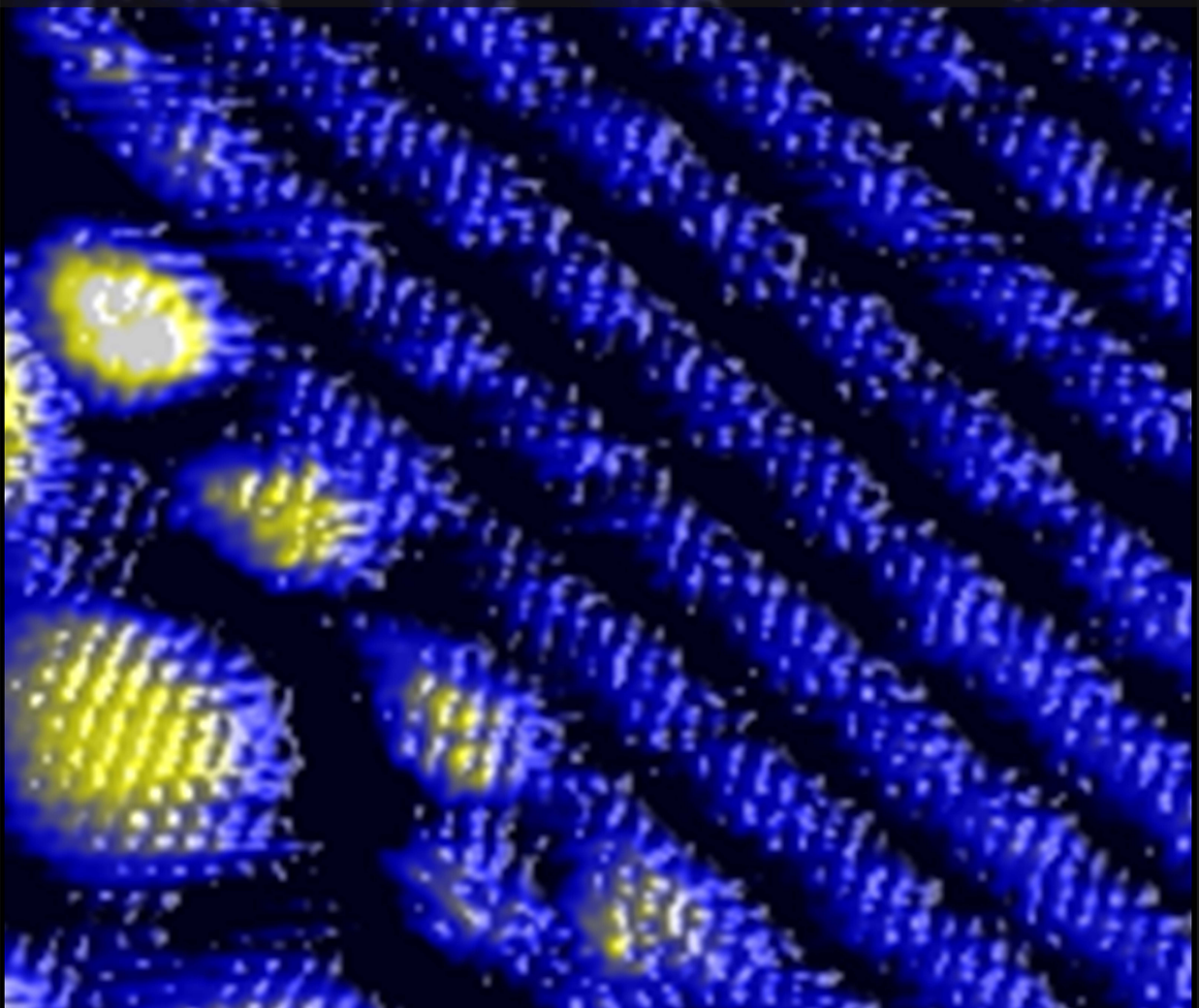


Estudio del crecimiento, difusión, intercalación y dopaje en grafeno/Rh(111) mediante STM en condiciones de UHV

Ana Martín Recio
Tesis Doctoral



Universidad Autónoma de Madrid
Departamento de Física de la Materia Condensada
Madrid, julio de 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Departamento de Física de la Materia Condensada



Tesis presentada por

Ana Martín Recio

para optar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas

Director de Tesis

Dr. José María Gómez Rodríguez

Madrid, julio 2016

A mamá, papá y María

Índice

Motivación y resumen	9
Capítulo 1. Introducción	13
1.1. La microscopía de efecto túnel: funcionamiento y modos de medida	16
1.2. Descripción del sistema experimental	22
1.3. Introducción al grafeno crecido sobre metales de transición.....	28
1.3.1. El grafeno	29
1.3.2. Métodos generales de obtención y crecimiento de grafeno	32
1.3.3. Distinción entre sistemas grafeno/metal débil y fuertemente acoplados	33
1.4. Bibliografía	39
Capítulo 2. Caracterización de grafeno sobre Rh(111)	45
2.1. Antecedentes	47
2.2. Crecimiento de grafeno.....	50
2.3. Caracterización de los nuevos dominios rotacionales	54
2.3.1. Análisis experimental	56
2.3.2. Modelo geométrico.....	58
2.4. Cambios en la corrugación aparente de los patrones de moiré	61
2.4.1. Descripción experimental	62
2.4.2. Cálculos de primeros principios y simulaciones de STM.....	66
2.5. Estabilidad de los patrones de moiré observados	73
2.6. Resumen.....	75
2.7. Bibliografía	77
Capítulo 3. Crecimiento y nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)	81
3.1. La molécula 1,3,5-triacina	85
3.2. Antecedentes y motivación.....	88
3.3. Descripción experimental.....	98
3.4. Adsorción de la molécula sobre grafeno/Rh(111)	100

3.5. Difusión y nucleación de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111).....	103
3.6. Dependencia con el patrón de moiré en la difusión y nucleación de s-triacina en grafeno/Rh(111)	108
3.7. Resumen de todos los experimentos de crecimiento de estructuras ordenadas de 1,3,5-triacina sobre superficies de tipo grafeno realizados en nuestro laboratorio	109
3.8. Bibliografía.....	112
Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado.....	119
4.1. Preparación de la muestra	123
4.2. Caracterización mediante STM y LEED	128
4.3. Variación de las corrugaciones aparente y geométrica y su relación con el desacoplamiento electrónico de la lámina de grafeno	135
4.4. Mecanismos de intercalación.....	146
4.4.1. Disociación del oxígeno molecular y difusión en la superficie	146
4.4.2. Puntos de entrada del oxígeno	150
4.4.3. Movilidad del oxígeno en la intercara para un átomo de oxígeno aislado.....	153
4.4.4. Desacoplamiento de las zonas <i>bridge</i> del moiré.....	157
4.5. Resumen	159
4.6. Bibliografía.....	161
Capítulo 5. Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición sustitucional	167
5.1. N-grafeno/Pt(111): un ejemplo de dopaje de grafeno débilmente acoplado al metal.....	171
5.1.1. Métodos de preparación de la muestra	172
5.1.2. Determinación del tipo de incorporación del nitrógeno a la red de grafeno	178
5.2. N-grafeno/Rh(111)	185
5.2.1. Métodos de preparación de la muestra	185
5.2.2. Caracterización de los defectos inducidos por N en grafeno/Rh(111)	191
5.3. N-grafeno/O-(2×1)/Rh(111)	193

5.3.1. Preparación de la muestra	193
5.3.2. Caracterización de la estructura del nitrógeno en N-G/O-(2x1)/Rh(111)	195
5.3.3. Dependencia con el potencial de túnel.....	197
5.4. Resumen y comparación de los sistemas grafeno/Rh(111), grafeno/Pt(111) y grafeno/O-(2x1)/Rh(111) dopados con nitrógeno sustitucional	201
5.5. Bibliografía	203
Conclusiones generales	209
Publicaciones	213
Agradecimientos	215

Motivación y resumen

En 2004 los físicos Andre Geim, Konstantin Novoselov y colaboradores consiguieron, por primera vez, aislar una única capa de grafito. Con su magnífico descubrimiento despertaron la imaginación de muchos científicos, introduciendo nuevas ideas y posibilidades en centros de investigación de todo el mundo y abriendo así las puertas al nuevo mundo de los materiales bidimensionales. Desde entonces, se han hecho grandes e importantes avances en el estudio de las propiedades físicas del grafeno así como, también, se ha conseguido separar o crecer monocapas de otros materiales como los dicalcogenuros de metales de transición. En el caso del grafeno, los motivos de que haya sido, y siga siendo, el centro de la revolución científica y tecnológica, son sus numerosas y excepcionales propiedades, algunas de las cuales ya habían sido predichas, años atrás en 1947, por el científico teórico canadiense P. R. Wallace, y otras han sido recientemente descubiertas. En reconocimiento a sus estudios sobre el grafeno y por ser los desencadenantes de esta increíble revolución, Geim y Novoselov fueron galardonados con el Premio Nobel de Física en 2010.

Algunas de las sorprendentes características del grafeno son su extrema dureza, flexibilidad, conductividad eléctrica y térmica, y transparencia. Llama la atención, particularmente, su estructura electrónica, debido a que las bandas de valencia y conducción, con forma cónica en los vértices de la primera zona de Brillouin, se tocan en un único punto al nivel de Fermi, llamado punto de Dirac. Debido a la dispersión lineal en esta zona, los electrones se comportan como fermiones de Dirac sin masa efectiva y con velocidades de Fermi del orden de 10^6 m/s. Por estas y muchas otras peculiaridades, el grafeno parece ser un punto clave en el desarrollo tecnológico futuro en el que se pretende sustituir al silicio por átomos de carbono. Pero para llegar a una aplicación tecnológica real, la ciencia, primero, debe haber estudiado bien todas sus posibilidades y potenciales. Este conocimiento nos permitirá crecer u obtener un grafeno de la mejor calidad posible y, a escala macroscópica, modificar sus propiedades eléctricas o mecánicas dependiendo del objetivo que se tenga en cada caso, y manipularlo para su incorporación al dispositivo. Esta tesis nace en medio de todos estos estudios y desarrollos. Con la intención de contribuir, este trabajo aborda, desde un punto de vista fundamental, algunos de los primeros procesos necesarios en esta cadena. Éstos son: el crecimiento de grafeno de alta calidad en sustratos metálicos, la modificación intencionada de sus propiedades a través del dopaje o del ensamblaje de moléculas orgánicas sobre el grafeno, y el desacoplamiento estructural y electrónico de la monocapa de grafeno respecto al sustrato metálico.

Motivación y resumen

Todo el estudio presentado aquí se enmarca dentro del campo de la física de superficies ya que ha sido realizado experimentalmente en condiciones de ultra-alto vacío (UHV, *ultra-high vacuum*) y con la microscopía de efecto túnel de temperatura variable (VT-STM, *variable temperature scanning tunneling microscopy*) como técnica fundamental. La posibilidad de variar la temperatura abre un abanico de posibilidades y experimentos accesibles con el STM. Nos permite, por ejemplo, estudiar procesos activados térmicamente, ralentizar los procesos de difusión superficial para poder observarlos experimentalmente o mejorar nuestra resolución espectroscópica si se alcanzan temperaturas criogénicas. También se han utilizado otras técnicas experimentales complementarias como la difracción de electrones de baja energía (LEED, *low energy electron diffraction*) o la espectroscopía de electrones Auger (AES, *Auger electron spectroscopy*). Además, la autora del trabajo aquí presentado ha utilizado el lenguaje de programación Fortran para realizar modelos geométricos de los sistemas experimentales observados. Los cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y las simulaciones de STM que se muestran han sido realizados por Carlos Romero Muñiz, Pablo Pou y Rubén Pérez en colaboración con nuestro grupo.

Esta memoria se ha dividido en cinco capítulos. El primero de ellos comienza con una introducción breve al STM y sus modos de medida, siguiendo con la presentación del sistema experimental utilizado durante toda esta tesis y termina con una descripción sencilla del grafeno. En este último apartado, se hará hincapié en el crecimiento de grafeno sobre metales por descomposición de hidrocarburos en fase vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) en UHV ya que ha sido la técnica principal de esta tesis, y en la distinción entre sistemas grafeno/metal débil y fuertemente acoplados ya que esta clasificación será fundamental para entender la importancia y novedad de los resultados que en esta tesis se muestran.

En el segundo capítulo se presenta el estudio realizado sobre el crecimiento de grafeno en Rh(111) mediante CVD y segregación de carbono del volumen del metal a altas temperaturas. Se mostrará que, a pesar de lo que se proponía en general para casos de interacción fuerte entre el grafeno y el metal, el grafeno crece con diferentes orientaciones sobre el Rh(111), formando un patrón de moiré diferente para cada dominio rotacional. Con la ayuda de cálculos de primeros principios, se describe el mecanismo que estabiliza todos estos patrones y cómo la corrugación de los mismos es un parámetro fundamental en este proceso.

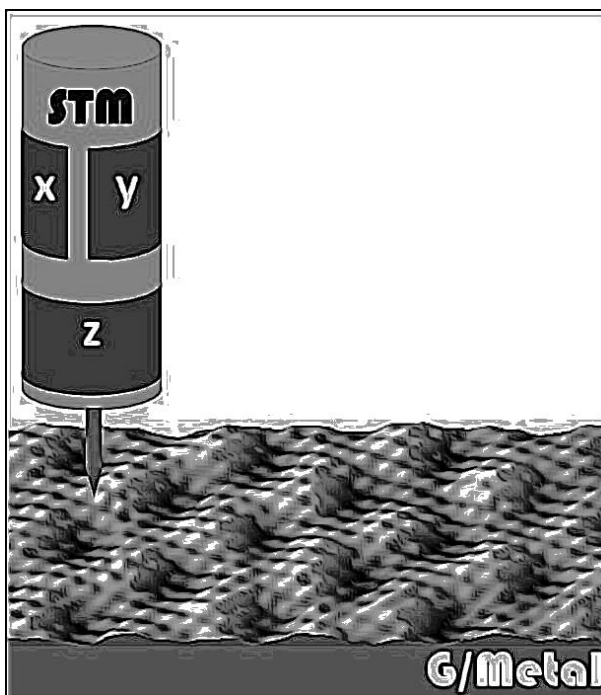
En el tercer capítulo se describe la difusión y el crecimiento de sub-monocapas ordenadas de la molécula orgánica 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111). Este trabajo queda enmarcado en un proyecto más amplio y complementa y da mayor alcance al estudio realizado con anterioridad en el mismo laboratorio durante la tesis doctoral de Antonio J. Martínez Galera, en el que se depositó esta molécula en grafito altamente

orientado (HOPG), en grafeno/Pt(111) y en Cu(111). Los modos de difusión y nucleación de las moléculas en una superficie claramente son dependientes del tipo de interacción que la molécula sufre tanto con el sustrato como con las moléculas vecinas. Por eso, el objetivo de este estudio es el de ver cómo afectan las diferentes interacciones grafeno-sustrato en las interacciones de las moléculas con el grafeno. De este modo, con el trabajo final en grafeno/Rh(111), se compararán los cuatro sustratos estudiados en nuestro laboratorio.

En el cuarto capítulo se hace una descripción detallada del proceso de intercalación de oxígeno atómico entre el grafeno y el Rh(111). Gracias al buen control de la temperatura y la presión en el sistema, se ha podido observar paso a paso la transición de un grafeno acoplado al metal, a un grafeno estructural y electrónicamente desacoplado. Con el STM hemos sido capaces de seguir fácilmente las diferentes etapas de la intercalación gracias a nuestro estudio de la dependencia de la corrugación con el grado de intercalación. De este modo, quedan descritos experimental y teóricamente, combinando, de nuevo, datos experimentales con cálculos DFT, la mayoría de los procesos ocurridos desde que se expone la muestra a la fuente de oxígeno molecular, hasta que se obtiene finalmente un grafeno con propiedades parecidas a las del grafeno aislado: la disociación de la molécula y posterior difusión atómica sobre la superficie de grafeno, los mecanismos de penetración del oxígeno en la intercara a partir de los escalones superficiales, la movilidad del oxígeno en la intercara, la variación de la corrugación según el oxígeno se va incorporando y, por último, el desacoplamiento electrónico y el dopaje del grafeno cuando el proceso de intercalación ha sido completado.

Finalmente, el capítulo cinco muestra nuestro estudio sobre el crecimiento y la caracterización de grafeno dopado por sustitución de átomos de carbono con átomos de nitrógeno. Se han utilizado dos técnicas de preparación de las muestras diferentes sobre dos sistemas grafeno/metal antagónicos: grafeno/Rh(111) como modelo de interacción fuerte y grafeno/Pt(111) como caso típico de interacción débil. Por último, y como cabría plantearse, se junta la técnica de la intercalación de oxígeno para obtener un sistema de grafeno bien desacoplado sobre Rh(111), con el dopaje con nitrógeno.

Capítulo 1. Introducción



El microscopio de efecto túnel (STM, *scanning tunneling microscope*) se ha convertido en una técnica fundamental en el campo de la física de superficies desde su invención en 1982 por Binnig y Rohrer [1]. Entonces, esta herramienta permitió por primera vez, el estudio directo de las superficies a escala atómica en el espacio real [2]. Con el tiempo, las utilidades y posibilidades del STM han ido en aumento ya que también se ha utilizado para la manipulación de estructuras a nivel atómico [3-5] y para la observación de otros fenómenos físicos como los patrones de interferencia cuántica debidos a la dispersión de electrones en estados de superficie de tipo Shockley (ondas estacionarias) [6], los corrales cuánticos [4] o la observación en el espacio real de los vórtices en un superconductor de tipo II [7, 8]. Con la creación del STM nace, además, una nueva familia de microscopías llamadas de proximidad (SPM, *scanning probe microscopy*) en la que también se incluyeron, posteriormente, el SNOM (*scanning near-field optical microscope*) y el microscopio de fuerzas atómicas (AFM, *atomic force microscope*). Todos ellos se caracterizan por la capacidad de obtener información a escala nanométrica o, incluso atómica, a través del barrido de la superficie con una sonda que interactúa con la superficie en cuestión. Es de estas interacciones de donde se extraen las propiedades geométricas, electrónicas y/o mecánicas de la superficie a escala local.

Otras técnicas complementarias a las microscopías de proximidad, y que también se han utilizado en esta tesis, son la difracción de electrones de baja energía (LEED, *low energy electron diffraction*), con la que se obtiene información de la estructura cristalina de la superficie en el espacio recíproco y la espectroscopía de electrones Auger (AES, *Auger electron spectroscopy*), que proporciona la composición química de la superficie. De todas estas técnicas mencionadas se deduce la grandísima importancia de la limpieza de la superficie a estudiar y de ello la necesidad de utilizar, en muchos casos, sistemas de ultra-alto vacío (UHV, *ultra high vacuum*) en los que preparar las muestras y mantenerlas limpias el tiempo suficiente como para poder analizarlas. Como es obvio, todas estas técnicas están siendo fundamentales en el estudio de materiales bidimensionales y de las interacciones de éstos con otras superficies. Especialmente gracias a las microscopías de fuerzas y de efecto túnel, muchísimas de las propiedades más importantes del grafeno, entre otros, han podido ser descubiertas y analizadas con gran detalle.

Dado que el trabajo aquí presentado trata sobre el estudio del grafeno sobre metales de transición por medio de la microscopía de efecto túnel y en ultra-alto vacío, en este primer capítulo introductorio se pretende dar una visión general a los conceptos mencionados: el STM, el sistema experimental de UHV y el grafeno. El primer apartado es una presentación de la técnica STM y de los modos de medida más utilizados durante esta tesis. En el segundo se describe el sistema experimental

de ultra-alto vacío y el tercero es una introducción al sistema estudiado, el grafeno sobre metales de transición, sus propiedades y métodos de obtención y crecimiento.

1.1. La microscopía de efecto túnel: funcionamiento y modos de medida

El principio básico de funcionamiento del microscopio de efecto túnel es bastante sencillo. Como su propio nombre indica, está basado en un concepto mecano-cuántico llamado efecto túnel por el cual, una partícula incidente sobre una barrera de energía potencial mayor que la energía cinética de la partícula tiene una probabilidad distinta de cero de que ésta atraviese dicha barrera. Si ahora pensamos en la superficie de un conductor o semiconductor, la interacción con el vacío es una barrera de energía para los electrones del material, con una altura de la barrera dada por la función de trabajo ϕ del mismo (energía necesaria para mover un electrón de un material, desde el nivel de Fermi al nivel de vacío). Si se quiere crear una corriente por efecto túnel, será necesario tener dos electrodos, de modo que supongámoslos planos y separados por un medio dieléctrico, como el vacío, como se muestra en la figura 1.1a. Según esta teoría cuántica, la probabilidad de transmitir un electrón a través de la barrera disminuirá exponencialmente con la anchura de ésta. Así, cuando el espacio entre electrodos es demasiado ancho, ambos electrodos no llegarán a interactuar (figura 1.1a). Sin embargo, si los acercamos lo suficiente, el electrodo con menor función de trabajo cederá electrones al de mayor ϕ hasta que sus niveles de Fermi queden alineados (figura 1.1b). Una vez alcanzada esta situación de equilibrio, si se aplica 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 definida como corriente túnel. La probabilidad de que estos electrones contribuyan a la corriente túnel se le llama probabilidad de transmisión y, como ya se mencionó, decae exponencialmente con la anchura de la barrera:

$$T \approx e^{-2\kappa d}, \text{ con } \kappa = \sqrt{2m(\phi - E)/\hbar^2} \quad \text{eq. (1.1)}$$

donde d es la anchura de la barrera, m es la masa de la partícula, ϕ la altura de la barrera, que se suele aproximar por el valor medio de las funciones de trabajo de los dos electrodos, E la energía de la partícula y $\hbar = h/2\pi$ la constante de Planck reducida.

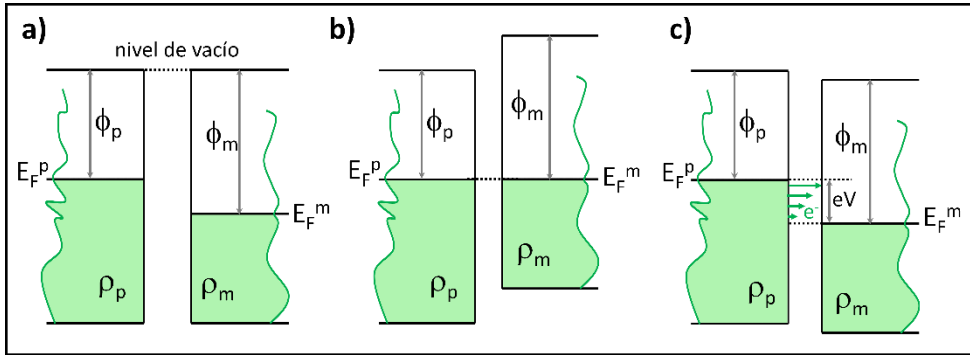


Figura 1.1. Esquema de electrodos planos y paralelos (punta y muestra) en el que se describe el proceso túnel. **a)** Los electrodos están alejados de modo que no hay interacción electrónica. Sus niveles de vacío son iguales. **b)** Los electrodos están cerca por lo que la interacción electrónica hace que los electrones fluyan por efecto túnel y se alineen sus niveles de Fermi. **c)** Al aplicar una diferencia de potencial entre ambos, se crea una corriente túnel continua.

Esta situación se complica bastante cuando nos aproximamos más a la realidad del STM y suponemos, en vez de dos electrodos planos, una superficie –nuestra muestra- y una sonda. Ésta última es una punta muy afilada con forma desconocida a nivel atómico y a unas distancias del otro electrodo de unos pocos angstroms. El dos veces galardonado con el premio Nobel de Física, John Bardeen, estableció, bastante antes de la invención del STM, el formalismo adecuado [9] que se utilizó posteriormente para la solución del problema. Utilizando la aproximación de Bardeen, los estados electrónicos de los dos electrodos no se ven modificados al aproximar uno al otro, sino que son los mismos que si ambos estuviesen aislados. Tersoff y Hamann desarrollaron la aproximación considerando ya una punta y una superficie a partir del formalismo de Bardeen, lo que finalmente daría una expresión para la corriente túnel [10, 11]. Dicha aproximación consiste en asumir funciones de trabajo iguales para ambos electrodos, temperatura cero, régimen de pequeños voltajes túnel (muy cerca del nivel de Fermi) y por último, simula la sonda del STM como una punta de radio R y cuya función de onda sea de tipo s (figura 1.2). Siguiendo estas pautas, la corriente túnel resulta ser directamente proporcional a la densidad local de estados (LDOS, *local density of states*) de la muestra al nivel de Fermi en la posición de la punta ($\rho_m(\vec{r}, E_F)$ en figura 1.2a). Teniendo en cuenta esto, las imágenes de STM serían, por lo tanto, un buen mapa de la LDOS de la muestra a nivel de Fermi. Si bien, esta aproximación ya nos da una idea de la importancia de la información que podremos obtener de medidas de STM, al menos dos de esas aproximaciones deben corregirse para obtener un resultado realista.

Capítulo 1. Introducción

Si, por un lado, la función de onda de la punta no fuese de tipo s, sino que tuviese una configuración más compleja, la corriente túnel sería en realidad una convolución de las densidades locales de estados de punta y muestra. Si, por otro lado, nos alejamos del nivel de Fermi aplicando un voltaje V , siempre por debajo de la función de trabajo (típicamente 4-5 eV), la contribución total a la corriente túnel, como se muestra en el esquema de la figura 1.1b, sería la integral para energías entre el nivel de Fermi y $E_F + eV$ de las LDOS de la punta y de la muestra multiplicadas por la transmitividad de la barrera ($T(\vec{r}, E, eV)$) (figura 1.2b).

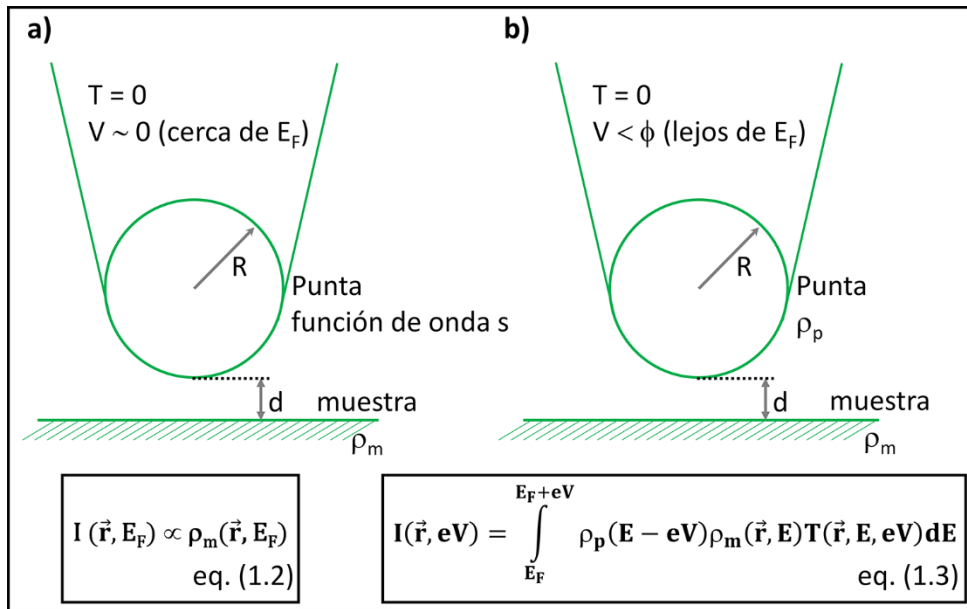


Figura 1.2. Esquemas del sistema punta-muestra según el modelo de Tersoff y Hamann [10] y sus correspondientes soluciones para la corriente túnel en dos aproximaciones distintas: **a)** si se considera la punta esférica con función de onda s y voltajes entre punta y muestra muy cercanos al nivel de Fermi, la corriente túnel es directamente proporcional a la LDOS de la muestra al nivel de Fermi. **b)** Si por el contrario, la LDOS de la punta es más compleja y se aumenta el intervalo de voltaje entre punta y muestra, la contribución a la corriente túnel será la convolución de las LDOS de punta y muestra con energías entre el nivel de Fermi y $E_F + eV$.

La necesidad de una definición certera de la corriente túnel yace en la importancia de una buena interpretación de las imágenes de STM. Dicho esto, es fundamental tener en cuenta que, derivado de las definiciones de corriente túnel mostradas, la información obtenida a través de estas imágenes no viene directamente de la topografía de la superficie, sino de la LDOS de la misma. Como se observa en la figura 1.3, si asumimos que la punta está siempre a tierra y una

diferencia de potencial negativa (-V) es aplicada a la muestra, nos dará acceso a los estados ocupados de la muestra entre E_F y $E_F + eV$ (figura 1.3a). Mientras que una diferencia de potencial positiva (V), nos permitirá extraer información de los estados vacíos de la muestra entre E_F y $E_F - eV$ (figura 1.3b).

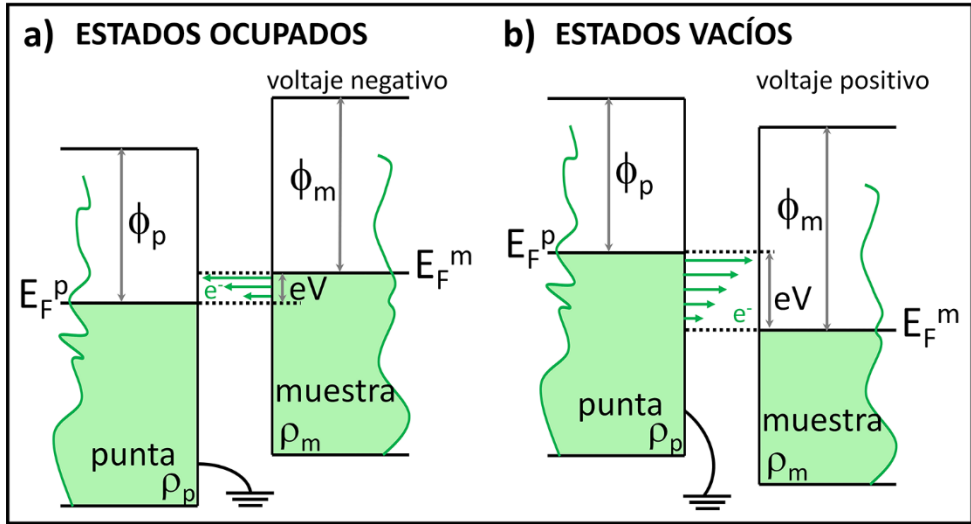


Figura 1.3. Representación esquemática de las energías en una unión túnel de STM. Considerando la punta conectada a tierra: **a)** un potencial negativo (-V) en la muestra da acceso a los estados ocupados de ésta entre E_F y $E_F + eV$. **b)** En cambio, un potencial positivo (V) permite observar los estados vacíos de la muestra entre E_F y $E_F - eV$.

Una vez comprendida la teoría básica del STM, veamos cómo es físicamente este microscopio para poder entender del todo su versatilidad. Del diseño gracias al cual Binnig y Rohrer ganaron el premio Nobel en 1986 a los modelos que hoy en día se utilizan, ha habido grandes cambios y mejoras pero los principios básicos siguen siendo los mismos y el funcionamiento bastante parecido. La figura 1.4a, extraída de [1], muestra el primer diseño de un STM y en la figura 1.4b, el diseño de la cabeza de STM utilizada durante esta tesis doctoral [12] (esquema cortesía de A. J. Martínez-Galera). Si bien las geometrías y dimensiones son completamente diferentes, el funcionamiento es el mismo: como se muestra en la figura 1.4c, la punta del microscopio está unida a un piezoeléctrico sectorizado (piezo de ahora en adelante), gracias al cual la punta podrá hacer barridos en los ejes x y y a la vez que alejarse o acercarse a la muestra en el eje z . El diagrama de operación (figura 1.4c) es el siguiente: a través de convertidores digital-analógico (DAC), el piezo barrerá el área de la superficie especificado a través del voltaje aplicado en los sectores x y y . La señal recogida de ese barrido es la corriente túnel, la cual, por medio de un convertor I/V y otro analógico/digital (ADC), es analizada en nuestro ordenador.

Capítulo 1. Introducción

A medida que se realiza este barrido, el programa corregirá la posición en z a través del sistema de retroalimentación. Es importante recordar que la distancia típica punta-muestra es de unos pocos angstroms ($\sim 5 - 10 \text{ \AA}$), de modo que cualquier pequeña variación en la altura de la muestra se traduce en una variación notable de la señal de corriente.

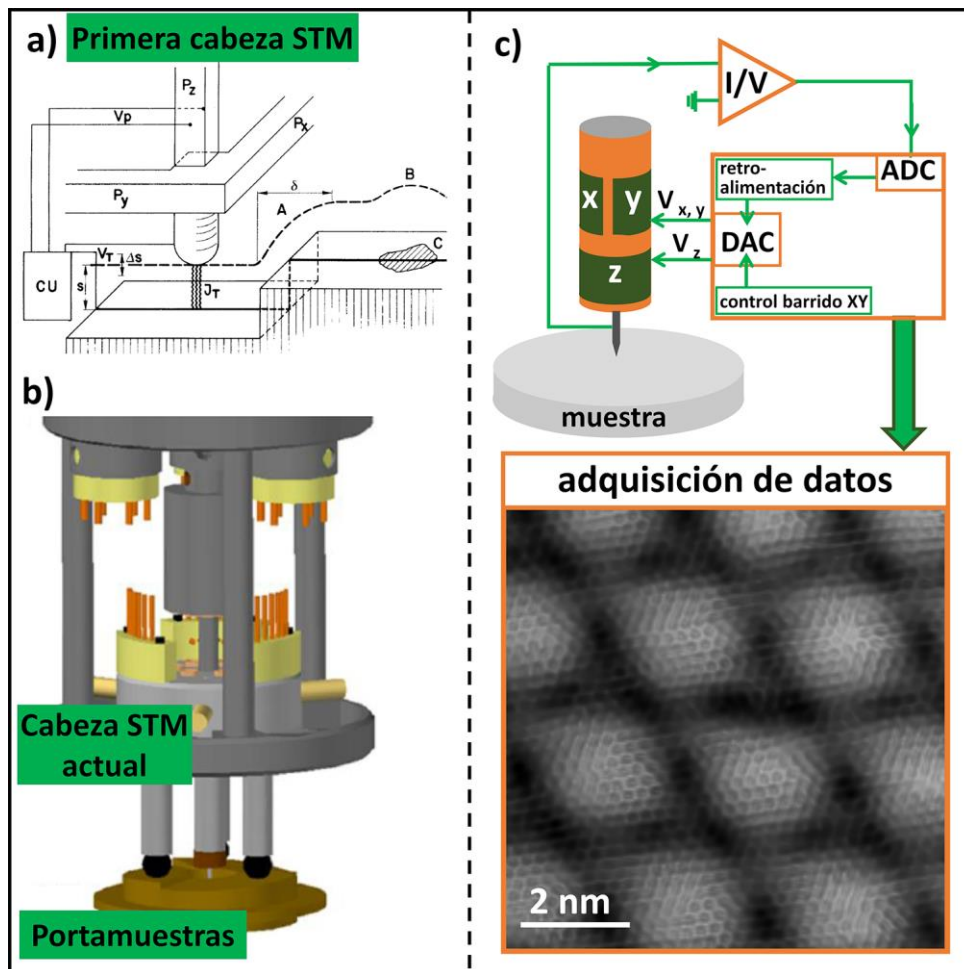


Figura 1.4. Descripción esquemática de un STM y su funcionamiento. **a)** Diseño de la cabeza de STM que desarrollaron Binnig y Rohrer en 1982 [1]. **b)** Diseño de la cabeza de STM utilizada durante esta tesis y desarrollada por A. J. Martínez-Galera [12]. **c)** Diagrama de operación de un STM.

Así, fijando un valor determinado de corriente, el sistema de retroalimentación alejará o acercará la punta de la muestra en función del aumento o disminución de la corriente medida, respectivamente. El resultado final del barrido es una imagen

como la mostrada en la figura 1.4c. A este modo de medida se le llama modo de corriente constante (figura 1.5a).

Existe otro modo de adquisición de imágenes de STM alternativa llamado de altura constante. Este modo consiste en desactivar el sistema de retroalimentación de modo que el parámetro fijo no sea la corriente sino la posición en z de la punta (figura 1.5b). Así, las variaciones en topografía cuando se mide en corriente constante serán las correcciones en z inducidas por el sistema de retroalimentación, mientras que en el caso de altura constante serán directamente los cambios en corriente. El modo más utilizado normalmente es el primero ya que el segundo tiene el gran inconveniente de que, al no funcionar el sistema de retroalimentación, nada evitará que la punta choque si aparece un obstáculo (defecto o escalón) en el área escaneada.

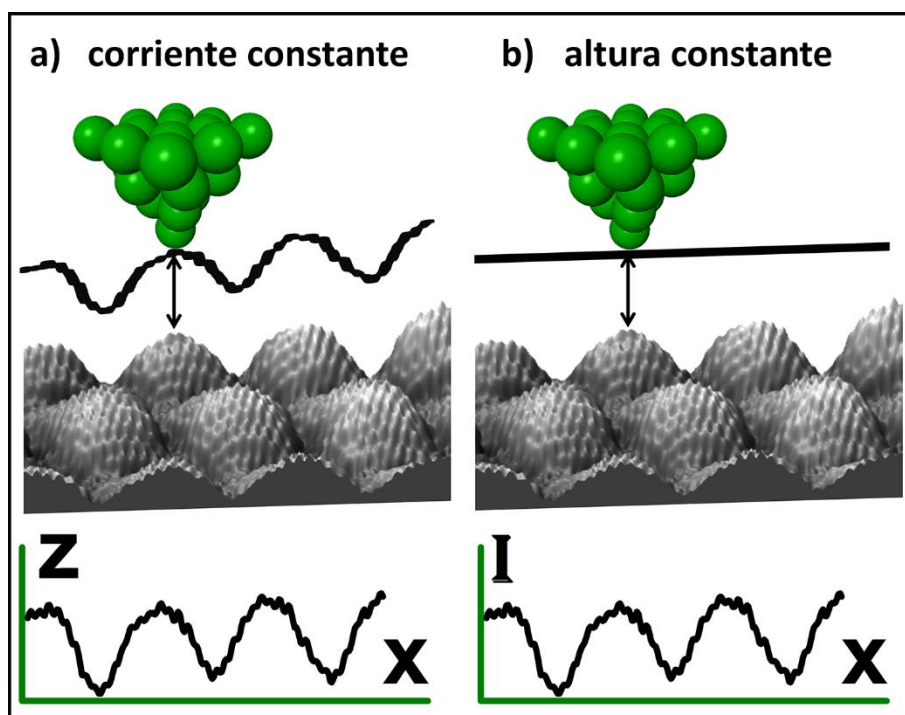


Figura 1.5. Modos de operación en STM para la obtención de imágenes.

Además de la posibilidad de obtener información electrónica y topográfica a través de imágenes, otra de las utilidades de este microscopio es la de realizar espectroscopía túnel para estudiar a escala muy local (sobre un único átomo, por ejemplo) las propiedades electrónicas de la muestra. Los tipos de espectroscopía frecuentemente utilizados son:

Capítulo 1. Introducción

- **Curvas I/V.** Barrido en voltajes sobre un único punto de la superficie. Se recogen los datos de corriente para cada voltaje de la muestra mientras la distancia punta-muestra se mantiene fija (el sistema de retroalimentación estará desconectado). Las variaciones en la pendiente de esta curva reflejan las variaciones en la conductancia entre punta y muestra. Así, si tomamos la derivada de la corriente obtenida (ecuación (1.3) en figura 1.2b), ésta será proporcional a la DOS del punto de la muestra en cuestión a cada voltaje [13]:

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_m(\vec{r}, E)T(\vec{r}, E, eV) \quad \text{eq. (1.4)}$$

Esto será así sólo si tanto la transmisión a través de la barrera como la densidad de estados de la punta son constantes en el intervalo de energías tomado.

- **Curvas I/Z.** Se registra la corriente para cada valor de z (retroalimentación desconectada) en el intervalo deseado. Dado el carácter exponencial de la corriente con la distancia punta-muestra, a través de la ecuación (1.1) la pendiente del logaritmo de I frente a Z será proporcional a la altura de la barrera.

- **Curvas Z/V.** Se mide la posición en z de la punta para cada valor de voltaje aplicado a la muestra con la retroalimentación conectada. Este tipo de espectroscopía es frecuentemente utilizada en medidas de altos voltajes, por encima de la función de trabajo de la unión túnel (régimen de emisión de campo) para estudios de estados electrónicos.

1.2. Descripción del sistema experimental

La presente tesis doctoral es de carácter experimental por lo que es conveniente hacer una descripción del montaje y las herramientas de los que han dependido todas las investigaciones aquí mostradas. La herramienta principal es un sistema de UHV diseñado y construido íntegramente en el laboratorio NanoSPM de la Universidad Autónoma de Madrid. La primera versión del sistema, que constaba de un STM de temperatura ambiente, fue llevada a cabo por José Ignacio Pascual [14] y posteriormente fue modificada a STM de temperatura variable por Antonio J. Martínez-Galera [12], quien también introdujo una serie de mejoras en la cámara de preparación de muestras y puntas. En sus tesis doctorales se incorporó, con gran rigor y minuciosidad, una completa descripción de todos los componentes del sistema por lo que en este escrito sólo se hará un pequeño repaso de aquellos

elementos que han resultado fundamentales para el desarrollo de mis investigaciones.

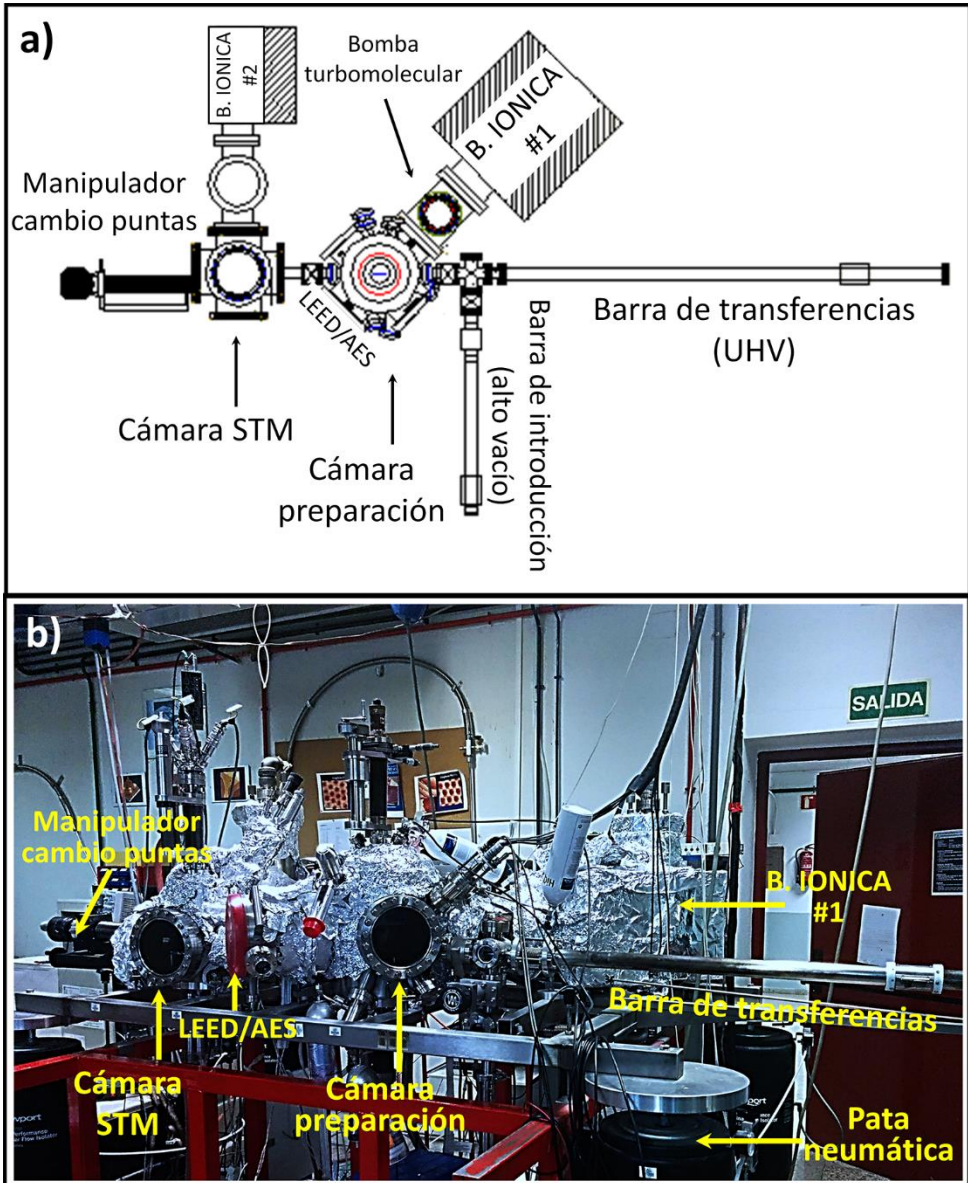


Figura 1.6. Esquema y fotografía del sistema experimental de UHV utilizado durante esta tesis.

El sistema de ultra-alto vacío está compuesto por dos cámaras con dos equipos de bombas de vacío independientes con los que se alcanza una presión base alrededor de 1×10^{-10} Torr. Distinguiremos una de otra de ahora en adelante

Capítulo 1. Introducción

llamándolas de la siguiente manera: cámara de STM, ya que es la que alberga la cabeza del microscopio; y cámara de preparación, debido a que en ella es donde se preparan tanto las puntas como las muestras. Cada una cuenta con una bomba iónica con la que mantener el sistema en ultra-alto vacío. Además, la cámara de preparación cuenta también con una bomba turbomolecular que funciona, ayudada por una bomba primaria, siempre que se deba apagar la bomba iónica. El ejemplo más frecuente de esto es durante la preparación de muestras en las que es necesario introducir cualquier gas en la cámara. Las dos campanas, preparación y STM, se unen entre sí a través de una válvula de guillotina como se muestra en el esquema y en la foto de la figura 1.6. Además, el sistema consta de una barra de introducción con una precámara en alto vacío con la que se incorporan nuevos elementos, tales como puntas y muestras, al sistema, y una barra de transferencia en ultra-alto vacío con la que se mueven puntas y muestras de una cámara a la otra. Todo el sistema está suspendido en un equipo de amortiguación mecánica formado por cuatro patas neumáticas como se observa en la figura 1.6b.

La figura 1.7a es una foto del interior de la cámara de STM. En ella están indicados los elementos principales: la cabeza del microscopio con su sistema de variación de la temperatura (criostato, trenza, bloque de cobre y calentador), la pinza para el cambio de puntas, el portamuestras, la hoz para el cambio de muestras y el almacén de muestras y puntas.

- **EL VT-STM** (STM de temperatura variable). En las figuras 1.7b y c se muestra la cabeza del microscopio y un portamuestras con una muestra en el centro. El diseño de este microscopio es similar al Besocke [15]. La punta mira hacia abajo, donde se sitúa la muestra unida al portamuestras. Tres piezos externos sectorizados en $\pm x$ y $\pm y$, y acabados en una esfera de vidrio cada uno, descansan sobre las rampas pulidas del portamuestras. Gracias a este mecanismo, las esferas deslizarán sobre el portamuestras al aplicarse voltajes apropiados a los piezos, permitiendo el acercamiento de la punta a la muestra. Durante las medidas, el barrido se realiza únicamente con el piezo central en el cual se sitúa la punta. Este piezo está dividido en dos, de manera que la mitad inferior mueve la punta en el eje z , mientras que los cuatro sectores de la mitad superior hacen el barrido en los ejes x e y de la muestra.

El mecanismo para variar la temperatura está compuesto por un calentador que rota para situarse debajo del bloque de cobre y que, gracias al filamento, permite calentar la muestra a través de éste hasta los 400K. Por otro lado, con el criostato de flujo continuo de helio se consigue bajar la temperatura de la muestra hasta los 40K. La trenza de cobre es el dedo frío que pone en contacto la parte inferior del criostato con el bloque de cobre. Este bloque está en contacto directo con la muestra

(y no con el portamuestras) para maximizar la conducción térmica. Para evitar cualquier vibración de la muestra y del portamuestras y favorecer la conducción térmica, éstos quedan atrapados y bien fijos al bloque de cobre gracias al triángulo de acero inoxidable con un agujero en el centro que rodea las rampas del portamuestras y hace presión hacia abajo gracias al sistema de muelles que se observa en la foto.

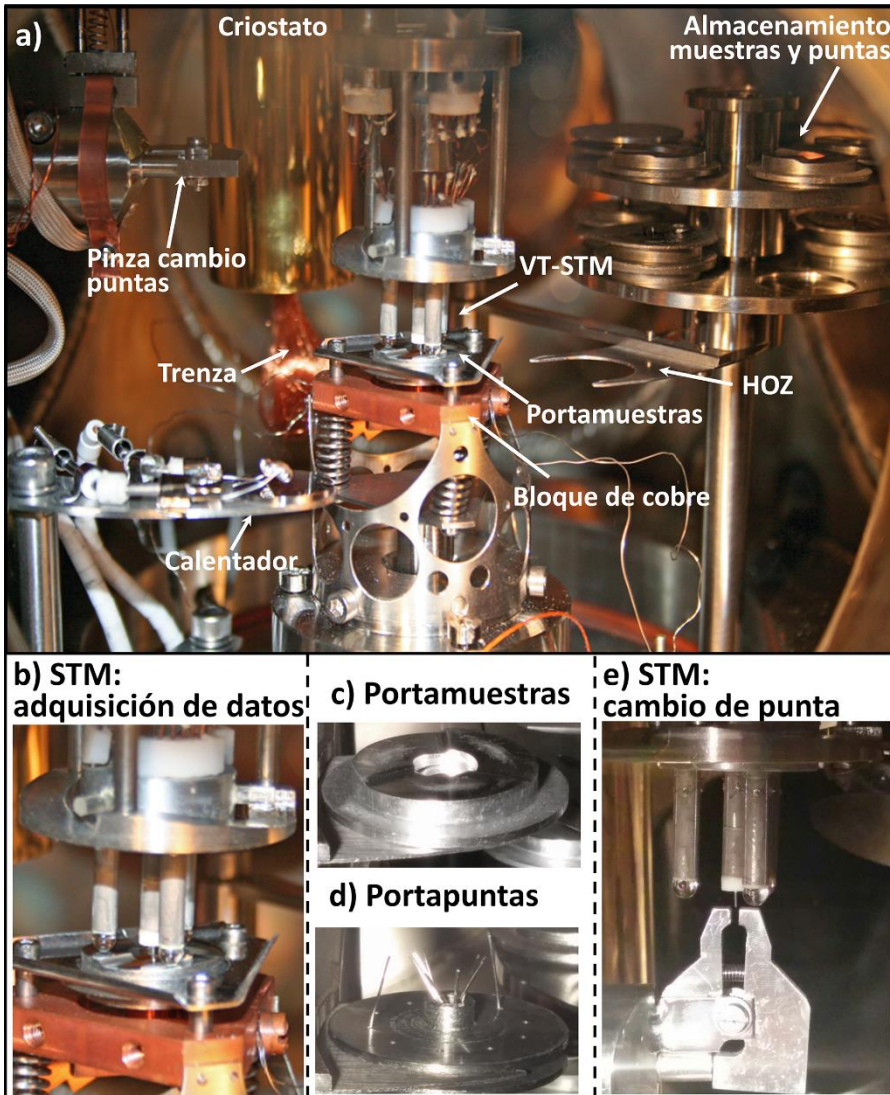


Figura 1.7. Interior de la cámara de STM. **a)** Se señalan los componentes principales de esta cámara. **b)** Imagen ampliada de la cabeza de STM apoyada sobre el portamuestras en posición de adquisición de datos. **c)** Detalle de un portamuestras y **d)** el portapuntas capaz de contener diez puntas nuevas y un almacén de puntas usadas en el centro. **e)** STM en posición de cambio de puntas.

Capítulo 1. Introducción

- **El dispositivo de almacenamiento de muestras y puntas** permite conservar en UHV hasta 9 muestras diferentes sin estorbar en las medidas y evitando que se contaminen al aire. Además, este elemento guarda dos portapuntas diferentes. El primero, como se muestra en la figura 1.7d, transporta un máximo de diez puntas nuevas gracias a un sistema de agujeros muy finos y equidistantes, y un almacén de puntas usadas en el centro. El otro portapuntas tan solo tiene un pequeño agujero en el centro para la manipulación de puntas de manera individual dentro del sistema. Mediante la hoz cambiamos de posición tanto muestras como portapuntas dentro de esta cámara, mientras que la barra de transferencias previamente mostrada las moverá entre ambas cámaras.

- **El sistema para el cambio de puntas** se muestra en la figura 1.7e. Se trata de una pinza con un manipulador que se mueve tanto en rotación como en los ejes x , y y z y que, con gran precisión, permite la extracción de la punta antigua y la introducción de una nueva en el piezoeléctrico central.

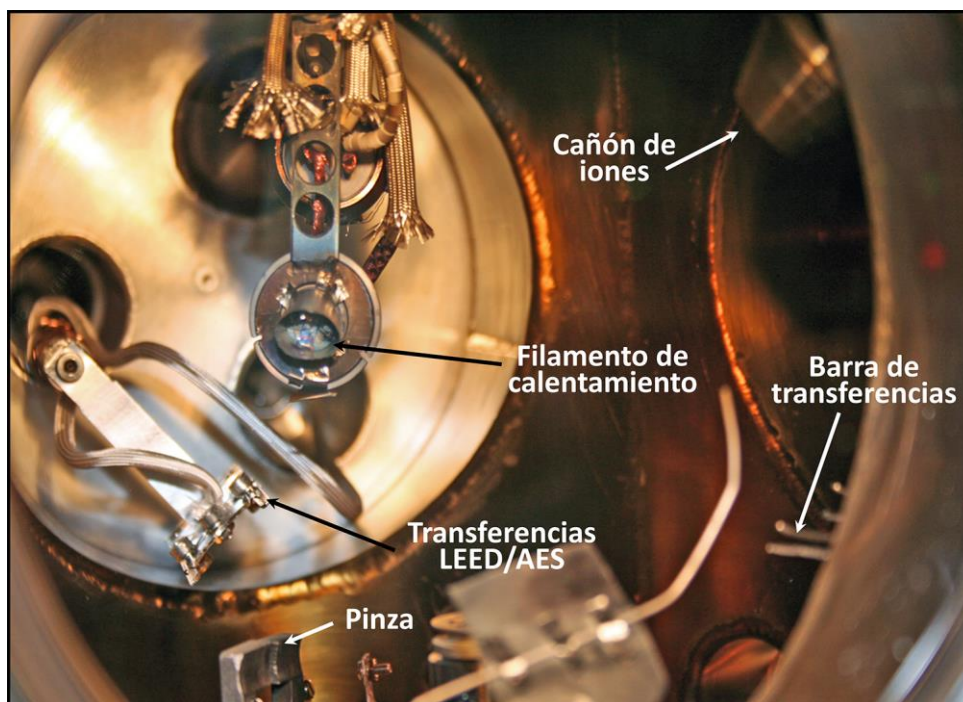


Figura 1.8. Interior de la cámara de preparación. Se señalan los elementos principales: cañón de iones, filamento de calentamiento vertical, pinza de sujeción de muestras en vertical, manipulador de transferencia al LEED/AES, barra de transferencias de una cámara a otra.

Como se mencionaba previamente, las muestras y puntas se preparan y limpian en la cámara de preparación. Los componentes principales de la misma se muestran en la figura 1.8: cañón de iones, filamento de calentamiento vertical, pinza de sujeción de muestras en vertical, manipulador de transferencia al LEED/AES y barra de transferencias de una cámara a otra.

- **La limpieza de una muestra** se realiza con ésta colocada verticalmente en la pinza que sujeta el portamuestras por el borde. Una limpieza típica consta de varios ciclos de bombardeo con iones de argón y calentamiento, cuyos parámetros dependerán de la muestra a preparar. Para ello, se rota la pinza y se posiciona la muestra a 45 grados respecto al cañón de iones. Este ángulo maximiza la efectividad de los iones emitidos por éste. Se trata de un cañón de fabricación propia que permite acelerar iones con energías de hasta 1.5 keV. Una botella de argón externa conectada a través de una válvula de fugas nos permite la incorporación de este gas a la cámara de una forma completamente controlada. El sistema también está equipado con líneas de oxígeno, etileno (C_2H_4) y nitrógeno, todos de máxima pureza. Además de estas botellas de gas, también se ha utilizado durante el desarrollo de esta tesis una ampolla de vidrio separada de la cámara de preparación a través de otra válvula de fugas que contiene una molécula orgánica muy volátil (1,3,5-triacina), es decir, con una presión de vapor tan alta que permite su sublimación a temperatura ambiente. Gracias a ello, sólo con abrir la válvula, la molécula entra en el sistema en fase gas.

Para el proceso de calentamiento, la muestra se coloca mirando a la ventana con el filamento de calentamiento vertical justo detrás. Al pasar varios amperios de corriente por el filamento y aplicar un alto voltaje positivo a la muestra (típicamente 1.5 kV), los electrones salen despedidos por emisión termoiónica chocando con la muestra y calentándola al transferir su energía cinética a la misma. Un pirómetro (de la marca CHINO y modelo IR-GZ01R) situado frente a la ventana de la cámara permite medir la temperatura de la misma a partir de los 280°C.

- **La preparación de puntas** se realiza en el laboratorio [16]. El proceso comienza fuera del sistema de UHV con un ataque electroquímico con disolución 2 molar de hidróxido de sodio (NaOH) de hilo de tungsteno de 0.3 mm de diámetro [14]. Con este método se afilan tanto las puntas como las partes posteriores de éstas para facilitar el proceso de introducción en el piezoeléctrico central de la cabeza del STM. Una vez afiladas y limpiadas por medio de inversión en baño de ultrasonidos, pasan al interior del sistema a través de la barra de introducción en el portapuntas de 10 puntas. Una vez dentro, y como cada vez que se introducen puntas, muestras o evaporadores en el equipo, se debe calentar para desgasear el agua y otras

Capítulo 1. Introducción

impurezas volátiles de su superficie. Posteriormente, cuando se necesita una punta nueva, ésta es llevada a la cámara de preparación en el porta de una punta donde se realiza el proceso de emisión de campo [17]. Este tratamiento consiste en acercar mucho la punta a una placa metálica (situada en la parte posterior del manipulador del filamento de calentamiento) de modo que al aplicar una diferencia de potencial de alrededor de 1 kV entre ambos, los electrones pasan, por emisión de campo, de la punta a la placa. Gracias a este método, se limpia el ápice último de la punta a la vez que la corriente obtenida nos proporciona información sobre el radio de curvatura de éste ápice [18] pudiendo discriminar aquellas puntas excesivamente gruesas para las medidas de STM.

- **Para las medidas de LEED/AES** es necesario llevar las muestras frente al analizador y situarlas paralelas a éste. Para ello, el manipulador de transferencias que se muestra en la figura 1.8, que consta de una hoz con flejes de tungsteno, permite coger y rotar la muestra sin que caiga. A diferencia de la barra de transferencias, el manipulador de transferencias para LEED/AES, además de movimiento rotacional y translacional (x), posee dos tornillos micrométricos para el movimiento en los otros dos ejes de manera que nos permite situar la muestra en la posición precisa para un buen análisis.

1.3. Introducción al grafeno crecido sobre metales de transición

Todos los experimentos que se muestran en este escrito tienen como base el estudio de grafeno sobre metales de transición. Con esta premisa, muchas propiedades y mecanismos físicos involucrados serán descritos en adelante: el proceso de crecimiento, los tipos de interacción grafeno-metal dados en el caso del Rh(111), la adsorción de moléculas orgánicas sobre el grafeno como método de estudio de estas interacciones, la intercalación de sustancias entre el grafeno y el metal para variar estas interacciones o la posibilidad de dopar el grafeno por medio de la sustitución de átomos de carbono por otros elementos.

Por este motivo, es importante hacer una descripción detallada sobre el grafeno crecido en metales de transición. De modo que, en el desarrollo de los siguientes capítulos, los conceptos básicos ya hayan sido fijados y se facilite la lectura y comprensión.

Este apartado se ha dividido en tres pequeños subapartados para mayor claridad: en el primero se hará un repaso rápido de aquellas propiedades que hacen del grafeno un material tan excepcional; en el segundo se describirán los principales

métodos de obtención y crecimiento del grafeno, prestando especial atención al caso de la descomposición de hidrocarburos en fase vapor ya que éste ha sido el método utilizado en esta tesis. Por último, el tercer subapartado se centrará en las características y conceptos principales del grafeno crecido sobre metales de transición haciendo una clara distinción entre los grupos de grafeno/metal de acoplamiento fuerte y débil.

