeno. *El gluon las Gd. preguntas la física* **16**, (2010).
44. Wang, S. J., Geng, Y., Zheng, Q. & Kim, J. K. Fabrication of highly conducting and transparent graphene films. *Carbon N. Y.* **48**, 1815–1823 (2010).
45. Zhou, X. *et al.* A method for fabrication of graphene oxide nanoribbons from graphene oxide wrinkles. *J. Phys. Chem. C* **113**, 19119–19122 (2009).
46. Englert, J. M. *et al.* Covalent bulk functionalization of graphene. *Nat. Chem.* **3**, 279–286 (2011).
47. Georgakilas, V. *et al.* Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chemical Reviews* **112**, 6156–6214 (2012).

48. Criado, A., Melchionna, M., Marchesan, S. & Prato, M. The Covalent Functionalization of Graphene on Substrates. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 10734–10750 (2015).
49. Knirsch, K. C., Schäfer, R. A., Hauke, F. & Hirsch, A. Mono- and Ditopic Bisfunctionalization of Graphene. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 5861–5864 (2016).
50. Elena Bekyarova, Santanu Sarkar, F. W., Mikhail E. Itkis, Irina Kalinina, X. T.,) & Haddon, and R. C. Effect of Covalent Chemistry on the Electronic Structure and Properties of Carbon Nanotubes and Graphene. *Acc. Chem. Res.* **46**, 65–76 (2013).
51. Craciun, M. F., Khrapach, I., Barnes, M. D. & Russo, S. Properties and applications of chemically functionalized graphene. *Journal of Physics Condensed Matter* **25**, (2013).
52. Park, J. & Yan, M. Covalent functionalization of graphene with reactive intermediates. *Acc. Chem. Res.* **46**, 181–189 (2013).
53. Sarkar, S., Bekyarova, E. & Haddon, R. C. Covalent chemistry in graphene electronics. *Materials Today* **15**, 276–285 (2012).
54. Bekyarova, E., Sarkar, S., Niyogi, S., Itkis, M. E. & Haddon, R. C. Advances in the chemical modification of epitaxial graphene. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **45**, 154009 (2012).
55. Zhang, H. *et al.* Aryl Functionalization as a Route to Band Gap Engineering in Single Layer Graphene Devices. *Nano Lett.* **11**, 4047–4051 (2011).
56. Niyogi, S. *et al.* Spectroscopy of covalently functionalized graphene. *Nano Lett.* **10**, 4061–4066 (2010).
57. Hossain, M. Z., Walsh, M. A. & Hersam, M. C. Scanning tunneling microscopy, spectroscopy, and nanolithography of epitaxial graphene chemically modified with aryl moieties. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 15399–15403 (2010).
58. Castelaín, M., Martínez, G., Marco, C., Ellis, G. & Salavagione, H. J. Effect of click-chemistry approaches for graphene modification on the electrical, thermal, and mechanical properties of polyethylene/graphene nanocomposites. *Macromolecules* **46**, 8980–8987 (2013).
59. Sinitskii, A. *et al.* Kinetics of diazonium functionalization of chemically converted graphene nanoribbons. *ACS Nano* **4**, 1949–1954 (2010).
60. Jin, Z. *et al.* Mechanically assisted exfoliation and functionalization of thermally converted graphene sheets. *Chem. Mater.* **21**, 3045–3047 (2009).
61. Lomeda, J. R., Doyle, C. D., Kosynkin, D. V., Hwang, W. F. & Tour, J. M. Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16201–16206 (2008).