1.3.1. El grafeno

El grafeno es una única capa de átomos de carbono en la cual éstos se disponen formando una estructura cristalina de panal de abeja. Como se muestra en la figura 1.9a, la celda unidad de esta red es de 2,46 Å y está compuesta por dos átomos de carbono, cada uno de una subred del grafeno diferente (en el esquema gris claro y gris oscuro). Aunque fue el último de ellos en descubrirse, es la base para formar otros materiales de diferente dimensionalidad como las esferas de carbono o fullerenos (0D), los nanotubos (1D) o el grafito (3D) como se observa en la figura 1.9b. Desde el momento en que fue aislada la primera capa de grafeno en 2004 [19], los científicos han ido descubriendo nuevas e increíbles propiedades de este material. Las más notables son, por ejemplo, su transparencia en el visible [20], su alta conductividad térmica [21], su gran flexibilidad y a la vez gran rigidez (como la del diamante) [22], resistencia a la rotura [23] (200 veces más que el acero) y su altísima conductividad eléctrica [24].

El motivo por el cual este material tiene unas propiedades tanto mecánicas como eléctricas tan únicas reside en los enlaces formados entre los átomos. Éstos presentan hibridación sp^2 lo cual puede entenderse como una combinación lineal de un orbital s y dos orbitales p . Los nuevos orbitales híbridos se disponen en el plano atómico, cada uno con un electrón y a 120° de los demás. Éstos forman un enlace covalente de tipo σ con los orbitales de los átomos vecinos. Este enlace es el que confiere al grafeno sus increíbles propiedades mecánicas mientras que el cuarto electrón de la capa de valencia del carbono se encuentra en un orbital p_z perpendicular a los anteriores y es el responsable de sus propiedades electrónicas. Estos orbitales perpendiculares al plano atómico forman un enlace tipo π lo suficientemente débil como para que los electrones que toman parte en él puedan saltar de un orbital a otro contribuyendo a la conducción eléctrica del material. Un esquema simplificado de todo esto se muestra en la figura 1.9c.

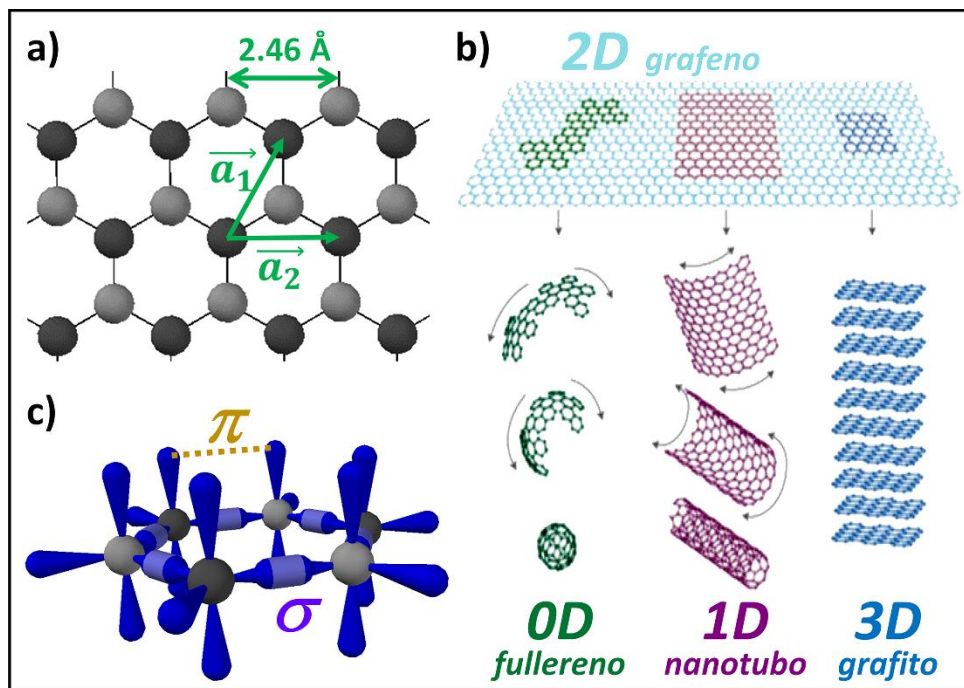


Figura 1.9. El grafeno. **a)** Estructura atómica del grafeno en forma de panal de abeja. Los vectores marcados, de igual longitud, forman la celda unidad de la red que contiene dos átomos. Estos átomos están dibujados en dos colores distintos ya que cada uno pertenece a una subred distinta del material. **b)** El grafeno es el material 2D base a partir del cual se pueden formar otros de diferente dimensionalidad con propiedades también muy interesantes: el fullereno de dimensión cero, el nanotubo de carbono de una dimensión o el grafito apilando capas de grafeno con interacción de van der Waals entre ellas y formando un material 3D. **c)** El grafeno enlaza en el plano a través de la hibridación sp^2 formando la banda σ mientras que los orbitales p_z forman la banda π , responsable de las increíbles propiedades electrónicas del material.

Para comprender a fondo el comportamiento electrónico de este material conviene estudiar la red recíproca del grafeno así como su estructura de bandas mostrada en la figura 1.10. Cada orbital p_z puede albergar a dos electrones por el principio de exclusión de Pauli y cada átomo contribuye solamente con uno por lo que sólo la mitad de los estados que componen las bandas π estarán ocupados. Así, y como se observa en la figura, tendremos la banda de valencia π completamente llena y la de conducción completamente vacía. Ambas bandas se tocan únicamente en cada uno de los vértices de la primera zona de Brillouin. Este punto de unión de las bandas es conocido como punto de Dirac y al tener una banda llena y la otra vacía se encontrará al nivel de Fermi. La dispersión en las proximidades del punto de Dirac es lineal de modo que los electrones cercanos a ese punto se consideran

fermiones de Dirac sin masa con una velocidad de Fermi, extraíble a partir de la pendiente de la banda, del orden de 10^6 m/s.

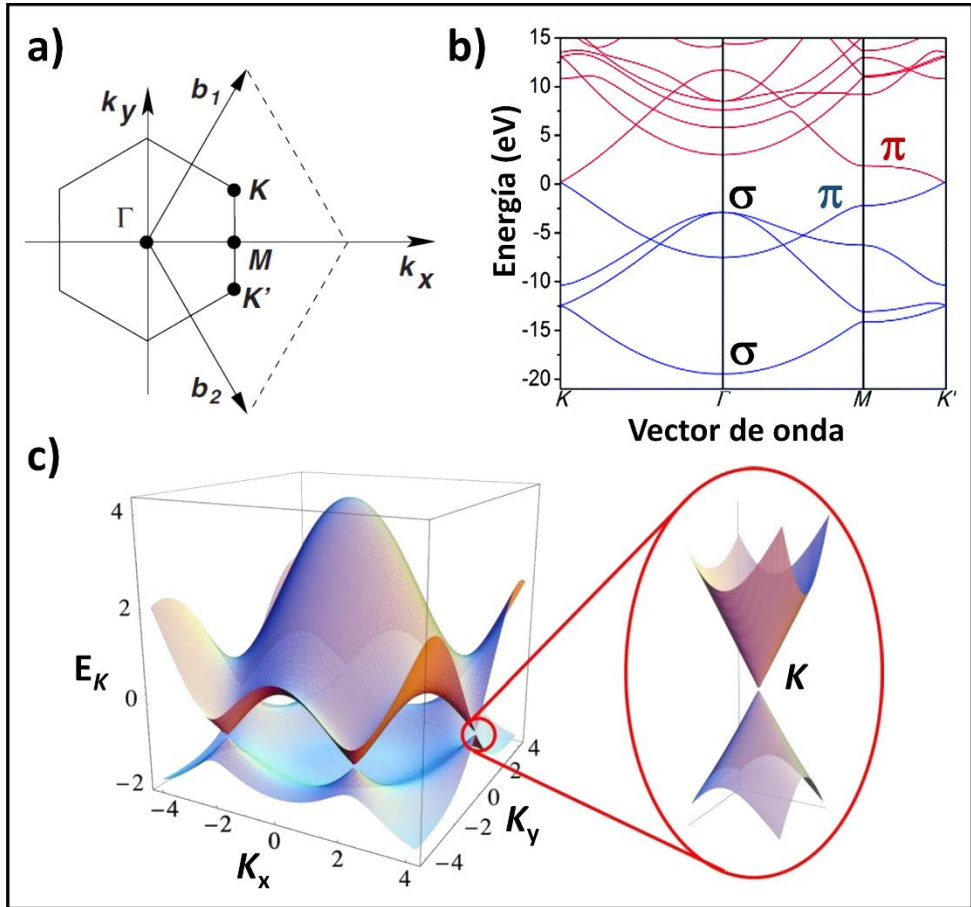


Figura 1.10. Estructura de bandas del grafeno. **a)** Esquema de la red recíproca del grafeno: el hexágono marca la primera zona de Brillouin con los puntos de alta simetría. Los vectores b_1 y b_2 representan la celda unidad del grafeno [24]. **b)** Estructura de bandas del grafeno obtenida de [25] mediante cálculos DFT. Se muestran en rojo las bandas de conducción y en azul las de valencia. Se marcan las bandas π y σ . **c)** Dispersión de las bandas π de conducción y valencia las cuales tocan sólo en los puntos K y K' . La ampliación de la figura a la derecha muestra los conos tocándose en el punto de Dirac [24].

Todas las propiedades mostradas aquí son las obtenidas para un sistema ideal, es decir, para un sistema de grafeno libre (sin interacción con ningún sustrato) y a 0 Kelvin. Como veremos más adelante, estas propiedades se verán más o menos modificadas según tengamos el grafeno en contacto con uno u otro sustrato. Además, como cabría esperar, muchas de las últimas investigaciones llevadas a cabo juegan con la posibilidad de variar estas propiedades a nuestro antojo

Capítulo 1. Introducción

(abriendo un gap, moviendo el cono de Dirac fuera del nivel de Fermi a base de diversos dopajes o creando defectos atómicos en la red) dependiendo de la aplicación tecnológica deseada en cada caso.

1.3.2. Métodos generales de obtención y crecimiento de grafeno

Gran parte de los esfuerzos realizados en la investigación del grafeno han sido dedicados al diseño y mejora de técnicas de producción de este material que nos permitan poder aplicarlo en la tecnología futura. Por este motivo, desde el momento en que se consiguió aislar por exfoliado micromecánico la primera capa de grafeno en 2004 [19], se han desarrollado nuevas técnicas que permiten obtener grafeno a mayor escala, de mejor calidad y que permitan la posterior transferencia del material bidimensional para su posible aplicación. La reducción de óxido de grafeno fue una de las primeras alternativas que surgieron [26] si bien las propiedades de transporte electrónico se perdían con este método. Otra técnica que se ha desarrollado es la grafitización de sustratos de SiC [27]. Esta técnica consiste en sublimar parte del silicio del sustrato a base de exponer la muestra a altas temperaturas de modo que el carbono que forma parte de la red queda en la superficie formando capas de grafeno. Si bien es una de las técnicas más utilizadas en el estudio de propiedades físicas fundamentales del grafeno ya que éste queda muy bien desacoplado del sustrato, su posterior transferencia no se ha conseguido sin deteriorarlo. En este contexto, el crecimiento epitaxial de grafeno sobre metales cristalinos o policristalinos ha demostrado ser la mejor solución. Mediante diferentes métodos que se explicarán a continuación, el crecimiento sobre metales consigue grafeno de gran calidad [28-31], a una escala macroscópica y con la posibilidad de aislar posteriormente el grafeno por técnicas electroquímicas [32, 33]. Principalmente hay dos técnicas clásicas de obtención de grafeno sobre metales a partir de las cuales han surgido diversas variantes en los últimos años. Éstas son la segregación de carbono del volumen a la superficie y la descomposición térmica de hidrocarburos.

Todos los metales contienen una cierta cantidad de impurezas en el volumen siendo carbono gran parte de ellas. Aprovechándose de ello, la técnica de segregación de carbono del volumen consiste en calentar la muestra a temperaturas altas de modo que este carbono difunda a la superficie y forme grafeno [30, 31, 34]. Una modificación de esta técnica [35] fue desarrollada en 2010 y se basa en disolver carbono de una fuente de grafito en un metal fundido, permitiendo que segregue a la superficie al bajar la temperatura.

La técnica de descomposición térmica de hidrocarburos, en la mayoría de los casos etileno (C_2H_4) aunque también se han utilizado moléculas mucho más grandes, puede llevarse a cabo de dos maneras obteniendo resultados distintos: depositando primero la molécula en el sustrato metálico y calentando a posteriori o exponiendo la muestra ya caliente a la molécula. En el primero de los casos se obtienen diferentes parches de grafeno sin cubrir toda la superficie de la muestra [36, 37] mientras que en el segundo caso, llamado comúnmente deposición química en fase vapor (CVD, *chemical vapor deposition*), el resultado suele ser una monocapa completa sobre el sustrato [28, 37]. Ambas han sido llevadas a cabo tanto en vacío [28] como a altas presiones [32, 33].

De la descomposición térmica de hidrocarburos también han surgido nuevas variantes. En este laboratorio se desarrolló una técnica para crecer grafeno de alta calidad sobre sustratos muy poco reactivos, como el oro y el cobre, en los cuales la técnica de CVD tradicional no es tan efectiva [38]. Ésta consiste en bombardear la muestra con etileno ionizado de manera que quede fijado en la muestra y en calentar posteriormente. Otra técnica similar consiste en la implantación de átomos de carbono por bombardeo iónico [39].

1.3.3. Distinción entre sistemas grafeno/metal débil y fuertemente acoplados

Todos los estudios previamente mencionados sobre el crecimiento de grafeno sobre metales han conllevado un gran esfuerzo tanto teórico como experimental en la comprensión de estos nuevos sistemas. Como conclusión general de todos ellos, se sabe que las propiedades electrónicas y geométricas de la capa de grafeno se ven modificadas en función del tipo de interacción que se dé entre éste y el metal.

Un efecto claramente observado en microscopía de efecto túnel es la formación de superestructuras periódicas llamadas patrones de moiré (figura 1.11). Éstos se producen debido a la diferencia en parámetro de red entre grafeno y el sustrato y su periodicidad dependerá también del ángulo que forman ambas redes. Como se observa en la figura 1.11, estas superperiodicidades quedan definidas unívocamente por tres de los cuatro parámetros mostrados: la periodicidad L del moiré, el ángulo Φ entre las redes del grafeno y el metal y Ω ó γ que son los ángulos entre la superestructura y el metal o la superestructura y el grafeno respectivamente. Es importante entender que, dentro de la celda unidad del moiré, cada átomo de carbono está dispuesto de una manera diferente con respecto al sustrato, es decir, la posición relativa de los átomos de carbono con respecto a los del metal es diferente para cada uno de ellos dentro de la celda unidad del moiré.

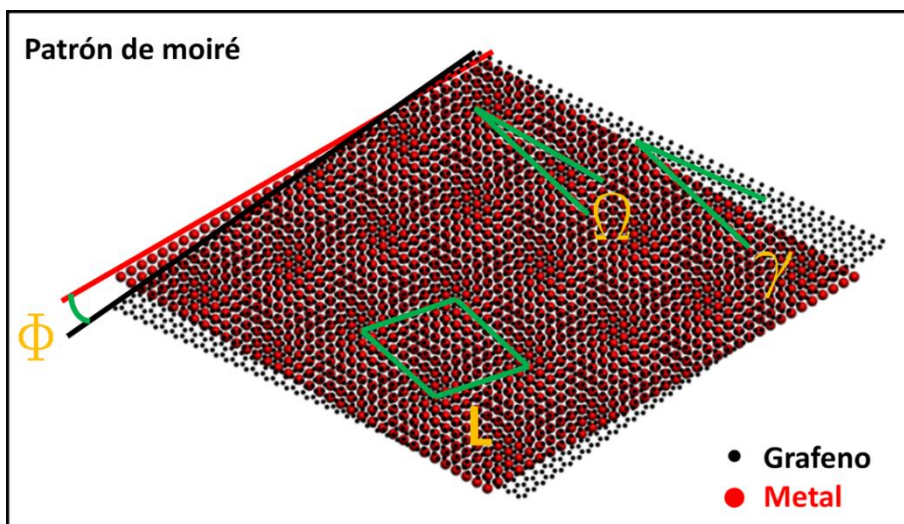


Figura 1.11. Patrón de moiré formado por una red de grafeno sobre otra hexagonal (metal). Ambas redes forman un ángulo ϕ entre ellas. La superperiodicidad formada tiene un parámetro de red L y forma un ángulo Ω/γ con el metal/grafeno.

Así, se pueden definir las diversas posiciones como se muestra en la figura 1.12a. Según el anillo de grafeno esté centrado en un átomo de la primera, segunda o tercera capa del metal, diremos que el grafeno está en posición *top*, HCP o FCC [40]. A las posiciones intermedias se las llamará *bridge*. Estos conceptos, que en principio parecen puramente geométricos, pueden implicar grandes cambios tanto estructurales como electrónicos en el grafeno: según sea el tipo de interacción del grafeno con el metal, los enlaces que formen en las diferentes zonas del moiré pueden ser muy diferentes dando lugar a grandes corrugaciones de la lámina de grafeno. La figura 1.12b muestra unos espectros de fotoelectrones (PES) en emisión normal para los casos de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), grafeno/Pt(111), grafeno/Ir(111), grafeno/Rh(111) y grafeno/Ru(0001) [41]. Junto a cada espectro hay un esquema de líneas que representa las capas de grafeno. El pico mostrado es el C_{1s} del carbono de modo que si tomamos como referencia el caso del grafito, cualquier desviación en energías de enlace del pico sugiere una variación en la interacción con el sustrato. Así, para el caso del platino y el iridio, se observa un pequeño cambio en la posición de sus máximos. El pico de grafeno/Pt(111) es incluso más estrecho que el de HOPG de modo que se podría concluir que la calidad del grafeno es incluso mejor que la de HOPG. En iridio, sigue observándose un único máximo del grafeno a mayores energías y la anchura media del pico es mayor indicando una mayor interacción de éste con el metal. Sin embargo, para el caso de los metales de transición $5d$, el rodio y el rutenio, el pico C_{1s} se divide en dos componentes distintas a diferentes energías. La explicación de

esta división viene sugerida en el esquema de la izquierda en el cual se observa una capa de grafeno corrugada con una zona cercana al metal y otra lejana (rojo y morado). Cada uno tendrá un enlace muy diferente con el sustrato por lo que aparecen dos entornos químicos distintos. Gracias al STM y cálculos DFT, las zonas más lejanas al metal han sido identificadas como posiciones *top* del grafeno mientras que las más ancladas son HCP, FCC o *bridge* dependiendo del sistema.

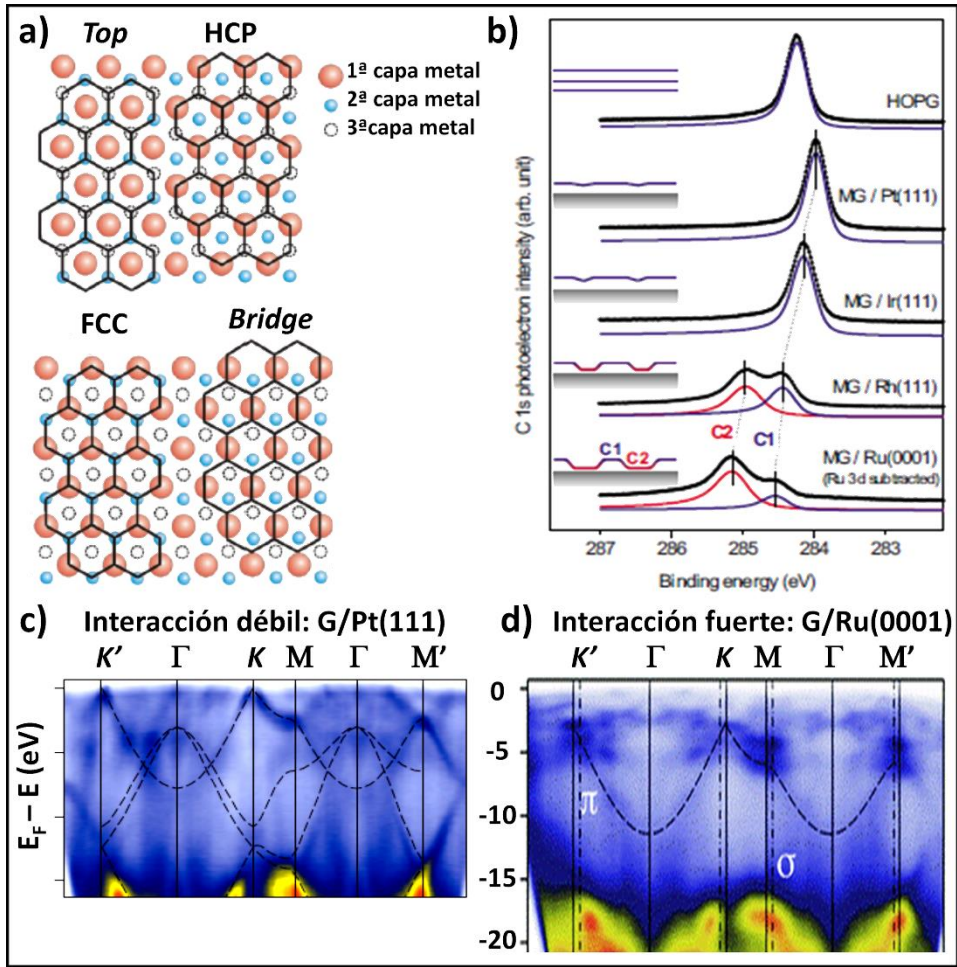


Figura 1.12. a) Distintas posiciones del grafeno dentro de la celda unidad del moiré según estén los hexágonos de carbono situados con respecto a los del metal de la primera, segunda y tercera capa de la cara (111). Adaptado de [40]. b) Espectros de emisión de fotoelectrones (PES) de niveles profundos (C_{1s}) que muestran la aparición de dos entornos químicos diferentes cuando la interacción grafeno-metal es alta [41]. c), d) Espectros obtenidos por espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES) para un caso de interacción débil como el grafeno sobre Pt(111) [31] y para otro de interacción fuerte como el grafeno sobre Ru(0001) [42].

Con este gran cambio del comportamiento del grafeno en unos metales y otros, parece claro que podemos, en principio, hacer una división de los sistemas grafeno/metal entre aquellos que interactúan de forma débil, de aquellos que lo hacen de forma fuerte. En las figuras 1.12c y d se muestran las estructuras de bandas obtenidas por espectroscopía de fotoelectrones resuelta en ángulo (ARPES, *angle resolved photoelectron spectroscopy*) para un caso de acoplamiento débil (G/Pt(111)) [31] y otro de acoplamiento fuerte (G/Ru(0001)) [42]. En el primer caso, la estructura de bandas del grafeno queda preservada excepto por una pequeña desviación del punto de Dirac de la banda π hacia energías positivas (transferencia de carga). Mientras que en el espectro del G/Ru(0001) esta banda aparece completamente distorsionada debido a la hibridación del orbital π del grafeno con las bandas d del metal. En este caso, por lo tanto, las propiedades electrónicas del grafeno se ven fuertemente distorsionadas.

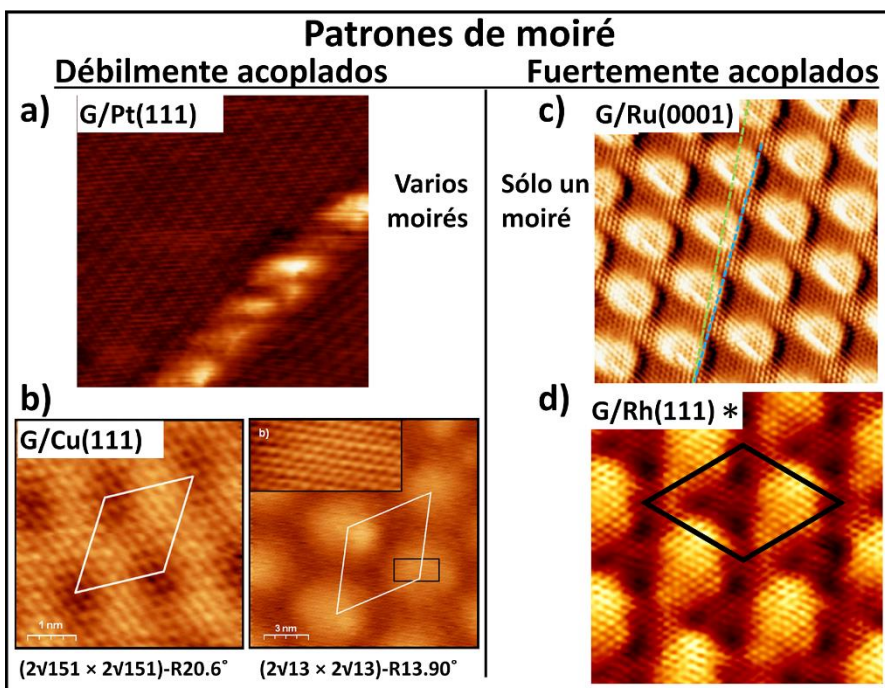


Figura 1.13. Moirés observados en sistemas fuerte y débilmente acoplados. Mientras que cuando la interacción es débil, se observan varias orientaciones del moiré en el grafeno sobre Pt(111) o sobre Cu(111), cuando el acoplamiento es fuerte, sólo se ha observado una orientación preferencial del grafeno. Dos ejemplos son el grafeno sobre Ru(0001) y sobre Rh(111). *El sistema grafeno/Rh(111) es un caso particular que se explicará en detalle en el capítulo 2. **a)** (10x10) nm², V_{muestra}= 110 mV, I_{túnel}= 5.5 nA. **b)** Izquierda (4.6x4.6) nm², V_{muestra}= 50 mV, I_{túnel}= 22 nA, derecha (15x15) nm², V_{muestra}= 80 mV, I_{túnel}= 21 nA. **c)** (13x13) nm², V_{muestra}= 1 mV, I_{túnel}= 1 nA. **d)** (7.5x7.5) nm², V_{muestra}= -0.4 mV, I_{túnel}= 2 nA. Las imágenes en b) están extraídas de la ref. [38] y la c) de la ref. [43]. Las imágenes de a) y d) están medidas en el transcurso de la presente tesis doctoral.

Otra diferencia notable entre los dos tipos de sistemas aparece cuando nos fijamos en las orientaciones que toma el grafeno crecido sobre los metales (figura 1.13). Cuando la interacción grafeno-metal es suficientemente débil, el grafeno se encuentra formando diferentes ángulos con respecto al sustrato lo que equivale a decir que en la muestra se observarán diversos patrones de moiré. En la parte izquierda de la figura 1.13, se muestran dos casos diferentes de este grupo, el grafeno sobre platino y sobre cobre. En ambos se ha observado con STM la coexistencia de diferentes zonas de grafeno en la muestra con diversas orientaciones. Esto es debido a que al tener una interacción tan débil, no hay una orientación relativa preferencial para el sistema. En cambio, el escenario es completamente el opuesto para el caso de los sistemas fuertemente interactuantes en los cuales, la fuerza del enlace tiende a mostrar una orientación preferencial que minimiza la energía del sistema. En la parte de la derecha de la figura 1.13 se muestran los casos del grafeno/Ru(0001) y Rh(111) para los que, hasta el momento, sólo se había observado el crecimiento de la capa de grafeno en una única orientación (un único patrón de moiré).

Por último, se ha expuesto en la tabla 1.1 todas las propiedades principales de los dos grupos grafeno/metal a modo de resumen. Así, de ahora en adelante, cuando se discuta sobre sistemas débilmente interactuantes sabremos que se trata de grafeno fisisorbido sobre el metal gracias a lo cual la estructura de bandas del grafeno se preserva dándose una pequeña transferencia de carga en algunos casos. Entenderemos por fisisorción aquellas interacciones con el sustrato que conservan la naturaleza química del grafeno, como, por ejemplo, la fuerza de van der Waals. Estos sistemas se distinguen también por tener varios dominios rotacionales del grafeno y una corrugación de los moirés muy pequeña (de algunos pm) [44]. Algunos ejemplos de este subgrupo son el grafeno crecido sobre Pt(111), Cu(111), Au(111) o Ir(111) [37, 38, 44]. Mientras que cuando se trate de sistemas fuertemente interactuantes, la quimisorción da lugar a una corrugación alta del moiré [45] así como también produce la deformación o incluso desaparición de la estructura de bandas del grafeno 2D [42]. Se entiende por quimisorción aquellas interacciones que involucran cambios químicos, es decir, hibridación de orbitales entre el grafeno y el metal o enlaces covalentes entre ambos. En este caso normalmente se suele considerar el crecimiento de grafeno en una única orientación con respecto al sustrato. Algunos ejemplos de ello son el grafeno crecido sobre Ru(0001), Re(0001), Rh(111), Co(111) y Ni(111) [43, 46-49]. Como se mostrará en el capítulo 2 para el caso del grafeno sobre Rh(111), en la presente tesis doctoral se ha demostrado que en algunos casos de acoplamiento fuerte se puede obtener una multiplicidad de orientaciones y, por tanto, de patrones de moiré.

Capítulo 1. Introducción

Tabla 1.1. Esquema de las principales características de los sistemas grafeno-metal con interacción fuerte o débil. * Hay excepciones que se explicaran en detalle en el capítulo 2.

	Clasificación grafeno sobre metales de transición	
	<u>Interacción débil</u>	<u>Interacción fuerte</u>
Tipo de interacción	Fisorción	Quimisorción
Estructura de bandas	Transferencia de carga. Se desplaza el punto de Dirac	Deformación/desaparición bandas π
Orientación G-metal	Varios patrones de moiré	Un único patrón de moiré*
Corrugación	El moiré apenas está corrugado (unos pocos pm)	El moiré está muy corrugado. En ocasiones supera 1 Å
Ejemplos	Pt, Cu, Au, Ir	Ru, Re, Rh, Co, Ni

1.4. Bibliografía

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel. "*Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*". Physical Review Letters **49**, 57-61 (1982).
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel. "*7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*". Physical Review Letters **50**, 120-123 (1983).
- [3] A. J. Martínez-Galera, I. Brihuega, A. Gutiérrez-Rubio, T. Stauber and J. M. Gómez-Rodríguez. "*Towards scalable nano-engineering of graphene*". Scientific Reports **4**, 7314 (2014).
- [4] M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler. "*Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal-Surface*". Science **262**, 218-220 (1993).
- [5] D. M. Eigler and E. K. Schweizer. "*Positioning Single Atoms with a Scanning Tunneling Microscope*". Nature **344**, 524-526 (1990).
- [6] M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler. "*Imaging Standing Waves in a 2-Dimensional Electron-Gas*". Nature **363**, 524-527 (1993).
- [7] H. F. Hess, C. A. Murray and J. V. Waszczak. "*Flux Lattice and Vortex Structure in 2h-Nbse2 in Inclined Fields*". Physical Review B **50**, 16528-16540 (1994).
- [8] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles and J. V. Waszczak. "*Scanning-Tunneling-Microscope Observation of the Abrikosov Flux Lattice and the Density of States near and inside a Fluxoid*". Physical Review Letters **62**, 214-216 (1989).
- [9] J. Bardeen. "*Tunnelling from a Many-Particle Point of View*". Physical Review Letters **6**, 57-59 (1961).
- [10] J. Tersoff and D. R. Hamann. "*Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*". Physical Review Letters **50**, 1998-2001 (1983).
- [11] J. Tersoff and D. R. Hamann. "*Theory of the Scanning Tunneling Microscope*". Physical Review B **31**, 805-813 (1985).
- [12] A. J. Martínez-Galera. "*Nucleación, crecimiento y nanoestructuración en grafeno epitaxial sobre metales*". Tesis doctoral, Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid (Julio 2012).
- [13] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti and C. D. Chen. "*Voltage-Dependent Scanning-Tunneling Microscopy of a Crystal-Surface - Graphite*". Physical Review B **31**, 2602-2605 (1985).

Capítulo 1. Introducción

[14] J. I. Pascual. "*Propiedades electrónicas de sistemas nanométricos*". Tesis doctoral, Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid (Marzo 1998).

[15] J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke and M. Teske. "*Coarse Tip Distance Adjustment and Positioner for a Scanning Tunneling Microscope*". Review of Scientific Instruments **60**, 1200-1201 (1989).

[16] O. Custance. "*Estudio de procesos dinámicos a nivel atómico en los sistemas Pb/Si(111) y Sn/Si(111) mediante microscopía de efecto túnel de temperatura variable*". Tesis doctoral, Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid (Enero 2002).

[17] J. Méndez. "*Modificación y estudio de superficies Au(110) y Au(111) mediante microscopía de efecto túnel en ultra-alto vacío*". Tesis doctoral, Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid (Octubre 1996).

[18] R. H. Fowler and L. Nordheim. "*Electron emission in intense electric fields*". Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character **119**, 173-181 (1928).

[19] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov. "*Electric field effect in atomically thin carbon films*". Science **306**, 666-669 (2004).

[20] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres and A. K. Geim. "*Fine structure constant defines visual transparency of graphene*". Science **320**, 1308-1308 (2008).

[21] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C. N. Lau. "*Superior thermal conductivity of single-layer graphene*". Nano Letters **8**, 902-907 (2008).

[22] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar and J. Hone. "*Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*". Science **321**, 385-388 (2008).

[23] G. M. Odegard, T. S. Gates, L. M. Nicholson and K. E. Wise. "*Equivalent-continuum modeling of nano-structured materials*". Composites Science and Technology **62**, 1869-1880 (2002).

[24] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim. "*The electronic properties of graphene*". Reviews of Modern Physics **81**, 109-162 (2009).

- [25] B. J. Schultz, R. V. Dennis, V. Lee and S. Banerjee. "An electronic structure perspective of graphene interfaces". *Nanoscale* **6**, 3444-3466 (2014).
- [26] C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard and K. Kern. "Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets". *Nano Letters* **7**, 3499-3503 (2007).
- [27] C. Berger, Z. M. Song, T. B. Li, X. B. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. T. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First and W. A. de Heer. "Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics". *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 19912-19916 (2004).
- [28] J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse and T. Michely. "Structural coherency of graphene on Ir(111)". *Nano Letters* **8**, 565-570 (2008).
- [29] L. Gao, J. R. Guest and N. P. Guisinger. "Epitaxial Graphene on Cu(111)". *Nano Letters* **10**, 3512-3516 (2010).
- [30] S. Marchini, S. Gunther and J. Wintterlin. "Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001)". *Physical Review B* **76**, 075429 (2007).
- [31] P. Sutter, J. T. Sadowski and E. Sutter. "Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction". *Physical Review B* **80**, 245411 (2009).
- [32] X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff. "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils". *Science* **324**, 1312-1314 (2009).
- [33] A. Reina, X. T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. B. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and J. Kong. "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition". *Nano Letters* **9**, 30-35 (2009).
- [34] N. Liu, L. Fu, B. Y. Dai, K. Yan, X. Liu, R. Q. Zhao, Y. F. Zhang and Z. F. Liu. "Universal Segregation Growth Approach to Wafer-Size Graphene from Non-Noble Metals". *Nano Letters* **11**, 297-303 (2011).
- [35] S. Amini, J. Garay, G. X. Liu, A. A. Balandin and R. Abbaschian. "Growth of large-area graphene films from metal-carbon melts". *Journal of Applied Physics* **108**, 094321 (2010).
- [36] M. Enachescu, D. Schleef, D. F. Ogletree and M. Salmeron. "Integration of point-contact microscopy and atomic-force microscopy: Application to characterization of graphite/Pt(111)". *Physical Review B* **60**, 16913-16919 (1999).

Capítulo 1. Introducción

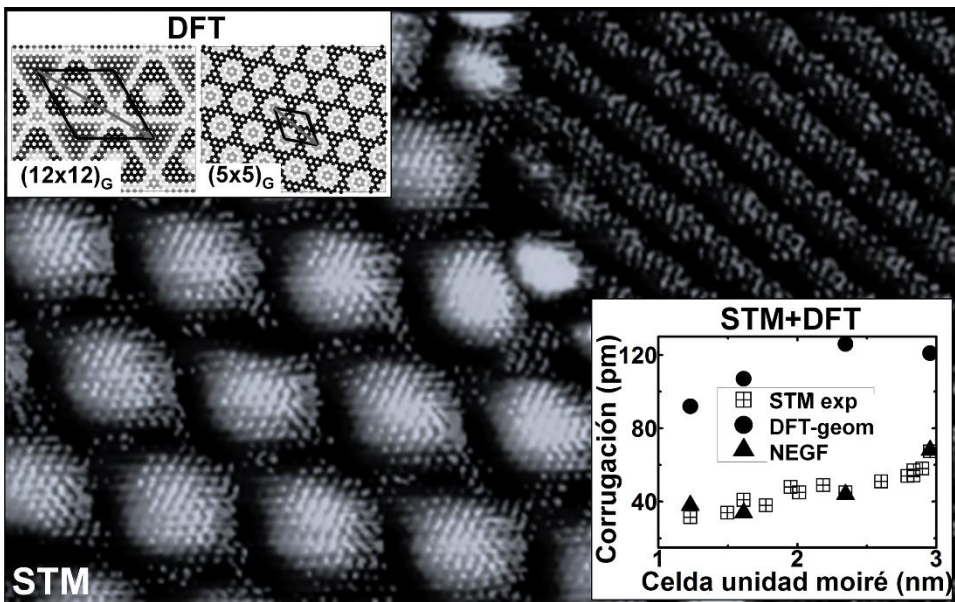
- [37] A. T. N'Diaye, J. Coraux, T. N. Plasa, C. Busse and T. Michely. "Structure of epitaxial graphene on Ir(111)". *New Journal of Physics* **10**, 043033 (2008).
- [38] A. J. Martínez-Galera, I. Brihuega and J. M. Gómez-Rodríguez. "Ethylene Irradiation: A New Route to Grow Graphene on Low Reactivity Metals". *Nano Letters* **11**, 3576-3580 (2011).
- [39] S. Garaj, W. Hubbard and J. A. Golovchenko. "Graphene synthesis by ion implantation". *Applied Physics Letters* **97**, 183103 (2010).
- [40] M. Batzill. "The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects". *Surface Science Reports* **67**, 83-115 (2012).
- [41] A. B. Preobrajenski, M. L. Ng, A. S. Vinogradov and N. Martensson. "Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates". *Physical Review B* **78**, 073401 (2008).
- [42] P. Sutter, M. S. Hybertsen, J. T. Sadowski and E. Sutter. "Electronic Structure of Few-Layer Epitaxial Graphene on Ru(0001)". *Nano Letters* **9**, 2654-2660 (2009).
- [43] B. Borca, S. Barja, M. Garnica, M. Minniti, A. Politano, J. M. Rodríguez-García, J. J. Hinarejos, D. Farías, A. L. Vázquez de Parga and R. Miranda. "Electronic and geometric corrugation of periodically rippled, self-nanostructured graphene epitaxially grown on Ru(0001)". *New Journal of Physics* **12**, 093018 (2010).
- [44] M. M. Ugeda, D. Fernández-Torre, I. Brihuega, P. Pou, A. J. Martínez-Galera, R. Pérez and J. M. Gómez-Rodríguez. "Point Defects on Graphene on Metals". *Physical Review Letters* **107**, 116803 (2011).
- [45] A. Martín-Recio, C. Romero-Muñiz, A. J. Martínez-Galera, P. Pou, R. Pérez and J. M. Gómez-Rodríguez. "Tug-of-war between corrugation and binding energy: revealing the formation of multiple moire patterns on a strongly interacting graphene-metal system". *Nanoscale* **7**, 11300-11309 (2015).
- [46] E. N. Voloshina, Y. S. Dedkov, S. Torbrugge, A. Thissen and M. Fonin. "Graphene on Rh(111): Scanning tunneling and atomic force microscopy studies". *Applied Physics Letters* **100**, 241606 (2012).
- [47] D. Eom, D. Prezzi, K. T. Rim, H. Zhou, M. Lefenfeld, S. Xiao, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, T. F. Heinz and G. W. Flynn. "Structure and Electronic Properties of Graphene Nanoislands on Co(0001)". *Nano Letters* **9**, 2844-2848 (2009).

[48] M. Papagno, P. Moras, P. M. Sheverdyaeva, J. Doppler, A. Garhofer, F. Mittendorfer, J. Redinger and C. Carbone. "*Hybridization of graphene and a Ag monolayer supported on Re(0001)*". Physical Review B **88**, 235430 (2013).

[49] A. Gruneis and D. V. Vyalikh. "*Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface*". Physical Review B **77**, 193401 (2008).

Capítulo 2.

Caracterización de grafeno sobre Rh(111)



Según se vio en el capítulo anterior, el crecimiento de grafeno es un punto fundamental en el futuro desarrollo tecnológico basado en este material bidimensional. De entre todas las técnicas previamente mostradas, el grafeno epitaxial sobre metales se ha desarrollado de manera más rápida debido a las ventajas que aporta con respecto a otras técnicas de crecimiento como, por ejemplo, la obtención de un grafeno de altísima calidad y a escala macroscópica [1-4] y la posibilidad de aislar posteriormente el grafeno [5, 6] para su incorporación en un dispositivo tecnológico. Por este motivo, en los últimos años se han llevado a cabo muchos estudios de estos sistemas para poder entender el comportamiento del grafeno en contacto con los metales. Dentro de la multitud de técnicas utilizadas con este fin, desde luego el STM ha desempeñado un papel fundamental en la caracterización de estos sistemas. Como ya se mencionó, la interacción entre el grafeno y el metal no sólo induce cambios estructurales, sino que también influye en la estructura electrónica, distorsionando completamente en algunos casos, las bandas π del grafeno. Éste es el caso de los sistemas grafeno-metal fuertemente interactuantes como el grafeno/Rh(111). Es propia de estos sistemas la quimisorción del grafeno por medio de enlaces fuertes en ciertas zonas del moiré, lo cual conlleva la pérdida de la característica estructura de bandas del grafeno, así como una fuerte corrugación de la superestructura, produciendo entornos químicos muy diferentes dentro de la celda unidad de ésta [7]. Por otro lado, al interactuar fuertemente, suele encontrarse una orientación preferencial del grafeno y por tanto un único patrón de moiré.

En este capítulo se expone nuestra aportación al crecimiento de grafeno sobre la cara (111) del rodio y al estudio del tipo de energías involucradas en dicho crecimiento. Para comprender mejor los resultados que se mostrarán y su relevancia, se ha incluido un apartado de “antecedentes”. En éste se hará un pequeño resumen de lo que se conocía, previo a nuestro estudio, en relación al grafeno/Rh(111).

2.1. Antecedentes

El sistema fuertemente acoplado de grafeno crecido sobre Rh(111) había sido previamente estudiado por otros grupos [7-17]. En estos trabajos, tanto los experimentos como los cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT, *density functional theory*), muestran la formación de una superestructura conmensurada formada por $(12 \times 12)_G$ átomos de carbono sobre $(11 \times 11)_{Rh}$ átomos de rodio. En ella, las redes atómicas están alineadas así como también lo están con

Capítulo 2. Caracterización de grafeno sobre Rh(111)

el moiré. Así, este moiré tiene una periodicidad de casi 3 nm. En la figura 2.1 queda descrito este patrón, el cual de ahora en adelante llamaremos moiré “normal”. Se muestra en esta figura tanto una imagen experimental de STM como los cálculos teóricos extraídos de [8]. Los resultados de estos cálculos DFT y de otros [8, 10], arrojan valores de la corrugación de esta superestructura superiores a 1 Å. Esta fuerte corrugación supone una gran variación de las distancias entre en grafeno y el metal entre el carbono más elevado y el más cercano al sustrato. Este efecto da lugar a un cambio significativo en la interacción entre el grafeno y el metal dentro de la celda unidad del moiré y, por tanto, un cambio en el entorno químico de los átomos de carbono, como se demostró por medio de espectroscopía de fotoelectrones [7]. Como ya se mencionó previamente, los patrones de moiré con una corrugación tan pronunciada son característicos de los sistemas fuertemente interactuantes.

Además, en esta figura 2.1, tanto en la imagen experimental como en el cálculo DFT [8], se han marcado las diferentes zonas dentro de la celda unidad del moiré “normal”. Con un círculo se ha representado la zona más elevada del moiré, la zona *top*. Y progresivamente en alturas la zona FCC (cuadrado), HCP (triángulo) y *bridge* (estrella). Las tres zonas *bridge* están separadas por la HCP en el centro y son las más cercanas y fuertemente enlazadas al sustrato.

Los primeros en conseguir crecer y caracterizar las interacciones entre el grafeno y el rodio fueron el grupo de A. B. Preobrajenski en Suecia [7] y el de F. Müller en Alemania [17]. Desde entonces, otros han sugerido diferentes métodos de crecimiento. La mayoría de estos métodos son parecidos y llevan a resultados similares: en UHV y con gases como el etileno (C_2H_4) o el propileno (C_3H_6) (UHV-CVD, ultra high vacuum-chemical vapor deposition) [9, 11, 12, 14] o por segregación de carbono del volumen [11]. Sin embargo, también se ha crecido por CVD a presión ambiente (AP-CVD, ambient pressure-chemical vapor deposition) con metano (CH_4) [13, 15]. La diferencia principal es que mientras que a presión normal, se puede obtener tanto varias capas de grafeno como varios dominios rotacionales de las mismas, en UHV hasta el momento sólo se ha estudiado la formación de una capa de grafeno con una única orientación con respecto al sustrato. Esta orientación, de cero grados de una red con respecto a la otra, da como resultado la formación del moiré “normal” previamente descrito.

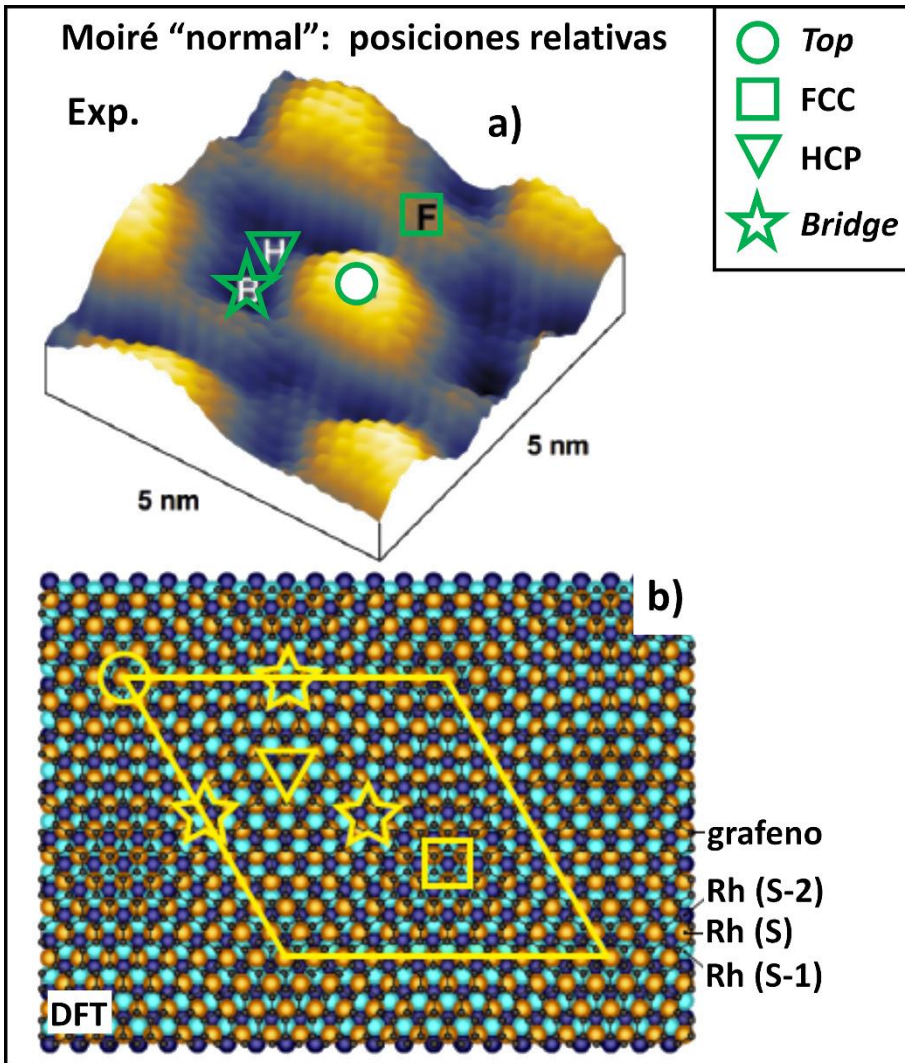


Figura 2.1. Descripción de las diferentes zonas dentro del moiré "normal" en las que los átomos de carbono tienen un entorno químico diferente debido a una diferente disposición y enlace con los átomos del sustrato [8]. **a)** Imagen de STM representada en 3D para apreciar bien la corrugación del moiré "normal" en la que se marcan las diferentes zonas de éste ($V_{\text{muestra}} = -0.55 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 10 \text{ nA}$). La zona más elevada del moiré y por lo tanto la más separada del sustrato es la *top*, seguida por la FCC, HCP y por último las tres posiciones *bridge*. **b)** Descripción de las zonas obtenida mediante cálculos DFT.

Destaca el estudio de la cinética del crecimiento realizado por el grupo de Joost W. M. Frenken en el laboratorio Kamerlingh Onnes en Holanda [11, 14], quienes midieron con STM a la vez que variaban la temperatura de la muestra. Gracias a ello fueron capaces de estudiar los complejos procesos que sufre el carbono desde que llega a la muestra formando parte de la molécula de etileno, hasta que se forma

Capítulo 2. Caracterización de grafeno sobre Rh(111)

el grafeno. Resulta que la molécula no se descompone del todo hasta que no se alcanzan los 530°C y que superados los 780°C, el carbono se disuelve en el volumen. Por otro lado, al igual que se observó en grafeno/Ru(0001) [18], en estos trabajos se muestra tanto el avance de las islas de grafeno como el proceso de retroceso de los escalones en el metal a medida que el grafeno avanza (*step etching*). Este proceso es contrario al que ocurre en otros sistemas en los que el grafeno crece a modo de “alfombra”, es decir, siguiendo siempre la topografía del metal [19].

En el estudio que a continuación se procederá a describir, se discutirán dos métodos de crecimiento diferente de grafeno sobre Rh(111) siempre en UHV. Además, parte de las ideas preconcebidas de los sistemas fuertemente interactuantes se pondrán en entredicho con detalles y pruebas tanto experimentales como teóricas. Se mostrará, por primera vez, la formación de múltiples patrones de moiré con una amplia distribución de periodicidades las cuales serán analizadas, en primer lugar, con un modelo puramente geométrico [20]. También, a través del estudio experimental de las corrugaciones, se describirá la tendencia de éstas con las periodicidades de las superestructuras. Por último, se describirá el estudio mediante cálculos de primeros principios llevado a cabo por el grupo de Rubén Pérez, Pablo Pou y Carlos Romero Muñiz sobre un conjunto de las estructuras experimentales halladas. Los cálculos teóricos explicarán no sólo la tendencia de las corrugaciones observada, sino también la existencia de los diferentes dominios rotacionales encontrados.

2.2. Crecimiento de grafeno

Durante esta tesis, se han utilizado dos métodos diferentes de crecimiento de grafeno en Rh(111) siempre en ultra-alto vacío. Para mayor certeza en los resultados, se utilizaron dos monocristales comprados en diferentes compañías [21, 22], obteniendo resultados muy similares en ambos.

Por supuesto, en los dos modos de crecimiento, el primer paso es la limpieza del sustrato metálico. Esta limpieza consiste en repetidos ciclos de bombardeo y calentamiento como se muestra en la tabla 2.1. El bombardeo se lleva a cabo con iones de argón acelerados con una energía de 1 keV durante 15-25 minutos dependiendo del estado de limpieza inicial de la muestra. Mientras que el calentamiento se efectúa a unos 950°C por bombardeo electrónico aplicando una diferencia de potencial entre el filamento de calentamiento y la muestra de 1.5 kV

con una presión parcial de oxígeno en torno a 2×10^{-7} Torr. El oxígeno sirve para evitar que el carbono que segregue desde el volumen a la superficie se quede en ella. Después de cada calentamiento, se realiza un flash o subida de la temperatura a 1050°C durante un minuto con la misma presión parcial de oxígeno. La temperatura de la muestra es medida con un pirómetro digital de infrarrojos (CHINO, modelo IR-GZ01R) en el cual se selecciona la emisividad deseada para cada metal. En el caso del Rh(111) este valor se fijó en 0.1. Mediante este método se obtienen amplias superficies limpias de Rh(111) como la que se muestra en la figura 2.2a con grandes terrazas libres de contaminantes.

Tabla 2.1. Esquema de limpieza del Rh(111) y crecimiento de grafeno por los métodos de CVD en UHV y segregación de carbono del volumen. El asterisco en el calentamiento con oxígeno marca un incremento de la temperatura durante un minuto al acabar el calentamiento a 1050°C con oxígeno también. La rampa de bajada hasta temperatura ambiente se realiza siempre sin oxígeno.

	Limpieza Rh(111)			Crecimiento grafeno	
	Bombardeo iones Ar^+	Calentamiento		segregación	UHV-CVD con C_2H_4
		Sin O_2	Con O_2		
E (keV)	1.0	-	-	-	-
V_{muestra} (kV)	-	1.5	1.5	1.5	1.5
$I_{\text{emisión}}$ (mA)	10-11	~ 3.5	~ 4.0	~ 3.5	~ 3.0
I_{muestra} (μA)	3-8	-	-	-	-
$P_{\text{Ar/O}_2/\text{C}_2\text{H}_4}$ (Torr)	~ $8 \cdot 10^{-6}$	-	$2 \cdot 10^{-7}$	-	$3 \cdot 10^{-7}$
T ($^{\circ}\text{C}$)	RT	900	950*	900	850
t (min)	15-25	15	15*	15	3

El primer modo de crecimiento, cuyos resultados se muestran en la figura 2.3a, fue por UHV-CVD con una presión parcial de etileno (C_2H_4) de 3×10^{-7} Torr mientras se mantenía la muestra a 850°C durante 3 minutos. Se comprobó durante el estudio del crecimiento que éste era más eficaz si el proceso se dividía en dos: en vez de hacer un único proceso de CVD de tres minutos, el grafeno crecía mejor y era de mayor calidad si se realizaban dos descomposiciones separadas de etileno: la primera de un minuto y la segunda de dos. Siguiendo este método, como se muestra en la figura 2.3a, el resultado es excepcionalmente bueno. La superficie se cubre por completo de una capa de grafeno de alta calidad.

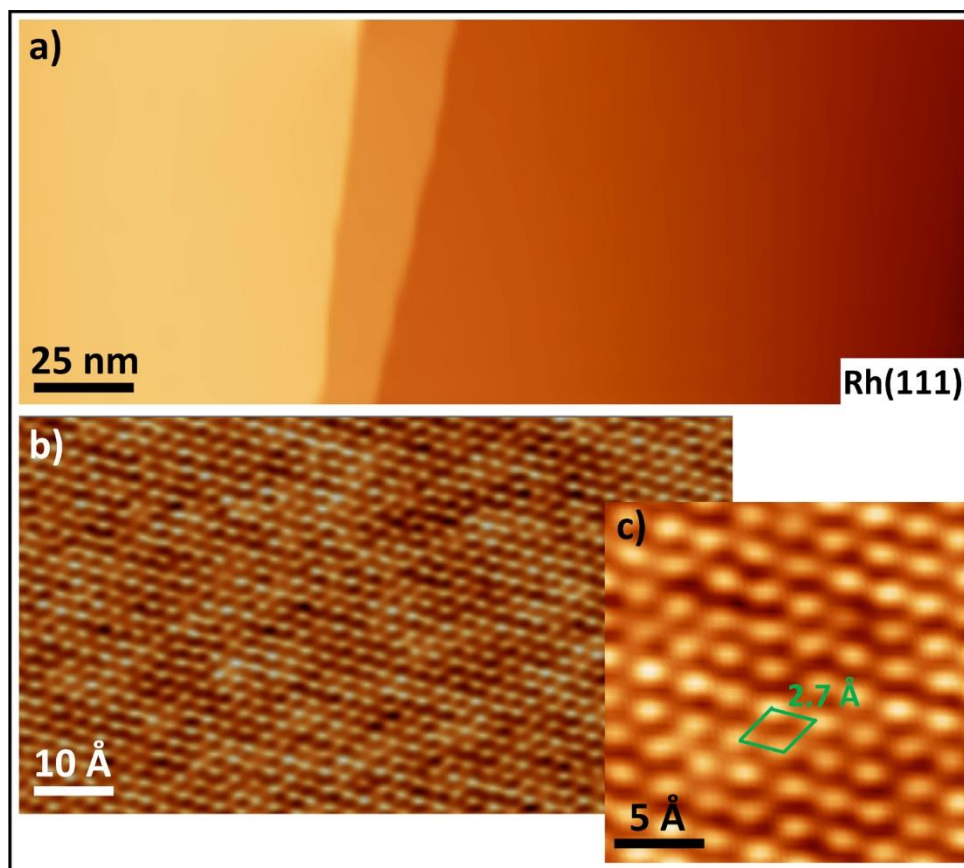


Figura 2.2. Substrato de Rh(111). **a)** Imagen a gran escala del substrato de Rh(111) ($V_{\text{muestra}} = 1.0 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 0.5 \text{ nA}$). **b)** Imagen con resolución atómica de la red hexagonal del metal ($V_{\text{muestra}} = 80 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 3.1 \text{ nA}$). **c)** Ampliación de la imagen anterior en la que se marca la periodicidad de la red.

El segundo método utilizado fue el crecimiento de grafeno por segregación de carbono del volumen del monocristal a altas temperaturas. Para ello, el proceso de limpieza de la superficie metálica se modificó. Para permitir que el carbono segregado se quede en la superficie es necesario eliminar el oxígeno durante el calentamiento. Así, el último calentamiento de la muestra a 900°C sirve para dejar crecer la capa de grafeno. Una imagen significativa de los resultados obtenidos siguiendo este procedimiento se muestra en la figura 2.3b. Parte de la muestra está cubierta por grafeno bien crecido en el que se observa la formación del patrón “normal”, mientras que otras zonas de la muestra presentan una estructura irregular debido a un crecimiento de lo que podría ser carbono en estructuras amorfas. Por este motivo, el resto de experimentos y resultados que se mostrarán sobre el sistema

grafeno/Rh(111) han sido realizados siguiendo siempre el primer método de crecimiento: UHV-CVD con etileno.

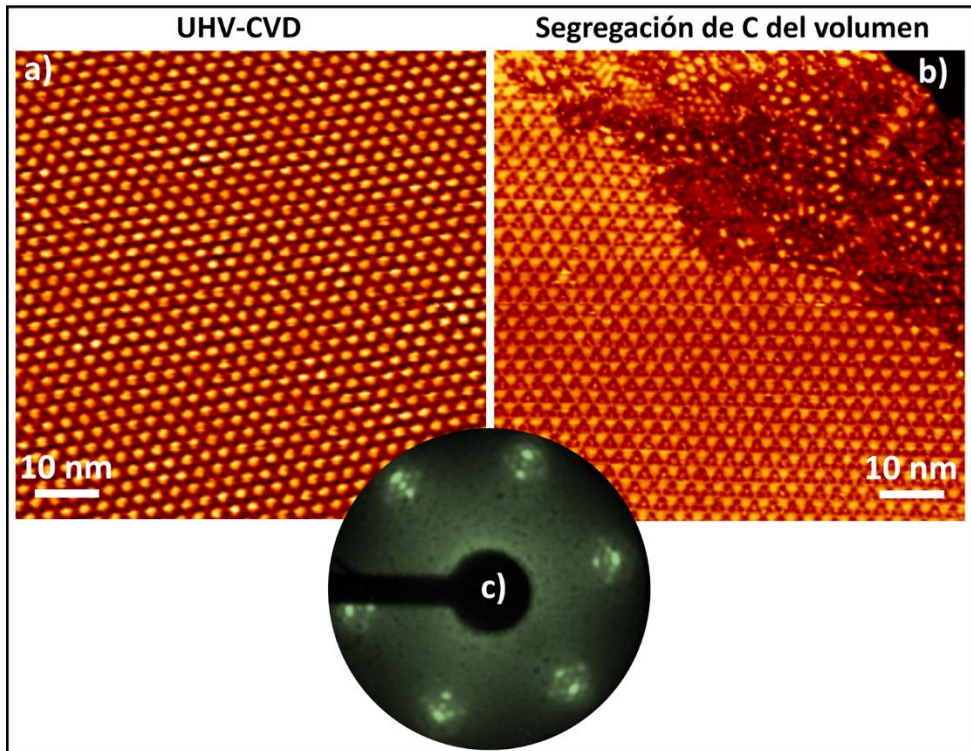


Figura 2.3. Comparación entre los dos métodos de crecimiento de grafeno en Rh(111). **a)** Por descomposición química en fase vapor en ultra-alto vacío de etileno ($V_{\text{muestra}} = -0.3 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 3.0 \text{ nA}$). **b)** Por segregación de carbono del volumen a la superficie a altas temperaturas ($V_{\text{muestra}} = 0.9$, $I_{\text{túnel}} = 1.6 \text{ nA}$). Algunas zonas de la superficie presentan un grafeno distorsionado o incluso carbono en estructura amorfa (parte superior derecha de la imagen). **c)** Patrón de LEED ($E_{\text{electrones}} = 67 \text{ eV}$) obtenido en el caso a). El patrón de moiré se observa más definido cuando es crecido por CVD mientras que por segregación el patrón obtenido es parecido pero con los puntos de difracción menos nítidos.