62. Bekyarova, E. *et al.* Chemical modification of epitaxial graphene: Spontaneous grafting of aryl groups. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 1336–1337 (2009).
63. Sharma, R., Baik, J. H., Perera, C. J. & Strano, M. S. Anomalous large reactivity of single graphene layers and edges toward electron transfer chemistries. *Nano Lett.* **10**, 398–405 (2010).
64. Liu, H. *et al.* Photochemical reactivity of graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17099–17101 (2009).
65. Georgakilas, V. *et al.* Organic functionalisation of graphenes. *Chem. Commun.* **46**, 1766 (2010).
66. Zhang, X. *et al.* One-pot functionalization of graphene with porphyrin through cycloaddition reactions. *Chem. - A Eur. J.* **17**, 8957–8964 (2011).
67. Quintana, M. *et al.* Functionalization of graphene via 1,3-dipolar cycloaddition. *ACS Nano* **4**, 3527–3533 (2010).
68. Liu, L. H., Lerner, M. M. & Yan, M. Derivatization of pristine graphene with well-defined chemical functionalities. *Nano Lett.* **10**, 3754–3756 (2010).
69. Strom, T. A., Dillon, E. P., Hamilton, C. E. & Barron, A. R. Nitrene addition to exfoliated graphene: a one-step route to highly functionalized graphene. *Chem. Commun.* **46**, 4097 (2010).
70. Vadukumpully, S., Gupta, J., Zhang, Y., Xu, G. Q. & Valiyaveetil, S. Functionalization of surfactant wrapped graphene nanosheets with alkylazides for enhanced dispersibility. *Nanoscale* **3**, 303–308 (2011).
71. He, H. & Gao, C. General approach to individually dispersed, highly soluble, and conductive graphene nanosheets functionalized by nitrene chemistry. *Chem. Mater.* **22**, 5054–5064 (2010).
72. Georgakilas, V. *et al.* Multipurpose organically modified carbon nanotubes: From functionalization to nanotube composites. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8733–8740 (2008).
73. Georgakilas, V., Guldi, D. M., Signorini, R., Bozio, R. & Prato, M. Organic Functionalization and Optical Properties of Carbon Onions. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14268–14269 (2003).
74. Kordatos, K. *et al.* Novel versatile fullerene synthons. *J. Org. Chem.* **66**, 4915–4920 (2001).
75. Cioffi, C., Campidelli, S., Brunetti, F. G., Meneghetti, M. & Prato, M. Functionalisation of carbon nanohorns. *Chem. Commun. (Camb)*. 2129–2131 (2006). doi:10.1039/b601176d
76. Singh, R. *et al.* Tissue biodistribution and blood clearance rates of intravenously administered carbon nanotube radiotracers. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **103**, 3357–

- 3362 (2006).
77. Kostarelos, K. *et al.* Cellular uptake of functionalized carbon nanotubes is independent of functional group and cell type. *Nat. Nanotechnol.* **2**, 108–113 (2007).
 78. Choi, J., Kim, K. J., Kim, B., Lee, H. & Kim, S. Covalent functionalization of epitaxial graphene by azidotrimethylsilane. *J. Phys. Chem. C* **113**, 9433–9435 (2009).
 79. Zhong, X. *et al.* Aryne cycloaddition: highly efficient chemical modification of graphene. *Chem. Commun.* **46**, 7340–7342 (2010).
 80. Ye, Y. S. *et al.* Versatile grafting approaches to functionalizing individually dispersed graphene nanosheets using RAFT polymerization and click chemistry. *Chem. Mater.* **24**, 2987–2997 (2012).
 81. Jin, Z. *et al.* Click chemistry on solution-dispersed graphene and monolayer CVD graphene. *Chem. Mater.* **23**, 3362–3370 (2011).
 82. Pan, Y., Bao, H., Sahoo, N. G., Wu, T. & Li, L. Water-soluble poly(N-isopropylacrylamide)-graphene sheets synthesized via click chemistry for drug delivery. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 2754–2763 (2011).
 83. Castelaín, M. *et al.* Graphene functionalisation with a conjugated poly(fluorene) by click coupling: Striking electronic properties in solution. *Chem. - A Eur. J.* **18**, 4965–4973 (2012).
 84. Castelaín, M., Shuttleworth, P. S., Marco, C., Ellis, G. & Salavagione, H. J. Comparative study of the covalent diazotization of graphene and carbon nanotubes using thermogravimetric and spectroscopic techniques. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 16806 (2013).
 85. Cao, Y., Lai, Z., Feng, J. & Wu, P. Graphene oxide sheets covalently functionalized with block copolymers via click chemistry as reinforcing fillers. *J. Mater. Chem.* **21**, 9271 (2011).
 86. Sun, S., Cao, Y., Feng, J. & Wu, P. Click chemistry as a route for the immobilization of well-defined polystyrene onto graphene sheets. *J. Mater. Chem.* **20**, 5605 (2010).
 87. Jing, Y., Tang, H., Yu, G. J. & Wu, P. Y. Chemical modification of graphene with a thermotropic liquid crystalline polymer and its reinforcement effect in the polymer matrix. *Polym. Chem.* **4**, 2598–2607 (2013).
 88. Johns, J. E. & Hersam, M. C. Atomic covalent functionalization of graphene. *Acc. Chem. Res.* **46**, 77–86 (2013).
 89. Balog, R. *et al.* Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nat. Mater.* **9**, 315–319 (2010).