Ambos métodos muestran la periodicidad del moiré “normal” en el patrón de LEED (más o menos nítido, dependiendo del porcentaje de muestra cubierta por éste cuando se crece por segregación) como se muestra en la figura 2.3c.

Al comenzar nuestro estudio del grafeno crecido sobre la superficie hexagonal de Rh(111), una de las primeras cosas sorprendentes que observamos fue la formación de diferentes moirés (figura 2.4). La existencia de diferentes dominios rotacionales en un sistema fuertemente acoplado desafía algunas de las ideas fundamentales asumidas hasta el momento para este subgrupo grafeno/metal ya

que, como se describió previamente en el capítulo 1, la interacción entre ambos debería conducir a la formación de una única orientación del grafeno que minimice la energía de la superficie.

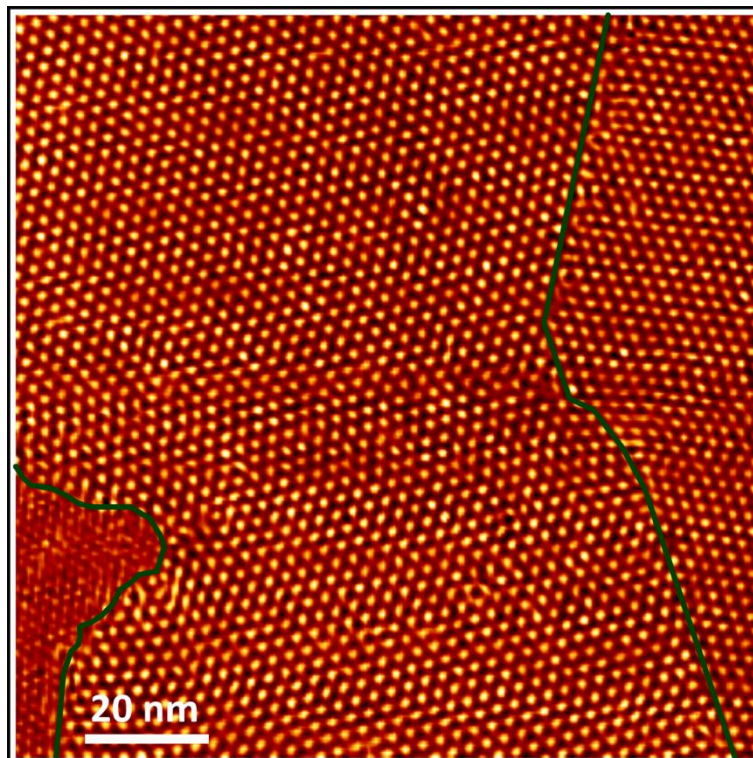


Figura 2.4. Imagen de STM de grafeno crecido sobre Rh(111) por CVD en la que se observa la coexistencia de varios dominios rotacionales que dan lugar a varios patrones de moiré. El mayor de ellos, el del centro, es el moiré “normal” siendo las dos de los extremos dos superperiodicidades distintas y de menor parámetro de red ($V_{\text{muestra}} = -0.3 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 3.0 \text{ nA}$).

2.3. Caracterización de los nuevos dominios rotacionales

Como se ha señalado previamente, hemos encontrado que la capa de grafeno adopta diferentes orientaciones con respecto a la red del sustrato de Rh(111). Este hallazgo es inesperado debido a la fuerte interacción que hay entre los dos materiales. A continuación se describe, además del moiré “normal” previamente introducido en el capítulo, el método utilizado para el análisis de las superestructuras encontradas así como el modelo geométrico utilizado.

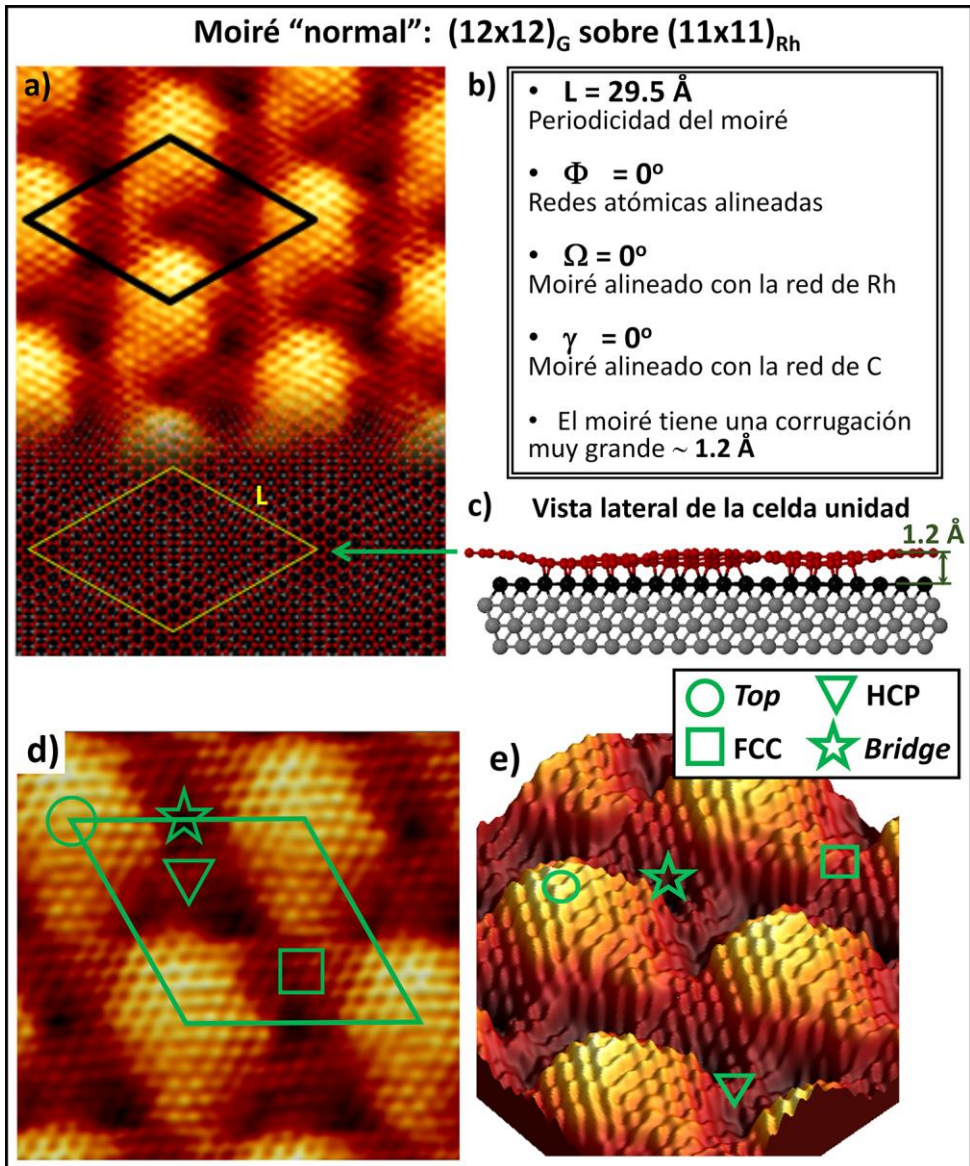


Figura 2.5. Descripción del moiré “normal” el cual ya se conocía de estudios experimentales y teóricos previos. **a)** Composición experimental y teórica ($7.5 \times 10.5 \text{ nm}^2$) de una imagen con resolución atómica de STM ($V_{\text{muestra}} = -0.4 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 2.0 \text{ nA}$) en la que se marca el patrón de moiré. **b)** Tabla con los parámetros del moiré “normal”. **c)** Vista lateral obtenida de cálculos teóricos realizados por Carlos Romero-Muñiz en la que se observa la gran corrugación del moiré “normal”. **d)** y **e)** Describen las diferentes zonas del moiré en una imagen de STM, también medida durante la presente tesis, y su representación 3D. Al igual que en el perfil obtenido mediante cálculos teóricos, en la representación 3D mostrada en **e)** se aprecia la gran diferencia en alturas entre la zona *top* y las posiciones *bridge* ($6.2 \times 6.2 \text{ nm}^2$, $V_{\text{muestra}} = -0.4 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 2.0 \text{ nA}$).

Como ya se describió en el apartado de antecedentes, la mayor parte de la superficie de la muestra está cubierta por la superperiodicidad característica del moiré “normal” $(12 \times 12)_G$ sobre $(11 \times 11)_{Rh}$. Esta superestructura se caracteriza por los parámetros que se enmarcan en la figura 2.5b. Los ángulos cristalográficos previamente descritos en el capítulo 1 son todos de 0° en este moiré: Φ o ángulo entre las redes atómicas del grafeno y del metal, Ω o ángulo entre el moiré y la red del metal y γ o ángulo entre el moiré y la red de grafeno. En la figura 2.5a se muestra, además, una composición de una figura de STM con cálculos DFT y una vista lateral obtenidos por Carlos Romero-Muñiz del grupo de Rubén Pérez. Además, para poder observar bien la fuerte corrugación de 1.2 \AA obtenida gracias a dichos cálculos, se muestran en la figura 2.5d y en su representación 3D (figura 2.5e) las diferentes partes del moiré. Así, la corrugación de la muestra será la diferencia en alturas entre la zona *top* y las posiciones *bridge*.

2.3.1. Análisis experimental

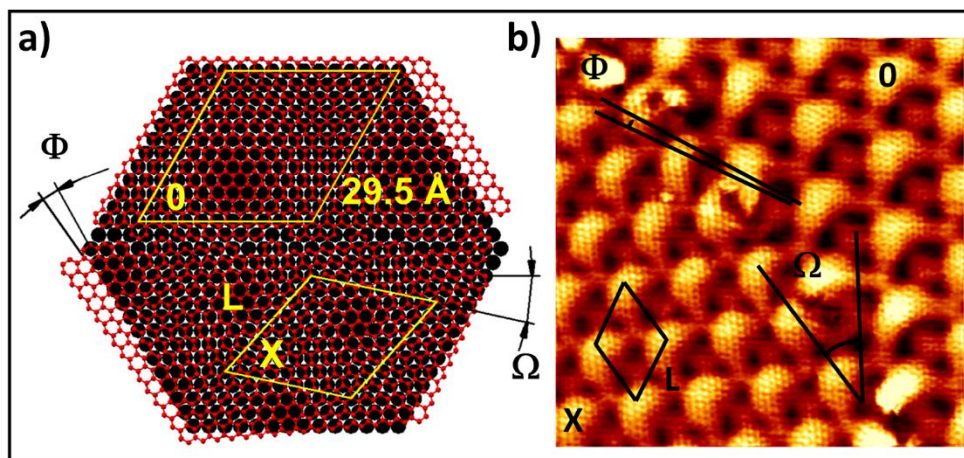


Figura 2.6. Método de obtención de los parámetros que definen cada patrón de moiré. Los parámetros Ω y Φ se consiguen comparando las orientaciones del moiré y de la red del grafeno del nuevo moiré respecto a la del moiré “normal”. **a)** Modelo esquemático en el que están representados tanto el moiré “normal”, o moiré 0, como uno nuevo (X). **b)** Imagen con resolución atómica de $15 \times 15 \text{ nm}^2$ ($V_{\text{muestra}} = 0.3 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 18.7 \text{ nA}$) donde se observan y comparan dos moirés: el moiré “normal” y uno nuevo (0 y X respectivamente).

El grafeno resultante del método de UHV-CVD descrito forma una monocapa completa y cubre toda la superficie metálica lo cual dificulta el análisis de los moirés ya que impide una posible comparación directa entre las periodicidades y orientaciones de la red metálica y la del grafeno. La solución a este problema se muestra en la figura 2.6: la orientación de la red de carbono y la de los moirés

respecto al sustrato metálico (Φ y Ω respectivamente) se obtuvieron comparando las orientaciones de los nuevos moirés con aquellas de la superestructura alineada $(12 \times 12)_G$. Este moiré, descrito previamente como moiré “normal”, tiene ambas redes atómicas alineadas entre sí y también con la supeperiodicidad. Esta alineación facilita la obtención de los parámetros para los nuevos moirés como se muestra en el modelo esquemático de la figura 2.6. El requisito experimental, por lo tanto, es, como se observa en la figura 2.6b, la adquisición de imágenes con resolución atómica en las que se pueda observar, simultáneamente, tanto el moiré nuevo (X) como el conocido. De ahora en adelante, al moiré “normal” se le otorga el número 0, en concordancia con la tabla 2.2 que se describirá posteriormente.

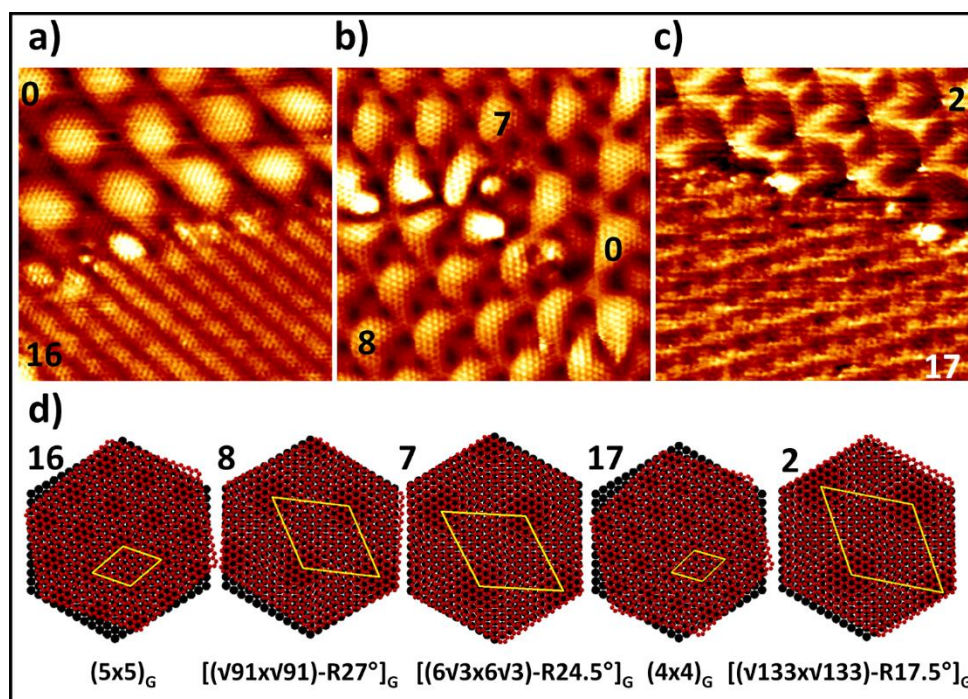


Figura 2.7. a-c) Imágenes con resolución atómica de $12 \times 12 \text{ nm}^2$ en las que se muestra cómo se obtienen los parámetros de los nuevos moirés a partir de la comparación con otro moiré conocido (moiré “normal” o moiré 0). Los números otorgados a éstos son consistentes con la tabla 2.2. **a)** $V_{\text{muestra}} = 38 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 11.1 \text{ nA}$, **b)** $V_{\text{muestra}} = 0.3 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 18.7 \text{ nA}$, **c)** $V_{\text{muestra}} = 0.7 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 15.7 \text{ nA}$. **d)** Modelos esquemáticos de los moirés 16, 8, 7, 17 y 2 obtenidos de las imágenes de STM a-c) y su correspondiente definición en notación de Wood respecto al grafeno.

Así, el ángulo Φ será el ángulo formado entre la red de grafeno en la estructura X y la red de grafeno del moiré 0, así como el ángulo entre la red de grafeno de X

y el patrón de moiré 0. Por otro lado, el ángulo Ω es el formado entre el moiré X y el 0 o entre el moiré X y la red atómica del grafeno de 0.

Siguiendo este método en los experimentos, una multitud de nuevas estructuras han sido observadas y caracterizadas. Algunos ejemplos de ello se muestran en las figuras 2.7a-c. Éstas son varias imágenes con resolución atómica en las que se observan 5 superestructuras nuevas además del moiré 0. Debajo de ellas, en la figura 2.7d, se muestran los modelos geométricos para cada uno de estos nuevos patrones. Éstos están descritos utilizando la notación de Wood con respecto al grafeno. Al igual que al moiré “normal” se le ha dado el número 0, a cada uno de los otros moirés se le ha otorgado un número en concordancia con la tabla 2.2 en la cual se muestran todos los moirés observados de mayor a menor parámetro de red (L).

2.3.2. Modelo geométrico

Una vez que todas las estructuras fueron analizadas, los resultados obtenidos han sido comparados con un modelo puramente geométrico propuesto previamente por el grupo de José Ángel Martín-Gago [20] para la identificación de los posibles patrones de moiré en grafeno/Pt(111) y otros sistemas grafeno/metal débilmente acoplados. En su trabajo, se argumenta que el parámetro de red y la orientación de los moirés observados experimentalmente están relacionados con aquellos patrones con un valor mínimo del *mismatch*, δ , (o “desacuerdo paramétrico”) entre las redes atómicas del grafeno y del metal. Nosotros hemos aplicado este mismo modelo a nuestro caso de grafeno fuertemente acoplado al Rh(111). Para ello, la autora de la presente tesis desarrolló un programa que, para cada pequeña variación del ángulo cristalográfico Φ entre la red del grafeno y del metal, devuelve el conjunto de parámetros que definen el patrón de moiré con el mínimo valor de *mismatch*. Este *mismatch*, δ , es definido como el porcentaje de la diferencia vectorial de la red del moiré en el grafeno y en el Rh(111). Es decir:

$$\delta = 100 \cdot \left(\frac{|\vec{a}_{Rh_{n,m}} - \vec{a}_{G_{i,j}}|}{a_G} \right) \quad \text{eq. (2.1)}$$

donde $\vec{a}_{Rh_{n,m}}$ y $\vec{a}_{G_{i,j}}$ son los vectores de red del moiré en el rodio y en el grafeno respectivamente y a_G es la celda unidad de la red del grafeno libre (sin distorsiones). Para comprobar el buen funcionamiento del programa, se probó con los casos de grafeno/Pt(111), grafeno/Pd(111) y grafeno/Ir(111) que ya habían sido descritos con el mismo método en [20].

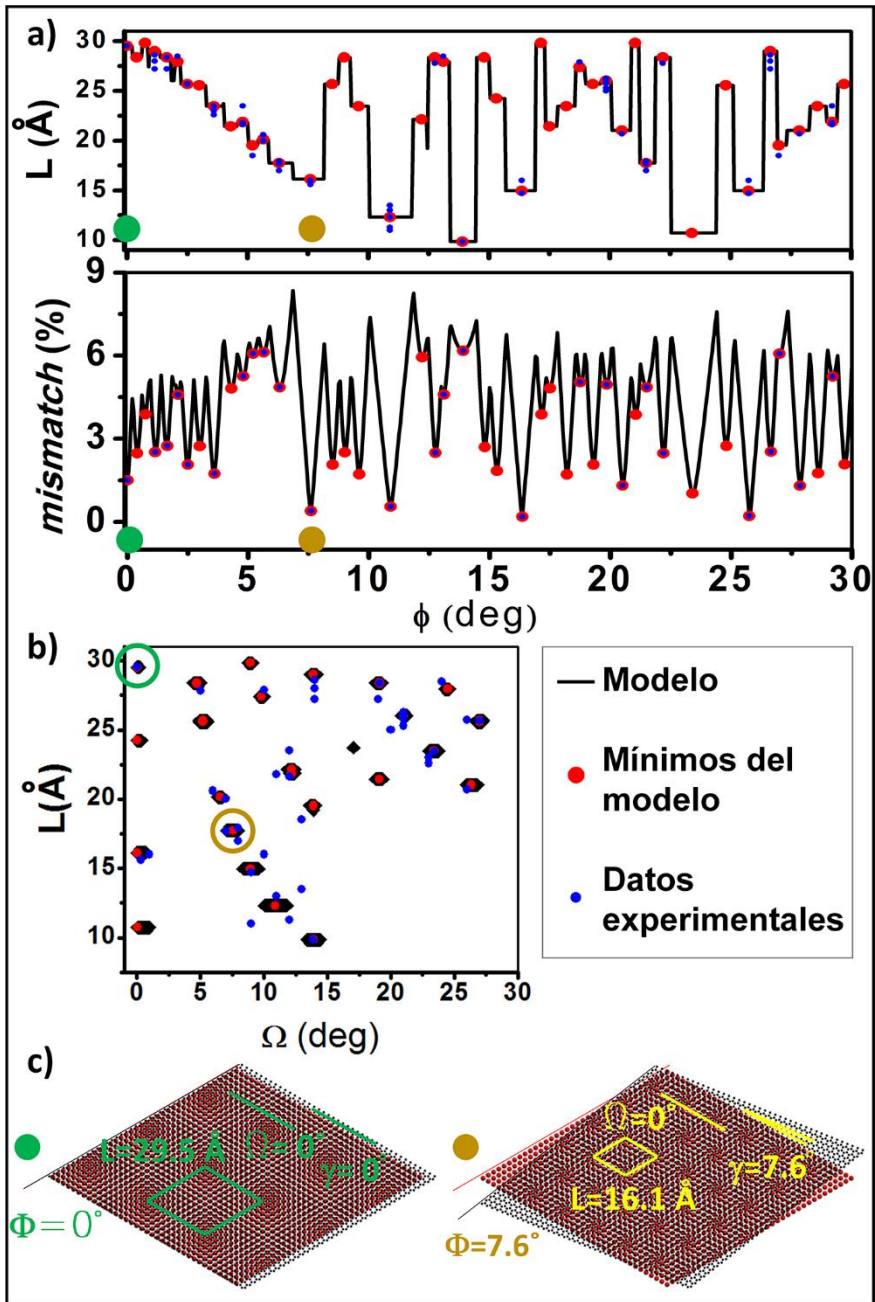


Figura 2.8. Descripción y resultados del modelo geométrico. **a)** Con línea negra se muestra el resultado del modelo de los valores mínimos de *mismatch* para cada variación del ángulo entre las redes atómicas (Φ). **b)** Para el barrido del ángulo Φ , se muestran en esta gráfica los valores de periodicidad y Ω (ángulo entre el moiré y la red de rodio). En todas las gráficas, los puntos rojos muestran los valores de los mínimos relativos en *mismatch* y sus correspondientes valores de periodicidad (L) y rotación del moiré (Ω). Los puntos azules muestran los resultados experimentales. **c)** Ejemplo de dos de los mínimos relativos obtenidos a partir del modelo.

Capítulo 2. Caracterización de grafeno sobre Rh(111)

Este modelo, cuyo resultado para el caso del grafeno sobre Rh(111) se muestra en la figura 2.8, relaciona los valores mínimos del *mismatch* de entre todas las posibles superestructuras con aquellos observados experimentalmente. Como se muestra en la figura 2.8a y b, funciona variando el ángulo cristalográfico Φ formado entre la red atómica del metal y la del grafeno. Para cada pequeña variación el programa arroja los parámetros (L , Ω , γ , Φ) de la superestructura con mínimo valor de desajuste entre ambas redes. Los puntos rojos marcan las estructuras con un mínimo relativo de *mismatch*. Dos ejemplos de ello son los marcados en las gráficas con puntos verde y amarillo y cuyos patrones son mostrados en la figura 2.8c. Los puntos de menor tamaño y color azul muestran los datos experimentales.

Todos los resultados experimentales se muestran en la tabla 2.2 junto con sus valores de *mismatch* correspondientes. El convenio de signos aquí utilizado es el más común: la red de grafeno deberá estirarse cuando el signo de δ es positivo ($|\vec{a}_{\text{Rh}_{n,m}}| > |\vec{a}_{\text{G}_{i,j}}|$) mientras que deberá contraerse con signo negativo. Nótese que este criterio de signos es el opuesto al utilizado en la ref. [20]. Como se puede observar, los resultados de este simple cálculo cuadran bastante bien con aquellos patrones encontrados experimentalmente. El buen acuerdo entre el modelo y los datos experimentales indica que el coste energético de deformar la red del grafeno para acomodarla a la red metálica de debajo juega un papel importante, no sólo en el caso de los sistemas débilmente acoplados, sino también en el sistema fuertemente interactuante grafeno/Rh(111). Si bien el parámetro físico que caracteriza la energía elástica asociada a los cambios en el plano de las distancias entre átomos de carbono no es el *mismatch* sino la deformación o *strain*, ε :

$$\varepsilon = 100 \cdot \left| \vec{a}_{\text{Rh}_{n,m}} - \vec{a}_{\text{G}_{i,j}} \right| / L \quad \text{eq. (2.2)}$$

siendo L el parámetro de red del moiré correspondiente. Los valores de *strain* también se muestran en la tabla 2.2 con el mismo convenio de signos que para el *mismatch*.

Tabla 2.2. Tabla resumen de los dominios rotacionales encontrados experimentalmente. Éstos se muestran, de mayor a menor parámetro de red, en notación de Wood tanto respecto a la red del rodio como a la del grafeno. Contiene tanto los parámetros experimentales (L , Φ , Ω , γ) como los obtenidos a partir del modelo geométrico (*mismatch*, δ y *strain*, ε). Los moirés marcados con asterisco fueron observados experimentalmente pero el ángulo Φ sólo pudo ser determinado mediante el modelo.

Moiré	Superestructura		L	Φ	Ω	γ	δ	ε
	Respecto al Rh(111)	Respecto al grafeno						
0	(11x11)	(12x12) _G	29.6	0	0	0	1.5	0.1
1*	(2v29x2v29)-R13.9°	[(v139xv139)-R12.7°] _G	28,9	1.1/26.6	13.9	12.7	2.5	0.2
2	(4v7x4v7)-R19.1°	[(v133xv133)-R17.5°] _G	28.4	1.6	19.1	17.5	2.7	0.2
3*	(4v7x4v7)-R4.7°	[(v133xv133)-R17.5°] _G	28.4	22.2/12.7	4.7	17.5	-2.5	-0.2
4*	(6v3x6v3)-R24.5°	[(v129xv129)-R22.4°] _G	27.9	2.1/13.1	24.5	22.4	4.6	0.4
5	(2v26x2v26)-R9.8°	[(2v31x2v31)-R8.9°] _G	27.4	18.7	9.8	8.9	-5	-0.5
6	(v94xv94)-R21°	[(4v7x4v7)-R19.1°] _G	26.1	19.8	21	19.1	-4.9	-0.5
7	(v91xv91)-R27°	[(6v3x6v3)-R24.5°] _G	25.6	2.5	27	24.5	2.1	0.3
8	(2v19x2v19)-R23.4°	[(v91xv91)-R27°] _G	23.4	3.6	23.4	27	-1.7	-0.2
9*	(v66xv66)-R12.2°	[(v79xv79)-R17°] _G	21.8	29.2/4.8	12.2	17	5.2	0.6
10*	(v61xv61)-R26.3°	[(v73xv73)-R5.8°] _G	21	20.5/27.8	26.3	5.8	-1.3	-0.2
11	(2v14x2v14)-R6.6°	[(v67xv67)-R12.2°] _G	20.1	5.6	6.6	12.2	6.1	0.7
12*	(v53xv53)-R13.9°	[(3v7x3v7)-R19.1°] _G	19.6	5.2/27	13.9	19.1	-6.1	-0.8
13*	(v43xv43)-R7.6°	[(2v13x2v13)-R13.9°] _G	17.6	21.5/6.3	7.6	13.9	-4.9	-0.7
14	(6x6)	[(v43xv43)-R7.6°] _G	16.1	7.6	0	7.6	-0.4	-0.1
15*	(v31xv31)-R9°	[(v37xv37)-R25.3°] _G	15	25.7/16.3	9	25.3	-0.2	-0
16	(v21xv21)-R10.9°	(5x5) _G	12.3	10.9	10.9	0	0.5	0.1
17	(v13xv13)-R13.9°	(4x4) _G	9.7	13.9	13.9	0	-6.2	-1.5

2.4. Cambios en la corrugación aparente de los patrones de moiré

Debido a su carácter bidimensional, el grafeno puede deformarse en la dirección perpendicular modificando la corrugación del material. Como ya se mostró en el capítulo anterior, en la formación de patrones de moiré cuando la interacción grafeno-metal es fuerte, las diferentes posiciones relativas de los átomos de carbono con los del metal de debajo dan lugar a diferentes interacciones dentro de la celda unidad de la superestructura [7, 23, 24]. A su vez, estas interacciones modifican la distancia entre el grafeno y el metal provocando una corrugación significativa entre el átomo más alto y el más bajo de la celda unidad del moiré.

En este apartado se muestra el estudio tanto experimental como de primeros principios, mediante DFT, de la corrugación de los patrones de moiré encontrados.

Las medidas experimentales de STM de la corrugación aparente serán comprobadas con simulaciones DFT de STM y se describirá tanto experimental como teóricamente una tendencia de la corrugación con el parámetro de red de los moirés, fundamental para comprender la coexistencia de dominios rotacionales en este sistema fuertemente acoplado.

2.4.1. Descripción experimental

Es bien sabido que la topografía observada en STM es una combinación de las contribuciones geométricas y electrónicas de la superficie. Como se describió en el capítulo anterior, a través de la eq. 1.3, se deduce que la corriente túnel está relacionada con la LDOS de la muestra. De modo que al medir modulaciones verticales con el STM hablaremos siempre de corrugaciones aparentes para distinguirlas de la corrugación puramente geométrica.

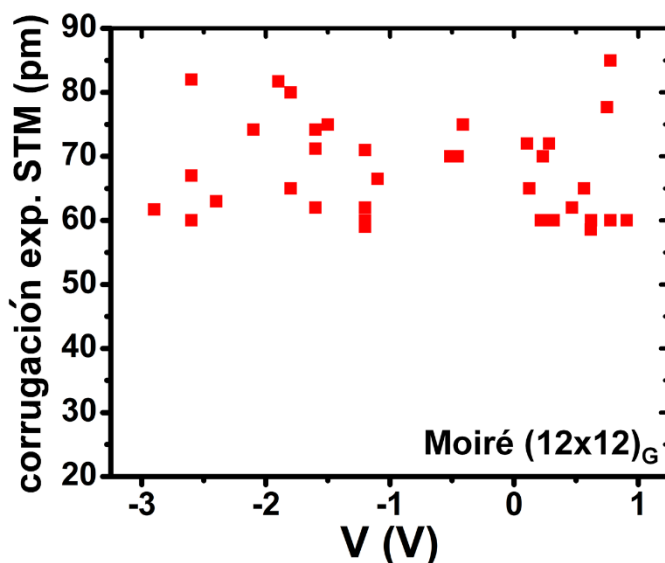


Figura 2.9. Gráfico de la variación de la corrugación experimental aparente en el moiré “normal” en función del voltaje entre punta y muestra aplicado. No hay una dependencia clara de la corrugación con el voltaje.

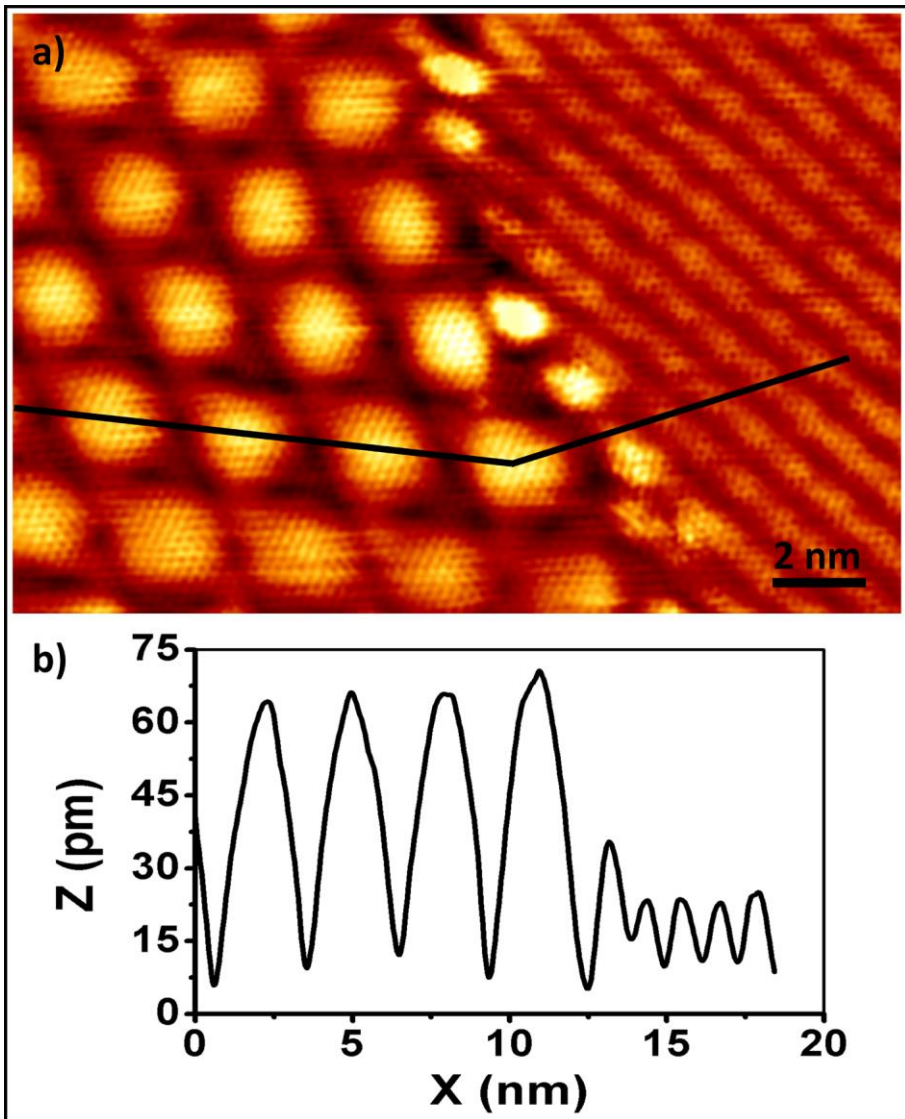


Figura 2.10. Variación de la corrugación aparente con la periodicidad del moiré. **a)** Imagen con resolución atómica donde se observan dos patrones de moiré diferentes ($V_{\text{muestra}} = 40$ mV, $I_{\text{túnel}} = 11$ nA). **b)** Perfil de la figura anterior en el que se observa la variación de la corrugación aparente entre ambas superestructuras.

Como se observó para el caso del grafeno/Ru(0001) [25-27], la contribución electrónica puede ser tal que domine la corrugación aparente e incluso llegue a invertirla en ciertos intervalos de voltaje aplicado (en estados vacíos de la muestra lejanos del nivel de Fermi, ~ 2.6 eV). Sin embargo, tal y como se muestra en la figura 2.9, en el sistema grafeno/Rh(111) no se ha observado ninguna tendencia clara de la corrugación aparente del moiré “normal” con el voltaje. Si bien no se ha

hecho un estudio exhaustivo ni llegado a voltajes tan altos como en el caso de grafeno sobre Ru(0001), la figura 2.9 no muestra signo alguno de dependencia con el voltaje, sino una distribución aleatoria de corrugaciones todas entre los 0.6 y los 0.85 Å. Esta aleatoriedad viene dada por la utilización de multitud de puntas con diferentes terminaciones durante la realización de los experimentos. Gracias a ello podemos asignar un valor más o menos constante a la corrugación del moiré “normal” en este intervalo de voltajes.

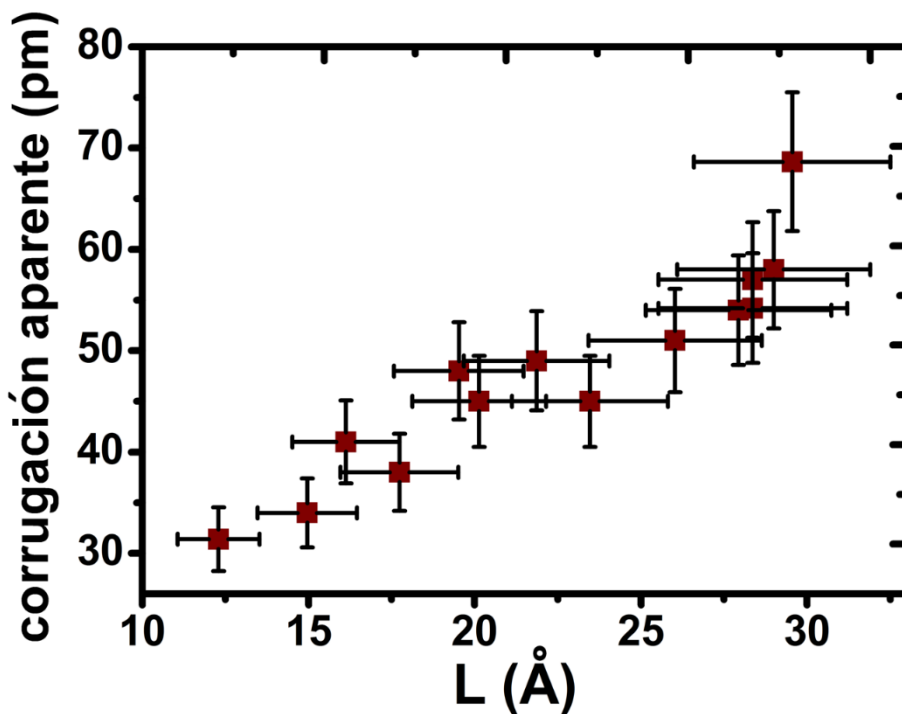


Figura 2.11. Gráfico de la variación de la corrugación aparente en función del parámetro de red de los moirés (L) observados experimentalmente. Estas corrugaciones aparentes han sido tomadas de medidas realizadas a voltajes entre punta y muestra en el intervalo entre -1.1 V y -1.8 V.

Un estudio similar al anterior se ha realizado sobre el resto de patrones de moiré observados experimentalmente. Como se puede observar en la imagen de la figura 2.10 y en su perfil, la corrugación aparente decrece de manera considerable en el moiré menor de la derecha en comparación con el moiré “normal” situado a la izquierda. Con el objetivo de confirmar esta evidencia, se han analizado una gran cantidad de imágenes de STM en las que se observen también tanto el moiré “normal” (a modo de comprobación) como uno de los nuevos y se han extraído las corrugaciones aparentes de todos ellos. La figura 2.11 muestra los valores

obtenidos de cada moiré en un intervalo de voltajes entre -1.1 y -1.8 V. Como se observa, una tendencia muy interesante surge de este análisis: la corrugación aparente de los moirés encontrados en grafeno/Rh(111) crece con el parámetro de red de éstos. Este comportamiento podría estar relacionado con el coste energético derivado de la corrugación de la capa de grafeno en un sistema fuertemente acoplado como se explicará en el apartado 2.5.

Por último, la gráfica de la figura 2.12 muestra los mismos datos de corrugación aparente frente al parámetro de red de los moirés pero para diversos intervalos de voltaje presentados en diferente color. La tendencia creciente de la corrugación con la periodicidad se conserva para cualquiera de estos intervalos de voltaje.

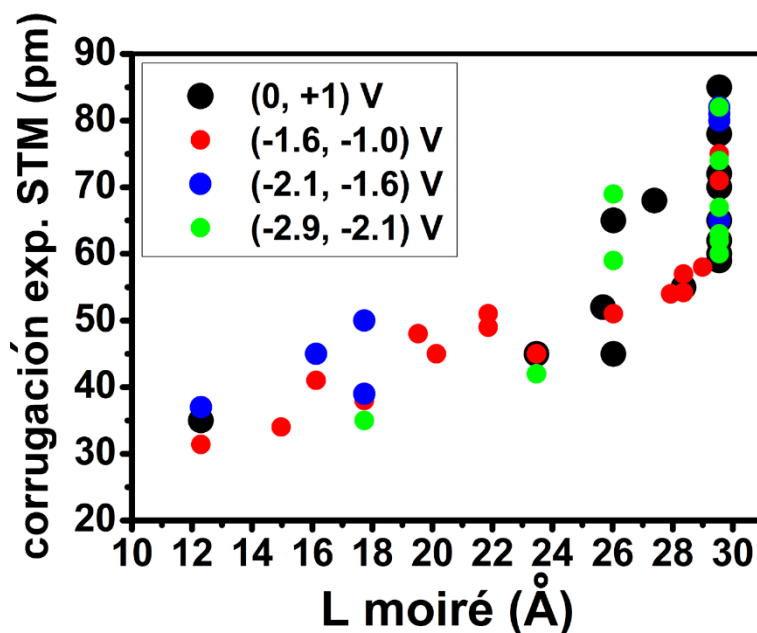


Figura 2.12. Estudio de la variación de la corrugación experimental para varios moirés en función del voltaje aplicado a la muestra. Se representan las corrugaciones aparentes para 4 intervalos de voltajes diferentes. No se observa una dependencia relevante de la corrugación con el voltaje. La tendencia de ésta con el parámetro de red del moiré se conserva para los cuatro intervalos de voltaje.

Sin embargo, como se acaba de explicar, los efectos electrónicos podrían estar dominando por encima de la geometría del grafeno y, por lo tanto, mostrando una tendencia falsa de la corrugación real del sistema. Por eso, antes de extraer más conclusiones y con el objetivo de validar los hallazgos experimentales, Carlos Romero-Muñiz, Pablo Pou y Rubén Pérez realizaron cálculos de primeros principios y simulaciones de STM como se muestra a continuación.

2.4.2. Cálculos de primeros principios y simulaciones de STM

A pesar de que el grafeno está fuertemente acoplado al rodio, las medidas de STM han revelado la existencia de grandes dominios rotacionales. Además, se ha observado una dependencia de la corrugación con el parámetro de red de estos moirés. Con esta información experimental, el grafeno/Rh(111) parece ser el sistema ideal para estudiar los mecanismos que controlan la formación de estas superestructuras en los sistemas grafeno/metal en general.

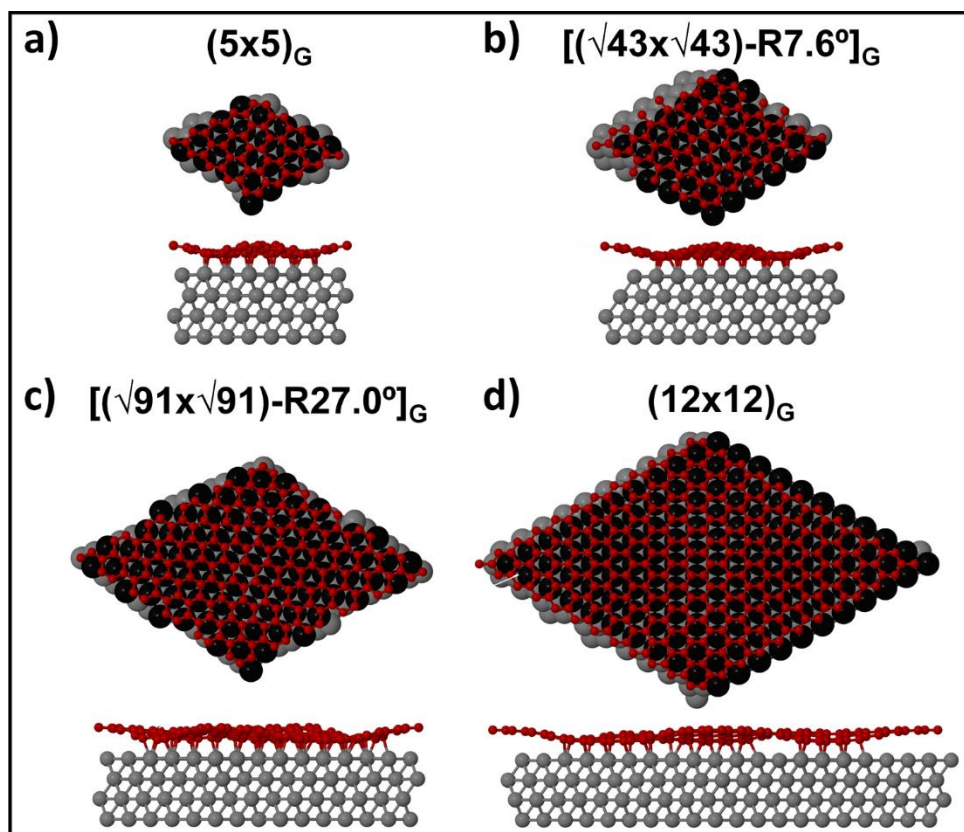


Figura 2.13. Descripción de los cuatro patrones de moiré calculados por DFT: se muestran las cuatro celdas unidad usadas en los cálculos DFT. En la vista superior, la primera capa de átomos de Rh(111) se ha pintado en negro para facilitar la comprensión de la figura. **a)** Moiré $(5 \times 5)_G$ con el número 16 en la tabla 2.2. **b)** Moiré $[(\sqrt{43} \times \sqrt{43}) - R7.6^\circ]_G$ con el número 14 en la tabla 2.2. **c)** Moiré $[(\sqrt{91} \times \sqrt{91}) - R27.0^\circ]_G$ con el número 8 en la tabla 2.2. **d)** Moiré “normal” $(12 \times 12)_G$ con el número 0 en la tabla 2.2.

Para hacer frente a este objetivo se han combinado los resultados experimentales mostrados con cálculos DFT usando el código VASP (*Vienna Ab*

initio simulation package) [28] con el funcional de intercambio y correlación PBE (Perdew, Burke and Ernzerhof) [29]. Se han incluido, además, las interacciones de van der Waals con las correcciones semi-empíricas de Grimme D2 [30]. En este caso particular, si estas interacciones no se tienen en cuenta los resultados de la corrugación obtenidos no serían los adecuados [9, 31]. Por último, se ha usado una base de ondas planas con un corte (*cutoff*) de 400 eV para asegurar una buena convergencia y el método PAW [32, 33] para construir los pseudopotenciales tanto para el carbono como para el rodio.

Con este método se han simulado cuatro de los moirés encontrados experimentalmente: $(12 \times 12)_G$, $[(\sqrt{91} \times \sqrt{91}) - R27.0^\circ]_G$, $[(\sqrt{43} \times \sqrt{43}) - R7.6^\circ]_G$ y $(5 \times 5)_G$ ó moirés 0, 8, 14 y 16. Este conjunto cubre todo el intervalo de periodicidades encontradas de forma bastante homogénea ($L = 2.9$ nm, 2.3 nm, 1.6 nm y 1.2 nm), lo que ha permitido estudiar el efecto de la corrugación de forma adecuada.

Tabla 2.3. Tabla resumen de los datos de entrada de los cálculos y simulaciones DFT para los cuatro patrones de moiré. Se muestra el número total de átomos de Rh y C por celda y las longitudes (longitudes del vector de la celda unidad).

moiré	puntos k (relax)	puntos k (STM)	átomos Rh	átomos C	L (Å)
0	Gamma	7×7×1	484	288	29.66
8	2×2×1	7×7×1	304	182	23.50
14	2×2×1	11×11×1	144	86	16.17
16	5×5×1	15×15×1	84	50	12.35

Los resultados de estos cálculos se muestran tanto en la tabla 2.4 como en los mapas de color de la figura 2.16. El sistema más grande (moiré 0) muestra una corrugación geométrica de 1.21 Å (valor similar a resultados previos de 1.07 Å [8, 10]), mientras que para la estructura menor (moiré 16) se ha encontrado una corrugación significativamente menor de 0.92 Å. Por tanto, se puede decir que los cálculos siguen la misma tendencia experimental de la corrugación con el parámetro de red pero con alguna diferencia: el comportamiento de la corrugación geométrica satura para las superestructuras mayores. La corrugación del moiré 8, de 2.3 nm de parámetro de red, es de 1.26 Å, ligeramente superior a los 1.21 Å del moiré mayor ($L = 2.9$ nm).

La tendencia general de la corrugación del grafeno se puede explicar de manera sencilla por medio de las propiedades elásticas de los materiales 2D: el coste

Capítulo 2. Caracterización de grafeno sobre Rh(111)

energético de las deformaciones fuera del plano en materiales laminares crece a medida que se reduce el área a deformar [34]. Para sistemas de mayor tamaño (moirés 0 y 8), este efecto satura encontrándose sólo pequeñas diferencias asociadas con las diferentes naturalezas de las tensiones inducidas en la capa de grafeno para que encajen con la superperiodicidad del moiré y debiendo estirarse aún más en el moiré 0 y comprimiéndose en el moiré 8.

Tabla 2.4. Tabla resumen de los parámetros estructurales de las simulaciones de DFT. Z_{av} , Z_{min} , Z_{max} son el valor medio, mínimo y máximo de la capa de grafeno respecto a la superficie de Rh(111) y σ_z es la desviación estándar de las alturas de los átomos de carbono. C_G y C_{Rh} son las corrugaciones del grafeno y de la última capa de átomos del metal.

moiré	Z_{av}	σ_z	Z_{min}	Z_{max}	C_G	C_{Rh}	ϵ
	(Å)						(%)
0	2.49	0.39	1.94	3.15	1.21	0.16	0.15
8	2.50	0.39	1.96	3.22	1.26	0.14	-0.16
14	2.49	0.35	2.07	3.14	1.07	0.11	-0.04
16	2.39	0.30	2.01	2.94	0.92	0.14	0.13

En el gráfico de la figura 2.17 que se muestra un poco más adelante en este capítulo, se resumen todas las corrugaciones tanto aparentes como geométricas obtenidas. Como se observa en este gráfico, a pesar de que somos capaces de explicar la tendencia general de la corrugación, los valores obtenidos de la corrugación geométrica son mucho mayores (círculos rojos) que aquéllos de la corrugación aparente medida en los experimentos de STM (cuadrados negros). Como ya se mencionó, es bien sabido que las medidas de STM no son un reflejo directo de la topografía geométrica de la muestra ya que tanto los efectos electrónicos como la punta afectan también a la corriente de efecto túnel. De modo que han sido necesarias simulaciones de STM para poder desvelar los efectos dominantes en las corrugaciones aparentes. Para ello se utilizaron dos métodos diferentes:

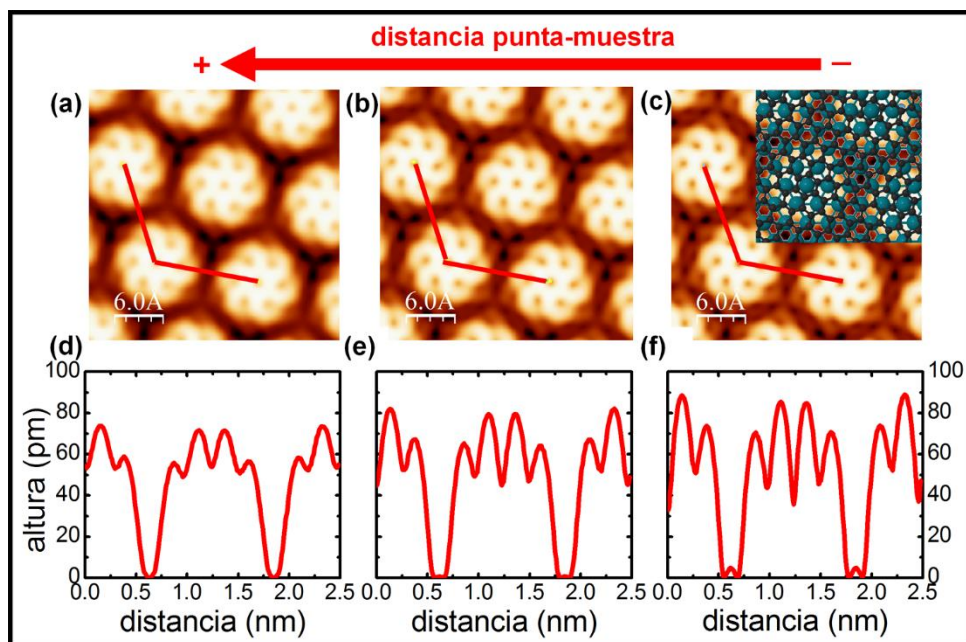


Figura 2.14. Imágenes calculadas mediante DFT en la aproximación de Tersoff-Hamann del moiré $16 (5 \times 5)_G$ a $V_{\text{muestra}} = -1$ V y diferentes valores constantes de la isosuperficie de LDOS: **a)** $1.56 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-3}$, **b)** $6.25 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-3}$ y **c)** $1.25 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. Cada imagen viene acompañada de un perfil a lo largo del camino marcado en rojo (**d-f**). El detalle insertado en **c)** muestra la superposición de un modelo del grafeno y la primera capa de Rh(111).

El primero de ellos ha sido por medio de la aproximación de Tersoff-Hamann [35]. Como ejemplo de ello, se presenta el moiré $(5 \times 5)_G$ o moiré 16 en la figura 2.14. Las figuras a-c. son imágenes Tersoff-Hamann obtenidas con VASP por medio de la integración de las LDOS en la ventana de energías de entre E_F y $E_F - 1$ eV y tratadas posteriormente con el software WSxM [36]. La diferencia entre ellas es que han sido tomadas con diferente valor de la isosuperficie correspondiente con valores constantes de la LDOS de: a) $1.56 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-3}$, b) $6.25 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-3}$ y c) $1.25 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. Además, las figuras 2.14d-f son los perfiles a lo largo de las líneas marcada en rojo en las imágenes. Como se observa, las corrugaciones aparentes crecen de 70 a 90 pm con el valor de la isosuperficie. Estos valores son inferiores a los de las corrugaciones geométricas (92 pm) pero aun así superiores a las medidas experimentalmente (~ 30 pm).

Si eligiésemos la isosuperficie de las figura 2.14a, que es la que muestra una menor corrugación, para comparar con el experimento, ésta aún presenta resolución atómica tanto en las zonas altas como en las bajas del moiré; justo como ocurre en las imágenes experimentales de STM. Si seguimos disminuyendo el valor de la

isosuperficie, la corrugación decrece a 50 pm acercándose a la experimental pero se pierde por completo la resolución atómica. Este efecto no cuadra con los datos experimentales.

Si volvemos de nuevo a la figura 2.17, los valores de la corrugación aparente obtenidos con la aproximación de Tersoff-Hamann (T-H, pentágonos verdes) son siempre inferiores a la geométrica pero aún están lejos de los datos experimentales. Esto, junto con la pérdida de resolución atómica al intentar disminuir el valor de la isosuperficie y, por tanto, la corrugación, nos muestra que esta aproximación no es correcta para la descripción de nuestro sistema medido con STM.

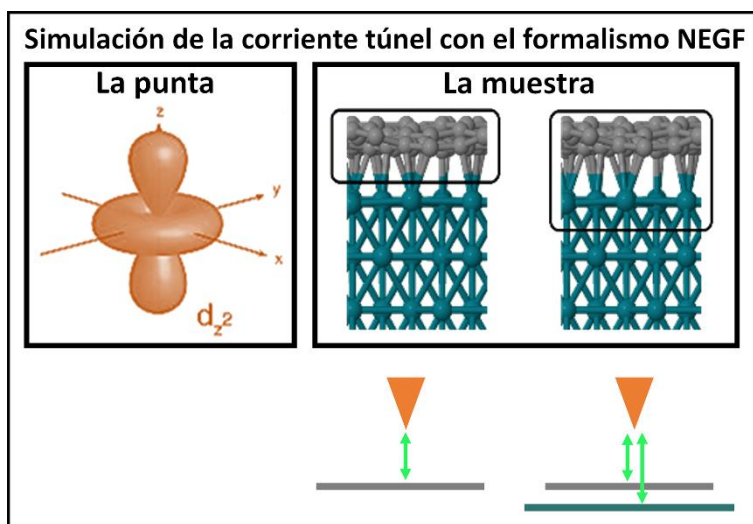


Figura 2.15. Descripción del método utilizado para el cálculo de la corriente túnel entre punta y muestra. Se ha usado el formalismo *Non equilibrium Keldysh-Green function* (NEGF). La punta es simulada por un orbital d_{z^2} mientras que la muestra se ha considerado de dos modos diferentes: considerando sólo la contribución a la corriente túnel del grafeno y considerando además la primera capa del metal.

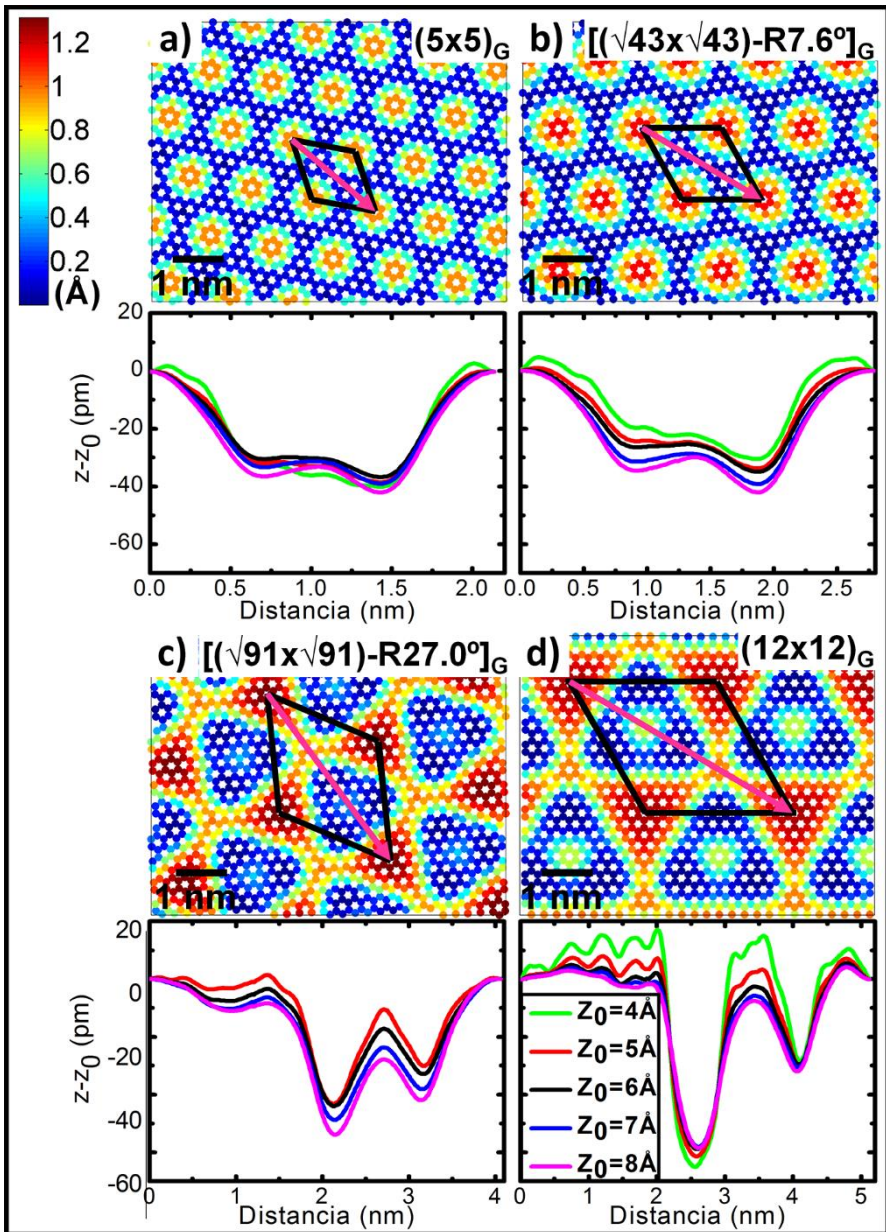


Figura 2.16. Descripción de los cuatro patrones de moiré calculados por DFT: mapas de color de las alturas de la lámina de grafeno con la misma escala de color en todas ellas (corrugación geométrica). Debajo de cada uno de los mapas están los perfiles a lo largo de la diagonal mayor de la superestructura calculados usando el formalismo NEGF a -1V (corrugación aparente) en los que se ha tenido en cuenta tanto el grafeno como la primera capa metálica en la contribución a la corriente túnel. Estos perfiles han sido calculados a corriente constante para cinco valores diferentes de corriente o lo que es lo mismo, a cinco alturas medias diferentes (cada uno en un color diferentes como se muestra en la leyenda). Se tomó siempre como referencia la corriente calculada en la posición inicial con la punta situada a una altura Z_0 justo encima del carbono más alto.

Para ir más allá de la aproximación de Tersoff y Hamann, se ha utilizado el formalismo NEGF (*non equilibrium Keldysh-Green function*) [37] para calcular la corriente que pasa entre punta y muestra por efecto túnel. Para ello, los moirés se han caracterizado usando DFT pero con bases de orbitales localizados. Se ha utilizado el software Open MX usando una base simple ζ para sus orbitales numéricos pseudoatómicos [38, 39] con unos radios de corte del carbono y del rodio de 3.17 y 3.70 Å respectivamente. Como se muestra en la figura 2.15, el ápex de la punta se imita con un orbital con simetría d_{z^2} (en este caso de platino), mientras que la muestra se ha simulado de dos maneras: la primera en la que los electrones hacen túnel sólo desde/hasta la capa de grafeno y la segunda en la que la primera capa atómica del metal también se tiene en cuenta para la simulación de corriente túnel. Esta técnica ya demostró previamente dar resultados óptimos en grafeno metales [40, 41]. Con este método se han obtenido los perfiles a lo largo de la diagonal mayor de los cuatro moirés. En la figura 2.16 se enseñan los perfiles a diferentes distancias punta-muestra de partida en el caso en el que se tiene en cuenta tanto el grafeno como la primera capa metálica. De estos perfiles ya se deduce la importantísima reducción de la corrugación aparente respecto a la geométrica.