90. Vinogradov, N. A. *et al.* Impact of atomic oxygen on the structure of graphene formed on Ir(111) and Pt(111). *J. Phys. Chem. C* **115**, 9568–9577 (2011).
91. Navarro, J. J. *et al.* Organic Covalent Patterning of Nanostructured Graphene with Selectivity at the Atomic Level. *Nano Lett.* **16**, 355–361 (2016).
92. Barinov, A. *et al.* Initial stages of oxidation on graphitic surfaces: Photoemission study and density functional theory calculations. *J. Phys. Chem. C* **113**, 9009–9013 (2009).
93. Hossain, M. Z. *et al.* Chemically homogeneous and thermally reversible oxidation of epitaxial graphene. *Nat. Chem.* **4**, 305–309 (2012).
94. Neila, I. *Applying numerical simulation to model SiC semiconductor devices.*
95. Ruff, M., Mitlehner, H. & Helbig, R. SiC devices: Physics and numerical simulation. *IEEE Trans. Electron Devices* **41**, 1040–1054 (1994).
96. Chow, T. P. & Ghezzi, M. SiC Power Devices. *MRS Proc.* **423**, 49–53 (1996).
97. Müller, S. G. *et al.* Status of SiC bulk growth from an industrial point of view. *J. Cryst. Growth* **211**, 325–332 (2000).
98. Strupinski, W. *et al.* Graphene epitaxy by chemical vapor deposition on SiC. *Nano Lett.* **11**, 1786–1791 (2011).
99. Strupinski, W. *et al.* Formation mechanism of graphene buffer layer on SiC(0001). *Carbon N. Y.* **81**, 63–72 (2015).
100. Tokarczyk, M. *et al.* Structural investigations of hydrogenated epitaxial graphene grown on 4H-SiC (0001). *Appl. Phys. Lett.* **103**, (2013).
101. Fromm, F. *et al.* Contribution of the buffer layer to the Raman spectrum of epitaxial graphene on SiC (0001). *New J. Phys.* **15**, 43031 (2013).
102. Lüth, H. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films. Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films* (2010). doi:10.1007/978-3-642-13592-7
103. Pong, W. T. & Durkan, C. A review and outlook for an anomaly of scanning tunnelling microscopy (STM): Superlattices on graphite. *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**, (2005).
104. Horcas, I. *et al.* WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, (2007).
105. Binnig, G., Gerber, C., Stoll, E., Albrecht, T. R. & Quate, C. F. Atomic Resolution with Atomic Force Microscope. *Europhys. Lett.* **3**, 1281–1286 (1987).
106. Binnig, G. & Quate, C. F. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
107. Gilmore, J. C. V. and I. S. *Surface Analysis – The Principal Techniques 2nd Edition.*