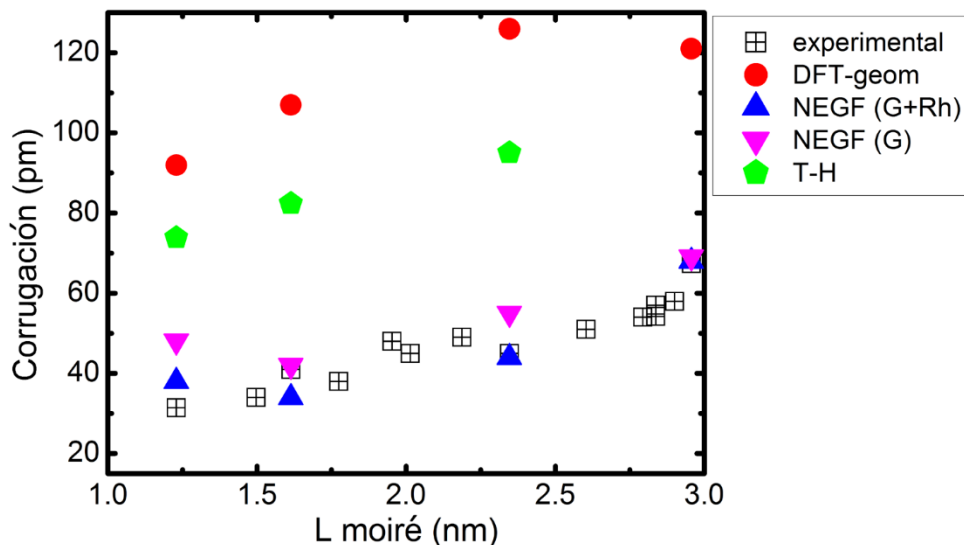


Figura 2.17. Variación de la corrugación con la periodicidad del moiré. Se presentan tanto los datos experimentales como los teóricos. A pesar de que los valores geométricos (puntos rojos) son muy superiores a los medidos en los experimentos (cuadrados negros), en las simulaciones de STM a corriente constante (extraídas de los perfiles con $Z_0 = 5$ Å) usando el formalismo NEGF (triángulos) se obtienen corrugaciones aparentes muy parecidas a las experimentales. Estos valores son incluso más exactos cuando en las simulaciones se tiene en cuenta también la primera capa metálica (triángulo azul).

En la gráfica de la figura 2.17 se han representado los valores obtenidos con este método (triángulo invertido rosa para el caso en el que sólo se tiene en cuenta el grafeno y triángulo azul cuando también se toma la primera capa del metal). Cuando se tiene en cuenta sólo el grafeno para la corriente túnel, los valores son un poco superiores a los experimentales (cuadrados negros) pero aún así muy cercanos. Mientras que si se considera también la contribución de la primera capa metálica, los resultados solapan cuantitativamente con aquellos obtenidos en las medidas. Podemos concluir, por lo tanto, que mediante el método NEGF se obtienen valores precisos del transporte electrónico ente punta y muestra en cada átomo de la muestra mientras que mediante la aproximación de Tersoff-Hamann se sobreestima el valor de la corrugación aparente.

2.5. Estabilidad de los patrones de moiré observados

Gracias a los cálculos DFT, se ha determinado cada uno de los términos energéticos y analizado su balance para cada uno de los cuatro moirés. La estabilidad de estas estructuras se describe por medio de la energía de adsorción que es la diferencia entre la energía total del sistema grafeno/Rh(111) y los subsistemas ideales de grafeno y rodio por separado:

$$E_{ad} = E(GRh) - E(Rh_{ideal}) - E(G_{ideal}) \quad \text{eq. (2.3)}$$

Los valores de la energía de adsorción calculados se muestran en la tabla 2.5. Éstos van desde los 127 a los 131 meV/átomo de carbono. Con diferencias de unos pocos meV y sin una dependencia obvia con el tamaño del sistema, queda claro que estos moirés son igualmente estables lo que es consistente con la observación experimental de la coexistencia de multitud de moirés previamente descrita y completamente opuesto al predominio de un único moiré en los sistemas grafeno-metal fuertemente interactuantes.

La estabilidad del grafeno en metales viene dada por la competición entre la energía requerida en la deformación de ambas partes del sistema ($\Delta E(G)$, $\Delta E(Rh)$) y la interacción grafeno-metal (E_{int}) en cada caso. Estas deformaciones incluyen tanto el *strain* (E_{strain}), como las corrugaciones (E_{corr}). Es decir, tanto las deformaciones en el plano de estiramiento o compresión para corregir el *mismatch* entre las redes, como las deformaciones fuera del plano respectivamente:

$$\Delta E(G) = E_{strain}(G) - E_{corr}(G) \quad \text{eq. (2.4)}$$

$$E_{strain}(G) = E_{strain}(G_{plano, con tensiones}) - E_{strain}(G_{ideal}) \quad \text{eq. (2.5)}$$

Capítulo 2. Caracterización de grafeno sobre Rh(111)

$$E_{\text{corr}}(\text{G}) = E_{\text{corr}}(\text{G}_{\text{en G/Rh, config. atómica}}) - E_{\text{corr}}(\text{G}_{\text{plano, con tensiones}}) \quad \text{eq. (2.6)}$$

Y lo mismo para las energías del metal. Por último la energía de interacción entre los dos subsistemas queda descrita como la diferencia entre el sistema completo y los dos subsistemas ya deformados y aislados:

$$E_{\text{int}} = E(\text{GRh}) - E(\text{Rh}_{\text{en G/Rh, config. atómica}}) - E(\text{G}_{\text{en G/Rh, config. atómica}}) \quad \text{eq. (2.7)}$$

Tabla 2.5. Tabla resumen del balance energético de los patrones de moiré obtenida por medio de cálculos DFT. La estabilidad de cada superestructura viene dada por la energía de adsorción: $E_{\text{ad}} = E(\text{GRh}) - E(\text{Rh}_{\text{ideal}}) - E(\text{G}_{\text{ideal}})$, diferencia entre la energía del sistema completo de grafeno/Rh(111) y los subsistemas de grafeno y de rodio ideales y aislados.

Energía (meV/atomo C)	moiré 0	moiré 8	moiré 14	moiré 16
E_{ad}	-131	-127	-128	-129
$\Delta E(\text{G})$ (E_{strain} , E_{corr})	17 (< 1, 17)	18 (< 1, 18)	24 (< 1, 24)	40 (< 1, 40)
$\Delta E(\text{Rh})$ (E_{strain} , E_{corr})	28 (25, 3)	29 (26, 3)	28 (25, 3)	32 (25, 7)
E_{int}	-176	-174	-180	-201

Si observamos todos estos términos en la tabla 2.5, se comprende por qué los moirés tienen una estabilidad similar. Las energías de deformación ($\Delta E(\text{G}) + \Delta E(\text{Rh})$) son significativamente mayores para los dos sistemas de menor tamaño (moirés 14 y 16). Estos incrementos vienen principalmente de la energía necesaria para corrugar la capa de grafeno, pero este coste energético es compensado por el incremento de la interacción grafeno-metal en estos casos. De los mapas de altura de la figura 2.16 se extrae el porqué de este aumento en E_{int} : los moirés más pequeños muestran un mayor porcentaje de átomos de carbono en posiciones bajas, atractivas, que en el caso de los moirés de mayor tamaño, lo cual incrementa la interacción media de los sistemas menores. De modo que la coexistencia de diferentes dominios rotacionales en grafeno/Rh(111) es posible gracias a que la interacción grafeno-metal hace balance con la energía necesaria para corrugar los moirés de menor tamaño.

Gracias al buen acuerdo entre los cálculos DFT y resultados experimentales, podemos discutir finalmente la “fuerza motriz” en la formación de estos dominios rotacionales y la habilidad del modelo propuesto [20] basado en el *mismatch* entre redes para predecir las superestructuras observadas experimentalmente. Los valores tan bajos de la energía de *strain* obtenidos confirman que la minimización del *mismatch* es una condición necesaria. No obstante, la capacidad de corrugación del

grafeno para maximizar las zonas de interacción favorable entre el grafeno y el metal es la que al final proporciona las configuraciones estables en el sistema. Por lo tanto, es el juego entre corrugación e interacción grafeno-metal, que actúan en direcciones opuestas, el que finalmente tiene el papel clave en la estabilidad de los moirés.

El modelo sencillo mostrado en el apartado 2.3.2 en el que se minimiza el *mismatch* δ y no el *strain* ε ($\delta = \varepsilon \cdot L/a_G$) favorece los moirés de menor tamaño consiguiendo transmitir así la tendencia a una mayor energía de interacción en estos casos. A pesar de ello y como es lógico, este modelo puramente geométrico tiene sus limitaciones. Por ejemplo en [20] se describía que las estructuras predichas para el grafeno/Pt(111) con un valor alto de *strain* negativo (tensión por contracción de la capa de grafeno) no se observaron experimentalmente. Nosotros sugerimos que esto pueda deberse a que esta situación sea particularmente desfavorable debido a la ausencia de una interacción fuerte entre el grafeno y el platino que pueda compensar.

Por último, es importante discutir la preferencia del sistema por el dominio que forma el moiré “normal” o moiré 0. Como ya se dijo al principio del capítulo, a pesar de que se han observado muchos otros dominios, la mayor parte de la superficie tiene el grafeno alineado con el metal formando el moiré 0. Las diferencias energéticas indican una pequeña preferencia por la estructura $(12 \times 12)_G$ pero es demasiado sutil como para justificar su predominancia. Una posible explicación podría ser que en el proceso de crecimiento del grafeno existan ciertos efectos de borde que lo favorezcan. Un estudio reciente de grafeno sobre platino ha mostrado que la interacción de un borde de grafeno con un escalón del sustrato juega un papel muy importante en la formación del dominio rotacional [41]. De modo que, tal vez, la alineación particular del moiré “normal” con las direcciones cristalográficas del rodio sea la responsable de la preferencia por este dominio rotacional.

2.6. Resumen

En este capítulo [42] se ha mostrado que, contrariamente a lo que se pensaba hasta ahora de los sistemas de grafeno-metal fuertemente interactuantes, en el caso de grafeno sobre Rh(111) se da la coexistencia de múltiples patrones de moiré. Gracias a la combinación de medidas experimentales de STM con cálculos DFT, hemos sido capaces de desvelar la estructura atómica de los dominios rotacionales

Capítulo 2. Caracterización de grafeno sobre Rh(111)

y la corrugación (tanto geométrica como aparente) de los mismos. Nuestros resultados muestran que la corrugación geométrica aumenta con el tamaño del moiré pero satura para los tamaños mayores. Además, la corrugación aparente subestima la deformación real de la capa de grafeno. También hemos estudiado que la estabilidad de las estructuras observadas viene dada por el sutil balance energético entre el coste de la corrugación y la interacción grafeno-metal: la energía necesaria para corrugar la lámina de grafeno, mayor para los moirés de menor tamaño, es compensada con un incremento de la interacción de ésta con el sustrato metálico.

Estos cálculos energéticos sugieren que la predominancia del moiré $(12 \times 12)_G$ debe originarse en el proceso de crecimiento de la capa de grafeno (esto es, se debe a la cinética de éste) o por efectos en las fronteras de dominio. Por último y como consideración general, creemos que estas conclusiones pueden extenderse al grafeno crecido en otros metales tanto cuando la interacción es fuerte como cuando es débil.

Dado que este caso de grafeno-metal fuertemente interactuante ha demostrado ser muy interesante gracias a la combinación de fuerte corrugación y coexistencia de múltiples dominios, es una plataforma perfecta para el estudio de muchos otros procesos. Algunos de ellos se muestran en los siguientes capítulos como, por ejemplo, el estudio de nucleación y difusión de moléculas orgánicas descrito a continuación.

2.7. Bibliografía

- [1] J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse and T. Michely. "Structural coherency of graphene on Ir(111)". *Nano Letters* **8**, 565-570 (2008).
- [2] L. Gao, J. R. Guest and N. P. Guisinger. "Epitaxial Graphene on Cu(111)". *Nano Letters* **10**, 3512-3516 (2010).
- [3] S. Marchini, S. Gunther and J. Wintterlin. "Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001)". *Physical Review B* **76**, 075429 (2007).
- [4] P. Sutter, J. T. Sadowski and E. Sutter. "Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction". *Physical Review B* **80**, 245411 (2009).
- [5] X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff. "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils". *Science* **324**, 1312-1314 (2009).
- [6] A. Reina, X. T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. B. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and J. Kong. "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition". *Nano Letters* **9**, 30-35 (2009).
- [7] A. B. Preobrajenski, M. L. Ng, A. S. Vinogradov and N. Martensson. "Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates". *Physical Review B* **78**, 073401 (2008).
- [8] E. N. Voloshina, Y. S. Dedkov, S. Torbrugge, A. Thissen and M. Fonin. "Graphene on Rh(111): Scanning tunneling and atomic force microscopy studies". *Applied Physics Letters* **100**, 241606 (2012).
- [9] B. Wang, M. Caffio, C. Bromley, H. Fruchtl and R. Schaub. "Coupling epitaxy, chemical bonding, and work function at the local scale in transition metal-supported graphene". *ACS Nano* **4**, 5773-5782 (2010).
- [10] M. Iannuzzi and J. Hutter. "Comparative study of the nature of chemical bonding of corrugated graphene on Ru(0001) and Rh(111) by electronic structure calculations". *Surface Science* **605**, 1360-1368 (2011).
- [11] G. C. Dong, D. W. v. Baarle, M. J. Rost and J. W. M. Frenken. "Graphene formation on metal surfaces investigated by in-situ scanning tunneling microscopy". *New Journal of Physics* **14**, 053033 (2012).

Capítulo 2. Caracterización de grafeno sobre Rh(111)

- [12] M. Sicot, P. Leicht, A. Zusan, S. Bouvron, O. Zander, M. Weser, Y. S. Dedkov, K. Horn and M. Fonin. "Size-selected epitaxial nanoislands underneath graphene moire on Rh(111)". ACS Nano **6**, 151-158 (2012).
- [13] M. Liu, Y. Zhang, Y. Chen, Y. Gao, T. Gao, D. Ma, Q. Ji, Y. Zhang, C. Li and Z. Liu. "Thinning segregated graphene layers on high carbon solubility substrates of rhodium foils by tuning the quenching process". ACS Nano **6**, 10581-10589 (2012).
- [14] G. Dong and J. W. Frenken. "Kinetics of graphene formation on Rh(111) investigated by in situ scanning tunneling microscopy". ACS Nano **7**, 7028-7033 (2013).
- [15] M. Liu, Y. Gao, Y. Zhang, Y. Zhang, D. Ma, Q. Ji, T. Gao, Y. Chen and Z. Liu. "Single and polycrystalline graphene on Rh(111) following different growth mechanisms". Small **9**, 1360-1366 (2013).
- [16] M. Sicot, S. Bouvron, O. Zander, U. Rüdiger, Y. S. Dedkov and M. Fonin. "Nucleation and growth of nickel nanoclusters on graphene Moiré on Rh(111)". Applied Physics Letters **96**, 093115 (2010).
- [17] F. Müller, H. Sachdev, S. Hüfner, A. J. Pollard, E. W. Perkins, J. C. Russell, P. H. Beton, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck and B. Stritzker. "How Does Graphene Grow? Easy Access to Well-Ordered Graphene Films". Small **5**, 2291-2296 (2009).
- [18] E. Starodub, S. Maier, I. Stass, N. C. Bartelt, P. J. Feibelman, M. Salmerón and K. F. McCarty. "Graphene growth by metal etching on Ru(0001)". Physical Review B **80**, 235422 (2009).
- [19] J. Coraux, A.T. N'Diaye, M. Engler, C. Busse, D. Wall, N. Buckanie, F. J. M. zu Heringdorf, R. van Gastel, B. Poelsema and T. Michely. "Growth of graphene on Ir(111)". New Journal of Physics **11**, 023006 (2009).
- [20] P. Merino, M. Svec, A. L. Pinaridi, G. Otero and J. A. Martín-Gago. "Strain-driven Moire superstructures of epitaxial graphene on transition metal surfaces". ACS Nano **5**, 5627-5634 (2011).
- [21] MaTeck GmbH, www.mateck.de.
- [22] SPL, www.spl.eu.
- [23] M. Batzill. "The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects". Surface Science Reports **67**, 83-115 (2012).

- [24] A. L. Vázquez de Parga, F. Calleja, B. Borca, M. C. G. Passeggi, J. J. Hinarejos, F. Guinea and R. Miranda. *"Periodically rippled graphene: growth and spatially resolved electronic structure"*. Physical Review Letters **100**, 056807 (2008).
- [25] D. Stradi, S. Barja, C. Díaz, M. Garnica, B. Borca, J. J. Hinarejos, D. Sánchez-Portal, M. Alcamí, A. Arnau, A. L. Vázquez de Parga, R. Miranda and F. Martín. *"Electron localization in epitaxial graphene on Ru(0001) determined by moiré corrugation"*. Physical Review B **85**, 121404 (2012).
- [26] B. Borca, S. Barja, M. Garnica, M. Minniti, A. Politano, J. M. Rodríguez-García, J. J. Hinarejos, D. Farías, A. L. Vázquez de Parga and R. Miranda. *"Electronic and geometric corrugation of periodically rippled, self-nanostructured graphene epitaxially grown on Ru(0001)"*. New Journal of Physics **12**, 093018 (2010).
- [27] B. Borca, S. Barja, M. Garnica, J. J. Hinarejos, A. L. Vázquez de Parga, R. Miranda and F. Guinea. *"Periodically modulated geometric and electronic structure of graphene on Ru(0 0 0 1)"*. Semiconductor Science and Technology **25**, 034001 (2010).
- [28] G. Kresse and J. Furthmüller. *"Efficient iterative schemes for $\textit{ab initio}$ total-energy calculations using a plane-wave basis set"*. Physical Review B **54**, 11169-11186 (1996).
- [29] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. *"Generalized Gradient Approximation Made Simple"*. Physical Review Letters **77**, 3865-3868 (1996).
- [30] S. Grimme. *"Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction"*. Journal of Computational Chemistry **27**, 1787-1799 (2006).
- [31] B. Wang and M.-L. Bocquet. *"Monolayer Graphene and h-BN on Metal Substrates as Versatile Templates for Metallic Nanoclusters"*. The Journal of Physical Chemistry Letters **2**, 2341-2345 (2011).
- [32] P. E. Blöchl. *"Projector augmented-wave method"*. Physical Review B **50**, 17953-17979 (1994).
- [33] G. Kresse and D. Joubert. *"From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method"*. Physical Review B **59**, 1758-1775 (1999).
- [34] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar and J. Hone. *"Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene"*. Science **321**, 385-388 (2008).

Capítulo 2. Caracterización de grafeno sobre Rh(111)

[35] J. Tersoff and D. R. Hamann. "*Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*". *Physical Review Letters* **50**, 1998-2001 (1983).

[36] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero and A. M. Baró. "*WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*". *Review of Scientific Instruments* **78**, 013705 (2007).

[37] J. M. Blanco, F. Flores and R. Pérez. "*STM-theory: Image potential, chemistry and surface relaxation*". *Progress in Surface Science* **81**, 403-443 (2006).

[38] T. Ozaki. "*Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures*". *Physical Review B* **67**, 155108 (2003).

[39] T. Ozaki and H. Kino. "*Numerical atomic basis orbitals from H to Kr*". *Physical Review B* **69**, 195113 (2004).

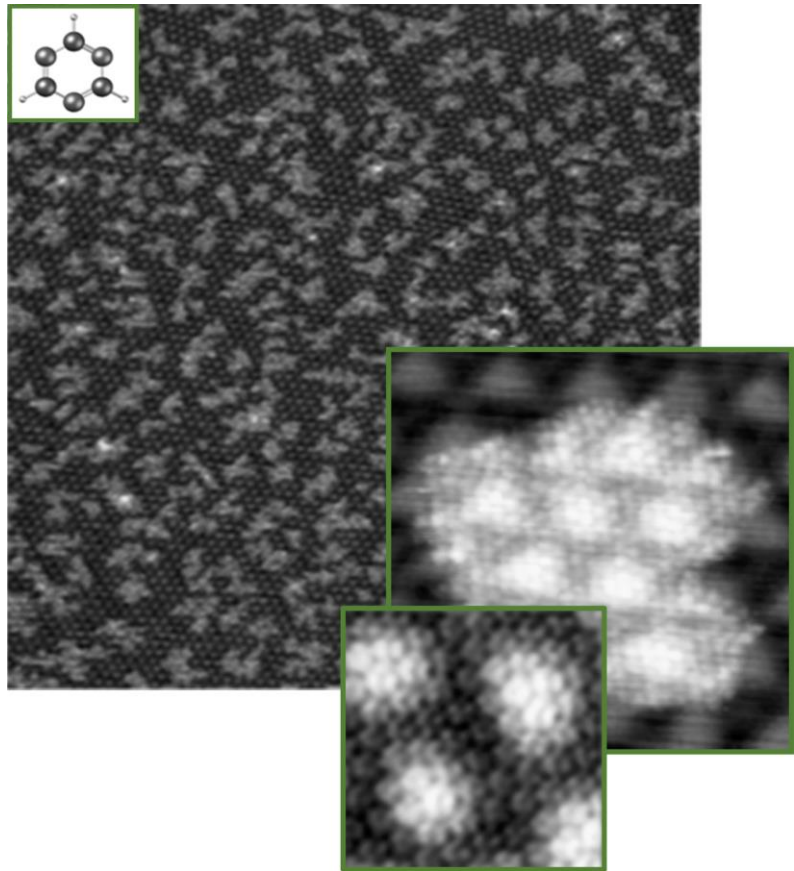
[40] M. M. Ugeda, D. Fernández-Torre, I. Brihuega, P. Pou, A. J. Martínez-Galera, R. Pérez and J. M. Gómez-Rodríguez. "*Point Defects on Graphene on Metals*". *Physical Review Letters* **107**, 116803 (2011).

[41] P. Merino, L. Rodrigo, A. L. Pinardi, J. Méndez, M. F. López, P. Pou, R. Pérez and J. A. Martín-Gago. "*Sublattice Localized Electronic States in Atomically Resolved Graphene-Pt(111) Edge-Boundaries*". *ACS Nano* **8**, 3590-3596 (2014).

[42] A. Martín-Recio, C. Romero-Muñiz, A. J. Martínez-Galera, P. Pou, R. Pérez and J. M. Gómez-Rodríguez. "*Tug-of-war between corrugation and binding energy: revealing the formation of multiple moiré patterns on a strongly interacting graphene-metal system*". *Nanoscale* **7**, 11300 (2015).

Capítulo 3.

Crecimiento y nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)



Como se dijo ya en el primer capítulo, el grafeno puede tomar un papel fundamental en la tecnología pasando de los dispositivos basados en el silicio a los basados en grafeno. Pero dado su carácter bidimensional, para ello será necesario combinarlo con otros materiales. Ya sabemos de capítulos anteriores que, dependiendo de dónde depositemos el grafeno, sus propiedades pueden verse fuertemente modificadas. Por eso la comunidad científica se ha volcado en el estudio de los diferentes tipos de interacción de éste con diferentes sustratos como los previamente mencionados metales de transición. Aparte de los metales, se ha estudiado el comportamiento del grafeno cuando es puesto en contacto con otros materiales bidimensionales como el nitruro de boro [1] o los dicalcogenuros de metales de transición como el WSe_2 , $MoSe_2$ o el $NbSe_2$ [2-6].

Unos de los candidatos más nombrados en esta combinación del grafeno con otras sustancias, dando un paso más en la dirección a las aplicaciones, son las moléculas, tanto orgánicas como inorgánicas. Existen ya numerosos estudios tanto experimentales como teóricos sobre la adsorción de diferentes moléculas sobre grafeno. La mayoría de ellos se centran en cómo varía la estructura electrónica del grafeno según la molécula adsorbida sea aceptora o donora de electrones. Así, se sabe que las moléculas inorgánicas NO_2 [7-9], N_2O_4 [7], y H_2O [8, 9] producen un grafeno dopado tipo p mientras que las NH_3 [8, 9], CO [8, 9] y NO [8, 10], por ejemplo, ceden electrones a la capa de grafeno. Si bien estos estudios son muy prácticos, se ha de tener en cuenta la gran complejidad de los mismos ya que hay muchos efectos que pueden variar el dopaje del grafeno como, por ejemplo, la orientación de la molécula con respecto al sustrato [8]. A su vez, con moléculas orgánicas también se han hecho estudios similares [11, 12] si bien en este campo se ha profundizado más en el estudio de la disposición de las moléculas, en la formación de agregados o islas y en el tipo de interacción que se da entre ellas y con la capa de grafeno (energías de difusión y adsorción). Algunos ejemplos de moléculas depositadas en diferentes sistemas grafeno-sustrato son: derivados del benceno como el aminobenceno o el nitrobenceno [11, 13], PTCDA [14, 15], DDQ [16], TCNQ [17-21], F4-TCNQ [1, 17, 21-23], TCNE [12], TTF [17], y 1,3,5-triacina [24-27].

Todos estos estudios van dirigidos a aplicaciones clave para el ser humano como son los sensores o detectores de gases nocivos [9, 28, 29], la fabricación de dispositivos flexibles gracias a la combinación de moléculas orgánicas con el grafeno, los detectores de aminoácidos si se usan las propiedades ópticas del óxido de grafeno [30], o la creación de transistores en los que se eliminan los problemas de scattering y defectos típicos de los sustratos de SiO_2/Si gracias a una capa

Capítulo 3. Crecimiento y nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)

aislante de moléculas ordenadas de PMMA [31, 32], parileno [33] o nitruro de boro [34] o con una capa intermedia (*buffer layer*) de HMDS [32, 35].

Por último, es importante recordar que el grafeno fomenta la formación de capas ordenadas gracias a su calidad cristalina y, al mismo tiempo, su baja reactividad hace de él un “terreno” perfecto para el estudio de interacciones molécula-molécula. Este capítulo centra su atención justo en este punto: en el crecimiento de la molécula de 1,3,5-triacina sobre HOPG, grafeno/Pt(111) y grafeno/Rh(111) y en los estudios de difusión y nucleación en todos ellos con el objetivo de intentar observar si la interacción del grafeno con su sustrato modifica las interacciones molécula-molécula que ocurren sobre éste. Por lo tanto, el trabajo realizado por la autora de esta tesis sobre la difusión y nucleación de 1,3,5-triacina sobre el sistema fuertemente interactuante grafeno/Rh(111) será comparado con los sistemas de acoplamiento débil previamente estudiados por A. J. Martínez-Galera [36] en HOPG y grafeno/Pt(111) y también sobre Cu(111). Como se mostrará a lo largo del capítulo, en los dos casos grafeno-sustrato débilmente acoplados, la interacción molécula-sustrato es bastante débil y se da a través del orbital molecular π del anillo bencénico confirmando una posición plana de la molécula. En cambio, en el caso de la superficie de Cu(111), a pesar de su baja reactividad, la molécula interacciona fuertemente con el metal a través de los pares solitarios de uno de sus tres nitrógenos produciendo configuraciones inclinadas de la molécula. El caso aquí presentado se encuentra a caballo entre los sistemas grafeno-metal de acoplamiento débil y los metales poco reactivos. Debido a la interacción fuerte entre el grafeno y el Rh(111), a su alta corrugación (1.2 Å) y a la existencia de diferentes dominios rotacionales, como se mostrará a continuación, éste es el escenario ideal para continuar con el estudio de difusión y nucleación de la molécula 1,3,5-triacina.

3.1. La molécula 1,3,5-triacina

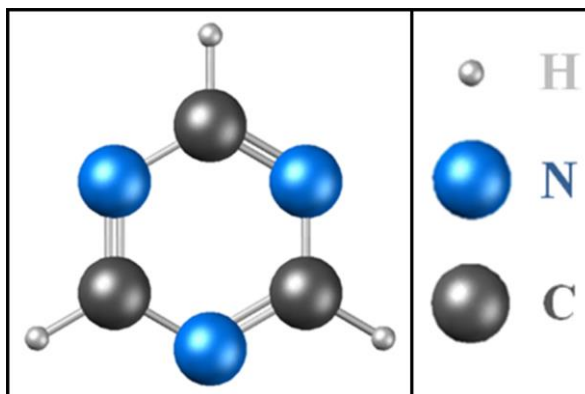


Figura 3.1. Representación esquemática de la molécula 1,3,5-triacina.

La 1,3,5-triacina o *s*-triacina ($C_3H_3N_3$) es una molécula orgánica heterocíclica de la familia de los azabencenos. Como se observa en la figura 3.1, está formada por un anillo bencénico en el que se han sustituido tres grupos C-H por tres nitrógenos en posiciones alternas. En condiciones normales de presión y temperatura, esta molécula cristaliza formando la estructura mostrada en la figura 3.2, esto es en un sistema trigonal con una celda unidad hexagonal de $a = 9.647 \text{ \AA}$ y $c = 7.281 \text{ \AA}$. Esta estructura cristalina fue determinada inicialmente por Wheatley [37] en 1955 y refinada por Coppens [38] doce años después. Ésta puede entenderse como el apilamiento de moléculas planas en el eje c donde se distinguen dos subgrupos (marcados en verde y azul en la figura) formados cada uno por tres moléculas en una base hexagonal: una de ellas en el vértice y las otras dos se encuentran desplazadas $+c/6$ y $-c/6$ en el eje c . Además, los anillos bencénicos de cada una están rotados 60° en el plano respecto a las otras dos. El segundo subgrupo se apila justo debajo del primero a una distancia $c/2$ y con la misma simetría. La única diferencia entre ambos subgrupos es que los anillos que caen en el mismo punto (x, y) están girados 60° entre sí. Esta estructura se estabiliza mediante la formación de enlaces de hidrógeno de tipo $C-H \cdots N$ entre moléculas vecinas.

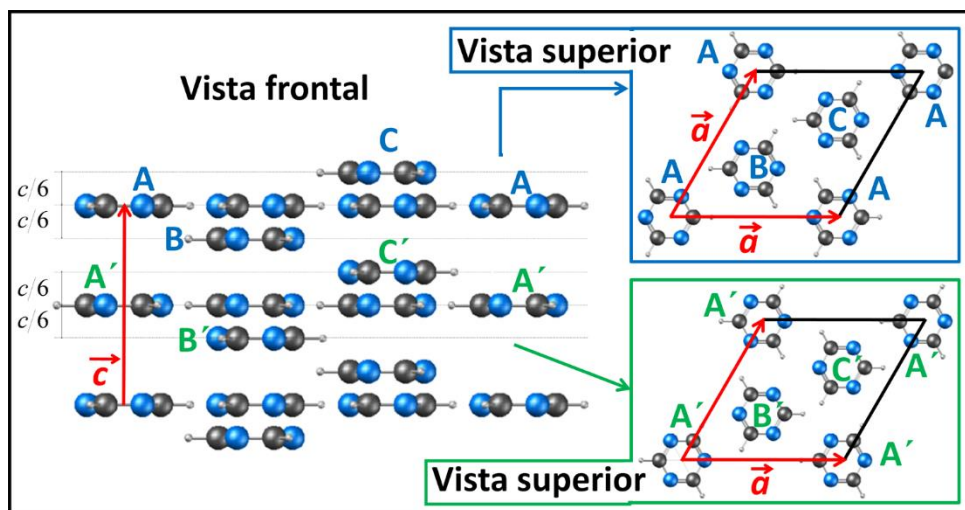


Figura 3.2. Representación esquemática de la estructura cristalina de la molécula 1,3,5-triacina en volumen en la fase formada a temperatura ambiente. Se han marcado en colores distintos (azul y verde), los dos subgrupos de moléculas que conforman el cristal. Esquema cortesía de A. J. Martínez-Galera [36].

La geometría optimizada y mapa de densidad de potencial electrostático (ESP, *electrostatic potential map*) de la molécula en fase gas han sido calculadas mediante el software ArgusLab [39] y se muestran en la figura 3.3 a y b respectivamente. Las regiones de mayor potencial electrostático negativo se han representado en rojo mientras que las de mayor potencial electrostático positivo están en blanco. Los mapas de ESP han demostrado ser herramientas útiles en la descripción de la distribución de carga en muchas moléculas [40]. En la molécula s-triacina, esta distribución del potencial electrostático puede relacionarse con una concentración mayor de electrones en los alrededores de los nitrógenos y una carga positiva en la región pobre de electrones del resto de la molécula (ver figura 3.3c). Por ello, en el mapa de ESP se observa también la simetría ternaria tan característica de esta molécula.

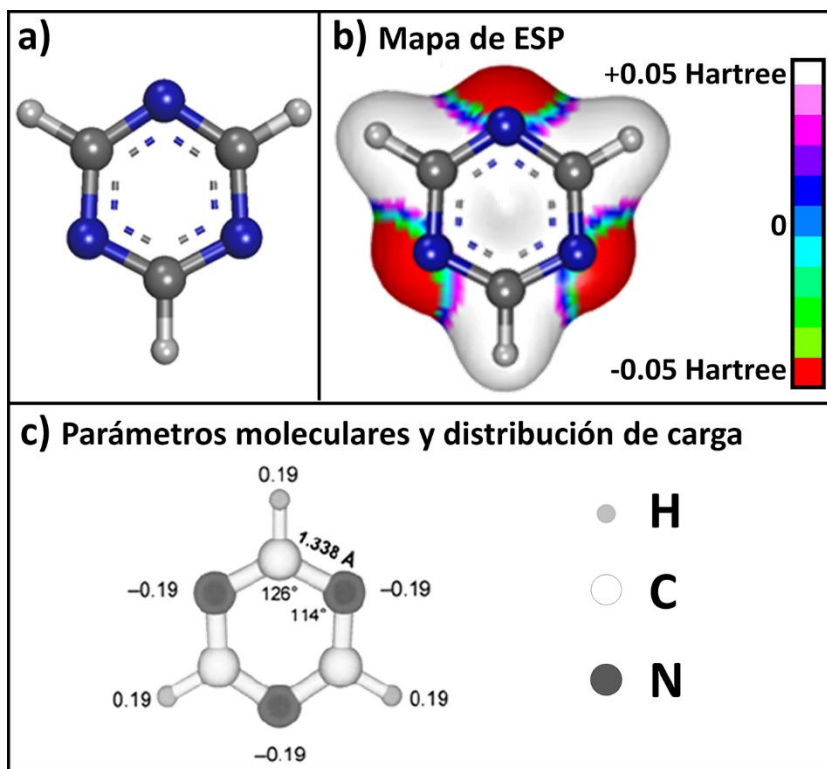


Figura 3.3. **a)** Geometría optimizada para la molécula libre en fase gas y **b)** mapa de densidad de potencial electrostático ambos obtenidos mediante el software Arguslab a partir del método semiempírico Austin Model 1 [41]. Extraído de [36]. **c)** Parámetros moleculares y distribución de carga dentro de la molécula. Extraído de [42].

Al igual que el benceno, la s-triacina y resto de azabencenos forman un sistema conjugado de electrones π deslocalizados en el anillo debido al enlace de los orbitales p de los carbonos y los nitrógenos. Sin embargo, los azabencenos tienen un grado de complejidad adicional con respecto al benceno debido al par solitario de los átomos de nitrógeno. Así, la s-triacina puede formar enlaces con el sustrato de dos formas diferentes, como se describe en la figura 3.4. Si la interacción es mediada por el orbital molecular π , la molécula deberá colocar su plano molecular paralelo a la superficie quedando fisisorbida a la superficie por medio de una interacción débil de tipo van der Waals. En el segundo caso, y como se observa en la figura 3.4b, el nitrógeno cuyo par solitario forma enlace con la superficie se acercará más a ésta otorgando a la molécula una disposición inclinada respecto al plano del sustrato. La interacción a través del par solitario será más fuerte que a través del orbital molecular π . Este juego de diferentes interacciones posibles de la molécula la ha convertido, junto con el resto de moléculas azabencénicas, en un

Capítulo 3. Crecimiento y nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)

modelo perfecto para el estudio de los diferentes mecanismos de enlace con el sustrato [43-49].

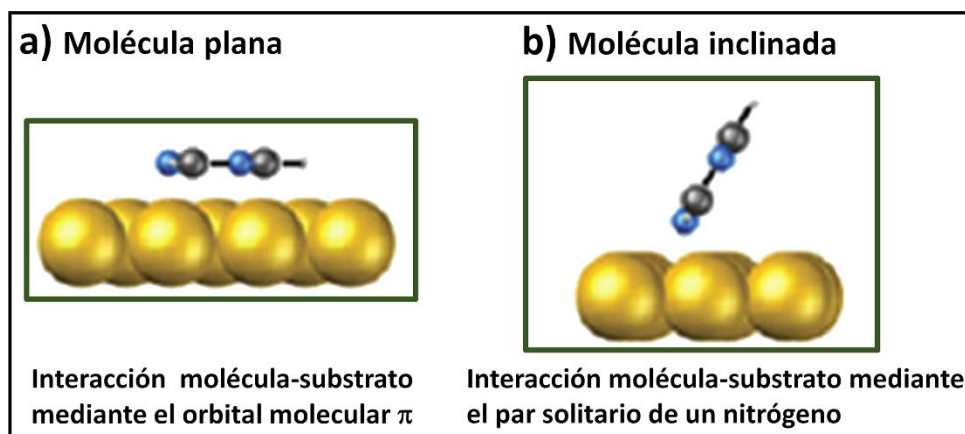


Figura 3.4. Disposición de la molécula según el tipo de interacción molécula-sustrato. **a)** La interacción molécula-sustrato es débil y se da por medio del orbital molecular π por lo que la molécula tiene el plano molecular paralelo al sustrato. **b)** La interacción molécula-sustrato es más fuerte y se da por medio del par solitario de uno de los nitrógenos por lo que la molécula se inclina respecto al sustrato acercando dicho nitrógeno a la superficie. Extraído de [36].

Una vez entendida la molécula y sus dos posibilidades de enlace, se mostrarán a continuación los tres estudios previos realizados en nuestro laboratorio por A. J. Martínez-Galera con la misma molécula. Como ya se mencionó, dos de ellos son también sustratos de tipo grafeno y un tercero es la superficie muy poco reactiva del Cu(111).

3.2. Antecedentes y motivación

El estudio de la adsorción de la molécula de 1,3,5-triacina sobre la superficie de Cu(111) mostró la formación de 3 diferentes estructuras ordenadas de la molécula a distintas temperaturas entre 160 y 210 K. Para temperaturas superiores, sin embargo, la molécula no adsorbe en la superficie y a temperaturas inferiores a 160 K la movilidad de las moléculas no es suficiente como para permitir el ordenamiento de las mismas.

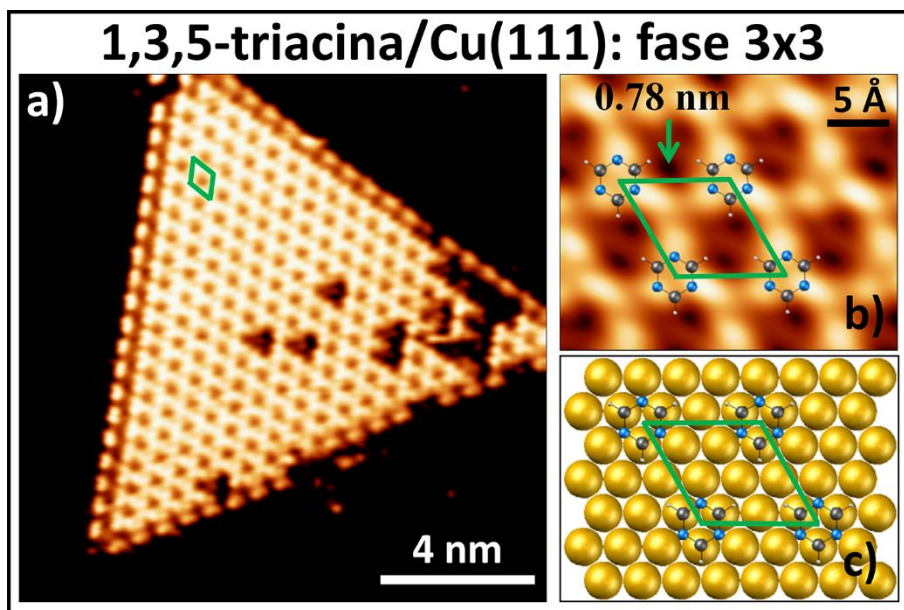


Figura 3.5. Fase 3×3 de la molécula 1,3,5-triacina formada sobre Cu(111) a 210 K [50]: **a)** Imagen de STM de una isla triangular de la molécula cuyo interior tiene una periodicidad hexagonal (rombo verde) de 0.78 nm ($V_{\text{muestra}} = 1.2$ V, $I_{\text{túnel}} = 0.2$ nA). **b)** Imagen con resolución intramolecular en la que se observa claramente la estructura interna de la isla. Cada zona brillante está formada por tres lóbulos con simetría ternaria característica de la molécula. Teniendo en cuenta los mapas de potencial electrostático, cada lóbulo puede corresponderse con las posiciones de los nitrógenos, mostrando, por lo tanto, que las moléculas están adsorbidas con el plano paralelo a la superficie de Cu(111) ($V_{\text{muestra}} = 0.4$ V, $I_{\text{túnel}} = 0.4$ nA). **c)** Modelo propuesto para la fase 3×3.

Cuando la temperatura de depósito de la s-triacina es de 210 K se observa la formación de la fase 3×3. Como se muestra en la figura 3.5, las moléculas forman islas con simetría triangular compuestas por una red ordenada de protuberancias con periodicidad hexagonal de 0.78 nm. Imágenes de STM de alta resolución como la figura 3.5b, permitieron comprobar que cada protuberancia brillante está compuesta por tres lóbulos con la simetría ternaria característica de esta molécula y previamente observada por Wang et al. [48] en el mismo sustrato. Imágenes como éstas, tomadas a potenciales bajos y correspondientes a energías dentro del gap molecular, son difíciles de interpretar. Pero gracias a los mapas de ESP, empleados previamente justo para la determinación de la orientación de moléculas fisisorbidas en superficies poco reactivas [51], las zonas de mayor densidad electrónica pueden ser relacionadas con las partes de la molécula con mayor potencial electrostático negativo. Es decir, en nuestro caso, cada lóbulo puede relacionarse con la posición de un nitrógeno dentro de la molécula como se muestra en la figura 3.5b. Por lo tanto, gracias a los mapas de ESP se pudo determinar la

Capítulo 3. Crecimiento y nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)

disposición plana de la molécula con respecto al sustrato y confirmar que en este caso la interacción molécula-metal se da a través del orbital π del anillo molecular.

Por otro lado, se observó además la orientación paralela de las hileras de moléculas con los escalones del sustrato, sugiriendo que éstas siguen las direcciones de alta simetría del monocristal. Esto, junto con la periodicidad de las moléculas de 0.78 nm, llevó a la determinación, tanto por parte de Wang et al [48] como de A. J. Martínez-Galera et al [50], de la formación de una red (3×3) veces el empaquetamiento del cobre en la cara (111) de las moléculas de 1,3,5-triacina. Por otra parte, esta distancia entre moléculas vecinas es demasiado grande como para considerar que estén formando enlaces de hidrógeno de tipo C-H \cdots N entre ellas. De modo que en esta fase, según el modelo propuesto por ambos grupos, la interacción en principio sólo se daría entre las moléculas y el sustrato metálico.

Sin embargo, si la molécula es depositada a una temperatura inferior de en torno a 170 K, el escenario es bien distinto. En este caso se observó la formación de dos fases distintas de la molécula con densidades moleculares diferentes y en las cuales, como veremos, la interacción molécula-sustrato se da gracias al par solitario de uno de los nitrógenos de cada molécula ya que éstas se encuentran inclinadas respecto al plano de la superficie del cobre.

Una de ellas fue bautizada como la fase *herringbone* y se muestra en la figura 3.6. La celda unidad está marcada en verde y sus vectores son de 1.5 ± 0.2 nm y 2.6 ± 0.3 nm formando entre sí 60° . Con respecto al cobre, estos vectores están alineados con los escalones y son 6 y 10 veces el parámetro de red de la superficie (111) del metal por lo que encontramos que los tres dominios rotacionales observados de esta fase serán $(6 \times 10)_{\text{Cu}(111)}$. Por otro lado, imágenes de STM de alta resolución como la de la figura 3.6b, muestran que dicha celda unidad está formada por 12 protuberancias con diferentes alturas aparentes y elongaciones. Por ello, siguiendo las dimensiones y alturas aparentes de cada una de ellas (que no parecían variar con los parámetros túnel, indicando que los efectos geométricos debían predominar), se propuso el modelo tentativo de la figura 3.6a. Como se observa, las moléculas están inclinadas con respecto a la superficie formando diferentes ángulos con ésta, lo cual indica un enlace molécula-sustrato predominantemente a través del par solitario de uno de los átomos de nitrógeno. Además, este modelo se caracteriza por la presencia de dos tipos de dímeros de moléculas de 1,3,5-triacina estabilizados con la formación de enlaces de hidrógeno C-H \cdots N entre moléculas vecinas con distancias típicas para esta molécula de 2.6 Å [52] (líneas punteadas rojas en las figuras).

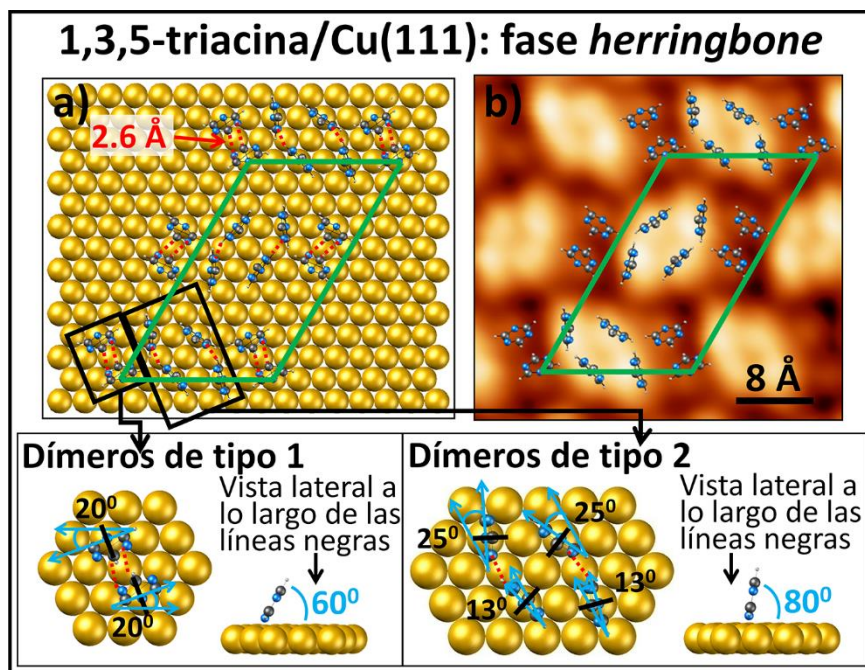


Figura 3.6. Fase *herringbone* de la molécula 1,3,5-triacina formada sobre Cu(111) a 170 K [50]. **a)** Modelo propuesto para la fase *herringbone* con una celda unidad (marcada en verde) con periodicidad 6×10 del Cu(111). **b)** Imagen de STM de la misma celda unidad ($V_{\text{muestra}} = 1.0 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 0.2 \text{ nA}$). Este modelo propone la formación de dos tipos de dímeros estabilizados mediante la formación de enlaces de hidrógeno (líneas de puntos en rojo) como se observa en detalle en la parte inferior de la figura.

Por último, la segunda fase encontrada en torno a 170 K fue llamada fase margarita y se presenta en la figura 3.7. Como siempre, la celda unidad está marcada en verde tanto en las imágenes de STM como en el modelo. Ésta tiene simetría hexagonal con una periodicidad de $1.9 \pm 0.2 \text{ nm}$ y está compuesta por 13 protuberancias con dos alturas diferentes. Una de las protuberancias de la celda tiene una altura de 40 pm más que el resto, independientemente de las condiciones de túnel, apuntando nuevamente a que sea debido a efectos geométricos. Tomando esto como premisa, se propuso el modelo mostrado a la derecha de la figura 3.7 en el cual todas las moléculas están inclinadas formando un ángulo de 60° con el sustrato metálico excepto la protuberancia mayor a la cual se le asignó la disposición de una molécula de s-triacina en posición perpendicular. De nuevo, es esperable que todas ellas estén interaccionando con el sustrato por medio del par solitario de uno de los nitrógenos. Sin embargo, en esta fase, por imágenes obtenidas de los escalones del metal se sabe que la dirección de empaquetamiento está rotada 7° respecto a la dirección de empaquetamiento en la superficie de

Capítulo 3. Crecimiento y nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)

Cu(111). Así, el modelo mostrado supone una superestructura con periodicidad $[(\sqrt{57} \times \sqrt{57}) - R6.6^\circ]_{\text{Cu}(111)}$.

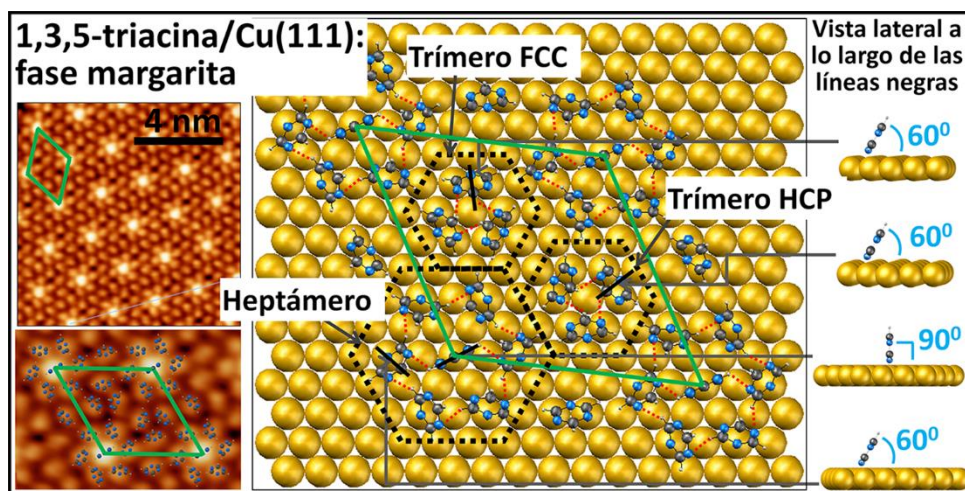


Figura 3.7. Fase margarita de la molécula 1,3,5-triacina formada sobre Cu(111) a 170 K [50]: a la izquierda se muestran dos imágenes de STM en las que se observa la estructura de adsorción de esta fase y su celda unidad (**arriba:** $V_{\text{muestra}} = 0.3 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 0.1 \text{ nA}$, **abajo:** $(4.5 \times 3.2) \text{ nm}^2$, $V_{\text{muestra}} = 0.3 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 0.1 \text{ nA}$). A la **derecha** se muestra el modelo propuesto para esta fase cuya celda unidad tiene una periodicidad de $(\sqrt{57} \times \sqrt{57}) - R6.6^\circ$ respecto al Cu(111) y está compuesta por un heptámero y dos trímeros estabilizados mediante la formación de enlaces de hidrógeno (líneas de puntos en rojo).

El siguiente caso estudiado fue el de la s-triacina sobre el sustrato de HOPG que era exfoliado in situ en UHV. Tanto en este sistema como en el de grafeno/Pt(111) se realizaron estudios exhaustivos de difusión y nucleación. La figura 3.8a muestra la superficie de HOPG con un recubrimiento de islas típico usado para estos análisis de 1/3 de monocapa. Es importante destacar que este recubrimiento no está referido a la densidad atómica de la superficie sino al porcentaje de superficie recubierta o, lo que es lo mismo, respecto al recubrimiento de saturación de las moléculas autoensambladas en las superficies de grafeno. Además, las exposiciones de la muestra a la s-triacina fueron realizadas en un intervalo de temperaturas entre 40 y 160 K.

Volviendo al HOPG, las condiciones de crecimiento de islas descritas dan lugar a la formación de islas como las que se observan en la figura 3.8a. Éstas son islas bidimensionales muy ramificadas de forma fractal o dendrítica la cual suele estar relacionada con procesos de crecimiento lejos del equilibrio [53]. La formación de islas altamente ramificadas suele asociarse al modelo DLA (*diffusion-limited*

aggregation). En nuestro caso, la formación de este tipo de estructuras viene dada por el crecimiento de las mismas a bajas temperaturas.

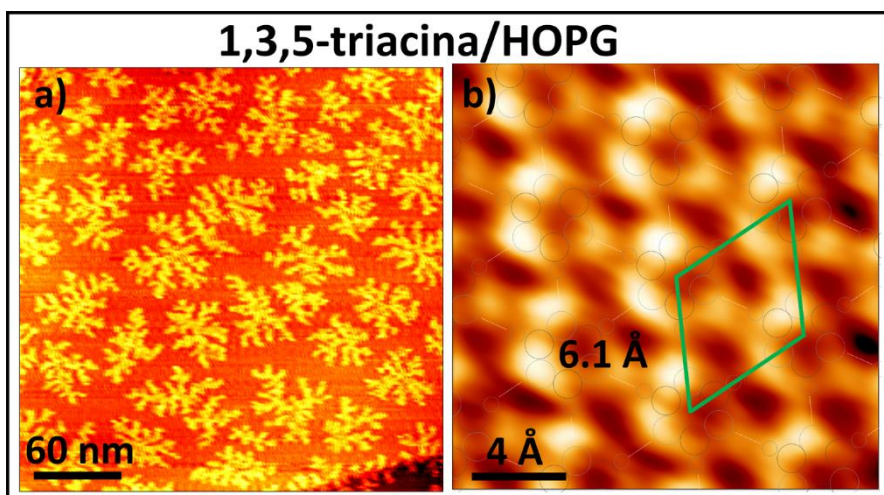


Figura 3.8. Nucleación de 1,3,5-triacina sobre HOPG [24]. **a)** Formación de islas dendríticas a 44 K ($V_{\text{muestra}} = 3.7$ V, $I_{\text{túnel}} = 5$ pA). **b)** Imagen del interior de una de esas islas en la que se observa la periodicidad hexagonal de 6.1 Å y la resolución de tres lóbulos que indican que la molécula está dispuesta paralela al sustrato ($V_{\text{muestra}} = 0.8$ V, $I_{\text{túnel}} = 8$ pA).

Por otro lado, el interior de estas islas muestra la formación de una red hexagonal de 6.1 Å de periodicidad y, además, imágenes de STM de alta resolución como la presentada en la figura 3.8b muestran que cada protuberancia de la red está formada, como en el caso de la fase (3×3) de la s-triacina sobre Cu(111), por tres lóbulos que pueden ser interpretados por medio del mapa de ESP de la molécula como las posiciones de los nitrógenos dentro de cada molécula. De este modo, se sabe que la molécula queda con el plano molecular paralelo a la superficie indicando que la interacción con el sustrato de grafeno se da a través del orbital molecular π .

La situación, en general, es bien parecida en el caso de la 1,3,5-triacina crecida sobre grafeno/Pt(111). Como se muestra en la figura 3.9, la estructura de las islas formadas por debajo de los 100 K es también dendrítica y la periodicidad de las moléculas dentro de estas islas sigue siendo hexagonal y con un parámetro de red ligeramente superior de en torno a 6.25 Å. Por otro lado, y al igual que en el caso del HOPG, imágenes de gran resolución como la de la figura 3.9c, muestran los tres lóbulos indicativos de la disposición plana de la molécula y de una interacción molécula-sustrato a través del orbital π de cada molécula.

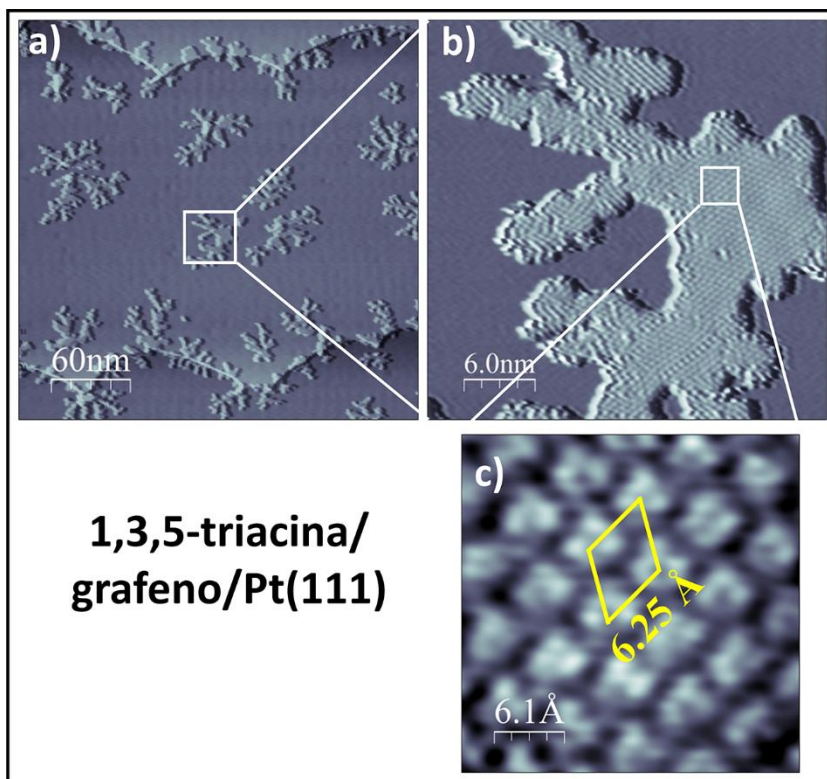


Figura 3.9. Nucleación de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Pt(111) [25]. **a)** Crecimiento de islas dendríticas a 44 K ($V_{\text{muestra}} = 1.2 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 0.29 \text{ nA}$). **b)** Detalle de una de las islas en la que ya se observa la periodicidad molecular ($V_{\text{muestra}} = 0.5 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 0.29 \text{ nA}$). **c)** Detalle del interior de la isla en la que se observa cada una de las moléculas como un conjunto de tres lóbulos con la simetría tres de la molécula que sugiere, de nuevo, una disposición de la misma paralela a la superficie de grafeno ($V_{\text{muestra}} = 0.27 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 0.29 \text{ nA}$).

Además, los estudios tan completos de nucleación y difusión realizados en ambos sistemas de grafeno arrojaron resultados interesantes y muy similares. Como se explicará más adelante en el apartado 3.5 de este capítulo, la teoría de nucleación permite describir el proceso de formación de agregados en superficies. Partiendo desde cuando una molécula llega a la superficie y difunde en ella tomando diferentes posiciones de adsorción, hasta que una isla estable se forma y crece hasta producirse la coalescencia con las islas vecinas. Gracias a esta teoría, realizando una serie de experimentos en los que se juega con el flujo de moléculas que llega a la superficie o con la temperatura de exposición, por ejemplo, podemos obtener parámetros importantes como la barrera de difusión de moléculas individuales o el núcleo crítico que da el número mínimo de moléculas a partir del cual un agregado es estable en la superficie.

En ambos casos este núcleo crítico resultó tener un valor de 1, significando que tanto en HOPG como en grafeno/Pt(111) dos moléculas que se junten en estas superficies ya forman un núcleo estable a partir del cual la isla irá creciendo. Por otro lado, las energías de difusión resultaron ser [E_d (HOPG) = 55 ± 8 meV] y [E_d (G/Pt(111)) = 68 ± 9 meV]. Estos valores de la barrera de difusión tan bajos son indicativos de una interacción con ambos substratos muy débil si bien ambos son muy superiores a la barrera de difusión de 11 ± 2 meV encontrada teóricamente para una molécula de benceno sobre HOPG [54] y de 17 ± 12 meV obtenida experimentalmente [55]. Parece, por lo tanto, que la sustitución de los tres grupos C-H de la molécula por tres nitrógenos en posiciones alternas aumenta la interacción molécula-substrato y, por tanto, la energía necesaria para su difusión. Este efecto podría explicarse a través de la disminución de la densidad electrónica alrededor de los átomos de carbono provocada por la sustitución de los grupos C-H por nitrógenos, ya que es este cambio el que disminuye la repulsión entre los orbitales π moleculares y el substrato, aumentando así la interacción entre ambos [49].

Si comparamos ahora los dos resultados previos obtenidos en nuestro laboratorio, es interesante notar que la barrera de difusión obtenida para la molécula de 1,3,5-triacina sobre la superficie de grafeno/Pt(111) es mayor que sobre la superficie de HOPG. Otro factor a tener en cuenta es la variación en la distancia entre moléculas de 6.1 Å en HOPG a 6.25 Å en grafeno/Pt(111), la cual podría deberse a un cambio en la interacción entre moléculas vecinas, siendo más fuerte en HOPG que en grafeno/Pt(111). Parece, por lo tanto, que al pasar de HOPG a grafeno/Pt(111), un aumento en la barrera de difusión relacionado con una mayor interacción molécula-substrato podría conllevar una disminución en la interacción molécula-molécula.

Por último, un aspecto interesante a analizar es la influencia de la orientación de la capa de grafeno con respecto a la superficie metálica de Pt(111). En la figura 3.10 se presentan dos imágenes de STM de dos dominios rotacionales diferentes del grafeno en los que se han crecido islas de s-triacina con un recubrimiento de 1/3 de monocapa a 68 K. Los patrones de moiré formados en estos dominios son [$(\sqrt{61} \times \sqrt{61})$ -R26.3°]_G en la figura a y (3×3)_G en la figura b. Dado que los parámetros utilizados para el crecimiento de las islas de la molécula orgánica fueron los mismos, una diferencia en la barrera de difusión supondría una variación en la densidad de islas formadas en ambos dominios. Sin embargo, como se puede observar, esta densidad es muy parecida en los dos dominios y también muy cercana a la densidad promedio de toda la superficie. Por eso, en este sentido,

Capítulo 3. Crecimiento y nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)

parece no haber una dependencia notable en la barrera de difusión con la orientación del grafeno con respecto al Pt(111) y, por tanto, podría decirse que tanto las interacciones molécula-substrato como las de molécula-molécula no se ven influidas por el dominio rotacional en el grafeno/Pt(111).

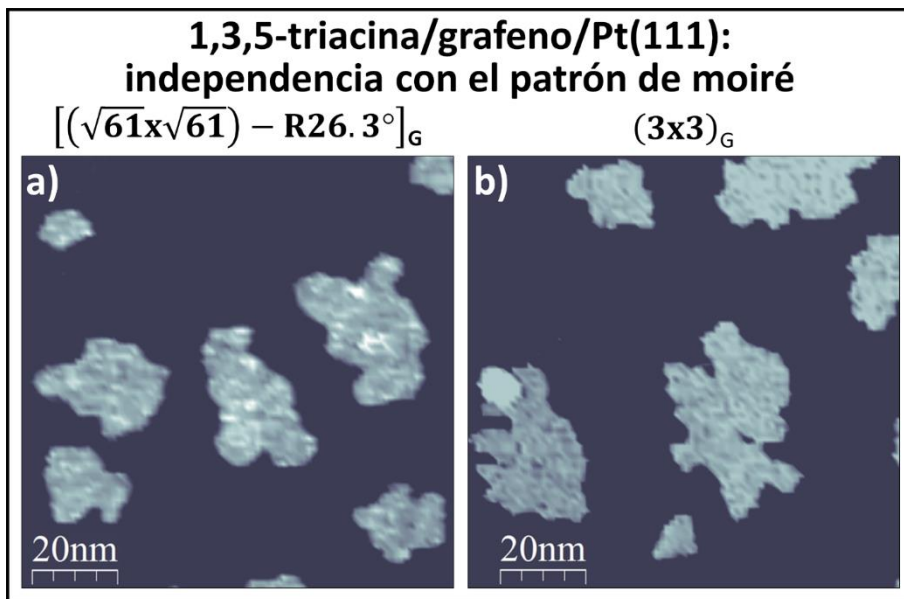


Figura 3.10. Imágenes de STM de islas de 1,3,5-triacina crecidas sobre grafeno/Pt(111) a 68 K sobre diferentes dominios rotacionales. **a)** La superestructura tiene una periodicidad de $[(\sqrt{61} \times \sqrt{61}) - R26.3^\circ]_G$ con respecto al grafeno ($V_{\text{muestra}} = 2.4 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 80 \text{ pA}$). **b)** La superestructura tiene una periodicidad de $(3 \times 3)_G$ con respecto al grafeno ($V_{\text{muestra}} = 2.0 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 130 \text{ pA}$). Ambas imágenes muestran una densidad de islas parecida por lo que no se aprecia una dependencia de la nucleación de la molécula 1,3,5-triacina con el patrón de moiré en grafeno/Pt(111). Extraído de [25].

Resumando toda la información mostrada en este apartado, encontramos la motivación fundamental del experimento realizado durante esta tesis y que se ha intentado plasmar en la figura 3.11. En primer lugar, cuando la s-triacina es depositada en la superficie de Cu(111) a temperaturas en torno a 170 K, ésta se adsorbe formando dos fases distintas en las que el plano molecular queda inclinado con respecto a la superficie indicando una fuerte interacción de las moléculas con el sustrato. Sin embargo, en las superficies de HOPG y grafeno/Pt(111) la molécula se coloca plana con respecto al sustrato. Este hecho, junto con las bajas energías de difusión, apunta a una fisiorción suave de las moléculas en el grafeno en ambos casos.

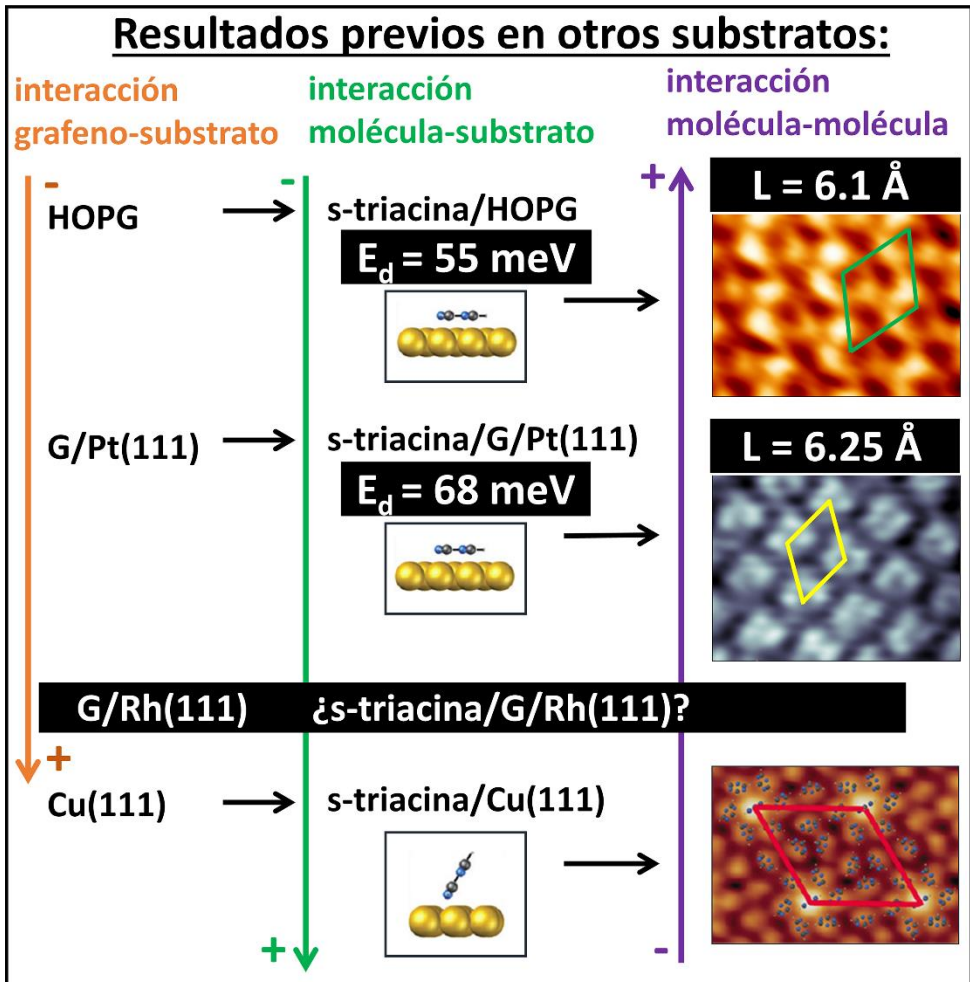


Figura 3.11. Resumen de los resultados previos y objetivo del experimento con 1,3,5-triacina realizado durante esta tesis sobre el sistema fuertemente interactuante de grafeno/Rh(111). Un incremento de la reactividad de la superficie supone una interacción molécula-sustrato mayor. En los sistemas de grafeno, parece que una mayor interacción del grafeno con el sustrato implica un incremento también de la interacción de la s-triacina con la base. El objetivo es entender qué ocurre en el caso de grafeno/Rh(111) donde el grafeno está muy fuertemente acoplado al sustrato y el entorno químico dentro de la celda unidad del patrón de moiré varía tanto.

Si observamos entonces la figura 3.11 y seguimos el diagrama descrito, parece que la interacción molécula-molécula decrece al crecer la interacción molécula-sustrato en los diferentes sistemas. Teniendo en cuenta sólo aquellos sistemas de tipo grafeno, parece, además, que al crecer el acoplamiento grafeno-sustrato, crece la interacción del sistema con las moléculas.

Capítulo 3. Crecimiento y nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)

De modo que el sistema fuertemente acoplado de grafeno/Rh(111) parece el siguiente paso natural a tomar. La interacción que se da del grafeno con este metal es muy superior a la del grafeno con el platino por lo que, si este diagrama fuese correcto, aumentaría la interacción molécula-substrato y disminuiría aquella entre moléculas vecinas. Además, al poder observar diferentes patrones de moiré debido a la existencia de diferentes dominios rotacionales mencionados en el capítulo previo, podremos también estudiar el efecto de la orientación del grafeno en la nucleación de la s-triacina en este sistema.

3.3. Descripción experimental

En este apartado, se describe el proceso de crecimiento seguido para la obtención de las muestras utilizadas en el experimento de nucleación que se realizó de las moléculas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111).

Con el sustrato de grafeno/Rh(111) preparado siguiendo el método de CVD en UHV descrito en el capítulo 2, se procede al depósito de la molécula s-triacina. Ya que la molécula no se adsorbe en la superficie a temperatura ambiente, este proceso se realiza a bajas temperaturas, en un intervalo entre 45 y 150 K. Para ello, con el criostato de helio de flujo continuo descrito en el capítulo 1, se enfría primero el triángulo de cobre, y posteriormente se coloca el portamuestras con el sustrato de grafeno/Rh(111) en el microscopio y se deja termalizar hasta la temperatura deseada. Una vez alcanzada dicha temperatura, se sumerge la ampolla de s-triacina en un baño de agua a 25°C para tener siempre las mismas condiciones de sublimación durante todos los experimentos realizados. Posteriormente, se abre la válvula de fugas de la ampolla y también la válvula que une la cámara de preparación, donde se sitúa dicha ampolla, con la cámara de STM. La presión deseada en la exposición se regula con la válvula de fugas de la ampolla. Una vez terminada la exposición, la muestra es enfriada hasta la temperatura de medida, es decir, 45 K.

En la figura 3.12 se muestra un ejemplo del resultado de este método de depósito de s-triacina. La imagen de STM de la figura 3.12a muestra el aspecto típico de la superficie de 1,3,5-triacina/grafeno/Rh(111) con un recubrimiento de moléculas de 1/3 de monocapa (ML, *monolayer*) depositadas a 48 K. Es importante recordar que durante este capítulo la monocapa se refiere al recubrimiento de saturación de las moléculas autoensambladas en la superficie y no a la celda unidad o densidad atómica del sustrato de grafeno.

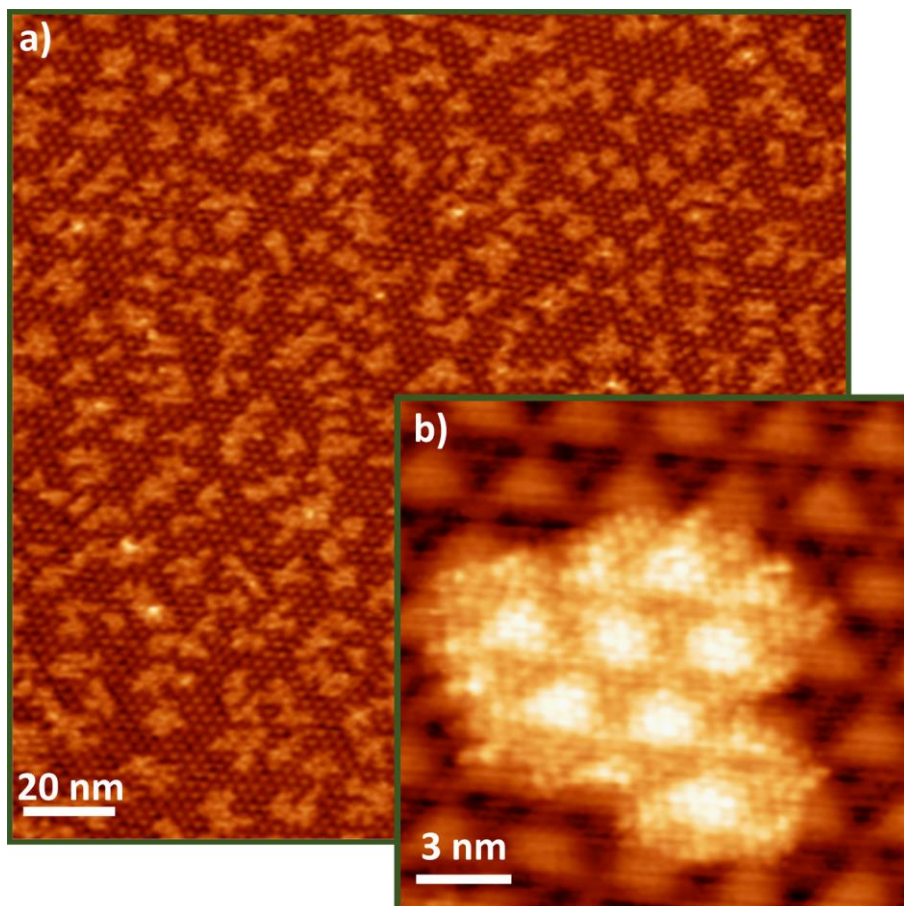


Figura 3.12. Formación de islas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111) con un recubrimiento de 1/3 ML a 48 K. La forma de las islas es irregular pero menos ramificada que en el caso de HOPG. **a)** $V_{\text{muestra}} = -1.6 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 4.0 \text{ pA}$. **b)** Isla de s-triacina en cuyo interior se observan protuberancias correspondientes a las moléculas y una ondulación debida al patrón de moiré ($V_{\text{muestra}} = -1.6 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 9.0 \text{ pA}$).

La figura 3.12b es una imagen de una isla de s-triacina de la que se extraen varios detalles importantes de nuestro sistema: en el interior de la misma, las pequeñas protuberancias dispuestas con simetría hexagonal correspondientes con las moléculas de s-triacina cubren tanto las zonas altas como las bajas del moiré sin una preferencia clara por ninguna de ellas. Además, se sigue observando la periodicidad del moiré a través de las moléculas. En principio, este efecto es indicativo de que las moléculas siguen la topografía del substrato cambiando la altura de una molécula con respecto a su vecina y variando su distancia con el metal. Por otro lado, es importante también fijarse en la forma irregular de estas islas que, sin embargo, tienen un aspecto mucho menos ramificado que en el caso de la s-

Capítulo 3. Crecimiento y nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)

triacina sobre HOPG. Por ello, ya desde un inicio observamos diferencias fundamentales con el caso de grafeno más desacoplado, ya que la forma de las islas está relacionada con la difusión de las moléculas en el borde de las mismas que, a su vez, depende de la interacción molécula-molécula. De modo que una forma más redondeada de las islas sugeriría una menor interacción entre ellas.

3.4. Adsorción de la molécula sobre grafeno/Rh(111)

En el estudio de adsorción y difusión sobre grafeno/Rh(111) nos hemos centrado en el moiré más comúnmente encontrado en la superficie, esto es, el moiré $(12 \times 12)_G$. Si bien al final se hará una pequeña discusión sobre lo observado en otras orientaciones del grafeno.

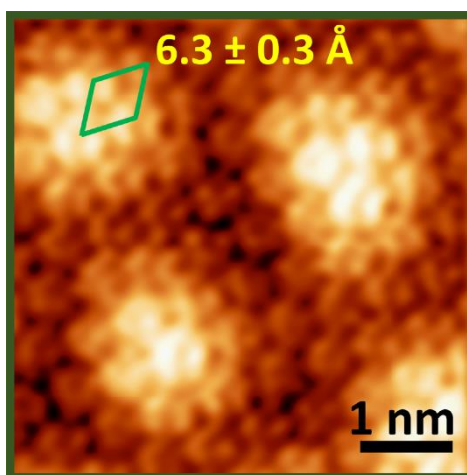


Figura 3.13. Imagen de alta resolución con detalle del interior de la molécula de s-triacina. Las moléculas forman una red hexagonal con periodicidad de 6.3 Å y se colocan con el plano molecular paralelo a la superficie ($V_{\text{muestra}} = 1.1 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 44 \text{ pA}$).

Como se vio en los casos de adsorción de s-triacina previamente estudiados en nuestro laboratorio, las imágenes de alta resolución en las que se puedan distinguir estructuras submoleculares son fundamentales para la interpretación del tipo de adsorción e interacción de esta molécula con el sustrato. Así, la figura 3.13 muestra la resolución de tres lóbulos de las moléculas de s-triacina interpretados, a través de los mapas de ESP, como la posición de los nitrógenos dentro de cada molécula e indicativos de una disposición plana de las mismas. Así, en este caso, al igual que en el resto de sistemas de tipo grafeno estudiados, la interacción de la

molécula con el sustrato se da por medio del orbital molecular π . Además, la celda unidad hexagonal que forman las moléculas tiene una periodicidad de 6.3 Å. Este valor, igual o un poco superior al encontrado en grafeno/Pt(111) y 0.3 Å superior al obtenido en HOPG, indicaría, al igual que la forma más redondeada de las islas, un debilitamiento del enlace de hidrógeno C-H...N entre moléculas vecinas.

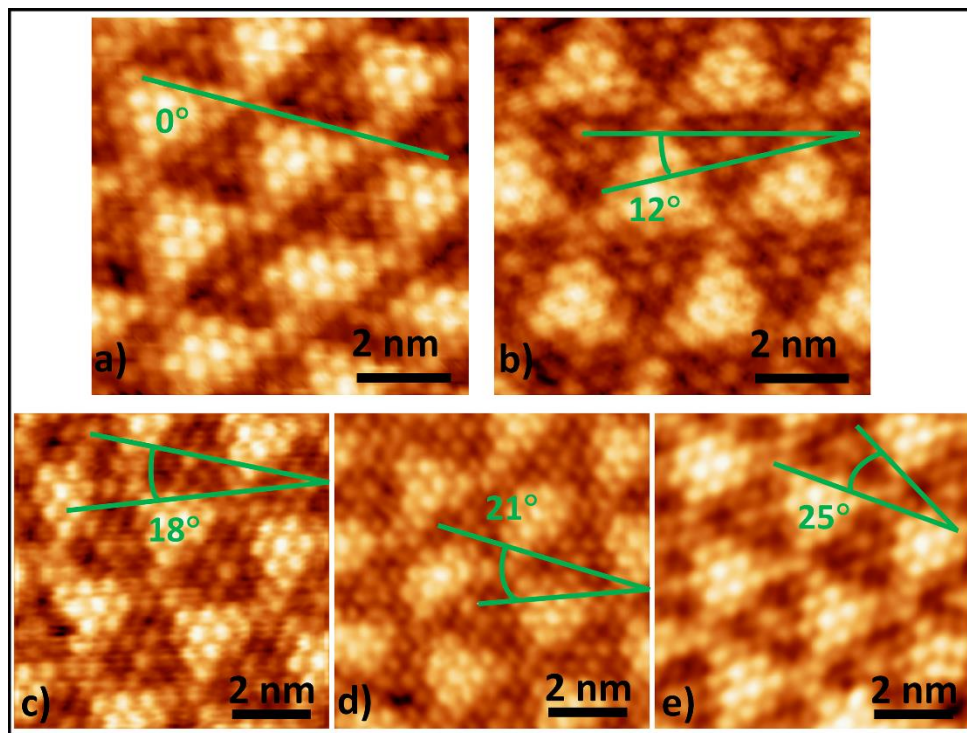


Figura 3.14. Imágenes de STM de s-triacina depositada a 150 K sobre grafeno/Rh(111) y con un recubrimiento cercano a la monocapa. La molécula forma diferentes ángulos con el moiré (12×12)_G. **a)** $\theta = 0^\circ$ ($V_{\text{muestra}} = -1.4$ V, $I_{\text{túnel}} = 17$ pA). **b)** $\theta = 12^\circ$ ($V_{\text{muestra}} = -990$ mV, $I_{\text{túnel}} = 12$ pA). **c)** $\theta = 18^\circ$ ($V_{\text{muestra}} = -1.8$ V, $I_{\text{túnel}} = 13$ pA). **d)** $\theta = 21^\circ$ ($V_{\text{muestra}} = 2.4$ V, $I_{\text{túnel}} = 0.1$ nA). **e)** $\theta = 25^\circ$ ($V_{\text{muestra}} = -600$ mV, $I_{\text{túnel}} = 7.0$ pA).

Además de la disposición plana de la molécula, hay otras pistas que nos indican una interacción débil con el sustrato como, por ejemplo, el hecho de que no haya una configuración rotacional preferencial entre la estructura de la red de moléculas ordenadas y el grafeno. Los resultados de este análisis están plasmados en la figura 3.14 donde se muestran varias imágenes en las que se depositó cerca de una monocapa completa de s-triacina a una temperatura de 150 K para asegurar una buena difusión en la muestra. Las moléculas forman diferentes ángulos con el

Capítulo 3. Crecimiento y nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)

patrón de moiré $(12 \times 12)_G$ y, por lo tanto, también con el grafeno y con el metal, sin parecer ninguna de ellas preferencial.

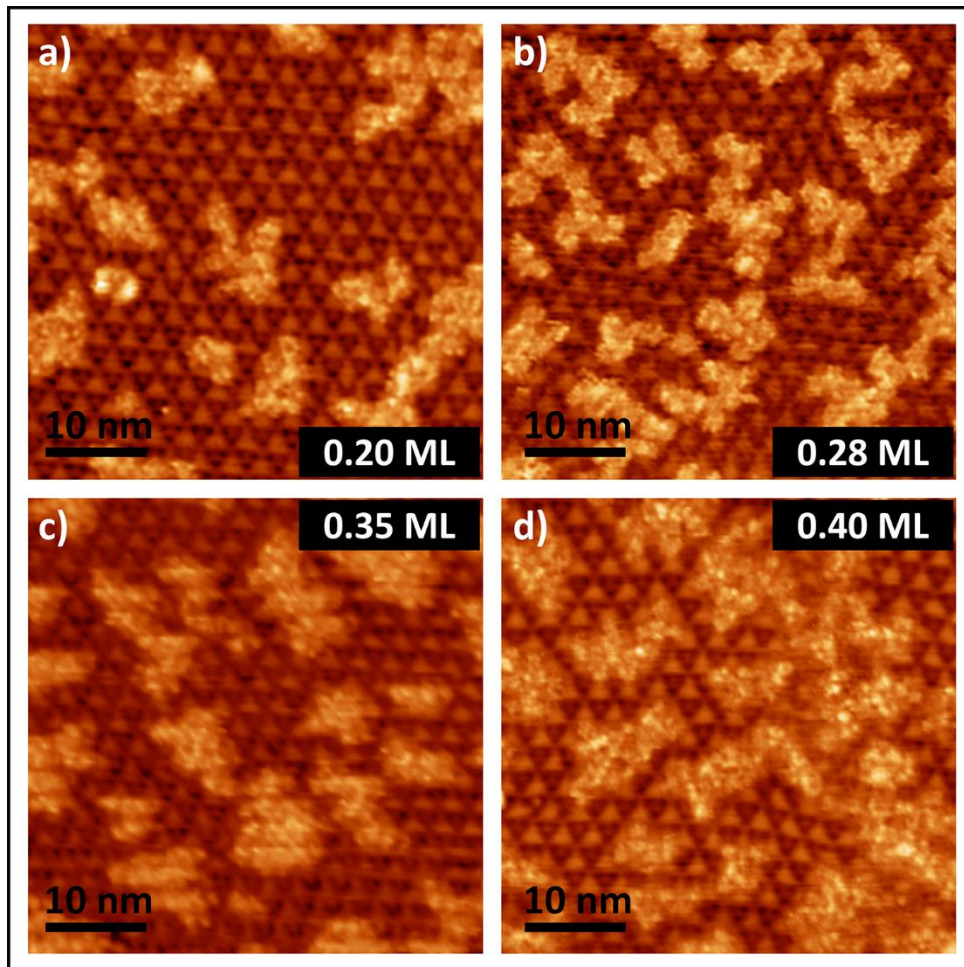


Figura 3.15. Estudio del recubrimiento óptimo para el estudio de nucleación. La 1,3,5-triacina fue depositada sobre grafeno/Rh(111) a 48 K y con un flujo constante de $1.8 \times 10^{-5} \text{ \AA}^2\text{s}^{-1}$. **a)** Recubrimiento de 0.2 ML ($V_{\text{muestra}} = -1.9 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 6.0 \text{ pA}$). **b)** Recubrimiento de 0.28 ML ($V_{\text{muestra}} = -1.9 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 9.0 \text{ pA}$). **c)** Recubrimiento de 0.35 ML ($V_{\text{muestra}} = -3.2 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 13 \text{ pA}$). **d)** Recubrimiento de 0.4 ML, donde se empieza a observar coalescencia ($V_{\text{muestra}} = -1.5 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 7.0 \text{ pA}$).

Una vez estudiado el tipo de adsorción de la molécula en el grafeno/Rh(111) se procedió a realizar el estudio de nucleación de la misma. Para ello, el primer paso a seguir es encontrar el recubrimiento óptimo para dicho experimento. Éste será aquél que cubra la superficie con el mayor número de islas posible antes de que empiece a darse la coalescencia entre islas vecinas. En la figura 3.15 se muestra el

estudio realizado para encontrar dicho recubrimiento: a una temperatura de 48 K y un flujo de moléculas de $1.8 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}\text{s}^{-1}$ fijos, se fue aumentando el tiempo de exposición de 1,3,5-triacina a la muestra de grafeno/Rh(111) de modo que se fue estudiando la densidad de islas en función del recubrimiento. Así, como se observa en la figura 3.15 y se representa en la figura 3.16, el número de islas por área crece con el recubrimiento hasta que, por encima de 0.36 monocapas, las islas empiezan a unirse con sus vecinas. De modo que el recubrimiento óptimo para el experimento de nucleación, en el que el número de islas es máximo, será en torno al tercio de monocapa.

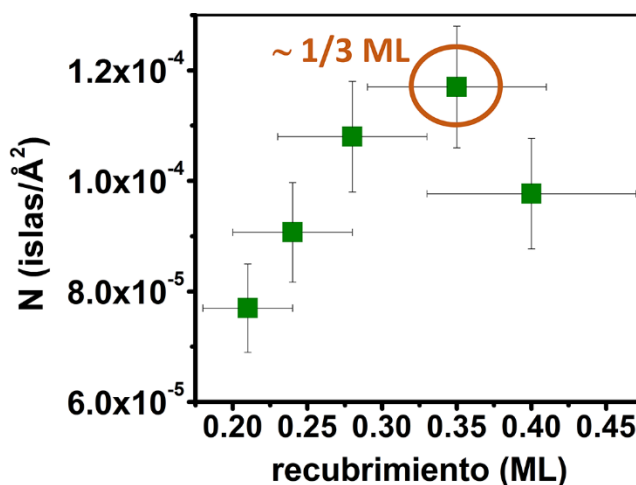


Figura 3.16. Representación de los resultados obtenidos en el experimento de búsqueda del recubrimiento óptimo para el estudio de nucleación de s-triacina en grafeno/Rh(111). A un tercio de monocapa la muestra tiene un mayor número de islas sin que aparezca la coalescencia entre islas vecinas.

3.5. Difusión y nucleación de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)

La formación de una capa de moléculas sobre un sustrato comienza con la llegada o condensación de éstas en la superficie, las cuales difundirán por la superficie si tienen la energía suficiente para ello mientras se unen y separan a otras moléculas por el camino, hasta que un agregado de moléculas o isla alcanza un tamaño, definido como núcleo crítico (*i*), a partir del cual éste es estable en la superficie. De modo que, una vez superado el número de moléculas del núcleo crítico, la isla sólo crecerá a medida que más moléculas se unan a la misma hasta que esta isla se una con las de su alrededor produciéndose la coalescencia. Este

Capítulo 3. Crecimiento y nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)

proceso está bien descrito por la teoría de la nucleación según la cual existe una dependencia exponencial entre la densidad de islas por celda unidad del sustrato $\langle N \rangle$ y la temperatura (T) a la que se encuentra el sustrato y, además, una dependencia potencial de dicha densidad de islas con el ritmo de deposición o flujo (F). De manera más precisa, la teoría de la nucleación viene descrita concretamente por la siguiente expresión [56, 57]:

$$\langle N \rangle = \eta \left[\frac{4\Omega^2 F}{\nu_0 a^2} \right]^\chi \exp \left[\frac{E_i + iE_d}{(i+2)kT} \right] \quad \text{eq. (3.1)}$$

donde el parámetro adimensional η depende del recubrimiento y es típicamente tomado como una constante igual a 0.25 para un intervalo de recubrimientos que incluye el nuestro (1/3 ML) [57], Ω es el área de la celda unidad de las moléculas, a el parámetro de red del sustrato, ν_0 es el prefactor o frecuencia de intento de las moléculas, i el núcleo crítico, $\chi=i/(i+2)$, E_i es la energía de enlace de un cluster o isla con un número de moléculas igual al núcleo crítico, y E_d es la barrera de difusión de una molécula individual.

En el apartado previo ya se mencionó cómo se había obtenido el recubrimiento óptimo para este tipo de experimentos y para poder aplicar correctamente la teoría de nucleación. Éste es el recubrimiento máximo antes de que las islas se unan unas con otras dándose la coalescencia. En nuestro caso, para la molécula de s-triacina sobre el sustrato de grafeno/Rh(111) y a temperaturas cercanas a los 50 K, este recubrimiento óptimo es de 1/3 ML. Este parámetro se mantendrá constante durante el resto de experimentos necesarios para poder aplicar la teoría de nucleación mientras que se modificarán otros parámetros de preparación.

El siguiente objetivo es encontrar el tamaño del núcleo crítico por lo que se ha ido variando el ritmo de deposición o flujo (F) manteniendo constante la temperatura de la muestra. Es importante darse cuenta que de la eq. 3.1 se deduce la dependencia exponencial de la densidad de islas con la temperatura de la muestra, por lo que cualquier pequeña variación al termalizar la muestra a la temperatura adecuada puede producir un gran cambio en $\langle N \rangle$. Por ese motivo, la determinación del núcleo crítico debe ser realizada siempre dentro del intervalo de temperaturas que se vaya a utilizar para el resto del experimento.

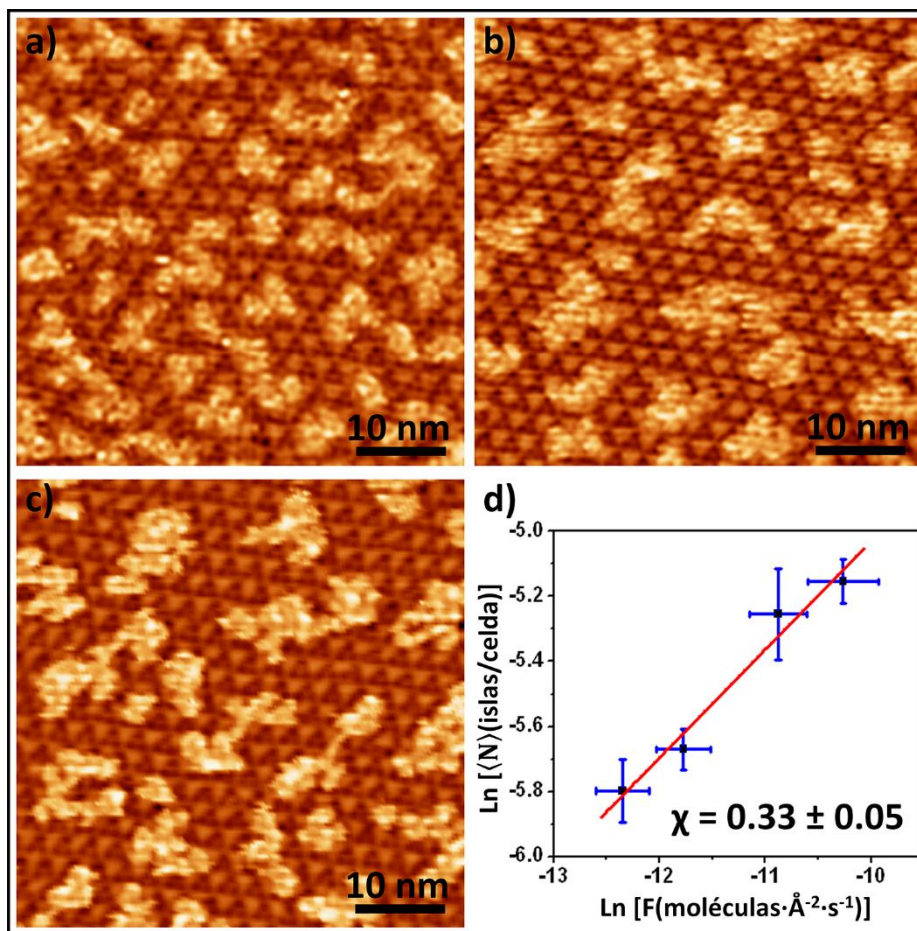


Figura 3.17. Obtención del núcleo crítico. **a-c)** Imágenes de STM de islas de s-triacina sobre grafeno/Rh(111) con un recubrimiento de ~ 0.33 ML crecidas a 48 K y a diferente ritmo: **a)** $F = 3.5 \times 10^{-5} \text{ molec} \cdot \text{Å}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ($V_{\text{muestra}} = -1.4 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 6.0 \text{ pA}$); **b)** $F = 7.7 \times 10^{-6} \text{ molec} \cdot \text{Å}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ($V_{\text{muestra}} = -1.5 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 5.0 \text{ pA}$); **c)** $F = 4.3 \times 10^{-6} \text{ molec} \cdot \text{Å}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ($V_{\text{muestra}} = -2.1 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 11 \text{ pA}$); **d)** gráfico del logaritmo de la densidad de islas frente al logaritmo del flujo. La pendiente $\chi = 0.33 \pm 0.05$, se corresponde con un núcleo crítico igual a 1.

Las figuras 3.17a-c son tres imágenes de STM de igual tamaño ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) tomadas de experimentos en los que se depositaron ~ 0.33 ML de s-triacina a 48 K a tres ritmos de depósito diferentes. De estas imágenes se puede extraer que el número de islas por área decrece al disminuir el ritmo de depósito. Este comportamiento se ha plasmado en la gráfica de la figura 3.17d en la que se presenta el logaritmo neperiano tanto de la densidad de islas como del flujo. A partir de la ecuación 3.1 y del ajuste por mínimos cuadrados de los resultados a una recta, se obtiene que la pendiente de ésta será $\chi = i/(i+2) = 0.33 \pm 0.05$. Este valor se corresponde con el esperado de $\chi = 1/3$ si el núcleo crítico fuese de una única

Capítulo 3. Crecimiento y nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)

molécula. Por ello, podemos afirmar que, según nuestros resultados, la s-triacina sobre grafeno/Rh(111) tiene un núcleo crítico de 1, significando que ya dos moléculas unidas en este sustrato serán estables. Este hecho parece concordar con los cálculos teóricos de Kim *et al.* [42] según los cuales los dímeros de moléculas de 1,3,5-triacina en la fase gas son estables mediante la formación de dos enlaces de hidrógeno C-H \cdots N entre ellas.

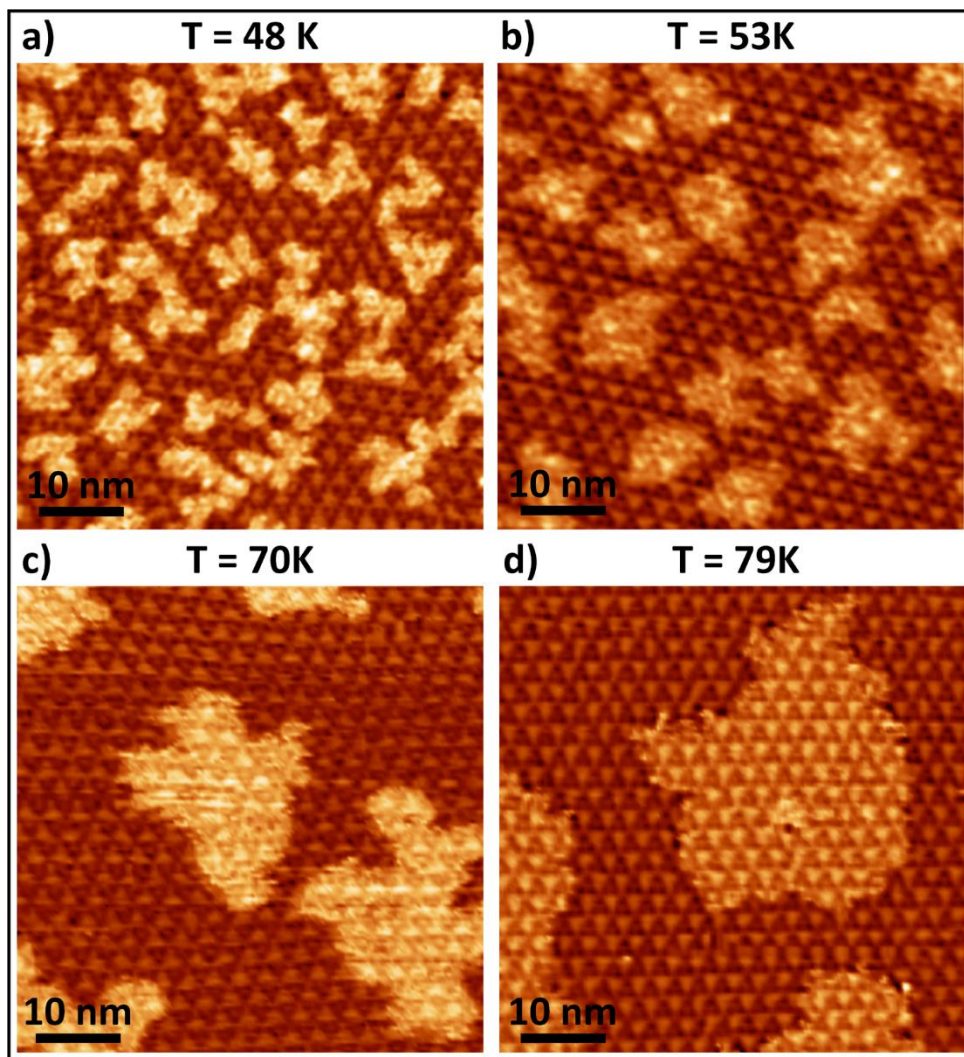


Figura 3.18. Determinación de la barrera de difusión y del prefactor en s-triacina sobre grafeno/Rh(111). Imágenes de STM de cuatro experimentos de depósito de ~ 0.33 ML a un ritmo constante de $F = 1.8 \times 10^{-5}$ molec $\cdot\text{\AA}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ a diferentes temperaturas: **a)** $T = 48$ K ($V_{\text{muestra}} = -1.9$ V, $I_{\text{túnel}} = 9.0$ pA). **b)** $T = 53$ K ($V_{\text{muestra}} = -2.1$ V, $I_{\text{túnel}} = 7.0$ pA). **c)** $T = 70$ K ($V_{\text{muestra}} = -1.6$ V, $I_{\text{túnel}} = 5.0$ pA). **d)** $T = 79$ K ($V_{\text{muestra}} = -2.0$ V, $I_{\text{túnel}} = 7.0$ pA).

El último paso en este estudio de nucleación es la determinación del prefactor y la barrera de difusión. Si volvemos a la ecuación 3.1, dada la dependencia exponencial de la densidad de islas con la temperatura, un gráfico tipo Arrhenius del logaritmo de $\langle N \rangle$ en función del inverso de la temperatura debería resultar en una recta de la que poder obtener tanto la energía de difusión, de la pendiente, como el valor del prefactor, del corte con el eje y. Así, en este caso los experimentos se realizaron manteniendo constante tanto la cantidad de moléculas ($1/3$ ML) como el flujo ($F = 1.8 \times 10^{-5}$ molec $\cdot\text{\AA}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) y jugando con la temperatura variándola entre 48 y 80 K. El resultado de estos experimentos se resume en las cuatro imágenes de STM de igual tamaño mostradas en la figura 3.18 en los que la s-triacina se depositó a 48, 53, 70 y 79 K. Es importante darse cuenta que, a medida que la temperatura aumenta, la cantidad de islas disminuye.

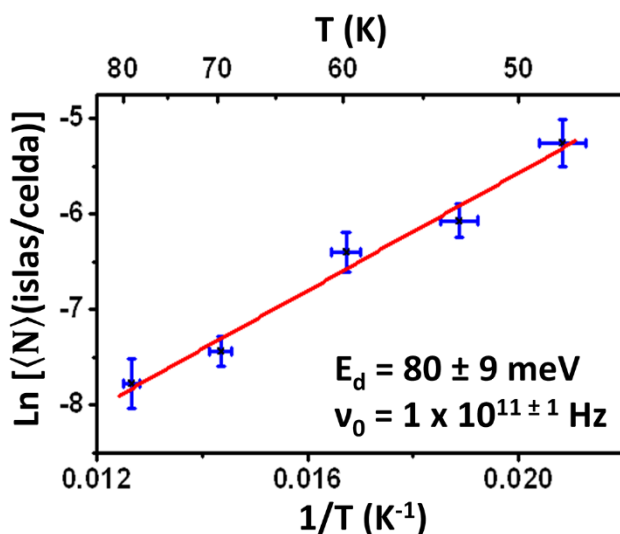


Figura 3.19. Gráfica de tipo Arrhenius de la densidad de islas promedio por celda unidad en función del inverso de la temperatura. De la pendiente se extrae la barrera de difusión de la molécula de s-triacina (80 ± 9 meV) y del corte con el eje y se obtiene el prefactor ($1 \times 10^{11 \pm 1}$ Hz).

Los resultados de este estudio han sido plasmados en un gráfico tipo Arrhenius en la figura 3.19. Del ajuste por mínimos cuadrados de los datos a una recta, obtenemos tanto la energía de difusión, de la pendiente, como el prefactor, a partir de su ordenada en el origen. Así, los resultados obtenidos son un prefactor $v_0 = 1 \times 10^{11 \pm 1}$ Hz y una barrera energética de difusión para una molécula individual $E_d = 80 \pm 9$ meV. Este valor tan bajo para la difusión nos indica, finalmente, la débil interacción de las moléculas con el sustrato, lo cual, cualitativamente, también

Capítulo 3. Crecimiento y nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)

habíamos observado a través de la configuración plana de la molécula y el hecho de que hubiera múltiples dominios rotacionales del autoensamblado de moléculas.

3.6. Dependencia con el patrón de moiré en la difusión y nucleación de s-triacina en grafeno/Rh(111)

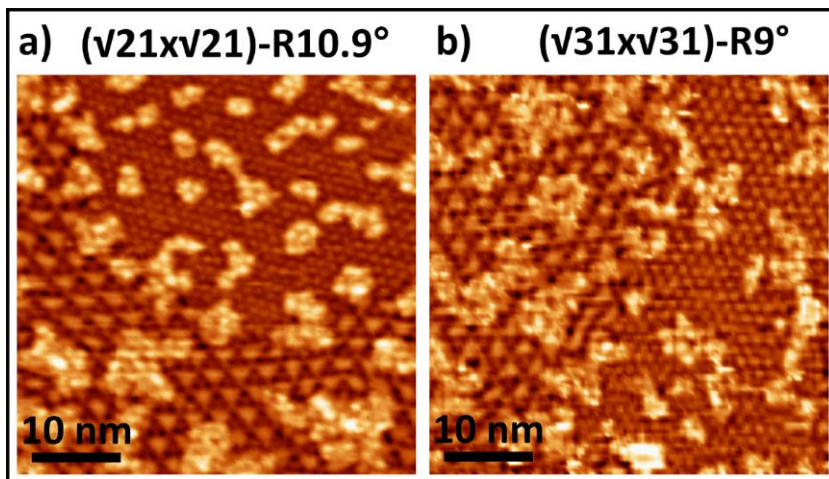


Figura 3.20. Imágenes de STM tomadas tras el depósito de 1/3 ML de s-triacina a 48 K sobre grafeno/Rh(111) en las que se observa la formación de una densidad diferente de islas en los moirés de menor tamaño que se muestran en las imágenes. **a)** El moiré de la parte superior de la imagen tiene una periodicidad de $(\sqrt{21}\times\sqrt{21})\text{-R}10.9^\circ$ respecto al Rh(111) y su densidad de islas es 2.4 veces la obtenida en el moiré “normal” $(11\times 11)_{\text{Rh}}$ ($V_{\text{muestra}} = -2.4 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 4.0 \text{ pA}$). **b)** El moiré a la derecha de la imagen tiene una periodicidad de $(\sqrt{31}\times\sqrt{31})\text{-R}9^\circ$ respecto al Rh(111) y su densidad de islas es 1.4 veces la obtenida en el moiré “normal” $(11\times 11)_{\text{Rh}}$ ($V_{\text{muestra}} = -1.9 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 7.0 \text{ pA}$).

Se ha encontrado también, durante el desarrollo de estos experimentos, otra diferencia esencial con el caso de la 1,3,5-triacina sobre grafeno/Pt(111). Como se mostró en el apartado 3.2, no se observaron diferencias en el proceso de nucleación de la s-triacina en los diferentes dominios rotacionales en grafeno/Pt(111); mientras que, como se aprecia en la figura 3.20, en grafeno/Rh(111) se ha encontrado una variación clara en la difusión de esta molécula dependiendo del patrón de moiré que sirva de sustrato, llevando a un incremento en la barrera de difusión en los patrones de moiré de menor tamaño.

La figura 3.20 muestra dos patrones de moiré diferentes además del moiré “normal”. En la parte superior de la figura 3.20a, la superestructura se corresponde con el patrón $(5 \times 5)_G$ ó $[(\sqrt{21} \times \sqrt{21}) - R10.9^\circ]_{Rh}$ mientras que en la figura 3.20b, a la derecha, el dominio rotacional del grafeno forma el patrón $[(\sqrt{37} \times \sqrt{37}) - R25.3^\circ]_G$ ó $[(\sqrt{31} \times \sqrt{31}) - R9^\circ]_{Rh}$. En ambos casos 1/3 ML de s-triacina fue depositada a 48 K. En las dos imágenes, las moléculas forman un mayor número de islas en los moirés menores, doblándose la densidad de éstas con respecto al moiré “normal” en el primer caso y siendo 1.4 veces mayor en el segundo. A pesar de que no se ha realizado un estudio de nucleación exhaustivo en cada dominio, si se asume que tanto el núcleo crítico como el prefactor son los mismos en todos ellos, se obtendrían barreras de difusión superiores (90 meV y 84 meV respectivamente) en los moirés de menor periodicidad mostrados.

3.7. Resumen de todos los experimentos de crecimiento de estructuras ordenadas de 1,3,5-triacina sobre superficies de tipo grafeno realizados en nuestro laboratorio

En esta sección se resumen las características principales encontradas en el estudio llevado a cabo en esta tesis del crecimiento y nucleación de la molécula s-triacina sobre grafeno/Rh(111) [27] y, al mismo tiempo, dichas características se compararán con aquellas encontradas en los estudios previos de la misma molécula crecida sobre HOPG [24] y grafeno/Pt(111) [25].

En primer lugar, las moléculas de s-triacina sobre grafeno/Rh(111) se autoensamblan formando una red ordenada con periodicidad hexagonal de 6.3 Å. Como se muestra en la tabla 3.1, esta periodicidad en grafeno/Rh(111) es algo superior a la obtenida en grafeno/Pt(111) y definitivamente superior a la observada en HOPG. Este incremento en la distancia entre moléculas vecinas indica un debilitamiento del enlace de hidrógeno entre el C-H de una molécula y el nitrógeno de la vecina. Así, como se observa en esta tabla, a medida que aumenta la interacción del grafeno con el sustrato, el enlace entre moléculas se hace más débil.

Otra pista que indica también un acoplamiento débil entre las moléculas y el sustrato es el hecho de que se hayan encontrado varios dominios rotacionales del autoensamblado de moléculas con el grafeno. Es decir, que al haber observado la formación de varios ángulos entre la red de moléculas y el moiré “normal” (y por

Capítulo 3. Crecimiento y nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)

lo tanto varios ángulos con respecto al grafeno), podemos asumir que no hay una disposición clara de esta red que sea más favorable energéticamente.

Tabla 3.1. Comparación de las barreras de difusión y de los parámetros de red de la molécula 1,3,5-triacina sobre los sustratos HOPG, grafeno/Pt(111) y grafeno/Rh(111). El incremento del parámetro de red (L) del autoensamblado de moléculas indica un debilitamiento del enlace C-H...N entre moléculas y el aumento de la energía de difusión (E_d) implicaría un aumento en la interacción de las moléculas con el sustrato.

	HOPG	G/Pt(111)	G/Rh(111)
E_d (meV)	55 ± 8	68 ± 9	80 ± 9
L (Å)	6.10	6.25	6.30

Además, las imágenes de alta resolución de STM han mostrado la aparición de tres lóbulos por molécula de s-triacina que han sido identificados, gracias a los mapas de ESP, con la posición de los tres nitrógenos dentro de la molécula. Este hallazgo demuestra que, al igual que en HOPG y en grafeno/Pt(111), las moléculas están dispuestas sobre el sustrato con el plano molecular paralelo a éste. De este modo, la molécula queda fisisorbida en la superficie por medio del orbital molecular π , dando lugar a una interacción débil de tipo van der Waals, al contrario de lo que sucedía en la superficie de Cu(111) [50] sobre la cual las moléculas quedaban inclinadas formando un enlace más fuerte con el sustrato a través del par solitario de uno de los nitrógenos.

Por otro lado, el estudio completo de nucleación que se realizó de la molécula s-triacina sobre grafeno/Rh(111), mostró que, al igual que en HOPG y grafeno/Pt(111), las moléculas difundirán en la superficie en el intervalo de temperaturas entre 48 y 80 K hasta enlazarse con una segunda molécula, momento en el cual ambas moléculas formarán un centro de nucleación estable en la superficie. Es decir, que al igual que en los casos previos, el tamaño del núcleo crítico es de una molécula. Además, la barrera energética que tiene que superar una molécula individual para difundir sobre la superficie es una medida indirecta de la interacción que esta molécula tiene con el sustrato sobre el que difunde. Así, en grafeno sobre Rh(111), esta barrera es de 80 ± 9 meV. Este valor es superior al medido para HOPG y grafeno/Pt(111). Si volvemos a fijarnos en la tabla 3.1, efectivamente se cumplen nuestras predicciones: parece que a medida que el grafeno interacciona más fuertemente con el sustrato, este incremento de la

interacción grafeno-substrato se traduce en un aumento de la interacción molécula-grafeno y una disminución de la interacción molécula-molécula.

Por último, se ha observado una dependencia de la nucleación de estas moléculas con el patrón de moiré. Parece que para los dominios rotacionales que forman un moiré menor que el moiré “normal”, $(11 \times 11)_{Rh}$, la barrera de difusión se ve incrementada significativamente. Una posible explicación para este efecto yace en los cálculos teóricos mostrados en el capítulo anterior de los parámetros de estos nuevos moirés. A medida que disminuye la periodicidad de la superestructura, también lo hace la corrugación y la distancia media de la capa de grafeno al substrato metálico. Esta disminución de la distancia media grafeno-Rh(111) podría implicar un aumento en la interacción media del grafeno con el metal y, por tanto, iría en la dirección de nuestra idea general de que un aumento en el acoplamiento grafeno-metal implica una mayor interacción molécula-substrato.

Como se ha visto en este capítulo, los estudios de nucleación de moléculas son útiles para entender las interacciones de éstas entre sí y con el substrato de grafeno. Este tipo de estudios pueden ser de gran ayuda si pensamos en la aplicación de dispositivos basados en este material bidimensional ya que, además de poder servir de substrato flexible, dependiendo de la molécula utilizada, como se vio en la introducción, podemos modificar intencionadamente las propiedades electrónicas del grafeno, como por ejemplo doparlo o abrir un gap en el cono de Dirac [11, 12, 17, 20, 23, 58]. Otra forma muy interesante de modificar las propiedades del grafeno es la introducción de otro elemento o sustancia en la intercara entre el grafeno y su substrato. A este proceso se le llama intercalación y, como se explica en el capítulo que sigue, en nuestro caso ha sido utilizado en el sistema grafeno/Rh(111) como método para recuperar la estructura electrónica propia del grafeno libre.

3.8. Bibliografía

- [1] H. Z. Tsai, A. A. Omrani, S. Coh, H. Oh, S. Wickenburg, Y. W. Son, D. Wong, A. Riss, H. S. Jung, G. D. Nguyen, G. F. Rodgers, A. S. Aikawa, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Zettl, S. G. Louie, J. Lu, M. L. Cohen and M. F. Crommie. "*Molecular Self-Assembly in a Poorly Screened Environment: F4TCNQ on Graphene/BN*". ACS Nano **9**, 12168-12173 (2015).
- [2] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, Y. Zhang, S. Onishi, Y. Chen, W. Ruan, C. Ojeda-Aristizabal, H. Ryu, M. T. Edmonds, H.-Z. Tsai, A. Riss, S.-K. Mo, D. Lee, A. Zettl, Z. Hussain, Z.-X. Shen and M. F. Crommie. "*Characterization of collective ground states in single-layer NbSe₂*". Nature Physics **12**, 92-97 (2016).
- [3] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, S.-F. Shi, F. H. da Jornada, Y. Zhang, D. Y. Qiu, W. Ruan, S.-K. Mo, Z. Hussain, Z.-X. Shen, F. Wang, S. G. Louie and M. F. Crommie. "*Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor*". Nature Materials **13**, 1091-1095 (2014).
- [4] A. J. Bradley, M. M. Ugeda, F. H. da Jornada, D. Y. Qiu, W. Ruan, Y. Zhang, S. Wickenburg, A. Riss, J. Lu, S.-K. Mo, Z. Hussain, Z.-X. Shen, S. G. Louie and M. F. Crommie. "*Probing the Role of Interlayer Coupling and Coulomb Interactions on Electronic Structure in Few-Layer MoSe₂ Nanostructures*". Nano Letters **15**, 2594-2599 (2015).
- [5] F. Withers, O. del Pozo-Zamudio, S. Schwarz, S. Dufferwiel, P. M. Walker, T. Godde, A. P. Rooney, A. Gholinia, C. R. Woods, P. Blake, S. J. Haigh, K. Watanabe, T. Taniguchi, I. L. Aleiner, A. K. Geim, V. I. Fal'ko, A. I. Tartakovskii and K. S. Novoselov. "*WSe₂ Light-Emitting Tunneling Transistors with Enhanced Brightness at Room Temperature*". Nano Letters **15**, 8223-8228 (2015).
- [6] B. Wang, S. M. Eichfield, D. Wang, J. A. Robinson and M. A. Haque. "*In situ degradation studies of two-dimensional WSe₂-graphene heterostructures*". Nanoscale **7**, 14489-14495 (2015).
- [7] T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, M. I. Katsnelson, A. K. Geim and A. I. Lichtenstein. "*Molecular doping of graphene*". Nano Letters **8**, 173-177 (2008).
- [8] O. Leenaerts, B. Partoens and F. M. Peeters. "*Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study*". Physical Review B **77**, 125416 (2008).

- [9] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov. "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene". *Nature Materials* **6**, 652-655 (2007).
- [10] A. S. Rad and E. Abedini. "Chemisorption of NO on Pt-decorated graphene as modified nanostructure media: A first principles study". *Applied Surface Science* **360 Part B**, 1041-1046 (2016).
- [11] B. Das, R. Voggu, C. S. Rout and C. N. Rao. "Changes in the electronic structure and properties of graphene induced by molecular charge-transfer". *Chemical Communications (Cambridge)* 5155-5157 (2008).
- [12] Y. H. Lu, W. Chen, Y. P. Feng and P. M. He. "Tuning the Electronic Structure of Graphene by an Organic Molecule". *The Journal of Physical Chemistry B* **113**, 2-5 (2009).
- [13] A. Rochefort and J. D. Wuest. "Interaction of substituted aromatic compounds with graphene". *Langmuir* **25**, 210-215 (2009).
- [14] A. J. Martínez-Galera, N. Nicoara, J. I. Martínez, Y. J. Dappe, J. Ortega and J. M. Gómez-Rodríguez. "Imaging Molecular Orbitals of PTCDA on Graphene on Pt(111): Electronic Structure by STM and First-Principles Calculations". *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 12782-12788 (2014).
- [15] P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, T. Seyller and L. Ley. "Molecular and electronic structure of PTCDA on bilayer graphene on SiC(0001) studied with scanning tunneling microscopy". *Physica Status Solidi (b)* **245**, 2064-2067 (2008).
- [16] Y. H. Zhang, K. G. Zhou, K. F. Xie, J. Zeng, H. L. Zhang and Y. Peng. "Tuning the electronic structure and transport properties of graphene by noncovalent functionalization: effects of organic donor, acceptor and metal atoms". *Nanotechnology* **21**, 065201 (2010).
- [17] J. T. Sun, Y. H. Lu, W. Chen, Y. P. Feng and A. T. S. Wee. "Linear tuning of charge carriers in graphene by organic molecules and charge-transfer complexes". *Physical Review B* **81**, 155403 (2010).
- [18] D. Stradi, M. Garnica, C. Díaz, F. Calleja, S. Barja, N. Martín, M. Alcamí, A. L. Vázquez de Parga, R. Miranda and F. Martín. "Controlling the spatial arrangement of organic magnetic anions adsorbed on epitaxial graphene on Ru(0001)". *Nanoscale* **6**, 15271-15279 (2014).
- [19] M. Garnica, D. Stradi, F. Calleja, S. Barja, C. Díaz, M. Alcamí, A. Arnau, A. L. Vázquez de Parga, F. Martín and R. Miranda. "Probing the Site-Dependent Kondo

Capítulo 3. Crecimiento y nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)

Response of Nanostructured Graphene with Organic Molecules". Nano Letters **14**, 4560-4567 (2014).

[20] D. Maccariello, M. Garnica, M. A. Niño, C. Navío, P. Perna, S. Barja, A. L. Vázquez de Parga and R. Miranda. "*Spatially Resolved, Site-Dependent Charge Transfer and Induced Magnetic Moment in TCNQ Adsorbed on Graphene*". Chemistry of Materials **26**, 2883-2890 (2014).

[21] S. Barja, M. Garnica, J. J. Hinarejos, A. L. Vázquez de Parga, N. Martín and R. Miranda. "*Self-organization of electron acceptor molecules on graphene*". Chemical Communications (Cambridge) **46**, 8198-8200 (2010).

[22] W. Chen, S. Chen, D. C. Qi, X. Y. Gao and A. T. S. Wee. "*Surface Transfer p-Type Doping of Epitaxial Graphene*". Journal of the American Chemical Society **129**, 10418-10422 (2007).

[23] C. Coletti, C. Riedl, D. S. Lee, B. Krauss, L. Patthey, K. von Klitzing, J. H. Smet and U. Starke. "*Charge Neutrality and Band-gap tuning of epitaxial graphene on SiC by Molecular Doping*". Physical Review B **81**, 235401 (2010).

[24] A. J. Martínez-Galera and J. M. Gómez-Rodríguez. "*Nucleation and Growth of the Prototype Azabenzene 1,3,5-Triazine on Graphite Surfaces at Low Temperatures*". Journal of Physical Chemistry C **115**, 11089-11094 (2011).

[25] A. J. Martínez-Galera and J. M. Gómez-Rodríguez. "*Surface Diffusion of Simple Organic Molecules on Graphene on Pt(111)*". Journal of Physical Chemistry C **115**, 23036-23042 (2011).

[26] W. Zhang, C. T. Lin, K. K. Liu, T. Tite, C. Y. Su, C. H. Chang, Y. H. Lee, C. W. Chu, K. H. Wei, J. L. Kuo and L. J. Li. "*Opening an electrical band gap of bilayer graphene with molecular doping*". ACS Nano **5**, 7517-7524 (2011).

[27] A. Martín-Recio, A. J. Martínez-Galera and J. M. Gómez-Rodríguez. "*Surface Diffusion of Azabenzene s-Triazine Molecules on a Strong Interacting Graphene-Metal System*". Journal of Physical Chemistry C **119**, 401-406 (2015).

[28] S. Gupta Chatterjee, S. Chatterjee, A. K. Ray and A. K. Chakraborty. "*Graphene-metal oxide nanohybrids for toxic gas sensor: A review*". Sensors and Actuators B: Chemical **221**, 1170-1181 (2015).

[29] C. Wen, Q. Ye, S.-L. Zhang and D. Wu. "*Assessing kinetics of surface adsorption-desorption of gas molecules via electrical measurements*". Sensors and Actuators B: Chemical **223**, 791-798 (2016).