Wiley (2009). doi:10.1002/9780470721582

108. Seah, M. P. The quantitative analysis of surfaces by XPS: A review. *Surf. Interface Anal.* **2**, 222–239 (1980).
109. Hosoi, H. W. and T. *Physics and Technology of Silicon Carbide Devices*. (2012). doi:10.5772/51514
110. Merino, P. *et al.* Graphene etching on SiC grains as a path to interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons formation. *Nat. Commun.* **5**, (2014).
111. Woodruff, D. P. & T.A. Delchar. Modern techniques of surface science. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* (1994). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
112. Heinz, K., Saldin, D. K. & Pendry, J. B. Diffuse LEED and surface crystallography. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2312–2315 (1985).
113. Bauer, E. Low energy electron microscopy. *Rep. Prog. Phys.* **57**, 895–938 (1994).
114. Hayes Griffith, O. & Engel, W. Historical perspective and current trends in emission microscopy, mirror electron microscopy and low-energy electron microscopy. *Ultramicroscopy* **36**, 1–28 (1991).
115. Bauer, E. LEEM and UHV-PEEM: A retrospective. *Ultramicroscopy* **119**, 18–23 (2012).
116. Ohta, T. Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene - Supporting Material. *Science (80-.)*. **313**, 951–954 (2006).
117. Huang, H., Chen, W., Chen, S. & Wee, A. T. S. Bottom-up growth of epitaxial graphene on 6H-SiC(0001). *ACS Nano* **2**, 2513–2518 (2008).
118. de Heer, W. A. *et al.* Epitaxial graphene. *Solid State Commun.* **143**, 92–100 (2007).
119. Berger, C. *et al.* Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science (80-.)*. **312**, 1191–1196 (2006).
120. Hass, J., De Heer, W. A. & Conrad, E. H. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *Journal of Physics Condensed Matter* **20**, (2008).
121. Al-Temimy, A., Riedl, C. & Starke, U. Low temperature growth of epitaxial graphene on SiC induced by carbon evaporation. *Appl. Phys. Lett.* **95**, (2009).
122. Moreau, E., Ferrer, F. J., Vignaud, D., Godey, S. & Wallart, X. Graphene growth by molecular beam epitaxy using a solid carbon source. *Phys. status solidi* **207**, 300–303 (2010).
123. Ohta, T. *et al.* Morphology of graphene thin film growth on SiC(0001). *New J. Phys.* **10**, (2008).

124. Van Bommel, A. J., Crombeen, J. E. & Van Tooren, A. LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface. *Surf. Sci.* **48**, 463–472 (1975).
125. Forbeaux, I., Themlin, J.-M. & Debever, J.-M. Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC(0001): Interface formation through conduction-band electronic structure. *Phys. Rev. B* **58**, 16396–16406 (1998).
126. Hibino, H. *et al.* Microscopic thickness determination of thin graphite films formed on SiC from quantized oscillation in reflectivity of low-energy electrons. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **77**, (2008).
127. Kautz, J. *et al.* Low-energy electron potentiometry: Contactless imaging of charge transport on the nanoscale. *Sci. Rep.* **5**, (2015).
128. Filleter, T., Emtsev, K. V., Seyller, T. & Bennewitz, R. Local work function measurements of epitaxial graphene. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 133117 (2008).
129. Kazakova, O., Panchal, V. & Burnett, T. Epitaxial Graphene and Graphene-Based Devices Studied by Electrical Scanning Probe Microscopy. *Crystals* **3**, 191–233 (2013).
130. Eriksson, J. *et al.* The influence of substrate morphology on thickness uniformity and unintentional doping of epitaxial graphene on SiC. *Appl. Phys. Lett.* **100**, (2012).
131. Melios, C. *et al.* Carrier type inversion in quasi-free standing graphene: Studies of local electronic and structural properties. *Sci. Rep.* **5**, (2015).
132. Pearce, R. *et al.* On the differing sensitivity to chemical gating of single and double layer epitaxial graphene explored using scanning kelvin probe microscopy. *ACS Nano* **7**, 4647–4656 (2013).
133. Giusca, C. E. *et al.* Water Affinity to Epitaxial Graphene: The Impact of Layer Thickness. *Adv. Mater. Interfaces* **2**, (2015).
134. Ziegler, D. *et al.* Variations in the work function of doped single- and few-layer graphene assessed by Kelvin probe force microscopy and density functional theory. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **83**, (2011).
135. Ohno, Y., Maehashi, K., Inoue, K. & Matsumoto, K. Label-free aptamer-based immunoglobulin sensors using graphene field-effect transistors. *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, (2011).
136. Gass, M. H. *et al.* Free-standing graphene at atomic resolution. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 676–681 (2008).
137. Meyer, J. C. *et al.* Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes. *Nano Lett.* **8**, 3582–3586 (2008).
138. Ugeda, M. M. *et al.* Point defects on graphene on metals. *Phys. Rev. Lett.* **107**, (2011).