- [30] Q. Zhang, D. Zhang, Y. Lu, G. Xu, Y. Yao, S. Li and Q. Liu. "Label-free amino acid detection based on nanocomposites of graphene oxide hybridized with gold nanoparticles". *Biosensors Bioelectronics* **77**, 963-970 (2016).
- [31] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov and A. K. Geim. "Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots". *Science* **320**, 356-358 (2008).
- [32] C. H. Yeh, V. Kumar, D. R. Moyano, S. H. Wen, V. Parashar, S. H. Hsiao, A. Srivastava, P. S. Saxena, K. P. Huang, C. C. Chang and P. W. Chiu. "High-performance and high-sensitivity applications of graphene transistors with self-assembled monolayers". *Biosensors Bioelectronics* **77**, 1008-1015 (2016).
- [33] S. S. Sabri, P. L. Lévesque, C. M. Aguirre, J. Guillemette, R. Martel and T. Szkopek. "Graphene field effect transistors with parylene gate dielectric". *Applied Physics Letters* **95**, 242104 (2009).
- [34] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard and J. Hone. "Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics". *Nature Nanotechnology* **5**, 722-726 (2010).
- [35] M. Lafkioti, B. Krauss, T. Lohmann, U. Zschieschang, H. Klauk, K. V. Klitzing and J. H. Smet. "Graphene on a hydrophobic substrate: doping reduction and hysteresis suppression under ambient conditions". *Nano Letters* **10**, 1149-1153 (2010).
- [36] A. J. Martínez-Galera. "Nucleación, crecimiento y nanoestructuración en grafeno epitaxial sobre metales". Tesis doctoral, Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid (Julio 2012).
- [37] P. Wheatley. "The crystal and molecular structure of s-triazine". *Acta Crystallographica* **8**, 224-226 (1955).
- [38] P. Coppens. "Comparative X-Ray and Neutron Diffraction Study of Bonding Effects in s-Triazine". *Science* **158**, 1577-1579 (1967).
- [39] ArgusLab. Thomson, M. A. *Arguslab 4.0.1; Planaria Software LLC: Seattle, WA, 2004. (Descargado de <http://www.arguslab.com>)*. Para los cálculos cuánticos de la estructura electrónica molecular, se ha usado el modelo semiempírico "Austin Model 1". Para más detalles, ver ref. [41].
- [40] W. Zheng, N.-B. Wong, W. Wang, G. Zhou and A. Tian. "Theoretical Study of 1,3,4,6,7,9,9b-Heptaazaphenalene and Its Ten Derivatives". *The Journal of Physical Chemistry A* **108**, 97-106 (2004).

Capítulo 3. Crecimiento y nucleación de islas de 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)

[41] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy and J. J. P. Stewart. "The development and use of quantum-mechanical molecular-models .76. AM1 - a new general-purpose quantum-mechanical molecular-model". Journal of the American Chemical Society **107**, 3902 (1985).

[42] J. H. Kim, J. K. Song, H. Park, S. H. Lee, S. Y. Han and S. K. Kim. "Photoelectron spectroscopy of s-triazine anion clusters: Polarization-induced electron binding in aza-aromatic molecule". The Journal of Chemical Physics **119**, 4320-4327 (2003).

[43] G. Andreasen, M. E. Vela, R. C. Salvarezza and A. J. Arvia. "Dynamics of Pyridine Adsorption on Gold(111) Terraces in Acid Solution from in-Situ Scanning Tunneling Microscopy under Potentiostatic Control". Langmuir **13**, 6814-6819 (1997).

[44] N. Atodiresei, V. Caciuc, P. Lazic and S. Blugel. "Chemical versus van der Waals Interaction: the role of the heteroatom in the flat adsorption of aromatic molecules C₆H₆, C₅NH₅, and C₄N₂H₄ on the Cu(110) surface". Physical Review Letters **102**, 136809 (2009).

[45] M. Bader, J. Haase, K. Frank, A. Puschmann and A. Otto. "Orientational phase transition in the system pyridine/Ag(111): A near-edge x-ray-absorption fine-structure study". Physical Review Letters **56**, 1921-1924 (1986).

[46] S. A. Chaffins, J. Y. Gui, C. H. Lin, F. Lu, G. N. Salaita, D. A. Stern and A. T. Hubbard. "Multinuclear heteroaromatics studied at Pt(111) surfaces by EELS, Auger spectroscopy, and electrochemistry: pyrazine, pyrimidine, pyridazine, 1,3,5-triazine, and their carboxylic acid derivatives". Langmuir **6**, 1273-1281 (1990).

[47] J. R. Hahn and H. S. Kang. "Role of molecular orientation in vibration, hopping, and electronic properties of single pyridine molecules adsorbed on Ag(1 1 0) surface: A combined STM and DFT study". Surface Science **604**, 258-264 (2010).

[48] D. Wang, Q.-M. Xu, L.-J. Wan, C. Wang and C.-L. Bai. "Adlayer Structures of Pyridine, Pyrazine and Triazine on Cu(111): an in Situ Scanning Tunneling Microscopy Study". Langmuir **18**, 5133-5138 (2002).

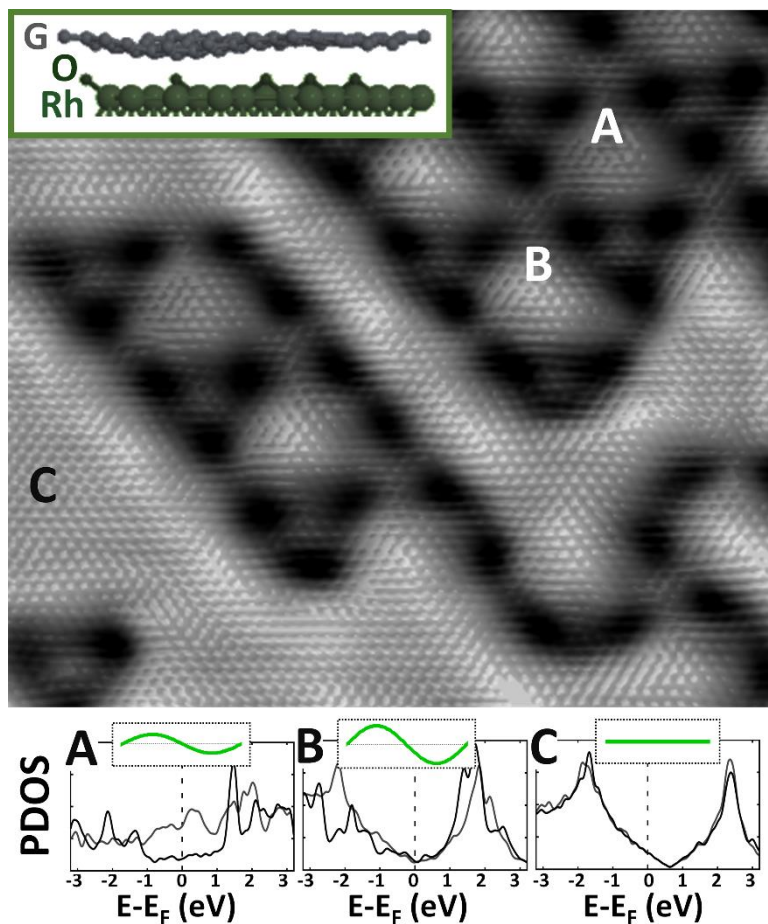
[49] J. D. Wuest and A. Rochefort. "Strong adsorption of aminotriazines on graphene". Chemical Communications **46**, 2923-2925 (2010).

[50] A. J. Martínez-Galera, B. de la Torre, M. M. Ugeda and J. M. Gómez-Rodríguez. "Adsorption and Growth of 1,3,5-Triazine on Cu(111) at Low Temperature under Ultrahigh Vacuum Conditions". Journal of Physical Chemistry C **116**, 9568-9574 (2012).

- [51] H. Gawronski, J. Henzl, V. Simic-Milosevic and K. Morgenstern. "Using a chemical concept for reactivity for the interpretation of STM images of physisorbed molecules". Applied Surface Science **253**, 9047-9053 (2007).
- [52] J. H. Smith and A. I. M. Rae. "The structural phase change in s-triazine. I. The crystal structure of the low-temperature phase". Journal of Physics C: Solid State Physics **11**, 1761 (1978).
- [53] B. B. Mandelbrot. "The Fractal Geometry of Nature". Freeman: New York 1982 (1982).
- [54] P. Fouquet, M. R. Johnson, H. Hedgeland, A. P. Jardine, J. Ellis and W. Allison. "Molecular dynamics simulations of the diffusion of benzene sub-monolayer films on graphite basal plane surfaces". Carbon **47**, 2627-2639 (2009).
- [55] H. Hedgeland, P. Fouquet, A. P. Jardine, G. Alexandrowicz, W. Allison and J. Ellis. "Measurement of single-molecule frictional dissipation in a prototypical nanoscale system". Nature Physics **5**, 561-564 (2009).
- [56] T. Michely and J. Krug. *Islands, Mounds and Atoms, Patterns and Processes in Crystal Growth Far from Equilibrium*: Springer: Berlin; 2004.
- [57] J. A. Venables, G. D. T. Spiller and M. Hanbucken. "Nucleation and growth of thin films". Reports on Progress in Physics **47**, 399 (1984).
- [58] X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo and H. Dai. "N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia". Science **324**, 768-771 (2009).

Capítulo 4.

Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado



Durante los años 60 y 70 se hicieron grandes avances en la fabricación de diferentes sistemas por intercalación de compuestos en sustratos de grafito [1]. Los materiales resultantes se producían introduciendo diferentes especies químicas entre los planos atómicos de carbono. El motivo principal de todos estos estudios era la posibilidad de modificar ciertas propiedades del sistema como, por ejemplo, su conductividad eléctrica desde casi un comportamiento aislante en la dirección del eje z para algunos compuestos aceptores de electrones, hasta un comportamiento superconductor en el plano para algunos compuestos de metales alcalinos donadores de electrones [1]. Por ello, no sorprende que muchos años después, tras aislar una única capa de grafito, se haya continuado con el estudio de la intercalación en los nuevos sistemas grafeno-sustrato.

La motivación, ahora, en los nuevos estudios de intercalación de pequeñas moléculas o átomos sigue siendo la de modificar las propiedades del sistema grafeno-sustrato, la mayoría de las veces buscando la recuperación de las propiedades electrónicas del grafeno libre. Uno de los primeros resultados exitosos en esta línea de investigación fue en el sistema de grafeno sobre SiC(0001) en cuya intercara* se introdujo hidrógeno [2], lo cual llevó a la producción de transistores con propiedades mejoradas [3]. Tras esto, aparecieron muchos otros ejemplos de diferentes elementos químicos intercalados en este sistema, como oxígeno [4], oro [5], litio [6], germanio [7] o flúor [8, 9]. En todos ellos se ha mostrado la recuperación de la dispersión lineal cerca del punto de Dirac típica del grafeno desacoplado pero con un desplazamiento de dicho punto fuera del nivel de Fermi indicando un dopaje de la capa de grafeno.

Además de en carburo de silicio, también se ha estudiado la intercalación de ciertas especies en los sistemas grafeno-metal tanto en los débilmente como en los fuertemente interactuantes. En el primer grupo, destaca el sistema grafeno/Ir(111) en cuya intercara se ha conseguido introducir diferentes átomos que se comportan tanto como aceptores como donadores de electrones (silicio [10], cesio [11, 12], europio [12-14]) y oxígeno [15, 16]). En los sistemas grafeno-metal fuertemente acoplados se ha centrado la atención, principalmente, en el grafeno/Ru(0001) [17-27] mientras que en grafeno/Rh(111) sólo se había probado a intercalar hierro y níquel [28] antes de nuestros trabajos. Al igual que en grafeno/Ir(111), en grafeno/Ru(0001) se han intercalado exitosamente multitud de elementos como

* Se entiende como intercara la superficie de separación entre componentes diferentes en un material compuesto. En nuestro caso, será el espacio o superficie de separación entre el grafeno y el sustrato en cuestión.

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

silicio [21, 22], argón [23], diferentes metales [18-20, 25, 27] así como también oxígeno [17, 24, 26].

El primer estudio de intercalación de oxígeno en grafeno/metales [17] incluía una explicación sencilla del proceso general pero ha sido en contribuciones posteriores donde se ha intentado ir un paso más allá en la descripción del mecanismo. En particular, en las refs. [21] y [22] mediante la combinación de experimentos con cálculos de primeros principios, se ha conseguido mostrar el proceso completo de intercalación de silicio en grafeno/Ru(0001). El consenso general es que la intercalación debería ocurrir por medio de la difusión de los adátomos en la superficie hacia defectos puntuales o fronteras del grafeno por donde entrarían entre la capa de grafeno y el metal. Pero además, el caso del oxígeno es aún más delicado de tratar debido a que cuando llega a la superficie se encuentra formando parte de la molécula O₂ por lo que tendrá que disociarse en algún momento y, por otro lado, una vez disociado, el oxígeno atómico interactuará más fuertemente con el grafeno. En el caso de grafeno débilmente acoplado a la superficie de Ir(111), el mecanismo de intercalación del oxígeno ha sido descrito en detalle gracias a los trabajos del grupo de T. Michely [15, 29, 30] y por R. Larciprete *et al.* [16]. Para que se produzca la intercalación en este sistema, es necesario que la capa de grafeno no cubra por completo la superficie metálica. La razón reside en el hecho de que será en estas zonas sin grafeno donde se producirá, seguramente, la disociación del oxígeno y donde comenzará la difusión de oxígeno hacia la intercara grafeno-metal por medio de los bordes de la capa de grafeno. Sin embargo, como se mostrará en este capítulo, cuando la interacción grafeno-metal es mayor, todo este mecanismo de disociación y difusión puede variar mucho.

Por eso, nuestro trabajo, el cual se muestra en este capítulo, es una descripción completa y minuciosa de todo el proceso de intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111) y de las etapas de la intercalación y desacoplamiento electrónico. La intercara grafeno/Rh(111) parece el sistema ideal para nuestro estudio debido al acoplamiento fuerte que llevará tanto al oxígeno atómico como al molecular a tener un comportamiento diferente sobre la superficie de grafeno/Rh(111) comparado con otros sistemas débilmente acoplados ya mencionados. Debido a esta interacción fuerte, la importante modulación de la distancia grafeno-metal dentro de la celda unidad del moiré (más de 1 Å) provoca un gran cambio en el entorno químico entre las zonas altas y bajas del mismo. Así, sobre las zonas bajas de este moiré será posible la disociación del oxígeno molecular mientras que sobre las zonas altas este proceso parece no ser accesible. Por otro lado, la peculiaridad de poder obtener diversos dominios rotacionales en él, ayudará a dilucidar si las fronteras entre ellos tienen un papel importante en la penetración de oxígeno en la

intercara. Además, y debido también a la variación de la distancia grafeno-metal, el estudio del movimiento del oxígeno en la intercara se convierte en un tema muy interesante ya que éste se ve completamente influido por la modulación de la capa del grafeno.

Así, nuestro estudio se ha podido llevar a cabo gracias a la potente combinación de las técnicas de STM/STS, LEED, AES y cálculos de primeros principios DFT; y arrojará luz sobre diversos procesos y mecanismos necesarios para la intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111). Por un lado, gracias al estudio de los parámetros óptimos para la preparación de estas muestras, hemos sido capaces de seguir, paso a paso, el proceso de intercalación y desacoplamiento electrónico a través de la variación de la corrugación del grafeno. Así, para las primeras etapas de intercalación, en las que el oxígeno prefiere situarse en los huecos dejados por las zonas altas del moiré, la corrugación tanto aparente como geométrica aumenta pero el desacoplamiento electrónico no se produce; mientras que en la etapa final cuando el oxígeno ocupa toda la intercara, la corrugación total de la superficie disminuye a $\sim 0.1 \text{ \AA}$. Es entonces cuando se produce el desacoplamiento electrónico, el cual ha sido observado gracias a medidas de STS e imágenes de STM de alta resolución de defectos puntuales de la superficie. Por otro lado, se han estudiado los diferentes mecanismos a nivel atómico que permiten la disociación y difusión del oxígeno sobre el grafeno/Rh(111), la penetración del oxígeno en la intercara y la difusión por debajo del metal en dos situaciones diferentes: la difusión de un átomo individual que explica la intercalación selectiva en sólo las zonas altas del moiré y la difusión colectiva que muestra la capacidad del sistema de llegar a cubrir con oxígeno toda la intercara. Para todo ello, ha sido necesario un estudio previo para el completo control de los parámetros de preparación de las muestras así como medidas de STM de muy alta resolución, y complejas y detalladas simulaciones DFT llevadas a cabo, de nuevo, por Carlos Romero-Muñiz, Pablo Pou y Rubén Pérez.

4.1. Preparación de la muestra

La preparación de la muestra es un proceso sencillo en principio pero, conseguir un control preciso sobre la etapa de la intercalación que se quiera estudiar ha resultado ser más complicado. Esto se debe a que, como se explicará en este apartado, pequeñas variaciones de los parámetros utilizados pueden resultar en la completa destrucción de la capa de grafeno o en una intercalación fallida.

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

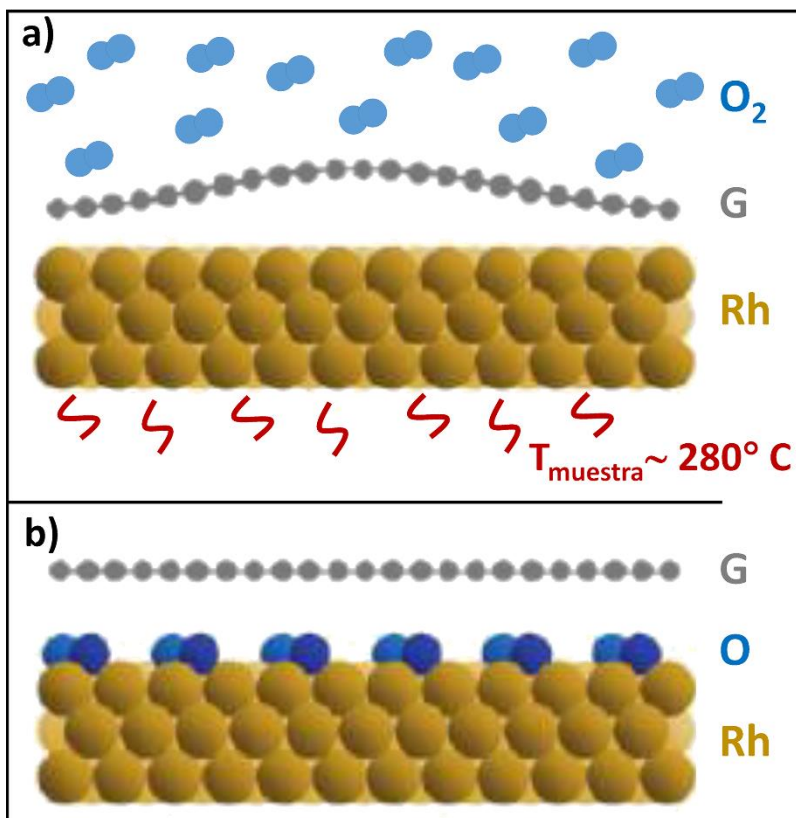


Figura 4.1. Ilustración del proceso de intercalación de oxígeno realizado en nuestros experimentos: en la figura **a)** la muestra es expuesta a una presión parcial de oxígeno (6×10^{-7} Torr) mientras se calienta la misma por radiación a unos 280°C. En la figura **b)** se ilustra el resultado. El oxígeno atómico queda entre el grafeno y la superficie de Rh(111).

Todos los pasos seguidos para la obtención de la muestra han sido realizados en ultra-alto vacío y el resultado de cada uno de estos pasos fue comprobado al menos con medidas de LEED y, al principio del desarrollo del experimento, también con medidas de STM y AES. El primer paso, tras la limpieza del monocristal de Rh(111), es el crecimiento del grafeno sobre éste por CVD en UHV mediante la descomposición de etileno, siguiendo exactamente el método descrito en el capítulo 2. Una vez la muestra metálica está cubierta completamente por una monocapa de grafeno de alta calidad, se procede a la intercalación de oxígeno. Para ello y como se muestra de forma esquemática en la figura 4.1, la superficie de grafeno es expuesta a una presión de 6×10^{-7} Torr de oxígeno de gran pureza durante un tiempo comprendido entre 30 y 100 minutos. Para activar el proceso de intercalación, a la vez que la exposición a oxígeno molecular, la temperatura de la

muestra es incrementada a unos 280°C por radiación térmica. El resultado de este proceso es el mostrado en el sencillo esquema de la figura 4.1b: el oxígeno pasa a formar parte de la intercara grafeno-metal.

La presión usada de 6×10^{-7} Torr para estos experimentos es lo suficientemente baja como para permitirnos seguir el proceso de intercalación y tener acceso experimental a cada una de las etapas. La cantidad de oxígeno intercalado es, por lo tanto, fácilmente controlada variando el tiempo de exposición de la muestra. La temperatura mostrada no es aleatoria ya que, como otros autores describieron previamente para otros sistemas grafeno/metal y como hemos podido observar a lo largo de los experimentos, existe un mínimo de temperatura para activar el proceso de intercalación, así como una temperatura límite a partir de la cual el grafeno será oxidado y desaparecerá de la muestra en forma de CO₂. Estos límites superior e inferior dependerán del sistema, de la calidad del grafeno [15], del recubrimiento completo o parcial del metal con el grafeno [15] o del tamaño de los dominios del mismo [15, 31]. Para las superficies de grafeno/Rh(111) aquí estudiadas, en las cuales toda la muestra está cubierta por grafeno con grandes dominios rotacionales, los resultados de los experimentos llevados a cabo en esta tesis para la obtención de la temperatura adecuada se muestran en la figura 4.2 mediante medidas de STM y LEED.

Antes de introducir oxígeno en la campana (figura 4.2a), ambas técnicas, LEED y STM, muestran el grafeno/Rh(111). En el patrón de LEED se observa la periodicidad del moiré de mayor tamaño ya que es el que predomina en la muestra. La figura 4.2b presenta los resultados de LEED y STM cuando se ha llevado a cabo la intercalación casi completa de la muestra. Ésta fue preparada a una temperatura de unos 280°C. En el LEED, además de observarse las periodicidades del grafeno y del rodio, se aprecian unos puntos marcados con círculos verdes que corresponden a una periodicidad de (2×2) ó (2×1)[†] con respecto al metal, la cual hemos atribuido al oxígeno como discutiremos más adelante. En la imagen de STM, se observa cómo la mayor parte de la superficie ha perdido su corrugación debida al patrón de moiré. Este efecto de alisamiento de la superficie, como se mostrará en los siguientes apartados, es característico de la intercalación total de oxígeno en grafeno/Rh(111). Por último, la figura 4.2c muestra el efecto en la muestra de grafeno/Rh(111) del aumento de la temperatura por encima de 300°C mientras es expuesta a oxígeno gas. Como se observa, un aumento de unos 20°C provoca la total oxidación de la capa de grafeno y deja la superficie metálica

[†] Las periodicidades hexagonales (2x2) y (2x1) con tres dominios rotacionales producen el mismo patrón de LEED.

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

cubierta de oxígeno atómico formando estructuras de (2×2) y $1/6 (2 \times 1)$ respecto al metal como se observa en el patrón de LEED. En resumen, según nuestras medidas de STM y LEED, resulta que la ventana de temperaturas que da acceso a un buen proceso de intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111) es muy estrecha debido a que la oxidación del grafeno es un proceso muy rápido y que tiene lugar a temperaturas sólo ligeramente superiores a las que dan acceso a la intercalación.

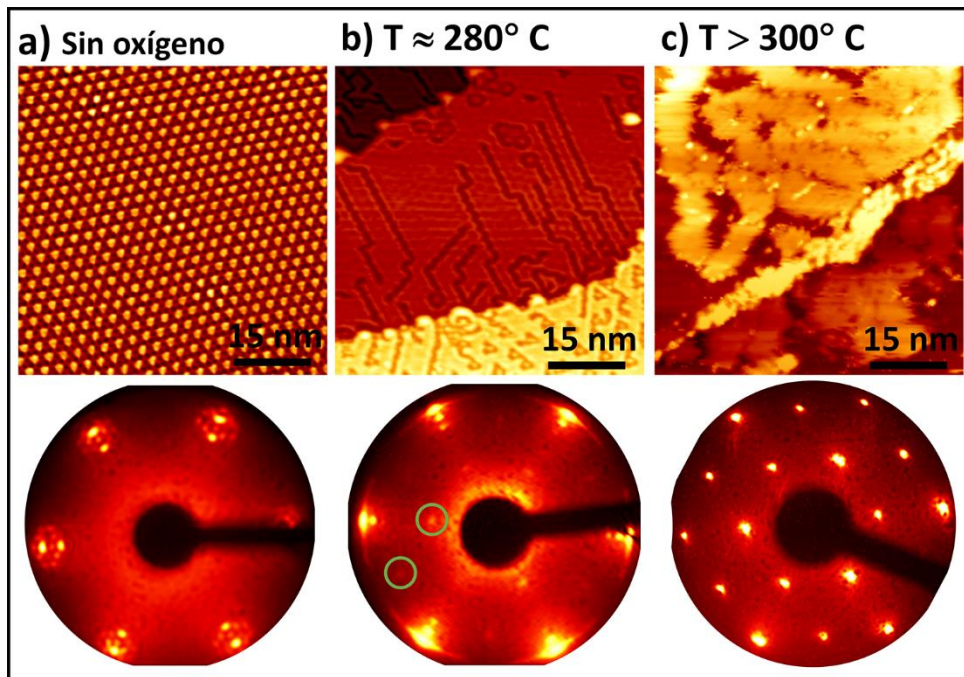


Figura 4.2. El proceso de intercalación de oxígeno es muy sensible a pequeñas variaciones de la temperatura. Como se observa en las tres imágenes de STM de igual tamaño y en los patrones de LEED correspondientes a cada experimento, si la temperatura es demasiado baja, **a)** no se alcanza la intercalación por lo que en el patrón de LEED únicamente se observan las periodicidades del metal, el grafeno y el patrón de moiré. Mientras que si la temperatura es un poco superior a la idónea, **c)** el oxígeno reacciona con el grafeno deshaciéndolo en forma de CO_2 y quedando en la muestra únicamente islas de oxígeno con estructura (2×2) ó (2×1) . La periodicidad de estas islas queda patente en el patrón de LEED en el cual únicamente se observa la periodicidad del metal y una segunda periodicidad que coincidiría con una (2×2) o con tres dominios rotacionales de la estructura del oxígeno (2×1) , ambas respecto al metal. En la figura **b)** se muestra que el proceso de intercalación es efectivo cuando éste se lleva a cabo con la muestra a 280°C . En su correspondiente patrón de difracción se han marcado con círculos verdes los puntos correspondientes de nuevo con la periodicidad (2×2) ó (2×1) inducida por el oxígeno. **a)** STM: $V_{\text{muestra}} = -100 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 2.5 \text{ nA}$; LEED: 63 eV . **b)** STM: $V_{\text{muestra}} = 100 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 8.6 \text{ nA}$; LEED: 62 eV . **c)** STM: $V_{\text{muestra}} = 2.6 \text{ V}$, $I_{\text{túnel}} = 0.15 \text{ nA}$; LEED: 61 eV .

Por último, para confirmar la presencia de oxígeno en la muestra y garantizar la ausencia de contaminación por impurezas en ésta, se realizaron varios experimentos de espectroscopía de electrones Auger sobre muestras con un recubrimiento alto de oxígeno en cuyo LEED se observaban las mencionadas periodicidades $(2 \times 2)/(2 \times 1)$. En la figura 4.3 se muestra un espectro diferencial AES adquirido sobre la superficie de grafeno/oxígeno/Rh(111) en el cual se observan los picos relacionados con las transiciones Auger MVV del rodio con energías 302, 256 y 222 eV, KVV del carbono a 272 eV y un pequeño pico a 517 eV (detallado en el recuadro interior de la figura) que ha sido relacionado con la transición KVV del oxígeno. Este pico, en principio, debería observarse a 503 eV pero, como ya fue descrito en trabajos previos de otros autores [32, 33], los diferentes entornos químicos, la coordinación atómica o el tipo de interacción con el sustrato producen cambios en la energía a la que se encuentran las transiciones Auger de los diferentes elementos. Por otro lado, la comparación de la intensidad del pico del oxígeno con aquel principal del rodio, teniendo en cuenta la sensibilidad relativa de cada elemento, nos ha permitido tener un valor aproximado de la cantidad de oxígeno. En el caso aquí mostrado, la proporción de oxígeno es de $\sim 14\%$ O/Rh. Ningún otro pico se ha observado en los espectros Auger medidos en estas muestras por lo que, además de constatar la presencia de oxígeno, hemos podido confirmar la ausencia de contaminantes.

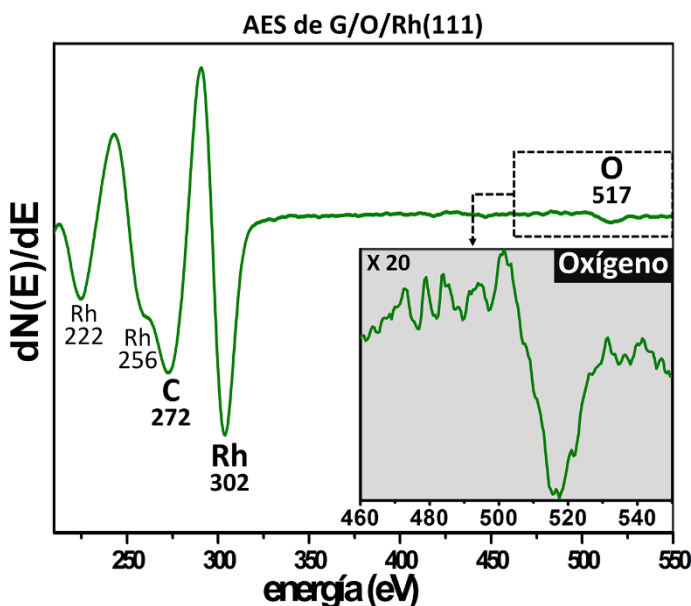


Figura 4.3. Espectro Auger realizado después de la intercalación casi completa de oxígeno en grafeno/Rh(111). La relación de intensidades entre el pico del oxígeno y el del Rh (302) nos proporciona un valor aproximado de la cantidad de oxígeno en muestra de un 14% respecto al sustrato de Rh.

4.2. Caracterización mediante STM y LEED

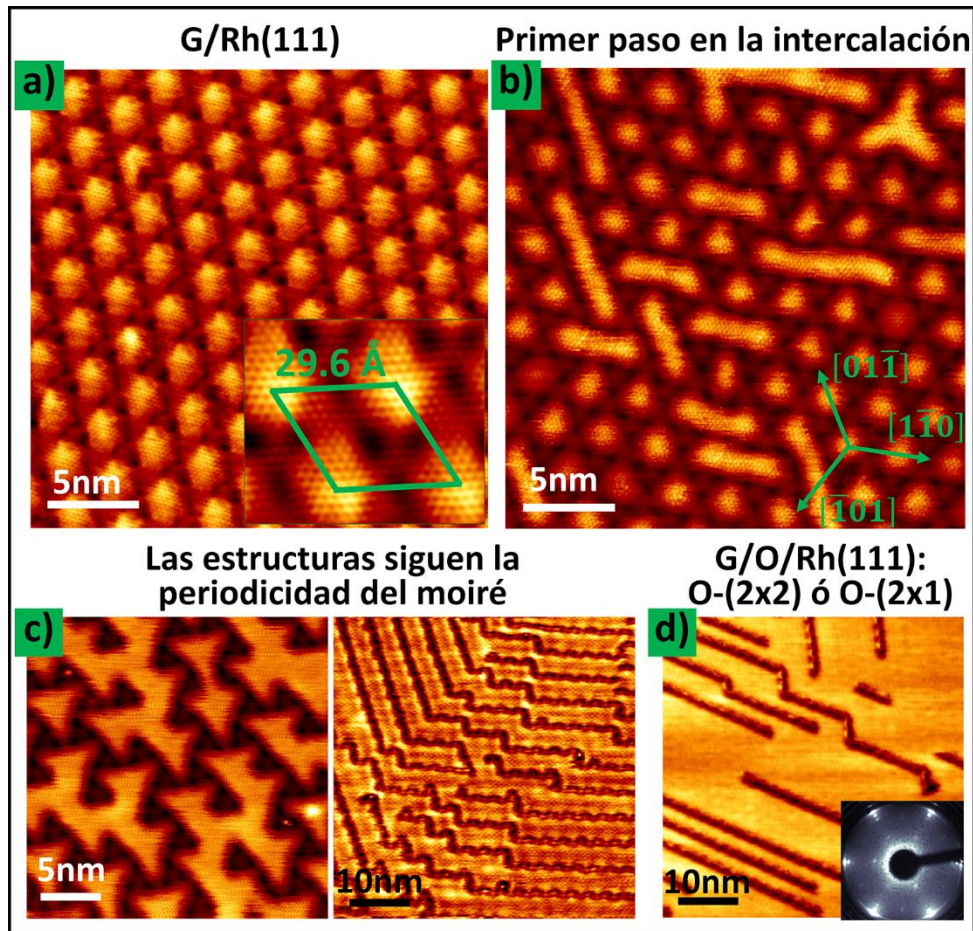


Figura 4.4. **a)** Típica imagen de STM de grafeno sobre Rh(111) en la que se muestra el moiré “normal” formado por (12×12) átomos de carbono sobre (11×11) de rodio ($V_{\text{muestra}} = -450$ mV, $I_{\text{túnel}} = 2.0$ nA). El zoom inferior derecho muestra la celda unidad de dicha superestructura ($V_{\text{muestra}} = -410$ mV, $I_{\text{túnel}} = 2.0$ nA). **b)** Inicio del proceso de intercalación (1500 Langmuir de exposición): las imágenes de STM tomadas sobre el comienzo de este proceso muestran cómo las zonas altas del patrón de moiré aumentan su altura y algunas de ellas se van uniendo, separando del metal algunas zonas *bridge* que estaban fuertemente acopladas al sustrato ($V_{\text{muestra}} = 100$ mV, $I_{\text{túnel}} = 8.6$ nA). **c, d)** Estructuras típicas formadas por las islas de oxígeno intercalado que siguen el patrón de moiré por lo que tienen estructura triangular o forman líneas. Todas las zonas bajas que quedan en ambas imágenes son posiciones *bridge* en las que el grafeno está fuertemente acoplado al sustrato. **c)** 2200 Langmuir de exposición; izquierda: $V_{\text{muestra}} = 140$ mV, $I_{\text{túnel}} = 7.8$ nA, derecha: $V_{\text{muestra}} = 95$ mV, $I_{\text{túnel}} = 8.6$ nA. **d)** 3200 Langmuir de exposición. Cuando el oxígeno cubre gran parte de la superficie, en el patrón de LEED (*inset*) se observa la aparición de unos puntos con periodicidad (2×2) ó (2×1) respecto al Rh(111) ($V_{\text{muestra}} = 70$ mV, $I_{\text{túnel}} = 6.0$ nA; LEED 55 eV).

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

Siguiendo el método de preparación de muestras detallado en el apartado anterior y variando únicamente el tiempo de exposición de oxígeno, hemos sido capaces de seguir el proceso de intercalación con medidas de STM tomando imágenes de cada una de las etapas: desde el primer paso en el que se observa la intercalación de pequeñas zonas hasta el paso final, en el que toda la intercara grafeno-metal ha sido cubierta por átomos de oxígeno. La prueba de ello ha sido plasmada en la figura 4.4. Mientras que en la figura a) se muestra una imagen típica del moiré “normal” del grafeno sobre Rh(111), en la figura b) se observa el primer paso de la intercalación, tras realizar una exposición de 1500 Langmuir a 280°C, en el que el oxígeno que ha alcanzado la intercara difunde sólo a las zonas altas del moiré incrementando aún más su corrugación. Además, algunas de las zonas altas del moiré consiguen unirse entre sí creando tiras en las direcciones de alta simetría de la red de grafeno y del patrón del moiré, como se muestran en la figura.

Si el tiempo de exposición a oxígeno gas es incrementado (2200 Langmuir) mientras se mantiene la misma temperatura de 280°C, podemos observar cómo los átomos de oxígeno van tomando más partes de la intercara (figura 4.4c). En este segundo paso de la intercalación se observa cómo las islas formadas (tanto triangulares como hileras) siempre siguen la periodicidad del moiré intentando unir las zonas altas de éste ocupando, para ello, el mínimo número de zonas *bridge* (las más cercanas al metal) posible. Si, por último, el tiempo de exposición es incrementado aún más (3200 Langmuir), se puede alcanzar un recubrimiento completo (o cercano al completo) como se muestra en la figura d). En este caso, en el patrón del LEED aparece la ya mencionada periodicidad extra consistente con la formación de una estructura (2×2) ó (2×1) del oxígeno respecto al metal que será explicada en detalle más adelante en este apartado.

Para entender mejor todos los pasos intermedios de intercalación, las estructuras encontradas en ellos han sido comparadas con un esquema geométrico sencillo que se presenta en la figura 4.5. Con un círculo se ha representado la zona *top* del moiré, es decir, las zonas del grafeno más alejadas del sustrato metálico; mientras que las zonas *bridge*, es decir, las zonas de grafeno más cercanas al metal, están representadas con estrellas rojas con el borde azul. Así, como ya se explicó en el capítulo 2 (figura 2.5), tendremos una amplia zona más separada del metal (triángulo azul) y tres pequeñas zonas *bridge* fuertemente ancladas al sustrato por celda unidad del moiré (las zonas FCC y HCP mostradas con un cuadrado y un triángulo respectivamente en la leyenda, han sido eliminadas del esquema geométrico para simplificarlo). Las zonas con oxígeno intercalado se han pintado en amarillo.

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

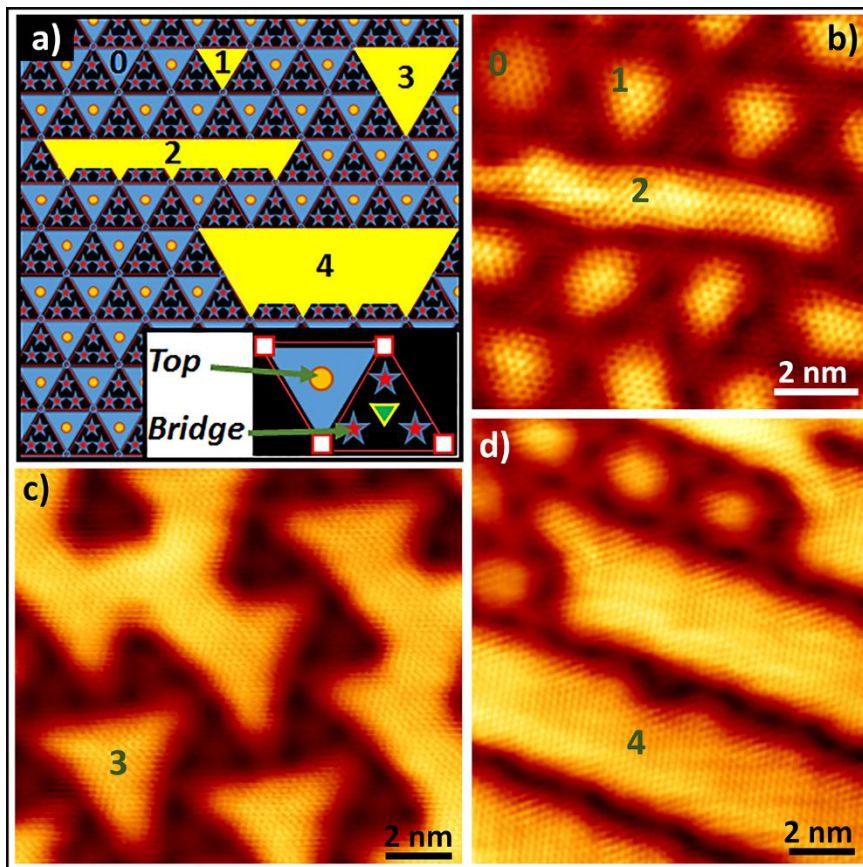


Figura 4.5. a) Esquema de las estructuras formadas por la intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111). Para describir las diferentes partes del moiré, se ha utilizado el mismo convenio de símbolos que en la figura 2.5 del capítulo 2: la zona *top* con un círculo, zona FCC con un cuadrado, zona HCP con un triángulo y zona *bridge* con una estrella. Por simplicidad del esquema, se han eliminado las zonas FCC y HCP. Desde que el oxígeno comienza a avanzar en la intercara entre el grafeno y el metal, lo primero observado es un incremento en la altura aparente de las zonas altas del moiré (1) con respecto a aquellas zonas altas sin intercalar (0). Esto puede observarse tanto en el esquema como en la figura **b)** ($V_{\text{muestra}} = 100 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 5.9 \text{ nA}$). También se observa cómo algunas de esas zonas altas comienzan a unirse (2) levantando uno de cada tres de los puntos *bridge* de cada celda del moiré como se muestra en el esquema. **c)** y **d)** Posteriormente se forman estructuras de dimensiones mayores siempre siguiendo la periodicidad del moiré: estructuras triangulares que dejan sin desacoplar el mayor número de zonas *bridge* posibles (3) o hileras de varias celdas unidad del moiré cuyas fronteras siempre son las zonas *bridge* aún unidas al sustrato metálico (4). **c)** $V_{\text{muestra}} = 140 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 7.8 \text{ nA}$; **d)** $V_{\text{muestra}} = -150 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 7.8 \text{ nA}$.

El primer proceso observado es el aumento de altura aparente de algunas de estas zonas *top*, sugiriendo que el oxígeno difunde en la intercara y le es energéticamente más favorable ocupar dichas zonas. Tanto en el esquema como en

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

la imagen 4.5b, estas áreas se han marcado con el número 1 mientras que el número 0 ha sido asignado a la zona *top* del moiré sin intercalar. Algunas de estas zonas *top* comienzan a unirse creando tiras (número 2), las cuales se forman intercalando átomos en el menor número de posiciones *bridge* posible. Así, como se representa en el esquema y se observa en la imagen 4.5b, para cada unión entre dos zonas *top*, solamente uno de los tres puntos *bridge* es desacoplado del sustrato. La estructura 3 tiene simetría triangular y se trata de islas en las que se ocupan 3 zonas *top* del moiré y para ello también la zona intermedia con tres zonas *bridge*. Por último, las hileras más anchas y largas encontradas (número 4) siguen el mismo principio que las tiras (2). Es decir, que, en general, se trata de ocupar el espacio necesario evitando, lo máximo posible, tener que levantar las zonas *bridge* fuertemente acopladas al sustrato.

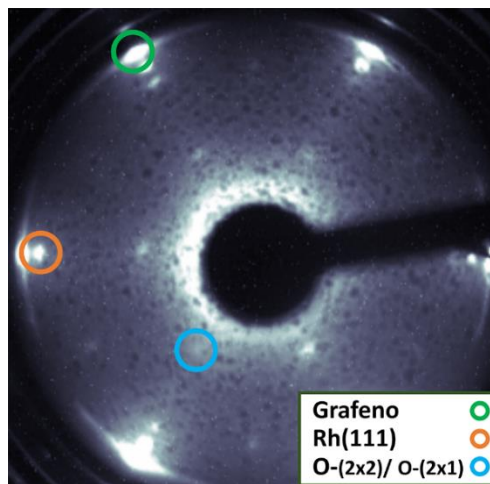


Figura 4.6. Patrón de LEED (55 eV) tomado en una muestra en la que el oxígeno cubre gran parte de la intercara grafeno-metal. Se observa, además de la periodicidad del grafeno y del Rh(111), una serie de puntos que corresponden a una red (2×2) ó (2×1) del oxígeno respecto al Rh(111).

Por último, cuando la intercalación parece haber llegado a su límite, como ya se comentó, en el patrón de LEED aparece una nueva periodicidad procedente de la estructura que forma el oxígeno en la intercara. En la figura 4.6 se ha detallado la procedencia de cada una de las periodicidades marcando con un círculo verde la contribución más importante de la periodicidad del grafeno y en naranja la de la red hexagonal del rodio en la cara (111). En el caso del grafeno, además de un punto más brillante alineado con el del rodio procedente del dominio rotacional más frecuente (moiré “normal”) con orientación de 0°, se intuye un pequeño arco que pone de manifiesto la existencia de otras orientaciones en la muestra. Por otro lado,

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

con un círculo azul se ha marcado la periodicidad proveniente de la estructura del oxígeno en la intercara. Ésta está alineada con la del rodio y a una distancia $\frac{1}{2}$ del centro respecto al metal y coincidiría con una red hexagonal (2×2) respecto al rodio o una (2×1) con los tres dominios rotacionales presentes en la muestra.

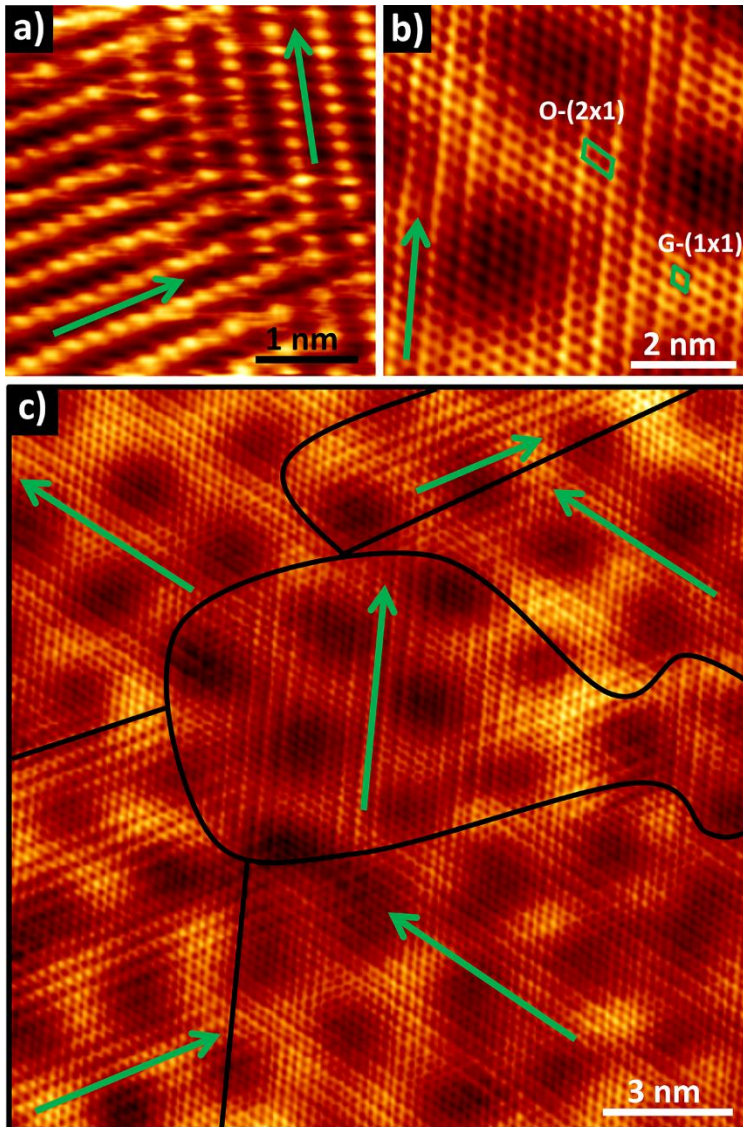


Figura 4.7. Formación de diferentes dominios rotacionales de la estructura (2×1) respecto al rodio de los átomos de oxígeno en **a)** la superficie de Rh(111) limpia (sin grafeno) y **b)** y **c)** en la intercara grafeno-Rh(111). La dirección de las filas de átomos de oxígeno está marcada con flechas verdes y la celda unidad del grafeno y del oxígeno se muestran en la figura b). **a)** $V_{\text{muestra}} = 160 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 4.6 \text{ nA}$; **b)** $V_{\text{muestra}} = 900 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 4.8 \text{ nA}$; **c)** $V_{\text{muestra}} = 600 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 6.6 \text{ nA}$.

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

Los patrones de LEED que hemos observado en la intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111), son consistentes con la ordenación de oxígeno en metales de transición limpios. La quimisorción de oxígeno en metales de transición fue muy estudiada en las décadas de los 80 y 90 encontrándose principalmente las reconstrucciones (2×2) y (2×1) siempre y cuando la temperatura y la presión de oxígeno durante la preparación de la muestra no excediesen un cierto valor [34-38].

La figura 4.7a muestra una superficie de Rh(111) limpia (sin grafeno) sobre la que se ha quimisorbido oxígeno atómico. En ella se observa la formación de dos dominios rotacionales, cada uno de los cuales está formado por hileras de átomos de oxígeno con una distancia entre ellas de dos veces la periodicidad de la superficie metálica y una distancia atómica entre los átomos de la misma hilera. De modo que se trata de la formación de dos dominios rotacionales de la reconstrucción (2×1) del oxígeno sobre Rh(111). Esta imagen está en buen acuerdo con datos previos de la literatura [35-37, 39].

En cambio, cuando se tiene una capa de grafeno encima, las cosas podrían ser bien distintas como demostraron Martínez-Galera *et al.* [29] en el caso del grafeno/Ir(111), quienes observaron la formación de otras dos estructuras del oxígeno en la intercara que no se habían obtenido en la superficie de Ir(111) desnudo. Por este motivo, nosotros hemos explorado nuestro sistema grafeno/oxígeno/Rh(111) en busca de otras periodicidades del oxígeno no observadas en los patrones de LEED. Como ya se mencionó en el capítulo 1, la información obtenida a partir de las medidas de STM depende mucho de las condiciones de túnel. En este caso, se ha podido medir, con algunas puntas, imágenes de STM que proporcionaban información no sólo de la superficie de grafeno, sino también de la intercara (esto es, por debajo del grafeno). En este sentido, se puede decir que, con algunas puntas, el grafeno llega a ser “transparente” para el STM. Este tipo de transparencia ha sido ya explorado en otros sistemas grafeno/metal, como en grafeno/Cu(111) [40, 41] o grafeno/Ir(111) [29], para estudiar la estructura atómica y electrónica tanto del grafeno como del sustrato bajo él. Una explicación detallada del efecto en grafeno/Cu(111), basada en cálculos DFT, se puede encontrar en la ref. [41]. Las figuras 4.7b y c muestran imágenes de STM en las que se observa, además de la periodicidad del grafeno, la formación de unas líneas (flechas verdes) que bien recuerdan a las hileras de átomos de la (2×1) de oxígeno sobre Rh(111) de la figura 4.7a. De modo que, si asumimos que es así, ya que además concuerda con los experimentos de LEED realizados, podemos afirmar que en la intercara grafeno/Rh(111) solamente se ha observado la formación de los tres dominios rotacionales de la reconstrucción (2×1) del oxígeno respecto al metal. Estos dominios rotacionales se han separado por líneas negras en

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

la imagen c para facilitar la comprensión de la misma. En ningún momento hemos observado la formación de otras estructuras de oxígeno en este sistema por lo que finalmente podemos afirmar que el sistema obtenido siguiendo nuestro método de intercalación es el grafeno/O-(2×1)/Rh(111).

- Calentamiento posterior a la intercalación: proceso casi reversible.

Un último grupo de experimentos realizados en el grafeno/O-(2×1)/Rh(111) ha sido el posterior calentamiento de la muestra.

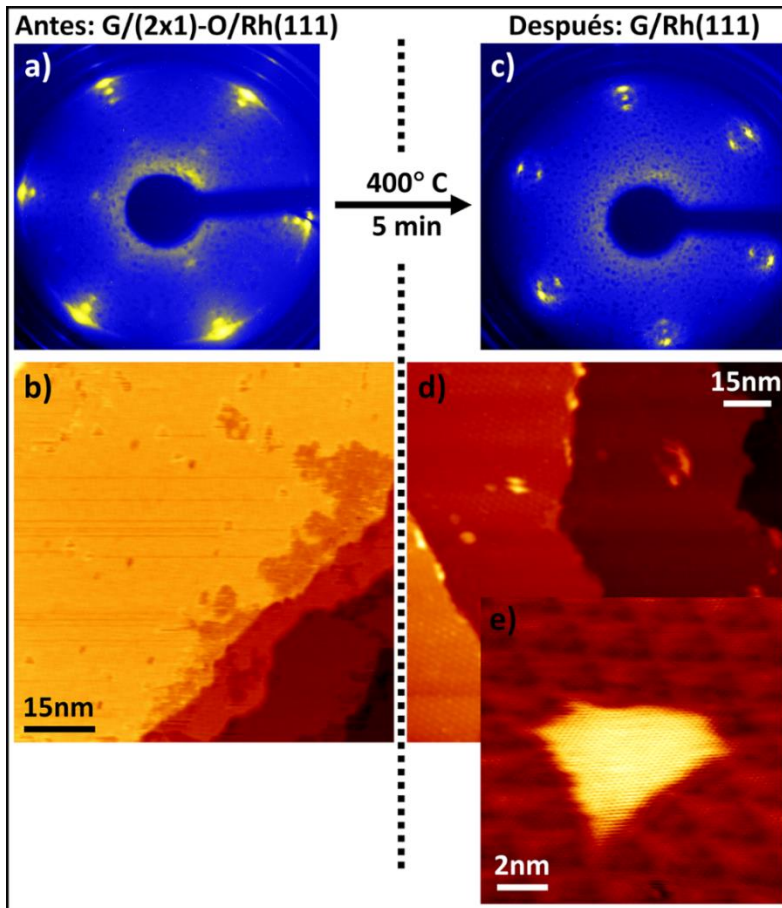


Figura 4.8. a), b) Patrón de LEED e imagen de STM de la muestra de G/O-(2×1)/Rh(111) (LEED 58 eV; STM $V_{\text{muestra}} = 350$ mV, $I_{\text{túnel}} = 6.9$ nA). **c), d), e)** Patrón de LEED e imágenes de STM del aspecto general de la muestra tras haberla calentado a 400°C durante 5 minutos. El patrón de LEED (64 eV) muestra la pérdida de los puntos de periodicidad (2×1) del oxígeno respecto al Rh(111) y las imágenes de STM muestran la recuperación de la corrugación normal del patrón de moiré en casi toda la muestra indicando que el oxígeno intercalado ha escapado durante el calentamiento. Sólo pequeñas islas de oxígeno intercalado como la mostrada en la figura **e)** con forma triangular, quedan en la muestra. **d)** $V_{\text{muestra}} = 1.2$ V, $I_{\text{túnel}} = 5.6$ nA, **e)** $V_{\text{muestra}} = 350$ mV, $I_{\text{túnel}} = 8.9$ nA.

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

Se ha realizado un calentamiento a unos 400°C durante ~ 5 minutos del sistema grafeno/Rh(111) con oxígeno cubriendo prácticamente toda la intercara con una estructura (2×1) (figuras 4.8a y b). El resultado de este proceso se muestra mediante el LEED y las imágenes de STM de las figuras 4.8c, d y e. En el LEED se observa la desaparición del patrón (2×1) inducida por el oxígeno y una mayor intensidad en el patrón de moiré. Esto indica una desorción del oxígeno de la intercara. Las imágenes de STM muestran el mismo efecto: la superficie recupera el aspecto previo a la intercalación con moirés fuertemente corrugados pero en ciertas zonas quedan pequeñas islas en la intercara. Como se muestra en las imágenes d y e de la figura 4.8, algunas zonas pequeñas de la muestra aún siguen intercaladas. En la imagen de STM de la figura e, se observa que las islas de oxígeno bajo el grafeno siguen respetando la periodicidad del moiré.

Parece, por lo tanto, que el proceso de intercalación de oxígeno es bastante reversible si se lleva a cabo un calentamiento a unos 400°C a posteriori, quedando sólo pequeñas islas de oxígeno bajo el grafeno.

4.3. Variación de las corrugaciones aparente y geométrica y su relación con el desacoplamiento electrónico de la lámina de grafeno

Nuestro estudio sistemático de la corrugación aparente observada en las medidas de STM nos ha proporcionado información fundamental para la comprensión de los procesos que tienen lugar durante la intercalación. La figura 4.9a, es una imagen de STM de gran resolución en la que se observan claramente las variaciones en la corrugación que ya se habían mencionado previamente en el apartado anterior: las zonas *top* aisladas (A) en las que se ha intercalado oxígeno muestran una mayor corrugación aparente que aquellas *top* sin intercalar (B). Mientras que en las zonas amplias en las que la intercalación ha tenido lugar también en las zonas bajas del moiré, la corrugación de la lámina de grafeno parece disminuir significativamente (C). Para comparar estas corrugaciones, en las figuras 4.9b, c y d se exponen imágenes de STM y sus respectivos perfiles a lo largo de las líneas marcadas en verde de: grafeno/Rh(111), grafeno/Rh(111) con intercalación en las zonas altas del moiré y grafeno/O-(2×1)/Rh(111) respectivamente.

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

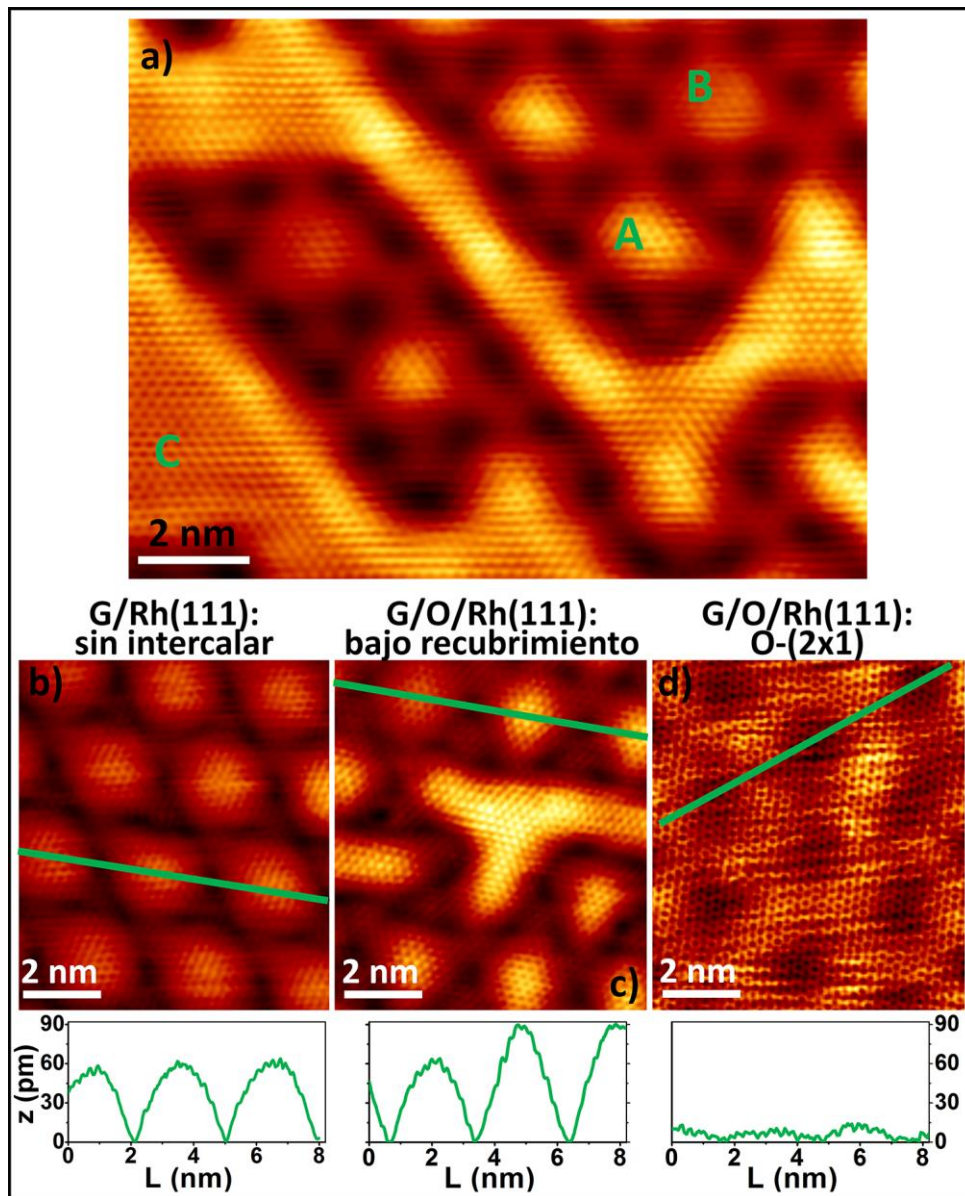


Figura 4.9. Cambio en la corrugación aparente en las imágenes de topografía de STM con la intercalación. **a)** Imagen de gran resolución en la que se observa la variación de la corrugación en función de la intercalación ($V_{\text{muestra}} = 150$ mV, $I_{\text{túnel}} = 8.5$ nA). **b-d)** Imágenes de STM con sus respectivos perfiles tomados a lo largo de la línea marcada en verde de **b)** grafeno/Rh(111) ($V_{\text{muestra}} = 40$ mV, $I_{\text{túnel}} = 11$ nA), **c)** intercalación parcial de oxígeno en grafeno/Rh(111) donde se aprecia la diferencia en altura aparente de una zona *top* del moiré con y sin intercalación ($V_{\text{muestra}} = 100$ mV, $I_{\text{túnel}} = 5.9$ nA), **d)** recubrimiento completo de oxígeno en la intercara grafeno-Rh(111) ($V_{\text{muestra}} = 1.2$ V, $I_{\text{túnel}} = 3.0$ nA).

Mientras que sin intercalación, la corrugación aparente obtenida es de en torno a 0.6 Å (figura 4.9b) como ya se discutió en el capítulo 2, cuando la cantidad de oxígeno intercalado es pequeña y sólo algunas zonas *top* contienen oxígeno en la intercara (figura 4.9c), esta corrugación se ve incrementada alrededor de un 50% pasando a ser de unos 0.9 Å. El perfil de la figura 4.9c abarca primero una zona *top* sin intercalar seguido de dos zonas *top* intercaladas para mostrar la variación de la corrugación aparente con la misma punta y mismos parámetros de túnel. Por último, esta variación de la corrugación se invierte cuando el proceso de intercalación consigue desacoplar también las zonas *bridge* del moiré cubriendo así toda la superficie. Como se muestra en el perfil de la figura 4.9d, al alcanzar el recubrimiento máximo (2×1), la corrugación del moiré se ve reducida a un valor mínimo inferior a los 15 pm.

Para poder entender mejor los mecanismos atomísticos que dan lugar a esta variación de la corrugación, de nuevo, el grupo de Rubén Pérez, con Pablo Pou y Carlos Romero Muñiz, realizó simulaciones DFT. Para ello se ha utilizado el código VASP [42] a cuyo funcional de intercambio-correlación PBE [43] se le han incluido las interacciones de van der Waals [44], pseudopotenciales PAW [45, 46] y una base de ondas planas con corte en 400 eV (ver [47] y capítulo 2 para una descripción completa del método usado). Con este método, se han caracterizado diferentes estructuras de oxígeno atómico en sus posiciones de equilibrio en la intercara grafeno-metal. Debido al grandísimo tamaño de la celda unidad del moiré “normal” (12×12)_G, no es factible realizar los cálculos en él por lo que se ha seleccionado otro moiré de menor tamaño que experimentalmente también se ha observado en este sistema [45] y se muestra en el capítulo dos de esta tesis. Éste es el moiré [(√43×√43)-R7.6°]_G sobre (6×6)_{Rh}.

Los átomos de oxígeno han sido colocados siempre en posición FCC (respecto al sustrato de Rh(111)) ya que los cálculos indican que es esta posición de adsorción la más favorable energéticamente. Así, en la celda (6×6)_{Rh}, hay 36 posiciones FCC a tener en cuenta. Se ha explorado una muestra representativa de los 36 casos, prestando especial atención a las configuraciones de bajo recubrimiento y para ello se han hecho diferentes combinaciones y distribuciones con 1, 3, 4, 6, 9 y 18 átomos de oxígeno intercalado. Las dos últimas corresponden a las estructuras O-(2×2) y O-(2×1) previamente discutidas con las medidas de LEED y STM. Los parámetros estructurales de los casos más representativos se muestran en la tabla 4.1, y algunos de éstos se describen en detalle en la figura 4.10.

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

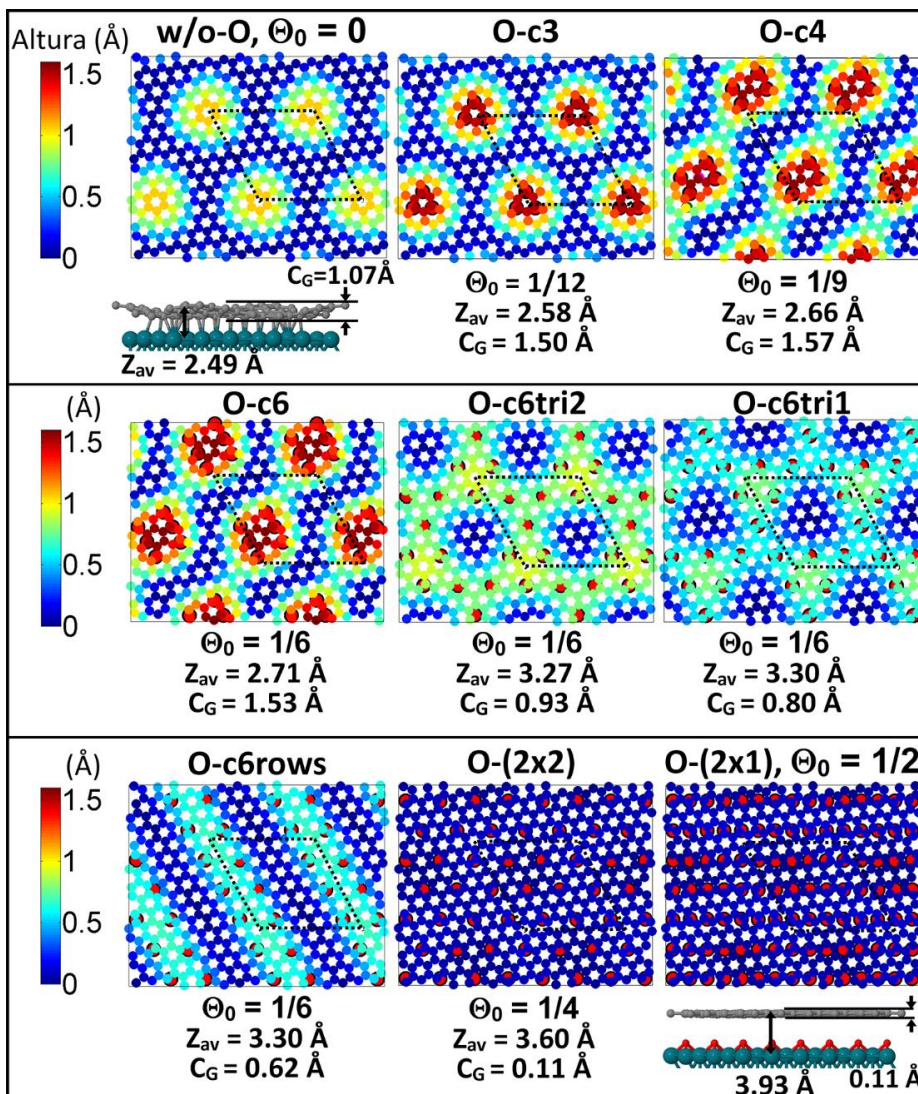


Figura 4.10. Propiedades estructurales de grafeno/oxígeno/Rh(111), obtenidas a partir de cálculos DFT en el moiré $(6 \times 6)_{Rh}$, en función del recubrimiento de oxígeno (Θ_0) y de la organización de los átomos de oxígeno en la intercara. Para cada configuración se representa un mapa de alturas de los átomos de carbono de la capa de grafeno y las posiciones de los átomos de oxígeno intercalados (círculos rojos con bordes negros). También se muestran los recubrimientos de oxígeno en ML (Θ_0), los valores de la corrugación de la lámina de grafeno (C_G) y la distancia de adsorción media (Z_{av}). Al principio, al situar átomos de oxígeno (3, 4 ó 6) en la zona alta del moiré, la corrugación de la lámina de grafeno (C_G) aumenta con respecto al sistema sin intercalar (w/o-O). Sin embargo, para el mismo recubrimiento de 1/6, dependiendo de cómo se dispongan los átomos de oxígeno, si éstos ocupan zonas bajas del moiré, la corrugación decrece significativamente y la altura media (Z_{av}) aumenta. Para los casos en los que la superficie queda completamente cubierta (estructuras (2×2) ó (2×1)) la distancia media de la capa de grafeno al metal es aún mayor y la corrugación se reduce a 0.1 Å.

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

A cada una de las estructuras estudiadas se le ha asignado un nombre (ver tabla 4.1) y, a un mismo recubrimiento de oxígeno (Θ_0 , referido al substrato metálico Rh(111)), éstas se diferencian en la disposición exacta de los átomos en la intercara. Todas las estructuras aquí discutidas son estables y las más favorables en términos energéticos. En el caso de un único átomo intercalado (denominado O-1), hay claramente una posición de adsorción preferencial; que es justo bajo la zona más alta del moiré. El hecho de tener un único átomo de oxígeno en dicha posición ya hace que la corrugación de la lámina (C_G) aumente de 1.07 a 1.35 Å. Si en vez de un átomo se pretende colocar tres, éstos se posicionan en los huecos FCC adyacentes al punto más alto del moiré (estructura denominada O-c3) y hacen que la corrugación aumente hasta 1.50 Å como se muestra en la figura 4.10. Es importante darse cuenta de que los valores de la corrugación geométrica obtenidos mediante DFT son mayores que las corrugaciones aparentes obtenidas experimentalmente. Como ya se describió en detalle en el capítulo dos, esto es debido a la importante contribución en la corrugación aparente de los efectos electrónicos en los procesos de túnel [47]. Aun así, podemos utilizar las variaciones observadas experimentalmente para seguir la evolución de la corrugación con la intercalación.

Tabla 4.1. Resumen de los parámetros estructurales más relevantes para todas las estructuras calculadas: distancia media de adsorción Z_{av} , desviación típica en alturas σ_z , alturas mínima Z_{min} y máxima Z_{max} de la capa de grafeno, corrugación de la capa de grafeno C_G , y recubrimiento de oxígeno Θ_0 .

Estructura	Z_{av} (Å)	σ_z (Å)	Z_{min} (Å)	Z_{max} (Å)	C_G (Å)	Θ_0
w /o-O	2.49	0.35	2.07	3.14	1.07	0
O-1	2.47	0.40	2.01	3.36	1.35	1/36
O-c3	2.58	0.46	2.01	3.51	1.50	1/12
O-c4	2.66	0.47	1.98	3.55	1.57	1/9
O-c4cro	2.74	0.42	1.96	3.40	1.44	1/9
O-c6	2.71	0.49	2.06	3.59	1.53	1/6
O-c6tri2	3.27	0.24	2.66	3.59	0.93	1/6
O-c6tri1	3.30	0.21	2.83	3.62	0.80	1/6
O-c6rows	3.31	0.21	2.96	3.59	0.62	1/6
O-(2x2)	3.60	0.023	3.54	3.65	0.11	1/4
O-(2x1)	3.93	0.028	3.87	3.98	0.11	1/2

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

Como queda claro en los experimentos y como la teoría muestra en la figura 4.10, la corrugación en los primeros pasos de la intercalación va creciendo. Sin embargo, para un recubrimiento de $1/6$ (cuarto, quinto, sexto y séptimo caso de la figura 4.10), la corrugación disminuye sólo en aquellos sistemas en los que también comienza a ocuparse las posiciones bajas del moiré (aquellas en las que el grafeno está más cercano al metal). Así, mientras que en la estructura O-c6 la corrugación es todavía superior a la del grafeno/Rh(111), en las estructuras O-c6tri1, O-c6tri2 y O-c6rows, esta corrugación ya es inferior. Por lo tanto, esta inversión en la tendencia de la corrugación sólo ocurre cuando comienzan a ocuparse estas zonas bajas y menos favorables del moiré. Por último, y como ya se vio experimentalmente, en las estructuras O-(2x2) y O-(2x1) la corrugación decrece muchísimo hasta casi desaparecer (~ 10 pm).

Otro efecto muy interesante, que se observó experimentalmente y se corroboró con los cálculos, es el del desacoplamiento electrónico de la capa de grafeno. Como se mostrará a continuación, se ha encontrado una relación directa entre la corrugación observada y la estructura electrónica de la capa de grafeno.

Una primera evidencia del desacoplamiento electrónico puede observarse en la imagen de STM de grafeno/O-(2x1)/Rh(111) de la figura 4.11. Ésta muestra un defecto puntual en la superficie rodeado de un patrón con periodicidad $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30° que se extiende unos pocos nanómetros. Como ya se describió en el capítulo 1, en grafeno “ideal” o grafeno desacoplado, a energías cercanas al punto de Dirac la estructura de bandas del grafeno consiste en dos conos de Dirac o valles situados en los puntos opuestos K y K' de la primera zona de Brillouin en los cuales existe una relación de dispersión lineal e isotrópica. Así, los defectos puntuales como el mostrado en la figura 4.11, generan un proceso de interferencia de las cuasipartículas del grafeno denominado dispersión entre valles; o lo que es lo mismo un acoplamiento entre los estados de los dos valles en K y K' [48]. Esta dispersión entre valles afecta a la densidad de estados del grafeno en las vecindades de dicho defecto produciendo una modulación del mismo con periodicidad $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30°. Estas modulaciones ya han sido previamente observadas en capas de grafeno bien desacopladas del sustrato como grafeno en SiC [49], grafito [50], grafeno/Cu(111) y grafeno/Au(111) [40] entre otras. Por lo tanto, la existencia de dicha extendida modulación $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -R30° en las vecindades de defectos puntuales en nuestro sistema de grafeno/O-(2x1)/Rh(111) se puede considerar como una consecuencia directa de un buen desacoplamiento electrónico de la capa de grafeno.

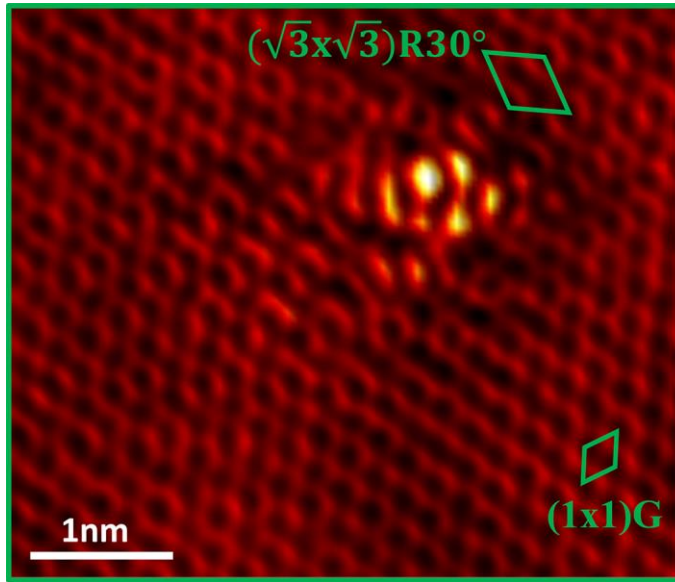


Figura 4.11. Imagen de STM de alta resolución del sistema grafeno/oxígeno/Rh(111) en la que se observa un defecto puntual en la superficie que da lugar a la modulación electrónica de periodicidad $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ típica de los defectos en grafeno desacoplado y debida a los procesos de dispersión entre valles ($V_{\text{muestra}} = 20$ mV, $I_{\text{túnel}} = 9.5$ nA).

Como muestra de la diferencia de acoplamiento electrónico con y sin intercalación de oxígeno, en la figura 4.12 se pueden observar fronteras de grano entre dos dominios rotacionales del grafeno en ambos casos (con y sin intercalación). Como ya se mencionó, en sistemas con acoplamiento grafeno-metal fuertes como el grafeno/Rh(111), la hibridación de las bandas π del grafeno con los orbitales d del metal distorsionan la estructura de bandas del grafeno. Así, en estos sistemas, al haber desaparecido los conos de Dirac y con ellos los valles de la estructura de bandas, los procesos de dispersión entre valles no se dan. Por eso, en la figura 4.12a no hay rastro de la modulación $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ de la LDOS cerca de la frontera. En esta imagen únicamente se observa la periodicidad del grafeno. Sin embargo, en la figura 4.12b se demuestra que la intercalación de oxígeno en este sistema hace que en las vecindades de este tipo de defectos aparezca la señal $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, muestra de la existencia de valles en la estructura electrónica del grafeno.

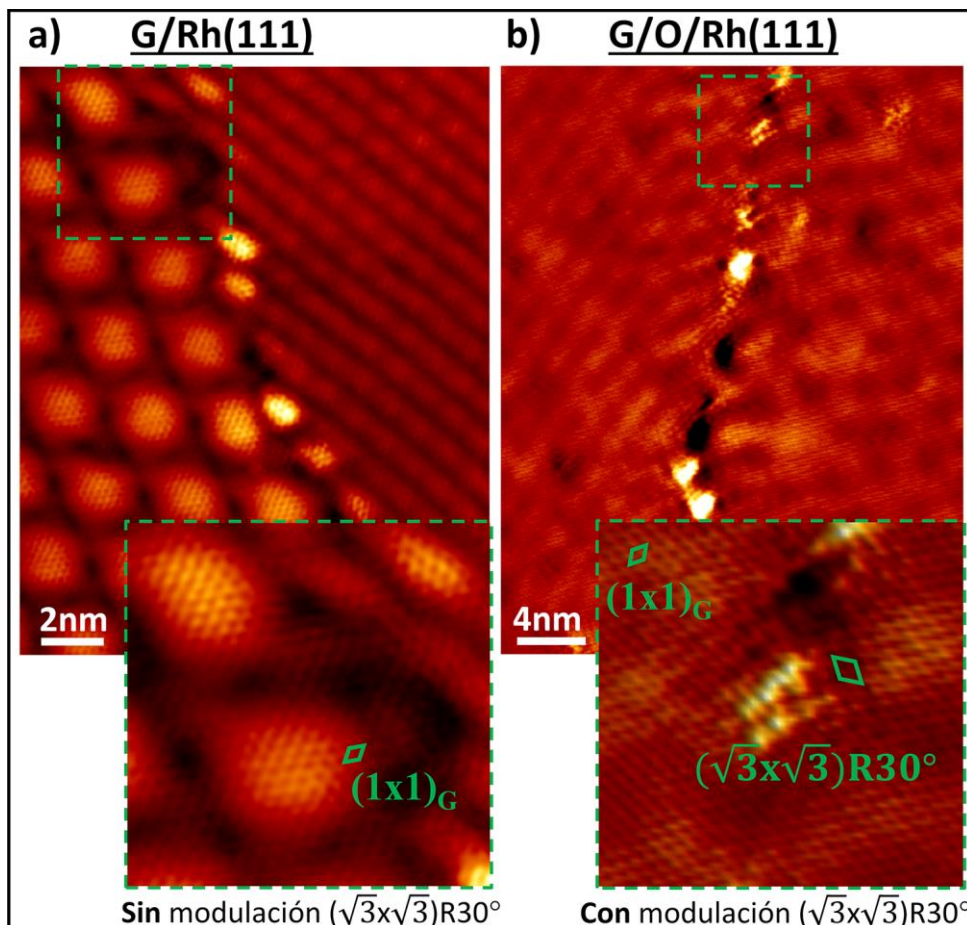


Figura 4.12. a) Imagen de STM de una frontera de dominio entre dos moirés en grafeno/Rh(111) y aumento de la zona marcada en verde ((6×6) nm²). Únicamente se observa la modulación proveniente de la periodicidad atómica del grafeno ($V_{\text{muestra}} = 38$ mV, $I_{\text{túnel}} = 11$ nA). **b)** Imagen de STM de una frontera entre dos capas de grafeno de diferente orientación en el sistema grafeno/oxígeno/Rh(111). Tanto en la imagen original como en la ampliada ((6×6) nm²), se observa que cerca de la frontera se produce una modulación $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ debida al proceso de dispersión de electrones entre valles ($V_{\text{muestra}} = 280$ mV, $I_{\text{túnel}} = 2$ nA).

Para constatar el desacoplamiento electrónico observado en el sistema grafeno/O-(2×1)/Rh(111), el grupo de Rubén Pérez realizó un estudio de las propiedades electrónicas de las diferentes estructuras de oxígeno intercalado previamente mostradas. Gracias a este estudio se ha encontrado la existencia de una relación directa entre la corrugación experimentalmente observada y la estructura electrónica del grafeno:

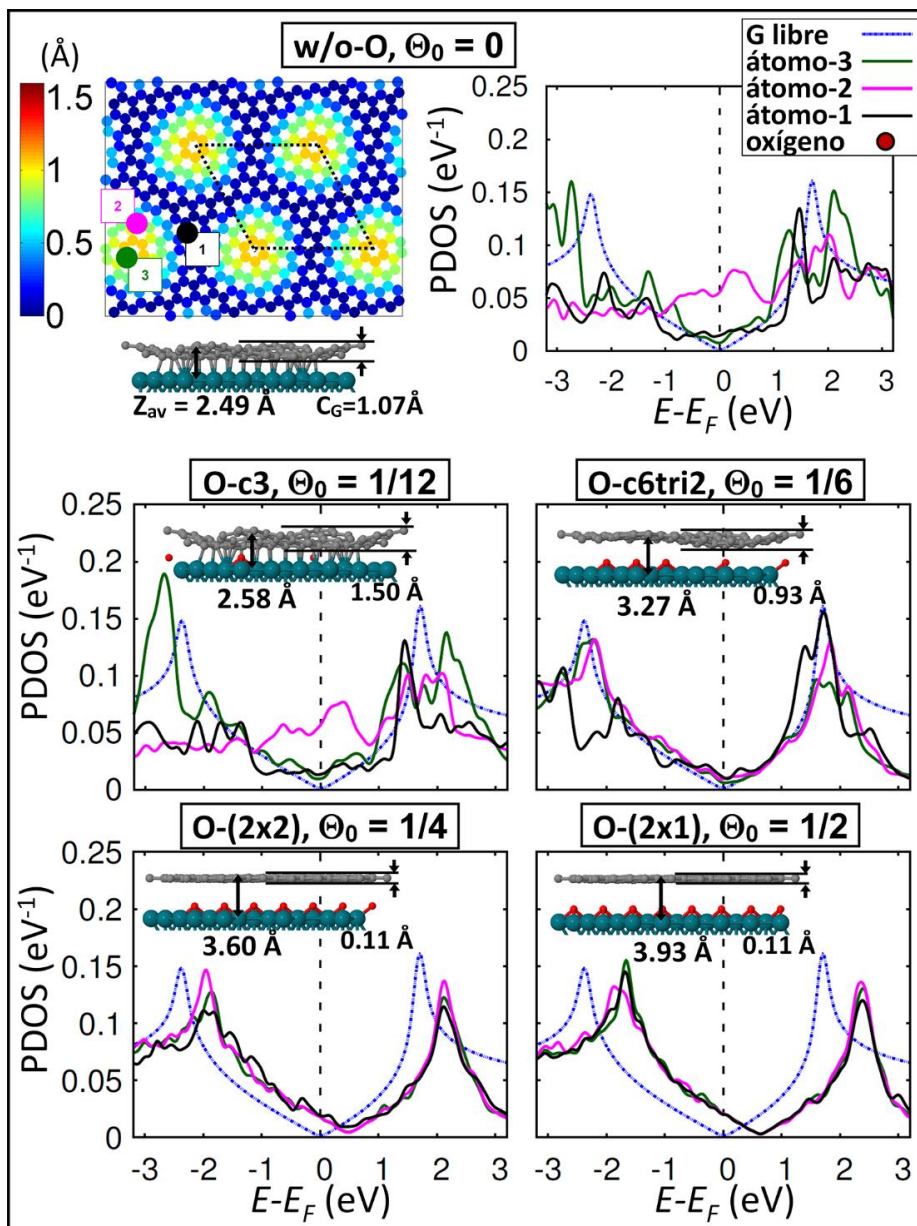


Figura 4.13. Propiedades electrónicas del sistema G/O/Rh(111) en función de la estructura de oxígeno en la intercara obtenidas a partir de cálculos DFT en el moiré $(6 \times 6)_{Rh}$. En el primer panel se muestra un mapa de alturas de los átomos de carbono de la capa de grafeno. En los demás paneles se representa la PDOS para distintos recubrimientos (Θ_0) y configuraciones de intercalación. Los espectros están calculados sobre los átomos 1, 2 y 3 que se muestran en el primer panel. Todos ellos se comparan con el espectro calculado en grafeno libre (línea azul discontinua). Cuando las zonas más fuertemente acopladas al metal son intercaladas, se recupera la estructura de bandas típica del grafeno libre. Esto ocurre para los sistemas O-(2x2) y O-(2x1) donde, además, se da un dopaje de tipo p de la capa de grafeno que mueve su punto de Dirac a +0.45 y +0.63 eV, respectivamente.

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

En la figura 4.13 se muestran las densidades de estados proyectadas (PDOS) para cuatro de las estructuras de oxígeno en la intercara grafeno-Rh(111), además de la PDOS del sistema grafeno/Rh(111) (estructura denominada w/o-O). Éstas han sido tomadas en tres puntos distintos del patrón de moiré y se muestran comparadas con la PDOS del grafeno libre (línea punteada azul). En grafeno/Rh(111) no se observa la característica dispersión lineal alrededor del punto de Dirac debido a la fuerte hibridación que ha sufrido el grafeno con el metal. Dicha dispersión continuará sin aparecer, en ninguna de las zonas del patrón de moiré, para las siguientes estructuras en las cuales la corrugación aumenta debido a que la intercalación de oxígeno se produce sólo en las zonas altas del moiré. Sin embargo, cuando la corrugación comienza a disminuir debido a la intercalación de átomos también en las zonas bajas del moiré (estructura O-c6tri2), las PDOS comienzan a variar pareciéndose más a aquélla del grafeno libre. Así, podemos concluir que el desacoplamiento electrónico del grafeno tendrá lugar sólo cuando las zonas más acopladas al sustrato metálico son también intercaladas, proceso en el cual la corrugación tanto geométrica como aparente debería comenzar a disminuir. Para los casos en los que toda la intercara ha sido desacoplada y la lámina de grafeno ha perdido casi del todo su corrugación (O-(2×2), O-(2×1)), el desacoplamiento electrónico y, por tanto, la recuperación de la dispersión lineal cerca del punto de Dirac, se ha completado. Además, en ambos casos se ha observado un desplazamiento del cono de Dirac a energías positivas (0.45 y 0.63 eV respectivamente) sugiriendo una importante transferencia de carga de los estados π del grafeno al sustrato de oxígeno/Rh(111).

Por último, las medidas experimentales de espectroscopía túnel realizadas en la superficie de grafeno/O-(2×1)/Rh(111) corroboran tanto el desacoplamiento como el dopaje del grafeno. En la parte izquierda de la figura 4.14 se muestra un espectro típico de los medidos en esta muestra. En él puede apreciarse la característica forma de V del grafeno desacoplado en las vecindades del punto de Dirac así como el dopaje de tipo p del mismo con un desplazamiento de dicho punto a unos 0.65 eV por encima del nivel de Fermi. En la parte derecha de la figura se muestra una ampliación de la zona cercana al punto de Dirac comparado con la misma zona obtenida en los cálculos DFT para la misma estructura grafeno/O-(2×1)/Rh(111). La buena correspondencia entre los espectros experimentales y los cálculos nos permite corroborar con mayor seguridad el desacoplamiento y la transferencia de carga de la estructura final del proceso de intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111).

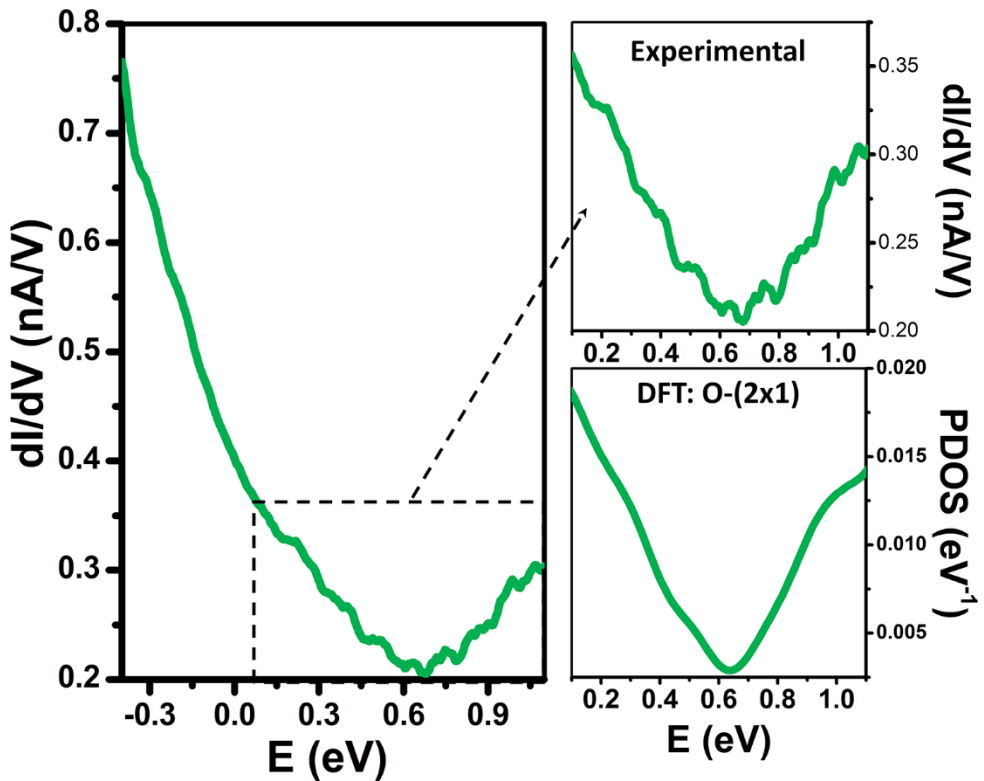


Figura 4.14. Curva dI/dV medida en la superficie de grafeno/O-(2×1)/Rh(111) a temperatura ambiente. A la derecha: comparación con la densidad de estados proyectada calculada para el mismo sistema. La curva experimental se obtuvo por diferenciación numérica de un espectro $I(V)$ medido con parámetros iniciales de 0.3 nA y 1.2 V.

A modo de resumen de este apartado, es importante recalcar que se ha observado una dependencia de la corrugación con el grado de intercalación y al mismo tiempo con el desacoplamiento electrónico. Esto ha sido posible gracias a la capacidad adquirida de control en la preparación de las muestras, lo cual ha permitido observar la intercalación en cada una de sus etapas. Ha quedado demostrado, tanto experimentalmente como por medio de los cálculos DFT, que el desacoplamiento electrónico únicamente tiene lugar cuando el oxígeno consigue separar del substrato aquellas zonas del grafeno en las que la interacción entre ambos es mayor. Además, debido a la transferencia de carga del grafeno al oxígeno/Rh(111), el grafeno queda dopado tipo p situándose el punto de Dirac a unos 0.65 eV por encima del nivel de Fermi.

4.4. Mecanismos de intercalación

Además de la caracterización estructural y electrónica del grafeno en las diferentes etapas de intercalación, hemos realizado sobre este mismo sistema un estudio de los procesos que deben darse, tanto sobre el grafeno como por debajo del mismo, para conseguir la intercalación.

Como ya se mencionó en la introducción, en el caso del G/Ir(111), para poder intercalar oxígeno es imprescindible crecer el grafeno formando parches, es decir, sin cubrir completamente el metal. Esto es debido a que en este sistema se ha demostrado la necesidad de tener estas zonas en las que el oxígeno, en contacto con el metal, pueda disociarse, difundir y penetrar por los bordes de las islas de grafeno [15, 30]. En cambio, en nuestro sistema el mecanismo debe ser otro: el grafeno crecido por CVD sobre Rh(111) forma una película completa, lo cual implica que el oxígeno molecular debe disociarse y encontrar los puntos de entrada sobre la superficie de grafeno/Rh(111). Para este estudio, la autora de esta tesis ha contado, de nuevo, con la colaboración del grupo de Rubén Pérez.

4.4.1. Disociación del oxígeno molecular y difusión en la superficie

Es bien sabido que la molécula de oxígeno y otras moléculas pequeñas disocian fácilmente sobre superficies metálicas mientras que este proceso no se da sobre grafeno suspendido debido a su bajísima reactividad. Para este estudio detallado de la disociación de oxígeno, Carlos Romero-Muñoz usó el método *climbing Nudged Elastic Band* (cNEB) [51] gracias al cual se han obtenido tanto las geometrías óptimas como las barreras energéticas de dicho proceso en tres sustratos diferentes: la superficie de Rh(111), grafeno libre y grafeno/Rh(111). Para éste último se ha tomado de nuevo como celda unidad el moiré $[(\sqrt{43} \times \sqrt{43})\text{-R}7.6^\circ]_{\text{G}}$ sobre $(6 \times 6)_{\text{Rh}}$ de menor tamaño pero también observado experimentalmente.

En la figura 4.15 se muestran los resultados obtenidos con gráficos del proceso de disociación sobre distintas superficies. En el eje de ordenadas se representa la energía relativa y en el eje de abscisas la coordenada de reacción o la distancia entre los átomos de oxígeno tomando como cero la distancia entre ellas en la molécula de oxígeno relajada. Además, también aparecen esquemas de la posición inicial de la molécula, la etapa de máxima energía y el estado final. Sobre Rh(111), la barrera de disociación de la molécula de O_2 es de tan sólo 0.26 eV lo cual, de acuerdo con cálculos previos [52], demuestra que en el metal la molécula tenderá a disociarse siempre. En cambio, los cálculos realizados sobre el grafeno libre muestran lo contrario: la molécula quedaría adsorbida paralela a la superficie con una distancia

de adsorción inicial de 3 Å y sin distorsionar la red de carbono. La altísima barrera energética de la disociación es de 3.03 eV y lo que es casi más importante, los átomos disociados son 1.60 eV/átomo menos estables que la molécula, por lo que los átomos de oxígeno tenderían a volver a juntarse.

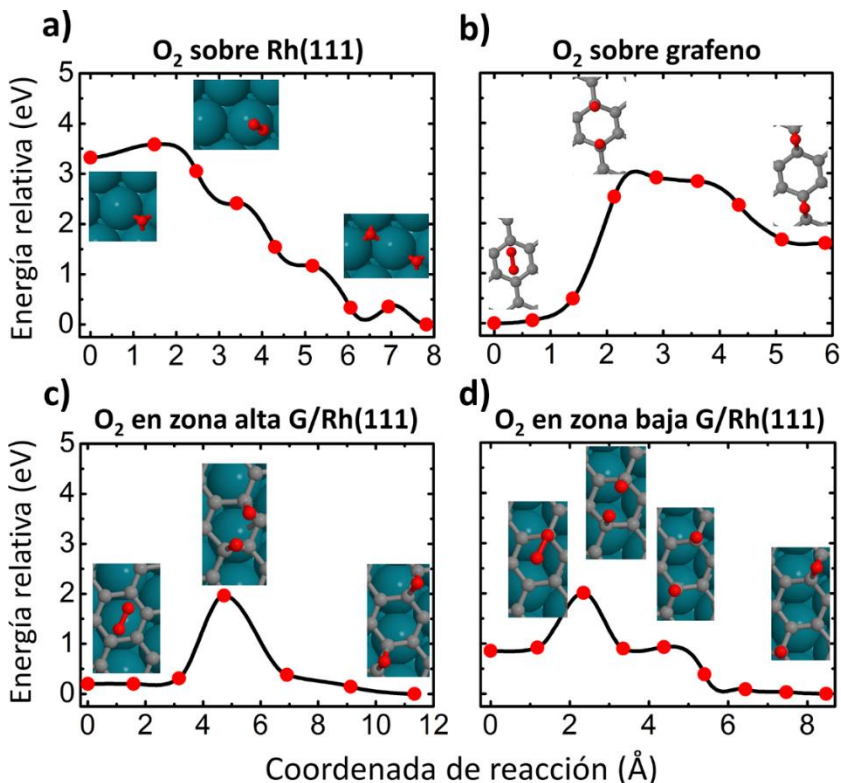


Figura 4.15. Resultados del estudio mediante cálculos DFT de la disociación de la molécula de oxígeno en **a)** la superficie de Rh(111), **b)** grafeno libre, **c)** en la zona alta del moiré en grafeno sobre Rh(111), y **d)** en la zona baja del moiré en grafeno sobre Rh(111). Las barreras energéticas de disociación de la molécula de O₂ han sido obtenidas por cNEB. En los *insets* se muestran las vistas de la molécula en los diferentes sustratos en el estado inicial de la molécula adsorbida, el estado de transición de máxima energía y el estado final.

Si ahora nos centramos en el grafeno/Rh(111), cabe pensar que las cosas podrían ser muy diferentes en la zona alta y baja del moiré ya que, como A. B. Preobrajenski *et al.* ya mostraron [53], el entorno químico en estos sistemas grafeno-metal fuertemente interactuantes puede variar mucho dentro de la celda unidad del moiré. Por eso, se ha hecho el estudio de disociación tanto en la zona más hibridizada con el metal (parte baja) como en la menos (parte alta). Los resultados se muestran en las figuras 4.15 c y d. Cabe recordar la gran diferencia

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

en alturas de estas áreas, siendo las distancias de adsorción con el metal 2.07 y 3.14 Å.

En la zona alta del moiré (figura 4.15c), el proceso de disociación es similar al del grafeno libre: la molécula de O₂ se absorbe también casi paralela a la superficie en el centro de un hexágono del grafeno con una distancia de adsorción de 3 Å respecto al grafeno. Mientras que la situación final, esto es, con los dos átomos de oxígeno completamente alejados, es, como se observa, con los átomos de oxígeno en posiciones *bridge*. Sin embargo, existe una diferencia notable en la estructura de la barrera energética de disociación entre el grafeno suspendido y las zonas altas del moiré en grafeno/Rh(111). En las zonas altas del moiré, la barrera disminuye significativamente de 3.03 eV a 1.76 eV y, además, el estado final del oxígeno pasa a ser 0.20 eV/átomo energéticamente más favorable que el estado inicial. A pesar de la gran reducción de la barrera, ésta sigue siendo alta como para considerar probable la disociación de la molécula de O₂ a la temperatura de ~ 280°C a la cual se lleva a cabo la intercalación.

En cambio, la situación es bien distinta en la zona baja del moiré (figura 4.15d). Ya la configuración de adsorción de la molécula en estas áreas es diferente y más parecida, de hecho, a la situación del O₂ sobre Rh(111). En este caso, ésta se coloca sobre un átomo de carbono formando un enlace C-O de 1.49 Å de longitud y con un ángulo C–O–O de 108°. Todo esto indica una hibridación sp³ del oxígeno central con el carbono al formarse un enlace covalente mientras que el enlace O-O se debilita y alarga hasta los 1.39 Å (lejos de los 1.21 Å del enlace original de la molécula de O₂). Es importante observar la disposición final de los átomos de oxígeno en este caso: uno de ellos se sitúa en una posición *bridge* de una zona de altura intermedia del moiré mientras que el otro está sobre un átomo de carbono en posición *hollow* con respecto al substrato metálico en la zona baja del moiré. En cuanto a la barrera energética, es fundamental observar que ésta se ha reducido a 1.15 eV y que ahora la reacción es aún más exotérmica siendo 0.86 eV/átomo más favorable la situación de la molécula disociada. Esto abre la puerta a la posibilidad de que el oxígeno pueda disociarse directamente sobre la superficie de grafeno/Rh(111) y explicaría por qué en este sistema fuertemente acoplado no haga falta tener áreas de Rh(111) desnudo. Este hecho es muy relevante ya que, por primera vez, se muestra que en las zonas bajas del grafeno crecido sobre metales con interacción fuerte, el grafeno tenga cierta “transparencia química” y mantenga, en parte, las propiedades catalíticas del substrato metálico.

Por otra parte y para acabar el estudio del comportamiento del oxígeno en la superficie de grafeno/Rh(111), es necesario describir el tipo de difusión encontrada.

En grafeno libre, el movimiento del oxígeno estudiado por medio de cálculos de primeros principios [54] muestra que la difusión sigue caminos *bridge-top-bridge* con una barrera energética de 0.73 eV. Los cálculos realizados por Carlos Romero-Muñiz concuerdan a la perfección con éstos mostrando el mismo camino y una barrera de 0.74 eV. Este valor es de hecho ya suficientemente bajo como para permitir la difusión en la superficie. Si además consideramos el sustrato metálico, el estudio se complica ya que, como sabemos de los estados finales de la disociación, las posiciones de adsorción del átomo en las zonas altas y bajas del moiré son diferentes. En las áreas altas del moiré el camino *bridge-top-bridge* si es reproducible ya que las posiciones *bridge* siguen siendo las energéticamente favorables. En este caso la barrera se reduce a 0.55 eV, haciendo aún más accesible la difusión (gráfico izquierdo de la figura 4.16).

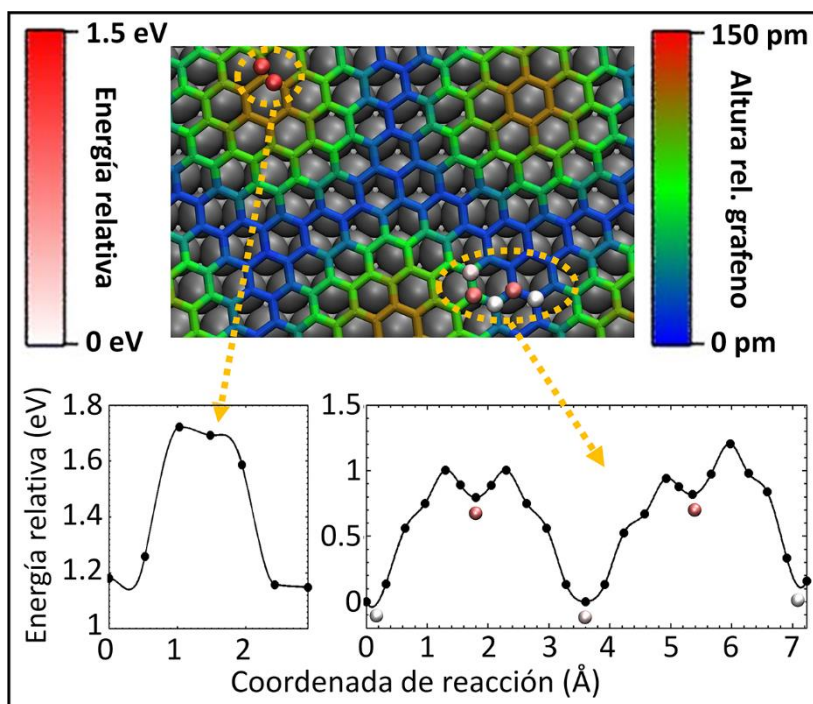


Figura 4.16. Difusión de los átomos de oxígeno sobre grafeno/Rh(111). Representación de las energías relativas (escala rojo-blanco) de la difusión de un átomo de oxígeno siguiendo el camino *bridge-top-bridge* en la zona alta del moiré y *top-bridge-top* en la zona baja. A pesar de que la barrera de difusión en la parte alta del moiré es de sólo 0.55 eV, pasar por estas zonas es ~ 1 eV menos favorable que mantenerse por las zonas bajas del moiré donde las barreras energéticas son de aproximadamente 1 eV (gráficas inferiores en la figura). De modo que los átomos difundirán en la superficie por las zonas bajas y medias del moiré.

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

Por otro lado, en las partes bajas del moiré, las cosas son distintas, de nuevo, ya que la posición de adsorción es sobre un átomo de carbono (*top*) de modo que el camino de difusión aquí es *top-bridge-top*. Sin embargo, como se observa en la figura 4.16, en este caso hay que tener en cuenta la posición relativa con respecto a los átomos del metal de la primera capa ya que son mucho más favorables aquellas posiciones *top* respecto al grafeno que caen cerca de una posición *hollow* respecto al metal. Así, en estas zonas bajas, las barreras a sobrepasar son de aproximadamente 1 eV. Es importante observar que, a pesar de que la barrera en la zona alta del moiré es menor, las posiciones son ~ 1 eV menos favorables por lo que la difusión sobre el grafeno/Rh(111) se dará principalmente siguiendo las zonas bajas y medias del patrón del moiré, evitando las zonas más alejadas del metal.

4.4.2. Puntos de entrada del oxígeno

Gracias a los estudios de disociación y difusión previamente descritos, sabemos que la molécula de oxígeno es capaz de disociarse en la superficie de grafeno/Rh(111) y de difundir libremente sobre ella siguiendo las zonas bajas y medias del moiré. Sin embargo, para conseguir llegar a la intercara grafeno-metal, es necesario que los átomos de oxígeno consigan atravesar la capa de grafeno. Hasta el momento, se sabía que diversos elementos se podían intercalar siguiendo dos mecanismos diferentes. El más comúnmente aceptado es a través de los bordes del grafeno, el cual ha sido claramente observado en grafeno/Ir(111) con oxígeno [15] y en grafeno/Ru(0001) con plomo [19]. Por otro lado, en ciertos sistemas y con ciertos átomos a intercalar, la penetración ha sido observada también con una monocapa de grafeno completa [11, 21, 55, 56]. En particular, en grafeno/Ir(111) el cesio [11] y el europio [14] penetran a través de fracturas en los *wrinkles* o arrugas del grafeno. Sin embargo, en grafeno/SiC(0001), existe discrepancia barajándose como posibles métodos de intercalación de silicio: el intercambio entre átomos de carbono y silicio en la red sin defectos del grafeno [21], la formación de defectos puntuales que posteriormente se auto-reparan gracias a la difusión o segregación de átomos de carbono [55] o la penetración a través de las fronteras de grano entre dominios del grafeno [56].

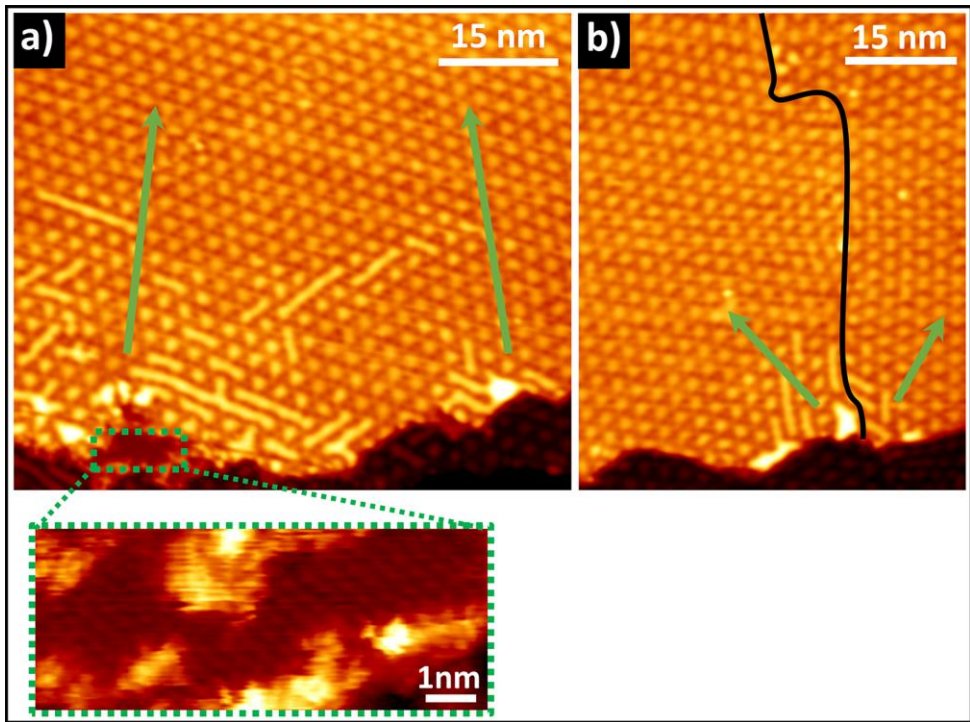


Figura 4.17. El proceso inicial de intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111) ha sido observado siempre cerca de defectos extendidos de superficie como escalones o fronteras de dominio entre dos moirés. En las dos imágenes de STM mostradas se observa cómo la intercalación ocurre cerca de estos defectos y va desapareciendo gradualmente (flechas verdes) a medida que nos alejamos del escalón/frontera. Además, en algunos casos se han observado pequeñas áreas (ampliación de la imagen a) en los bordes de escalón donde el grafeno ha sido eliminado de la superficie por oxidación ayudando así al proceso de intercalación. En esta área se observa el oxígeno sobre el metal formando una red (2×2). **a)** $V_{\text{muestra}} = 120 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 6.5 \text{ nA}$; ampliación: $V_{\text{muestra}} = 100 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 8.6 \text{ nA}$; **b)** $V_{\text{muestra}} = 120 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 6.5 \text{ nA}$.

En cambio, nosotros hemos encontrado un método de incorporación del oxígeno a la intercara grafeno-Rh(111) diferente a las previamente mostradas en sistemas parecidos. El hecho de que los defectos puntuales tales como monovacantes o defectos tipo Stone-Wales (SW) aislados en nuestro sistema no sean los puntos de entrada para los átomos de oxígeno reside de nuevo en la fuerte interacción grafeno-metal de éste y en la gran reactividad del oxígeno atómico. Cálculos DFT sobre este tipo de defectos en grafeno/Rh(111) desarrollados por Carlos Romero-Muñiz y colaboradores mostraron que, al aumentar la reactividad de los átomos de carbono involucrados, estos defectos se acercan mucho a la superficie (incluso cuando éste esté situado en las zonas altas del moiré). De modo que al analizar la posibilidad de penetración de un átomo de oxígeno, la interacción

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

de los enlaces colgantes o *dangling bonds* de la vacante con éste es muy fuerte por lo que el enlace oxígeno-carbono es demasiado estable como para considerar la posibilidad de que se dé la intercalación. Por otro lado, la interacción del oxígeno con el defecto es menor en el caso de los defectos SW debido a la ausencia de enlaces colgantes. Sin embargo, la gran corrugación y cercanía al metal del grafeno hace improbable la penetración del oxígeno a través del heptágono de los SW (con una barrera de 5 eV).

A pesar de que estos cálculos indican que la probabilidad de que el oxígeno traspase a través de defectos puntuales es muy baja, estos resultados no son incompatibles con que otro tipo de defectos extendidos sí estén involucrados en dicho proceso. De hecho, gracias a las medidas experimentales de STM de la primerísima etapa de intercalación, se ha observado que los puntos de intercalación son otros bien distintos. La prueba de ello se muestra en la figura 4.17. Se ha comprobado experimentalmente que las primeras muestras de intercalación siempre aparecen cerca de defectos extendidos en la superficie como los bordes de escalón (figura 4.17a). Como ya se mencionó previamente, la intercalación es fácil de seguir con medidas de STM gracias al aumento en la corrugación del patrón de moiré en aquellas zonas del grafeno donde hay átomos de oxígeno debajo en la zona *top*. Así, en la figura 4.17a, se observa que, en la zona cercana al escalón, muchas zonas altas del moiré están más corrugadas e incluso algunas de ellas ya han empezado a formar hileras. Sin embargo, a medida que nos alejamos del borde del escalón (flechas verdes) la cantidad de zonas *top* más corrugadas disminuye hasta desaparecer. Este mismo efecto se observa en la figura 4.17b en la que, tanto un borde de escalón del metal, como una frontera de grano entre dos dominios rotacionales del grafeno, podrían estar jugando papeles importantes en el proceso de intercalación. Por otro lado, imágenes de alta resolución como la tomada del borde del escalón de la figura 4.17a (zona ampliada) han permitido revelar un hecho muy interesante: pequeñas áreas de grafeno cercanas a este tipo de defectos superficiales han sido eliminadas por medio de la oxidación, de modo que en la superficie del metal se forman pequeñas islas de oxígeno con periodicidad (2×2) respecto al Rh(111). Para entender esto, es importante destacar que los escalones en grafeno/Rh(111) suelen ser zonas con una mayor densidad de defectos. En muchos casos, cerca de ellos se observan distorsiones en el patrón de moiré indicativos de un grafeno más defectuoso. En otros escalones, incluso se observa que éstos son, a su vez, una frontera de dominio ya que aparecen moirés diferentes en las terrazas superior e inferior. Por eso, parece que al ser las zonas cercanas a bordes de escalones y las fronteras de grano en grafeno/Rh(111) áreas con una mayor densidad de defectos, el oxígeno consigue fácilmente arrancar algunos

átomos de carbono y comenzar la intercalación a partir de ahí. De hecho, este último paso de penetración del oxígeno a la intercara en sistemas grafeno metal ya ha sido caracterizado mediante cálculos de primeros principios en grafeno/Cu(111) y grafeno/Ni(111) [57]. La alta reactividad del oxígeno atómico permite la oxidación parcial de los bordes del grafeno de nuestras pequeñas áreas (zona ampliada de la figura 4.17a), eliminando el anclaje de dichos bordes al metal, levantándolos y facilitando la penetración de átomos de oxígeno en la intercara.

La conclusión final, por lo tanto, del mecanismo de intercalación de átomos de oxígeno bajo la capa de grafeno observado, es que éste ocurre en zonas con una mayor densidad de defectos y principalmente en las cercanías de los bordes de escalón de la superficie metálica. En dichos bordes, el oxígeno consigue retirar unos pocos átomos de carbono formando pequeñas áreas sin grafeno y en las que se forman islas de oxígeno sobre el metal. Posteriormente, en estas zonas el oxígeno oxida parcialmente el borde del grafeno elevando la monocapa y abriendo la puerta al resto de átomos de oxígeno a la intercara. En el momento en que un átomo penetra en la intercara, éste deberá difundir hacia el interior del escalón para permitir el acceso a más átomos hasta conseguir llegar a formar la estructura (2×1) en toda la superficie. Si bien este proceso parece sencillo, no debemos olvidar la altísima interacción que sufre el grafeno con el Rh(111), por lo que las barreras energéticas que el oxígeno deberá superar en la intercara no serán bajas. Los detalles de este proceso se exponen en los siguientes subapartados.

4.4.3. Movilidad del oxígeno en la intercara para un átomo de oxígeno aislado

En este apartado se detalla el estudio del movimiento o difusión de un átomo de oxígeno en la intercara grafeno-Rh(111). Gracias a los cálculos de primeros principios realizados por Carlos Romero-Muñiz y colaboradores, desvelamos los caminos y las barreras energéticas para la situación de muy bajo recubrimiento en la que los átomos de oxígeno, a nivel individual, deben difundir evitando las zonas del grafeno más fuertemente acopladas al metal. Para ello, se ha utilizado el mismo método cNEB empleado para la disociación y difusión por encima del grafeno y el mismo moiré (6×6)_{Rh}. De estudios anteriores [52, 58] se sabe que las posiciones preferenciales del oxígeno sobre la superficie (111) del rodio son las *hollow*, es decir, entre tres átomos de la primera capa del metal. En la parte superior de la figura 4.18 se muestran las energías relativas de 22 de las 72 posiciones *hollow* de la celda (6×6). Es importante observar que la modulación espacial del grafeno

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

gobierna la energética del sistema: posiciones relativas distintas del oxígeno respecto al grafeno tienen una energía parecida siempre que la distancia grafeno-metal sea la misma en ellas. Como se esperaba, en aquellas zonas en las que el grafeno está más lejos del metal, las posiciones *hollow* son claramente favorables, mientras que en las regiones más bajas del moiré, tienen energías mayores. La diferencia en energías relativas (escala de colores blanco-rojo) entre las posiciones bajo la zona alta y la baja del moiré es próxima a 2 eV.

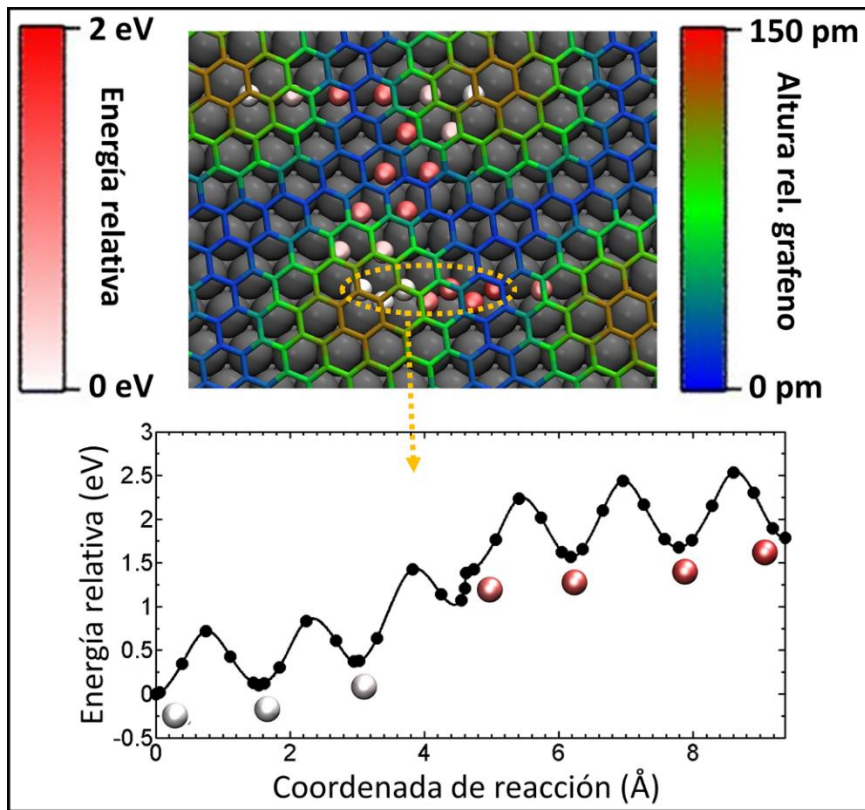


Figura 4.18. Arriba: representación de las energías relativas (escala rojo-blanco) de adsorción calculadas mediante DFT de un átomo de oxígeno en diferentes posiciones *hollow* de la superficie de Rh(111) bajo la capa de grafeno en el moiré $(6 \times 6)_{Rh}$. La capa de grafeno con su corrugación original (sin tener en cuenta el oxígeno) se ha representado sobre los átomos de oxígeno para que la comprensión de la gráfica sea intuitiva: la posición de un único átomo de oxígeno en las zonas *top* del moiré es más favorable. Abajo: se muestran las barreras energéticas de difusión calculadas por el método cNEB a lo largo del camino indicado en la imagen superior y marcado con átomos de los mismos colores en la gráfica. Cada paso en la difusión consiste en un salto entre dos posiciones *hollow* adyacentes (hcp o fcc).

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

Si nos centramos ahora en la movilidad de los átomos de oxígeno bajo el grafeno, es importante saber que, sobre superficies metálicas, la difusión tiene lugar por medio de saltos entre posiciones *hollow* adyacentes [52]. Cuando colocamos una capa de grafeno sobre este sistema, la difusión sigue siendo posible y los saltos son los mismos. En la parte inferior de la figura 4.18 se muestra el camino de difusión de un átomo de oxígeno a lo largo de un lateral de la celda unidad (6×6) en el que se incluye una zona alta y otra baja del moiré. Las barreras obtenidas bajo el grafeno son un poco superiores a las obtenidas en la superficie de rodio limpia (~ 0.5 eV): bajo la zona alta, dichas barreras son de 0.72 eV mientras que la barrera correspondiente al cambio de zona alta a zona baja es de 1.04 eV. Después, una vez en la zona baja, esta barrera baja un poco a 0.85 eV. Todos estos valores por separado son lo suficientemente bajos como para permitir la difusión en cualquier zona a las temperaturas de preparación de la muestra ($\sim 280^\circ\text{C}$). Sin embargo, debemos tener en cuenta no sólo las barreras energéticas, sino también la modulación de las energías relativas a lo largo del patrón de moiré previamente mencionadas. Es decir, que, a pesar de que las alturas de las barreras son parecidas, la diferencia energética entre la posición final e inicial de cada salto de dicho camino varía mucho. Esto se traduce, por lo tanto, en que bajo las zonas altas del grafeno, la difusión sí puede darse pero no el paso de la zona alta a la baja ya que, en dicho caso, la barrera que un átomo tendría que superar no sólo es la correspondiente al salto sino la suma de ésta más la diferencia de energías relativas (~ 2.5 eV en total). La conclusión, entonces, es que en este moiré (6×6), en el cual el paso de una zona alta a otra zona alta adyacente supone necesariamente el paso por una zona baja, la difusión en la intercara no podría darse más que dentro de una misma zona alta del moiré.

Si bien este moiré, $(6 \times 6)_{\text{Rh}}$ ó $[(\sqrt{43} \times \sqrt{43}) - R7.6^\circ]_{\text{G}}$, comparte muchas propiedades con el moiré “normal” $(12 \times 12)_{\text{G}}$, que predomina en la superficie (corrugación, distancias de adsorción, etc) y sobre el cual se han realizado los experimentos, hay una característica que justo en la difusión del oxígeno bajo el grafeno puede estar jugando un papel clave. En los moirés de mayor tamaño formados en grafeno/Rh(111), las zonas altas están unidas por una zona de altura intermedia que en el moiré “normal” se corresponde con la zona de la celda denominada FCC. El motivo obvio de haber utilizado una celda de menor tamaño en los cálculos iniciales es el del coste computacional. Sin embargo, vista la necesidad de utilizar una celda de mayor tamaño, se han realizado algunos cálculos concretos en un moiré de mayor dimensión en el que ya se observan las citadas zonas de altura intermedia: el moiré $[(\sqrt{91} \times \sqrt{91}) - R27^\circ]_{\text{G}}$. En este moiré se ha calculado la barrera de difusión en la zona de altura intermedia resultando ser de

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

1.4 eV, igualmente accesible a la temperatura de preparación experimental de la muestra. Como bien se ha descrito para el moiré pequeño, en este salto se ha tenido en cuenta la energía relativa entre la zona alta y la zona intermedia ($E_1 - E_0$ en la figura 4.19). Esta diferencia en energías ha sido obtenida tanto para el moiré de tamaño intermedio $[(\sqrt{91} \times \sqrt{91})\text{-R}27^\circ]_G$ como para el moiré “normal” $(12 \times 12)_G$, siendo de 0.69 eV para el primero y 0.58 eV para el “normal”, por lo que la barrera de difusión bajo el moiré “normal”, $(12 \times 12)_G$ sería, en principio, inferior al obtenido en el $[(\sqrt{91} \times \sqrt{91})\text{-R}27^\circ]_G$, esto es 1.4 eV.