139. Rodrigo, L., Pou, P. & Pérez, R. Graphene monovacancies: Electronic and mechanical properties from large scale ab initio simulations. *Carbon N. Y.* **103**, 200–208 (2016).
140. Lehtinen, O. *et al.* Effects of ion bombardment on a two-dimensional target: Atomistic simulations of graphene irradiation. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **81**, (2010).
141. Ugeda, M. M. *et al.* Electronic and structural characterization of divacancies in irradiated graphene. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **85**, (2012).
142. Chen, F., Xia, J., Ferry, D. K. & Tao, N. Dielectric screening enhanced performance in graphene FET. *Nano Lett.* **9**, 2571–2574 (2009).
143. Kelly, K. F., Sarkar, D., Hale, G. D., Oldenburg, S. J. & Halas, N. J. Threefold Electron Scattering on Graphite Observed with C60-Adsorbed STM Tips. *Science (80-.).* **273**, 1371–1373 (1996).
144. Niyogi, S. *et al.* Covalent Chemistry for Graphene Electronics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2487–2498 (2011).
145. Telychko, M. *et al.* Electronic and Chemical Properties of Donor, Acceptor Centers in Graphene. *ACS Nano* **9**, 9180–9187 (2015).
146. Speck, F. *et al.* The quasi-free-standing nature of graphene on H-saturated SiC(0001). *Appl. Phys. Lett.* **99**, (2011).
147. Hashimoto, A., Suenaga, K., Gloter, A., Urita, K. & Iijima, S. Direct evidence for atomic defects in graphene layers. *Nature* **430**, 870–873 (2004).
148. Chen, J. H., Li, L., Cullen, W. G., Williams, E. D. & Fuhrer, M. S. Tunable Kondo effect in graphene with defects. *Nat. Phys.* **7**, 535–538 (2011).
149. Li, H. *et al.* Site-selective local fluorination of graphene induced by focused ion beam irradiation. *Sci. Rep.* **6**, (2016).
150. Zhao, M. *et al.* Large-scale chemical assembly of atomically thin transistors and circuits. *Nat. Nanotechnol.* **11**, 954–959 (2016).
151. Kim, S. J. *et al.* Tunable functionalization of graphene nanosheets for graphene-organic hybrid photodetectors. *Nanotechnology* **27**, (2016).
152. Otero-Irurueta, G. *et al.* Adsorption and coupling of 4-aminophenol on Pt(111) surfaces. *Surf. Sci.* **646**, 5–12 (2016).
153. Merino, P. *et al.* Ortho and para hydrogen dimers on G/SiC(0001): Combined STM and DFT study. *Langmuir* **31**, 233–239 (2015).
154. Dean, C. R. *et al.* Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 722–726 (2010).
155. Celasco, E. *et al.* CO chemisorption at vacancies of supported graphene films: a

- candidate for a sensor? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 18692–18696 (2016).
156. Lonkar, S. P., Deshmukh, Y. S. & Abdala, A. A. Recent advances in chemical modifications of graphene. *Nano Research* **8**, 1039–1074 (2015).
 157. Kaplan, A. *et al.* Current and future directions in electron transfer chemistry of graphene. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 4530–4571 (2017).
 158. Bueno, R. A. *et al.* Highly selective covalent organic functionalization of epitaxial graphene. *Nat. Commun.* **8**, (2017).
 159. Muntwiler, M. *et al.* Surface science at the PEARL beamline of the Swiss Light Source. in *Journal of Synchrotron Radiation* **24**, 354–366 (2017).
 160. Burton, J., Sun, L., Long, F., Feng, Z. & Ferguson, I. First- and second-order Raman scattering from semi-insulating 4H-SiC. *Phys. Rev. B* **59**, 7282–7284 (1999).
 161. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports* **473**, 51–87 (2009).
 162. Ferrari, A. & Basko, D. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–46 (2013).
 163. Grassetti, D. R. & Murray, J. F. The effect of 2,2'-dithiodipyridine on thiols and oxidizable substrates of ehrlich ascites cells and of normal mouse tissues. *Biochem. Pharmacol.* **16**, 2387–2393 (1967).
 164. PEDERSEN, A. O. & JACOBSEN, J. Reactivity of the Thiol Group in Human and Bovine Albumin at pH 3–9, as Measured by Exchange with 2,2'-Dithiodipyridine. *Eur. J. Biochem.* **106**, 291–295 (1980).
 165. Ma, H. *et al.* Graphene-Based Optical and Electrochemical Biosensors: A Review. *Analytical Letters* **46**, 1–17 (2012).
 166. Vericat, C. *et al.* Following Adsorption Kinetics at Electrolyte/Metal Interfaces through Crystal Truncation Scattering: Sulfur on Au(111). *Phys. Rev. Lett.* **90**, 4 (2003).
 167. Vericat, C. *et al.* Sulfur-substrate interactions in spontaneously formed sulfur adlayers on Au(111). *Langmuir* **17**, 4919–4924 (2001).
 168. J. Turkevich; P.C. Stevenson; J. Hiller. NICHT ZITIEREN!!! Synthesis of Gold Nanoparticles Turkevich method. *Faraday Discuss.* **11**, 55–75 (1951).
 169. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55–75 (1951).
 170. Daniel, M. C. & Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications Toward Biology,

- Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Reviews* **104**, 293–346 (2004).
171. Martínez, L. *et al.* Generation of nanoparticles with adjustable size and controlled stoichiometry: Recent advances. *Langmuir* **28**, 11241–11249 (2012).
 172. He, S. *et al.* Graphene-based high-efficiency surface-enhanced Raman scattering-active platform for sensitive and multiplex DNA detection. *Anal. Chem.* **84**, 4622–4627 (2012).
 173. Zaniewski, A. M., Trimble, C. J. & Nemanich, R. J. Modifying the chemistry of graphene with substrate selection: A study of gold nanoparticle formation. *Appl. Phys. Lett.* **106**, (2015).
 174. Li, Y., Bao, L., Zhou, Q., Ou, E. & Xu, W. Functionalized Graphene Obtained via Thiol-Ene Click Reactions as an Efficient Electrochemical Sensor. *Chemistry Select* 9284–9290 (2017).
 175. Moreno, M. Aptasensor. in *Encyclopedia of Astrobiology* 114–115 (2015).
 176. Martínez, J. I., Abad, E., Flores, F. & Ortega, J. Simulating the organic-molecule/metal interface TCNQ/Au(111). *Phys. Status Solidi Basic Res.* **248**, 2044–2049 (2011).
 177. Martínez, J. I., Abad, E., González, C., Ortega, J. & Flores, F. Theoretical characterization of the TTF/Au (1 1 1) interface: STM imaging, band alignment and charging energy. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **13**, 399–408 (2012).
 178. Otero-Irurueta, G. *et al.* On-surface self-organization of a robust metal–organic cluster based on copper(Cu^{II}) with chloride and organosulphur ligands. *Chem. Commun.* **51**, 3243–3246 (2015).
 179. Martínez, J. I., Abad, E., González, C., Flores, F. & Ortega, J. Improvement of scanning tunneling microscopy resolution with H-sensitized tips. *Phys. Rev. Lett.* **108**, (2012).
 180. Lewis, J. P. *et al.* Advances and applications in the FIREBALL ab initio tight-binding molecular-dynamics formalism. *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **248**, 1989–2007 (2011).
 181. Giannozzi, P. *et al.* QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, (2009).
 182. Basanta, M. A., Dappe, Y. J., Jelínek, P. & Ortega, J. Optimized atomic-like orbitals for first-principles tight-binding molecular dynamics. *Comput. Mater. Sci.* **39**, 759–766 (2007).
 183. Jelínek, P., Wang, H., Lewis, J. P., Sankey, O. F. & Ortega, J. Multicenter approach to the exchange-correlation interactions in ab initio tight-binding methods. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **71**, (2005).

184. Fuchs, M. & Scheffler, M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Comput. Phys. Commun.* **119**, 67–98 (1999).
185. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* **27**, 1787–1799 (2006).
186. Perdew, J., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
187. Barone, V. *et al.* Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases. *J. Comput. Chem.* **30**, 934–939 (2009).
188. Rappe, A. M., Rabe, K. M., Kaxiras, E. & Joannopoulos, J. D. Optimized pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **41**, 1227–1230 (1990).
189. Mounet, N. & Marzari, N. First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **71**, (2005).
190. Bader, R. F. W. *Atoms in molecules: A Quantum Theory*. 59.77.33.35 (1990). doi:10.1002/0470845015
191. Blanco, J. M., Flores, F. & Pérez, R. STM-theory: Image potential, chemistry and surface relaxation. *Progress in Surface Science* **81**, 403–443 (2006).
192. Blanco, J. M. *et al.* First-principles simulations of STM images: From tunneling to the contact regime. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **70**, (2004).
193. Gonzalez, C. *et al.* Formation of atom wires on vicinal silicon. *Phys. Rev. Lett.* **93**, (2004).

LISTA DE PUBLICACIONES Y PATENTES GENERADAS DURANTE LA TESIS.

- R. A. Bueno, J. I. Martínez, R. Luccas, N. Ruiz del Arbol, C. Munuera, I. Palacio, K. Lauwaet, F. J. Palomares, S. Thakur, J.-M. Baranowski, W. Strupinski, M. F. Lopez, F. Mompean, M. García-Hernandez, J. A. Martín-Gago, "Highly selective covalent organic functionalization of epitaxial graphene", *Nat. Commun.*, 8 (2017) 15306.

- R. Bueno, J. I. Martínez, R. Luccas, M. F. López, F. Mompeán, M. García-Hernández y J. A. Martín-Gago, "Procedimiento de obtención de un grafeno funcionalizado covalentemente con una molécula orgánica", número de solicitud de patente P201630971, entidad titular: CSIC, país: España, (2016).

- José I. Martínez, Rebeca A. Bueno, Irene Palacio y José A. Martín-Gago, "Ampliando las Aplicaciones del Grafeno", *Revista Española de Física (Real Sociedad Española de Física - RSEF)*. Sección de la revista: Puntos de Interés. Número: Vol. 31, No 3 (2017) Julio-Septiembre.

- G. Otero-Irurueta, J. I. Martínez, R.A. Bueno, F. J. Palomares, H. J. Salavagione, M. Singh, J. Méndez, G. J. Ellis, M. F. López, J. A. Martín-Gago,, "Adsorption and Coupling of 4-aminophenol on Pt(111) surfaces", *Surf. Sci.*, 646 (2016) 5.

- R. A. Bueno, I. Palacio, C. Munuera, L. Aballe, M. Foerster, W. Strupinski, M. García-Hernández, J. A. Martín-Gago, M. F. López, "Influence of hydrogen intercalation on the structural properties of epitaxial graphene on SiC(0001)" (en preparación).

- R. Bueno, M. Marciello, M. Moreno, C. Sánchez-Sánchez, J.I. Martínez, L. Martínez, E. Prats-Alfonso, A. Guimerà-Brunet, F. Monpean, M. García-Hernandez, Y. Huttel, P. Morales, C. Briones, M.F. López, G.J. Ellis, L. Vázquez, J. A. Martín-Gago, "Highly controlled thiol functionalization of epitaxial graphene presents a facile and versatile route for nano-bio-hybrid interfaces" (en preparación).