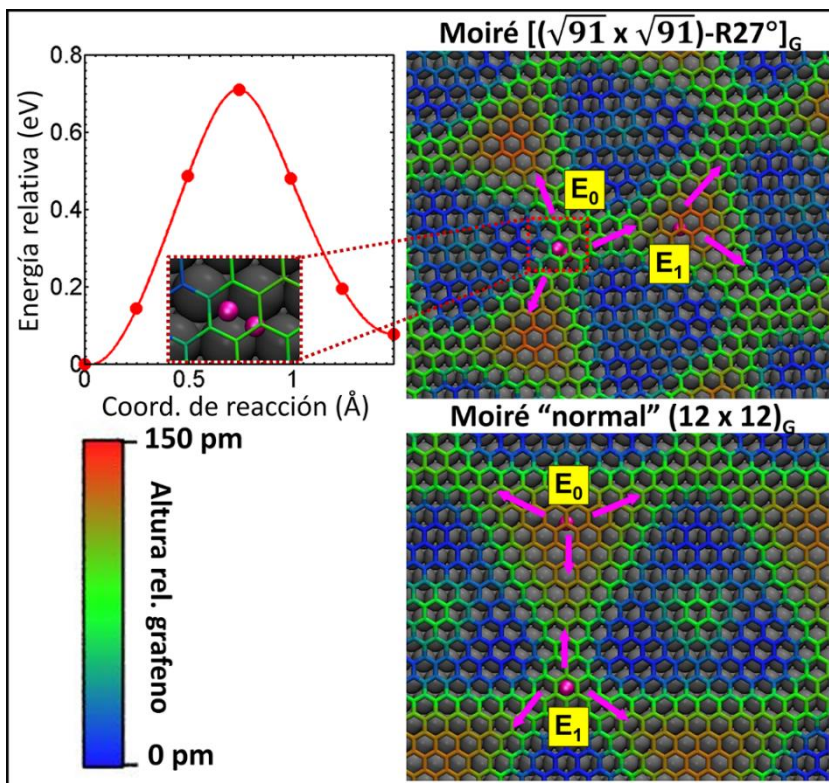


Figura 4.19. A la derecha se muestran las vistas de la estructura atómica calculada mediante DFT de dos de los moirés más grandes en los cuales ya se observa una transición diferente de zona alta de la celda unidad del moiré a zona alta de la celda vecina en la difusión de oxígeno bajo el grafeno: en estos casos la movilidad del átomo de oxígeno intercalado es diferente comparado con el moiré $(6 \times 6)_{Rh}$ menor. En principio, los átomos intercalados podrán, en términos energéticos, moverse por aquellas zonas altas (E_0) e intermedias (E_1) del moiré siguiendo las flechas rosas de los esquemas mientras que las zonas azules (*bridge*) serán energéticamente menos favorables. En la gráfica de la izquierda se muestra la barrera energética, calculada mediante DFT, para la difusión bajo el moiré $[(\sqrt{91} \times \sqrt{91})\text{-R}27^\circ]_G$ de un átomo de oxígeno a una posición *hollow* adyacente en la zona de altura media del moiré en el que se ha tenido en cuenta ya la diferencia energética entre la zona más favorable (E_0) y la zona de altura intermedia (E_1).

Los resultados de los cálculos DFT mostrados aquí confirman, por lo tanto, ciertas observaciones experimentales que de otro modo habrían quedado sin entender: en nuestros datos mostrados a lo largo de este capítulo se observaba a menudo zonas altas del moiré “normal” con oxígeno bajo ellas mientras que las zonas bajas del moiré quedaban unidas al substrato metálico; dejando por lo tanto dichas zonas intercaladas aisladas. Éste efecto sería difícilmente comprensible si el átomo de oxígeno en cuestión tuviese que difundir a través de las zonas más ancladas. Así, con estos cálculos se confirma que dicho átomo difundirá de zona alta en zona alta a través de las áreas de altura intermedia sin tener que atravesar en ningún momento las zonas *bridge*.

4.4.4. Desacoplamiento de las zonas *bridge* del moiré

Gracias a los experimentos, además de probar la difusión de átomos individuales de zona *top* a zona *top*, hemos sido capaces de explicar el paso siguiente, gracias al cual el oxígeno consigue penetrar también en las zonas *bridge* fuertemente ancladas al metal. Este paso es imprescindible ya que, sin él, no se observaría el recubrimiento completo grafeno/O-(2×1)/Rh(111) de la intercara.

Las figuras 4.20a y b son imágenes de STM medidas a temperatura ambiente sobre una misma zona de la superficie con un intervalo de tiempo de menos de 50 minutos. En ellas se observa la primera etapa en el proceso de intercalación en la que únicamente algunas zonas concretas (bordes de escalón) muestran un pequeño grado de intercalación. Es importante notar que, además de zonas altas del moiré más corrugadas debido a la presencia de átomos de oxígeno bajo ellas, aparecen ya algunas hileras uniendo dichas zonas altas.

En la primera imagen se han situado asteriscos verdes al lado de ciertas zonas altas del moiré en las que se ha dado la intercalación y, además, las zonas altas se han unido formando hileras. Estas áreas han sido destacadas de entre todas las demás ya que, en la siguiente imagen, la zona intercalada ha cambiado y la hilera ha modificado su dirección o se ha acortado. Las imágenes c y d muestran un zoom de la zona marcada con un recuadro negro en la figura b. En ellas se observa claramente (óvalo verde) éste efecto previamente descrito: en la primera, la hilera de arriba forma una especie de T mientras que en la segunda, la zona *top* de debajo de la hilera deja de estar unida a ella y, en cambio, ésta se alarga hacia la izquierda uniéndose a la siguiente zona *top* en esa dirección.

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

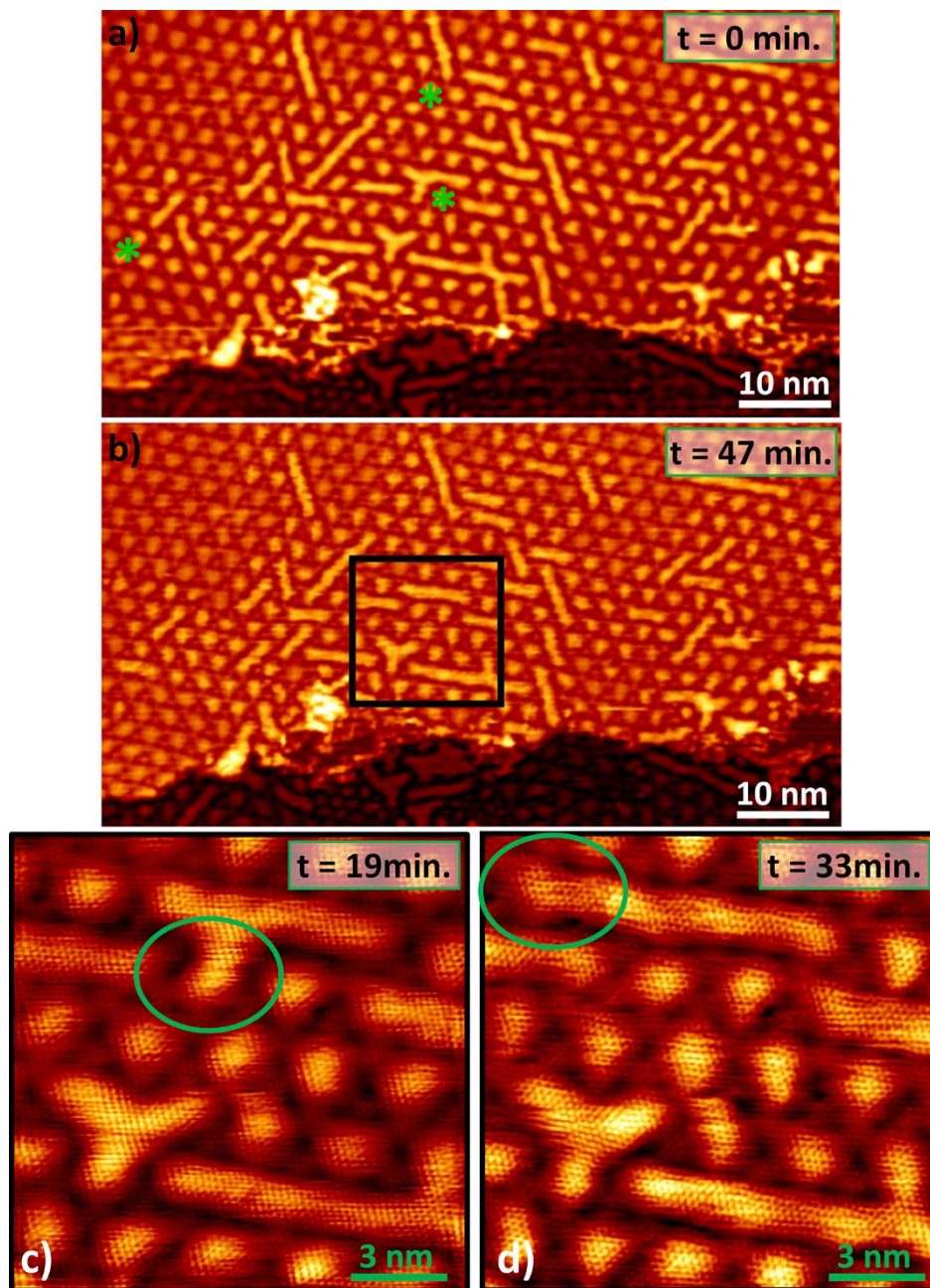


Figura 4.20. Observación de la movilidad del oxígeno bajo el grafeno a través de imágenes de STM tomadas en un intervalo corto de tiempo sobre una misma región. Los puntos marcados con asteriscos verdes en la imagen **a)** modifican la posición de las zonas levantadas por el oxígeno en la siguiente imagen **b)**. Este efecto también puede ser observado en las imágenes **c)** y **d)** de mayor resolución de la zona marcada con un recuadro negro en **b)** y que fueron tomadas en tiempos intermedios entre **a)** y **b)**. **a)** $V_{\text{muestra}} = 200 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 7.1 \text{ nA}$; **b)** $V_{\text{muestra}} = 100 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 5.9 \text{ nA}$; **c)** $V_{\text{muestra}} = 100 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 5.9 \text{ nA}$; **d)** $V_{\text{muestra}} = 100 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 8.6 \text{ nA}$.

Lo descrito a partir de estas imágenes de STM demuestra que, en las primeras etapas de intercalación, los átomos de oxígeno son capaces de migrar de una zona alta aislada a otra zona alta, seguramente por caminos que no implican las zonas más fuertemente acopladas (*bridge*) del moiré. Y por otro lado, en las zonas altas con una concentración de átomos de oxígeno suficiente, el hecho de estar corrugando tanto la monocapa de grafeno, seguramente facilite que, llegado un punto, sea favorable desacoplar las zonas *bridge* para dejar más espacio a los átomos de oxígeno de la intercara. Así, este proceso de desacoplamiento de las zonas *bridge*, parece ser accesible incluso a temperaturas cercanas a la ambiente[‡]. Descrito este proceso de llenado de las zonas *bridge* debido a un efecto de difusión colectiva de átomos de oxígeno, queda ya explicado el paso final gracias al cual somos capaces de llenar toda la intercara con átomos de oxígeno hasta conseguir la reconstrucción O-(2×1).

4.5. Resumen

En este capítulo ha quedado explicado de manera completa el proceso de intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111) y sus diferentes etapas. Gracias a la combinación de experimentos de STM, LEED y AES con cálculos de primeros principios, se ha estudiado, por un lado, el comportamiento de la corrugación en función de la etapa de la intercalación y su relación con el desacoplamiento electrónico [59]. Y, por otro lado, los diferentes procesos que llevan a la intercalación en este sistema [60]: disociación de la molécula de oxígeno sobre el grafeno, difusión superficial, penetración en defectos superficiales, difusión individual en la intercara y, por último, desacoplamiento de las zonas *bridge* que permite alcanzar el recubrimiento O-(2×1).

Todos los resultados experimentales han sido obtenidos gracias al estudio previo de los parámetros óptimos de preparación de la muestra. Se ha determinado la estrecha ventana de temperaturas a las cuales se obtiene intercalación. Además, la presión de oxígeno relativamente baja, ha permitido que seamos capaces de observar cada paso en la intercalación simplemente variando el tiempo de exposición.

[‡] No es descartable que en las observaciones mostradas en la figura 4.20, la punta del STM ejerza cierta influencia en el movimiento colectivo de átomos de oxígeno bajo el grafeno. Las barreras involucradas, en cualquier caso, deberían ser accesibles a temperaturas cercanas a la ambiente.

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

El incremento de la corrugación del patrón de moiré ha quedado relacionado con las primeras etapas de la incorporación de átomos de oxígeno a la intercara, mientras que una disminución drástica de dicha corrugación se obtiene en las últimas etapas de la intercalación. Este proceso acaba finalmente con la formación de una estructura O-(2×1) en la que se ha observado, tanto experimental, como teóricamente, la recuperación de la dispersión lineal en las cercanías del punto de Dirac el cual queda desplazado ~0.65 eV sobre el nivel de Fermi.

Por otro lado, la intercalación en el sistema grafeno/Rh(111), en el cual inicialmente no se observan áreas del metal desnudo, se da gracias a la disociación de la molécula de oxígeno sobre zonas bajas del moiré. En dichas zonas, la interacción tan alta del grafeno con el sustrato da paso a una cierta transparencia química haciendo que el proceso de disociación en estas zonas se parezca, en parte, al proceso de disociación sobre metales. Una vez disociado, el oxígeno es capaz de difundir fácilmente sobre la superficie siguiendo las zonas bajas y medias del moiré. La penetración ha sido experimentalmente observada cerca de defectos superficiales tales como bordes de escalón y, tal vez, fronteras de dominio. En dichas zonas, el oxígeno es capaz de retirar átomos de carbono en pequeñas regiones y de oxidar el borde de grafeno de estos agujeros, levantando la capa de grafeno y permitiendo el paso de átomos de oxígeno a la intercara. Una vez ahí, inicialmente los átomos de oxígeno individuales son capaces de difundir bajo el grafeno de zona alta del moiré en zona alta, pasando a través de las zonas de altura intermedia y evitando las zonas más fuertemente ancladas (*bridge*). Una vez la densidad de átomos en un área es suficientemente alta en las zonas *top*, la corrugación de la lámina de grafeno es tal que finalmente cede, elevando las zonas *bridge*, creando hileras entre zonas *top* y aumentando el área accesible a los átomos de oxígeno. Este último efecto, observado incluso a temperatura ambiente, explica por qué es posible recubrir completamente la intercara con la estructura final O-(2×1).

4.6. Bibliografía

- [1] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. "Intercalation compounds of graphite". *Advances in Physics* **51**, 1-186 (2002).
- [2] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov and U. Starke. "Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation". *Physical Review Letters* **103**, 246804 (2009).
- [3] J. A. Robinson, M. Hollander, M. LaBella, K. A. Trumbull, R. Cavalero and D. W. Snyder. "Epitaxial Graphene Transistors: Enhancing Performance via Hydrogen Intercalation". *Nano Letters* **11**, 3875-3880 (2011).
- [4] S. Oida, F. R. McFeely, J. B. Hannon, R. M. Tromp, M. Copel, Z. Chen, Y. Sun, D. B. Farmer and J. Yurkas. "Decoupling graphene from SiC(0001) via oxidation". *Physical Review B* **82**, 041411 (2010).
- [5] I. Gierz, T. Suzuki, R. T. Weitz, D. S. Lee, B. Krauss, C. Riedl, U. Starke, H. Hochst, J. H. Smet, C. R. Ast and K. Kern. "Electronic decoupling of an epitaxial graphene monolayer by gold intercalation". *Physical Review B* **81**, 235408 (2010).
- [6] C. Virojanadara, S. Watcharinyanon, A. A. Zakharov and L. I. Johansson. "Epitaxial graphene on 6H-SiC and Li intercalation". *Physical Review B* **82**, 205402 (2010).
- [7] K. V. Emtsev, A. A. Zakharov, C. Coletti, S. Forti and U. Starke. "Ambipolar doping in quasifree epitaxial graphene on SiC(0001) controlled by Ge intercalation". *Physical Review B* **84**, 125423 (2011).
- [8] S. L. Wong, H. Huang, Y. Z. Wang, L. Cao, D. C. Qi, I. Santoso, W. Chen and A. T. S. Wee. "Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC (0001) by Fluorine Intercalation from a Molecular Source". *ACS Nano* **5**, 7662-7668 (2011).
- [9] A. L. Walter, K. J. Jeon, A. Bostwick, F. Speck, M. Ostler, T. Seyller, L. Moreschini, Y. S. Kim, Y. J. Chang, K. Horn and E. Rotenberg. "Highly p-doped epitaxial graphene obtained by fluorine intercalation". *Applied Physics Letters* **98**, 184102 (2011).
- [10] L. Meng, R. T. Wu, H. T. Zhou, G. Li, Y. Zhang, L. F. Li, Y. L. Wang and H. J. Gao. "Silicon intercalation at the interface of graphene and Ir(111)". *Applied Physics Letters* **100**, 083101 (2012).

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

[11] M. Petrovic, I. S. Rakic, S. Runte, C. Busse, J. T. Sadowski, P. Lazic, I. Pletikosic, Z. H. Pan, M. Milun, P. Pervan, N. Atodiresei, R. Brako, D. Sokcevic, T. Valla, T. Michely and M. Kralj. *"The mechanism of caesium intercalation of graphene"*. Nature Communications **4**, 2772 (2013).

[12] S. Schumacher, T. O. Wehling, P. Lazic, S. Runte, D. F. Forster, C. Busse, M. Petrovic, M. Kralj, S. Blugel, N. Atodiresei, V. Caciuc and T. Michely. *"The Backside of Graphene: Manipulating Adsorption by Intercalation"*. Nano Letters **13**, 5013-5019 (2013).

[13] S. Schumacher, D. F. Forster, M. Rosner, T. O. Wehling and T. Michely. *"Strain in Epitaxial Graphene Visualized by Intercalation"*. Physical Review Letters **110**, 086111 (2013).

[14] S. Schumacher, F. Huttmann, M. Petrovic, C. Witt, D. F. Forster, C. Vo-Van, J. Coraux, A. J. Martínez-Galera, V. Sessi, I. Vergara, R. Ruckamp, M. Gruninger, N. Schleheck, F. M. Z. Heringdorf, P. Ohresser, M. Kralj, T. O. Wehling and T. Michely. *"Europium underneath graphene on Ir(111): Intercalation mechanism, magnetism, and band structure"*. Physical Review B **90**, 235437 (2014).

[15] E. Granas, J. Knudsen, U. A. Schroder, T. Gerber, C. Busse, M. A. Arman, K. Schulte, J. N. Andersen and T. Michely. *"Oxygen Intercalation under Graphene on Ir(111): Energetics, Kinetics, and the Role of Graphene Edges"*. ACS Nano **6**, 9951-9963 (2012).

[16] R. Larciprete, S. Ulstrup, P. Lacovig, M. Dalmiglio, M. Bianchi, F. Mazzola, L. Hornekaer, F. Orlando, A. Baraldi, P. Hofmann and S. Lizzit. *"Oxygen Switching of the Epitaxial Graphene-Metal Interaction"*. ACS Nano **6**, 9551-9558 (2012).

[17] P. Sutter, J. T. Sadowski and E. A. Sutter. *"Chemistry under Cover: Tuning Metal-Graphene Interaction by Reactive Intercalation"*. Journal of the American Chemical Society **132**, 8175-8179 (2010).

[18] C. Enderlein, Y. S. Kim, A. Bostwick, E. Rotenberg and K. Horn. *"The formation of an energy gap in graphene on ruthenium by controlling the interface"*. New Journal of Physics **12**, 033014 (2010).

[19] L. Jin, Q. Fu, R. T. Mu, D. L. Tan and X. H. Bao. *"Pb intercalation underneath a graphene layer on Ru(0001) and its effect on graphene oxidation"*. Physical Chemistry Chemical Physics **13**, 16655-16660 (2011).

[20] L. Huang, Y. Pan, L. D. Pan, M. Gao, W. Y. Xu, Y. D. Que, H. T. Zhou, Y. L. Wang, S. X. Du and H. J. Gao. *"Intercalation of metal islands and films at the interface of epitaxially grown graphene and Ru(0001) surfaces"*. Applied Physics Letters **99**, 163107 (2011).

- [21] Y. Cui, J. F. Gao, L. Jin, J. J. Zhao, D. L. Tan, Q. Fu and X. H. Bao. "An Exchange Intercalation Mechanism for the Formation of a Two-Dimensional Si Structure Underneath Graphene". *Nano Research* **5**, 352-360 (2012).
- [22] G. Li, H. T. Zhou, L. D. Pan, Y. Zhang, L. Huang, W. Y. Xu, S. X. Du, M. Ouyang, A. C. Ferrari and H. J. Gao. "Role of Cooperative Interactions in the Intercalation of Heteroatoms between Graphene and a Metal Substrate". *Journal of the American Chemical Society* **137**, 7099-7103 (2015).
- [23] H. Y. Cun, M. Iannuzzi, A. Hemmi, J. Osterwalder and T. Greber. "An implantation beneath graphene on Ru(0001): Nanotents and "can-opener" effect". *Surface Science* **634**, 95-102 (2015).
- [24] A. Y. Dong, Q. Fu, M. M. Wei, Y. Liu, Y. X. Ning, F. Yang, H. Bluhm and X. H. Bao. "Facile oxygen intercalation between full layer graphene and Ru(0001) under ambient conditions". *Surface Science* **634**, 37-43 (2015).
- [25] X. M. Fei, L. Z. Zhang, W. D. Xiao, H. Chen, Y. D. Que, L. W. Liu, K. Yang, S. X. Du and H. J. Gao. "Structural and Electronic Properties of Pb- Intercalated Graphene on Ru(0001)". *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 9839-9844 (2015).
- [26] E. Voloshina, N. Berdunov and Y. Dedkov. "Restoring a nearly free-standing character of graphene on Ru(0001) by oxygen intercalation". *Scientific Reports* **6**, 20285 (2016).
- [27] F. Calleja, H. Ochoa, M. Garnica, S. Barja, J. J. Navarro, A. Black, M. M. Otrokov, E. V. Chulkov, A. Arnau, A. L. Vázquez de Parga, F. Guinea and R. Miranda. "Spatial variation of a giant spin-orbit effect induces electron confinement in graphene on Pb islands". *Nature Physics* **11**, 43-47 (2015).
- [28] M. Sicot, P. Leicht, A. Zusan, S. Bouvron, O. Zander, M. Weser, Y. S. Dedkov, K. Horn and M. Fonin. "Size-selected epitaxial nanoislands underneath graphene moire on Rh(111)". *ACS Nano* **6**, 151-158 (2012).
- [29] A. J. Martínez-Galera, U. A. Schroder, F. Huttmann, W. Jolie, F. Craes, C. Busse, V. Caciuc, N. Atodiresei, S. Blugel and T. Michely. "Oxygen orders differently under graphene: new superstructures on Ir(111)". *Nanoscale* **8**, 1932-1943 (2016).
- [30] U. A. Schroder, E. Granas, T. Gerber, M. A. Arman, A. J. Martínez-Galera, K. Schulte, J. N. Andersen, J. Knudsen and T. Michely. "Etching of graphene on Ir(111) with molecular oxygen". *Carbon* **96**, 320-331 (2016).
- [31] K. Gotterbarm, W. Zhao, O. Hofert, C. Gleichweit, C. Papp and H. P. Steinrück. "Growth and oxidation of graphene on Rh(111)". *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 19625-19631 (2013).

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

[32] T. Matsushima, D. B. Almy and J. M. White. "*The reactivity and auger chemical shift of oxygen adsorbed on platinum*". Surface Science **67**, 89-108 (1977).

[33] H. H. Madden. "*Chemical information from Auger electron spectroscopy*". Journal of Vacuum Science & Technology **18**, 677-689 (1981).

[34] J. Gustafson, A. Mikkelsen, M. Borg, E. Lundgren, L. Kohler, G. Kresse, M. Schmid, P. Varga, J. Yuhara, X. Torrelles, C. Quirós and J. N. Andersen. "*Self-limited growth of a thin oxide layer on Rh(111)*". Physical Review Letters **92**, 126102 (2004).

[35] H. Over. "*Crystallographic study of interaction between adspecies on metal surfaces*". Progress in Surface Science **58**, 249-376 (1998).

[36] S. Schwegmann, H. Over, V. DeRenzi and G. Ertl. "*The atomic geometry of the O and CO+O phases on Rh(111)*". Surface Science **375**, 91-106 (1997).

[37] L. Kohler, G. Kresse, M. Schmid, E. Lundgren, J. Gustafson, A. Mikkelsen, M. Borg, J. Yuhara, J. N. Andersen, M. Marsman and P. Varga. "*High-coverage oxygen structures on Rh(111): Adsorbate repulsion and site preference is not enough*". Physical Review Letters **93**, 266103 (2004).

[38] Y. D. Kim, A. P. Seitsonen and H. Over. "*The atomic geometry of oxygen-rich Ru(0001) surfaces: coexistence of (1 x 1)O and RuO₂(110) domains*". Surface Science **465**, 1-8 (2000).

[39] K. C. Wong, W. Liu and K. A. R. Mitchell. "*LEED crystallographic analysis for the Rh(111)-(2x1)-O surface structure*". Surface Science **360**, 137-143 (1996).

[40] A. J. Martínez-Galera, I. Brihuega and J. M. Gómez-Rodríguez. "*Ethylene Irradiation: A New Route to Grow Graphene on Low Reactivity Metals*". Nano Letters **11**, 3576-3580 (2011).

[41] H. González-Herrero, P. Pou, J. Lobo-Checa, D. Fernández-Torre, F. Craes, A. J. Martínez-Galera, M. M. Ugeda, M. Corso, J. E. Ortega, J. M. Gómez-Rodríguez, R. Pérez and I. Brihuega. "*Graphene Tunable Transparency to Tunneling Electrons: a Direct Tool to Measure the Local Coupling*". ACS Nano **10**, 5131 (2016).

[42] G. Kresse and J. Furthmüller. "*Efficient iterative schemes for $\textit{ab initio}$ total-energy calculations using a plane-wave basis set*". Physical Review B **54**, 11169-11186 (1996).

[43] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. "*Generalized Gradient Approximation Made Simple*". Physical Review Letters **77**, 3865-3868 (1996).

- [44] S. Grimme. "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction". *Journal of Computational Chemistry* **27**, 1787-1799 (2006).
- [45] P. E. Blöchl. "Projector augmented-wave method". *Physical Review B* **50**, 17953-17979 (1994).
- [46] G. Kresse and D. Joubert. "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method". *Physical Review B* **59**, 1758-1775 (1999).
- [47] A. Martín-Recio, C. Romero-Muniz, A. J. Martínez-Galera, P. Pou, R. Pérez and J. M. Gómez-Rodríguez. "Tug-of-war between corrugation and binding energy: revealing the formation of multiple moire patterns on a strongly interacting graphene-metal system". *Nanoscale* **7**, 11300-11309 (2015).
- [48] T. Ando, T. Nakanishi and R. Saito. "Berry's phase and absence of back scattering in carbon nanotubes". *Journal of the Physical Society of Japan* **67**, 2857-2862 (1998).
- [49] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, C. Berger and J. Y. Veuillen. "Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by scanning-tunneling microscopy". *Physical Review B* **76**, 041403 (2007).
- [50] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea and J. M. Gómez-Rodríguez. "Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism". *Physical Review Letters* **104**, 096804 (2010).
- [51] G. Henkelman, B. P. Uberuaga and H. Jonsson. "A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths". *Journal of Chemical Physics* **113**, 9901-9904 (2000).
- [52] O. R. Inderwildi, D. Lebiez, O. Deutschmann and J. Warnatz. "Coverage dependence of oxygen decomposition and surface diffusion on rhodium (111): A DFT study". *Journal of Chemical Physics* **122**, (2005).
- [53] A. B. Preobrajenski, M. L. Ng, A. S. Vinogradov and N. Martensson. "Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates". *Physical Review B* **78**, 073401 (2008).
- [54] A. M. Suárez, L. R. Radovic, E. Bar-Ziv and J. O. Sofo. "Gate-Voltage Control of Oxygen Diffusion on Graphene". *Physical Review Letters* **106**, 146802 (2011).
- [55] G. Li, H. Zhou, L. Pan, Y. Zhang, L. Huang, W. Xu, S. Du, M. Ouyang, A. C. Ferrari and H.-J. Gao. "Role of Cooperative Interactions in the Intercalation of

Capítulo 4. Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): coexistencia de grafeno fuertemente acoplado y desacoplado

Heteroatoms between Graphene and a Metal Substrate". Journal of the American Chemical Society **137**, 7099-7103 (2015).

[56] C. Xia, S. Watcharinyanon, A. A. Zakharov, R. Yakimova, L. Hultman, L. I. Johansson and C. Virojanadara. "*Si intercalation/deintercalation of graphene on 6S_HS-SiC(0001)*". Physical Review B **85**, 045418 (2012).

[57] L. Ma, X. C. Zeng and J. Wang. "*Oxygen Intercalation of Graphene on Transition Metal Substrate: An Edge-Limited Mechanism*". The Journal of Physical Chemistry Letters **6**, 4099-4105 (2015).

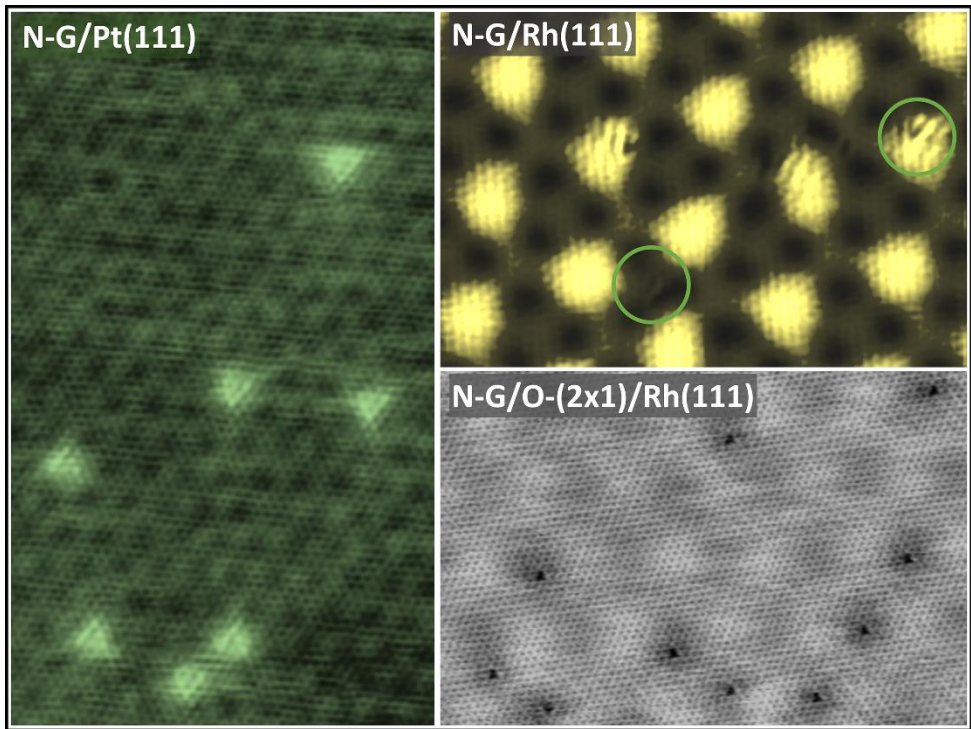
[58] M. V. Ganduglia-Pirovano and M. Scheffler. "*Structural and electronic properties of chemisorbed oxygen on Rh(111)*". Physical Review B **59**, 15533-15543 (1999).

[59] C. Romero-Muñiz, A. Martín-Recio, P. Pou, J. M. Gómez-Rodríguez and R. Pérez. "*Strong dependence of flattening and decoupling of graphene on metals on the local distribution of intercalated oxygen atoms*". Carbon **101**, 129-134 (2016).

[60] A. Martín-Recio, C. Romero-Muñiz, P. Pou, R. Pérez and J. M. Gómez-Rodríguez. "*Intercalation Mechanisms, Processes and Oxygen Mobility on Graphene on Rh(111)*". En preparación.

Capítulo 5.

Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición substitucional



Como ya se mencionó en capítulos anteriores, el objetivo de muchos experimentos llevados a cabo durante los últimos años es el de modificar las propiedades del grafeno a nuestro antojo para poder aplicar este material en diferentes dispositivos tecnológicos futuros [1-4]. Muchos de ellos se han centrado en la apertura de un gap y en la modificación de la concentración de portadores de carga. Con este objetivo de diseñar las propiedades electrónicas del grafeno, la posibilidad de introducir aceptores/donores de carga tales como átomos de boro/nitrógeno ha sido estudiada y discutida en detalle [5-10]. Además, el grafeno dopado con nitrógeno, en el cual nos centraremos en este capítulo, ha demostrado tener unas interesantísimas propiedades catalíticas en varias reacciones electroquímicas [11-15] como, por ejemplo, en la reducción de oxígeno o de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), las cuales son muy útiles en aplicaciones en celdas o células de combustible o en biosensores respectivamente.

En este capítulo centramos nuestra atención en el dopaje del grafeno con nitrógeno. Para conseguir una muestra de grafeno con átomos de nitrógeno incorporados a su red bidimensional, se han utilizado hasta ahora diferentes técnicas como la deposición química en fase vapor (CVD) [16-21], tratamientos por plasma de nitrógeno atómico [5, 22-25], reacciones redox o de reducción-oxidación [26], implantación iónica [9, 27, 28] o un proceso mejorado basado en esta última técnica [8, 29-31]. Ésta consiste básicamente en llevar a cabo un calentamiento posterior a altas temperaturas tras la implantación y ya ha demostrado que mejora la calidad cristalina de la monocapa, produciendo sólo dos especies de grupos C-N en la red [8]: nitrógeno grafítico y piridínico. El primero es el comúnmente denominado nitrógeno substitucional ya que consiste en substituir un átomo de la red de carbono por un nitrógeno. Mientras que el segundo involucra la formación de algún defecto en la red ya que el nitrógeno se coloca en posición substitucional pero enlazándose sólo a dos carbonos vecinos. Algunos ejemplos de estos nitrógenos grafíticos y piridínicos se muestran en la representación esquemática de la figura 5.1. También se muestran en esta figura otros tipos de defectos que el nitrógeno puede formar en la red del grafeno.

La estabilidad en el grafeno de los nitrógenos substitucionales y piridínicos ha sido previamente estudiada, mostrando que la estructura del nitrógeno grafítico es energéticamente más favorable a pesar de que ambos pueden ser estables cuando existen defectos en la superficie o han sido creados durante el bombardeo [19, 29, 32, 33]. Por este motivo, el grafeno crecido epitaxialmente sobre metales parece ser la plataforma perfecta para este tipo de estudios gracias a su altísima calidad y cristalinidad en la mayoría de los casos [34-36]. Por otro lado, los desplazamientos en energía del cono de Dirac debido al dopaje introducido por un nitrógeno

Capítulo 5. Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición substitucional

substitucional y otro piridínico son opuestos: el nitrógeno grafitico produce dopaje de tipo n mientras que el piridínico mueve la banda π en dirección contraria [18, 19].

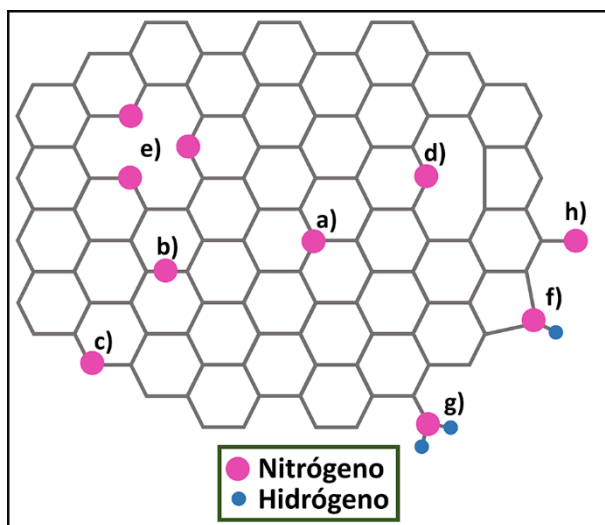


Figura 5.1. Representación esquemática de las posibles incorporaciones del nitrógeno a la red de grafeno. **a)** Substitucional o grafitico, **b)** intersticial o adátomo en posición *bridge*, **c)** de tipo piridínico, **d)** piridínico en vacante, **e)** tres nitrógenos piridínicos, **f)** de tipo pirrol, **g)** amina, **h)** nitrilo.

Por eso, el objetivo principal de los trabajos que se presentan en este capítulo es intentar crear una muestra de grafeno crecida sobre metal, únicamente dopada con nitrógeno grafitico. Para ello se han utilizado dos técnicas diferentes: CVD con la molécula de *s*-triacina descrita en el capítulo 2 y por medio de un método mejorado basado en la implantación de nitrógeno ionizado. Se discutirán los dos métodos de preparación de la muestra por separado ya que los resultados obtenidos con cada uno de ellos han resultado ser muy distintos. Ambos han sido probados en dos sistemas grafeno-metal diferentes: grafeno/Pt(111), como modelo de acoplamiento débil con el metal, y grafeno/Rh(111), modelo de acoplamiento fuerte. Con el método de implantación + calentamiento, hemos sido capaces de obtener muestras con nitrógeno en posición únicamente substitucional y sugerimos que es el calentamiento a posteriori el que facilita la recombinación atómica en la red del grafeno y la eliminación de los defectos creados durante el bombardeo; lo cual lleva a que sólo queden nitrógenos grafiticos en la muestra. Este proceso ha sido desvelado gracias a las medidas de STM tomadas tras el bombardeo, antes y después del calentamiento de la muestra. También se ha realizado un estudio de los efectos producidos por el bombardeo a diferentes energías, los cuales han sido

estudiados tanto por medio de STM, como con medidas de LEED y AES. Por último, este método basado en la implantación de iones ha sido aplicado también para la obtención de grafeno dopado con nitrógeno en las muestras de grafeno/O-(2×1)/Rh(111) en la cual, como se mostrará, la estructura de los átomos de nitrógeno ha resultado ser distinta a lo esperado.

Este capítulo está dividido en tres apartados principales en los cuales se discutirá cada uno de los sustratos por separado: grafeno/Pt(111), grafeno/Rh(111) y grafeno/O-(2×1)/Rh(111). También se ha añadido un cuarto apartado en el que se describirán las principales conclusiones en cada uno de los sistemas grafeno-sustrato previamente mencionados.

5.1. N-grafeno/Pt(111): un ejemplo de dopaje de grafeno débilmente acoplado al metal

En este apartado se detallan los resultados obtenidos sobre el crecimiento de grafeno dopado con nitrógeno en la cara (111) de un monocristal de platino. Éste es el único caso en el que se ha utilizado un metal diferente al rodio durante la presente tesis. En este caso, se ha querido estudiar, mediante STM, la estructura del nitrógeno en este sistema de grafeno-metal débilmente acoplado ya que la corrugación de los diversos moirés en este sistema es muy pequeña, lo cual facilitará la distinción de los defectos y su identificación. Así, el estudio inicial y la obtención de los parámetros óptimos para el crecimiento del grafeno dopado con nitrógeno resultarán más sencillos.

Es importante tener en cuenta una serie de detalles básicos de este nuevo sistema grafeno-metal. Como se mencionó en el capítulo 1, al contrario de lo observado en grafeno/Rh(111), el grafeno crecido sobre Pt(111) mantiene casi intactas las propiedades del grafeno prístino gracias a su débil interacción [34, 36, 37]. Debido a este débil acoplamiento, el grafeno crece formando diferentes dominios rotacionales sobre el sustrato, lo cual da lugar a la formación de diversos patrones de moiré [38, 39]. Los experimentos de fotoemisión muestran la conservación de la dispersión lineal de las bandas π del grafeno, así como la velocidad de Fermi de las cuasipartículas. Sin embargo, el dopaje producido sitúa el punto de Dirac a unos 400 meV por encima del nivel de Fermi [37].

El grafeno crecido sobre Pt(111) por CVD con etileno a unos 1000°C, siguiendo el método [39] utilizado previamente en el laboratorio donde esta tesis

Capítulo 5. Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición substitucional

se ha llevado a cabo, produce parches de grafeno con diferentes orientaciones. Sin embargo, hay un moiré que predomina en la muestra: el $(3 \times 3)_G$ ó $[(\sqrt{7} \times \sqrt{7})-R30^\circ]_{Pt}$. La diferencia entre estos moirés, además, es pequeña, por lo que los cálculos que aquí se mostrarán han sido realizados en este moiré $(3 \times 3)_G$ predominante. Cálculos de primeros principios, realizados por el grupo de Rubén Pérez, ya mostraron en trabajos anteriores que la corrugación en esta superestructura es casi nula, de sólo 0.02 Å entre el átomo más cercano al sustrato y el más alejado [37, 40].

5.1.1. Métodos de preparación de la muestra

Para la preparación de nuestro grafeno dopado con nitrógeno sobre Pt(111), hemos seguido dos métodos distintos que se describen a continuación. El primero consiste en la implantación de iones de nitrógeno por bombardeo con N_2 tras la cual se lleva a cabo un calentamiento a altas temperaturas. El segundo, en cambio, es por CVD utilizando la molécula de s-triacina, la cual, como se describió en el capítulo 2, consta de átomos de carbono y de nitrógeno a partes iguales, además de hidrógeno.

Se muestra aquí que, mientras que siguiendo el primer método, los resultados obtenidos son claros y muy reproducibles, el segundo método proporciona dominios de grafeno demasiado pequeños y defectuosos como para poder distinguir claramente aquellos defectos producidos por la presencia de un nitrógeno de aquellos debidos a un defecto en la red del grafeno.

En ambos casos, la superficie de platino fue previamente limpiada con ciclos de bombardeo con iones de argón ($E = 1 \text{ keV}$, $P_{Ar} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$) y calentamiento a 800°C bajo una atmósfera de oxígeno ($P_{O_2} = 5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$) para evitar la formación de estructuras de carbono en la superficie durante la limpieza de la misma.

- Método de implantación de iones en grafeno/metales

Como se mencionó en la introducción de este capítulo y como otros autores han descrito previamente [8, 29-31], este método de dopaje del grafeno consiste en bombardear la muestra de grafeno-metal con iones de nitrógeno a baja energía y calentar la muestra a posteriori a altas temperaturas. En esta subsección, se muestra, en detalle, este método de crecimiento, los parámetros óptimos encontrados para ello y los resultados obtenidos por medio de medidas de STM, LEED y AES.

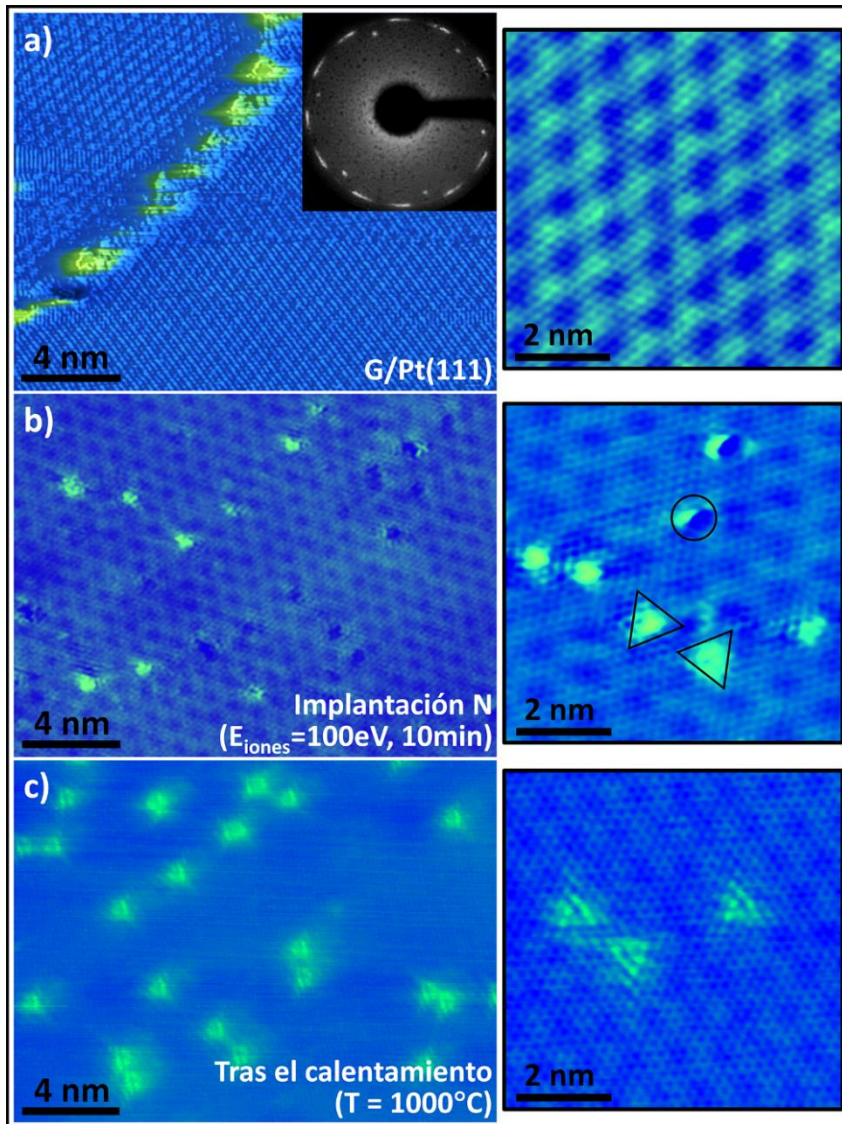


Figura 5.2. Descripción del método de preparación de la muestra de G/Pt(111) con átomos substitucionales de N. **a)** Grafeno crecido sobre Pt(111). En la imagen grande se observan dos patrones de moiré separados por una frontera de grano mientras que en la pequeña se muestra en detalle uno de estos moirés. LEED: se observa la periodicidad del metal y un arco característico del grafeno crecido sobre Pt(111) (izquierda: $V_{\text{muestra}} = -300$ mV, $I_{\text{túnel}} = 3.0$ nA; *inset*: $E_{\text{LEED}} = 63$ eV; derecha: $V_{\text{muestra}} = 40$ mV, $I_{\text{túnel}} = 11.0$ nA). **b)** Grafeno/Pt(111) bombardeado con N_2^+ (4×10^{-6} Torr) con una energía de 100 eV y una corriente de iones de 0.02 μA durante 10 minutos. Aparecen distintos tipos de defectos en la superficie, marcados con triángulos y círculos en la imagen de resolución atómica de la derecha (izquierda: $V_{\text{muestra}} = 620$ mV, $I_{\text{túnel}} = 0.4$ nA; derecha: $V_{\text{muestra}} = 400$ mV, $I_{\text{túnel}} = 3.8$ nA). **c)** Grafeno/Pt(111) bombardeado y calentado a $\sim 1000^\circ\text{C}$ durante 10 minutos. Los defectos de la superficie presentan todos la misma estructura en las imágenes de STM (izquierda: $V_{\text{muestra}} = 1100$ mV, $I_{\text{túnel}} = 9.4$ nA; derecha: $V_{\text{muestra}} = 1000$ mV, $I_{\text{túnel}} = 4.5$ nA).

Capítulo 5. Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición substitucional

Tras la limpieza del metal, se creció el grafeno siguiendo el método de nuestro laboratorio: CVD en UHV con etileno a una presión de 3×10^{-7} Torr a 1000°C durante dos minutos. El resultado de este procedimiento se muestra en las imágenes de STM y en el patrón de LEED de la figura 5.2a. En la primera imagen, aparecen dos dominios rotacionales distintos del grafeno fácilmente distinguibles por la diferencia en periodicidad y orientación de los moirés formados. Debido a esta coexistencia de diferentes rotaciones del grafeno, en el patrón de LEED se aprecia, además de la periodicidad hexagonal del metal, una serie de arcos a la distancia equivalente del grafeno que muestran los diferentes ángulos que adopta éste con respecto a la red del platino. En la imagen de la derecha se muestra, con detalle, uno de estos moirés.

Una vez crecida la monocapa de grafeno sobre la superficie de Pt(111), la muestra es bombardeada con iones de nitrógeno, introduciendo N_2 gas ($P_{\text{N}_2} = 4 \times 10^{-6}$ Torr) en la campana de UHV, y produciendo principalmente N_2^+ [41-43]. Para ello se utilizó el mismo cañón de iones instalado, con un ángulo de incidencia de 45° , en la cámara de preparación, que se utiliza para la limpieza de los monocristales con iones de argón y que quedó descrito en el capítulo 1. En el caso mostrado en la figura 5.2b, la energía usada para acelerar los iones es de 100 eV, el tiempo de bombardeo de ~ 10 minutos y la corriente de iones en muestra de $0.02 \mu\text{A}$. Como se observa en ambas imágenes de STM, la superficie contiene una cierta cantidad de defectos de diferente naturaleza, algunos de los cuales han sido marcados con triángulos y círculos para destacar las diferentes estructuras encontradas.

Sin embargo, tras el calentamiento de la muestra a 1000°C durante ~ 10 minutos, la superficie de la muestra tiene un aspecto completamente distinto. Como se observa en la figura 5.2c, los defectos observados en toda la muestra tienen todos una estructura idéntica. Al resolver atómicamente dichos defectos (figura 5.2c derecha), uno es capaz de describir con precisión dicha estructura: aparece una posición atómica más oscura rodeada por 6 más brillantes formando un triángulo alrededor. Como demostraremos más adelante, esta estructura se puede relacionar inequívocamente con la presencia de un nitrógeno en posición substitucional o grafitica en la red de grafeno. Por lo tanto, este proceso de calentamiento tras el bombardeo de la muestra conduce a una única especie C-N en el sistema de grafeno/Pt(111).

Por otro lado, la energía de bombardeo utilizada en la figura 5.2b de 100 eV no es casualidad sino el resultado de un estudio exhaustivo de la influencia de la energía de los iones en la muestra de grafeno/Pt(111). Éste ha sido realizado

utilizando la combinación de medidas de STM, LEED y AES. Los resultados extraídos de este estudio para tres energías diferentes se describen en detalle en la figura 5.3.

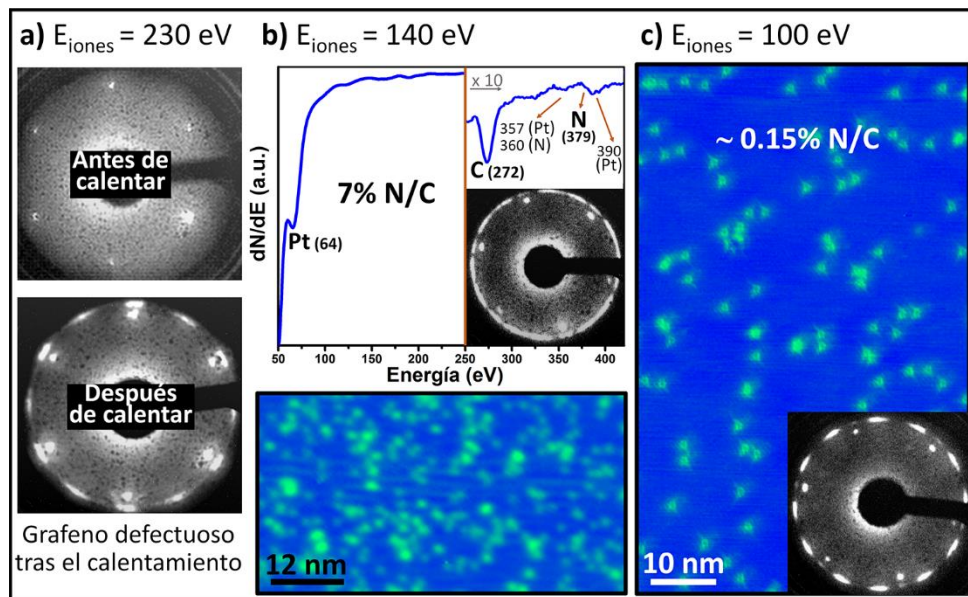


Figura 5.3. Preparación de la muestra de N-G/Pt(111) con diferentes energías de bombardeo con iones de N_2^+ : **a)** $E_{iones} = 230$ eV, $P_{N_2} = 1 \times 10^{-5}$ Torr, $I_{iones} = 0.2$ μ A, $t = 10$ min. El primer patrón de LEED (61 eV) muestra la destrucción de la capa de grafeno tras el bombardeo. Tras calentar esta muestra (segundo LEED, 64 eV), se observa la formación de una capa de grafeno defectuosa ya que los arcos de las diferentes rotaciones del grafeno son difusos. **b)** $E_{iones} = 140$ eV, $P_{N_2} = 4 \times 10^{-6}$ Torr, $I_{iones} = 0.04$ μ A, $t = 10$ min. Los experimentos de LEED (62 eV) muestran grafeno en todo momento. El espectro AES desvela la incorporación de una gran cantidad de nitrógeno a la red de grafeno tras calentar la muestra (7% N/C). La imagen de STM ($V_{muestra} = 830$ mV, $I_{túnel} = 1.2$ nA), efectivamente, muestra una grandísima cantidad de defectos en la superficie. Tantos que se hace imposible el estudio individual de los mismos. **c)** $E_{iones} = 100$ eV, $P_{N_2} = 4 \times 10^{-6}$ Torr, $I_{iones} = 0.02$ μ A, $t = 10$ min. El patrón de LEED (63 eV) muestra el estado perfecto de la superficie tras bombardear y calentar. La imagen de STM ($V_{muestra} = 1100$ mV, $I_{túnel} = 9.4$ nA) muestra una cierta cantidad de defectos, todos con la misma estructura, con una concentración entre 0.1 y 0.2% N/C.

En los experimentos descritos en la figura 5.3, la muestra fue expuesta al bombardeo de iones N_2^+ con diferentes energías durante diez minutos y calentada posteriormente a 1000°C durante otros diez minutos. Con la energía superior de 230 eV (figura 5.3a), el patrón de LEED tomado tras el bombardeo sólo muestra la estructura de la cara (111) del platino. No se aprecian los arcos relacionados con las diferentes orientaciones del grafeno respecto al platino por lo que podemos

Capítulo 5. Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición substitucional

concluir que el bombardeo a 230 eV es demasiado intenso y destruye la estructura de panal de abeja del grafeno. Si esta muestra es calentada posteriormente, los átomos de carbono que quedaron en la superficie se reorganizan parcialmente formando probablemente parches con una red de grafeno defectuosa, como sugiere el segundo LEED de la figura 5.3a, el cual muestra una señal difusa de los arcos del grafeno.

Si el bombardeo se realiza a una energía inferior, ~ 140 eV, la señal del grafeno en los patrones de LEED tomados durante la preparación se mantiene en todo momento (figura 5.3b), indicando que a esta energía, los iones ya no destruyen la red. El espectro de electrones Auger y la imagen de STM mostrados en la figura 5.3b fueron tomados tras la implantación iónica a dicha energía y el calentamiento a 1000°C . La imagen de STM muestra una gran densidad de defectos en la superficie que, a pesar de que todos ellos parecen ser aproximadamente parecidos, hace imposible resolver atómicamente cada uno de ellos por separado para poder analizar su estructura. La presencia de tal densidad de defectos fue corroborada con espectroscopía de electrones Auger: en el espectro AES de la figura 5.3b se observan los picos relacionados con las transiciones Auger MVV del platino, principalmente el de 64 eV de energía y también los secundarios marcados a 357 y 390 eV. También se obtiene claramente la señal de la transición KVV del carbono a 272 eV. Las transiciones KVV del nitrógeno se sitúan a 360 y 379 eV. Por desgracia, dichas transiciones se dan a energías parecidas a las secundarias del platino por lo que el valor de la cantidad de nitrógeno que aquí se ofrece es sólo aproximado. Comparando las transiciones principales del nitrógeno (379 eV) y del carbono (272 eV), la proporción de nitrógenos es de 0.07, es decir un 7% N/C.

Si, por último, reducimos de nuevo la energía del bombardeo a 100 eV, el patrón de LEED sigue mostrando una buenísima calidad del grafeno y las imágenes de STM muestran que ahora la densidad de defectos es ya suficientemente baja como para poder analizar éstos de manera individual (figura 5.3c). Estadísticas hechas a lo largo de varios experimentos a partir de los datos de STM muestran que para estos parámetros de bombardeo y calentamiento de la muestra, la proporción de nitrógeno es de entre el 0.1 y el 0.2 % N/C. Por eso, el resto de análisis y resultados que se mostrarán siguiendo este método más adelante en este capítulo (tanto en grafeno/Pt(111) como en grafeno/Rh(111) y grafeno/O-(2 \times 1)/Rh(111)), se han realizado a partir de muestras preparadas con estos parámetros.

- Método de CVD con s-triacina

El método de crecimiento de grafeno dopado con nitrógeno por CVD en UHV con s-triacina consiste básicamente en realizar el mismo proceso de CVD realizado con etileno para crecer grafeno sin dopar en el metal en cuestión, pero substituyendo el etileno por la s-triacina. Es decir, manteniendo la muestra a una determinada temperatura, ésta es expuesta a s-triacina sublimada durante determinado tiempo.

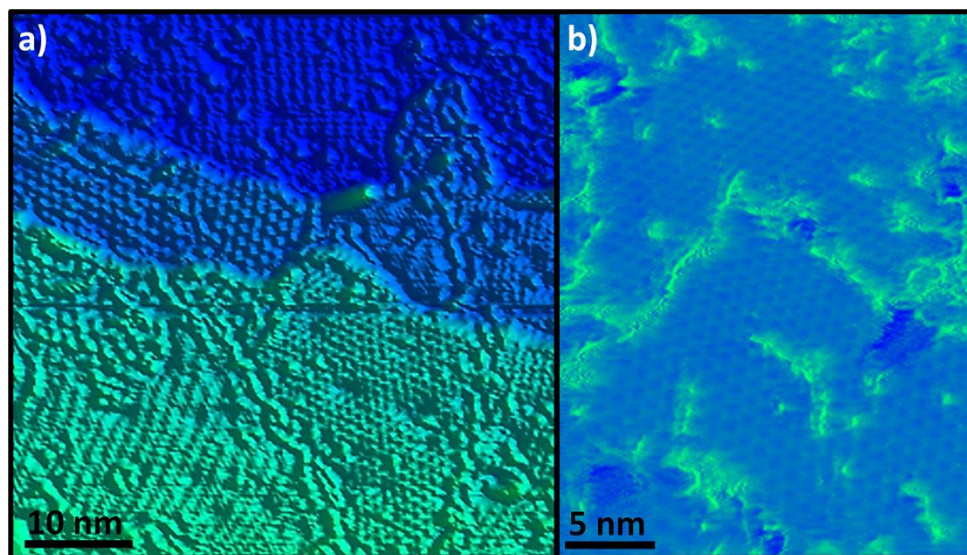


Figura 5.4. Caracterización de la muestra de grafeno dopada con nitrógeno siguiendo el método de CVD con s-triacina ($P_{\text{triacina}} = 2 \times 10^{-6}$ Torr, $T_{\text{muestra}} = 850^{\circ}\text{C}$, $t = 2$ min). Las temperaturas requeridas para mantener el nitrógeno en la muestra son más bajas que las usadas para crecer el grafeno en Pt(111) con etileno. El resultado es un grafeno con muchísimas fronteras de dominio y dominios rotacionales muy pequeños en los que no es fácil distinguir los defectos procedentes de la incorporación de un nitrógeno con aquellos que típicamente aparecen cerca de las fronteras de dominio. **a)** $V_{\text{muestra}} = 140$ mV, $I_{\text{túnel}} = 9.4$ nA; **b)** $V_{\text{muestra}} = 450$ mV, $I_{\text{túnel}} = 3.3$ nA.

En el siguiente apartado (N-grafeno/Rh(111)) se muestra un estudio preciso de la influencia de la temperatura a la que se realiza el CVD en la cantidad de nitrógeno presente en la muestra, si bien por el momento basta con explicar que para permitir que los átomos de nitrógenos de la molécula se queden en la superficie formando parte del grafeno, es necesario utilizar temperaturas menos elevadas. Para crecer mediante CVD con etileno muestras de grafeno sobre Pt(111) de alta calidad como las mostradas hasta el momento, es necesario utilizar temperaturas altas, cercanas a los 1000°C . Sin embargo, con s-triacina a esta temperatura, no se ha observado

Capítulo 5. Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición substitucional

que el nitrógeno se mantenga en la red de grafeno. En cambio, al bajar las temperaturas para el CVD, el grafeno crece formando muchos dominios rotacionales de pequeño tamaño y más defectuosos como se muestra en las imágenes de STM de la figura 5.4. Este hecho ha impedido el buen estudio del nitrógeno en la muestra, ya que la alta densidad de fronteras de grano y defectos de otra naturaleza no permite dicho análisis. Por lo tanto, al contrario de lo que ocurre en grafeno/Rh(111) como se mostrará en el siguiente apartado, este método de obtención de grafeno dopado ha resultado ser poco eficaz en grafeno/Pt(111).

Por este motivo, el análisis de la estructura del nitrógeno en la red de grafeno sobre Pt(111) que se muestra a continuación, ha sido realizado únicamente siguiendo el método de implantación + calentamiento descrito previamente.

5.1.2. Determinación del tipo de incorporación del nitrógeno a la red de grafeno

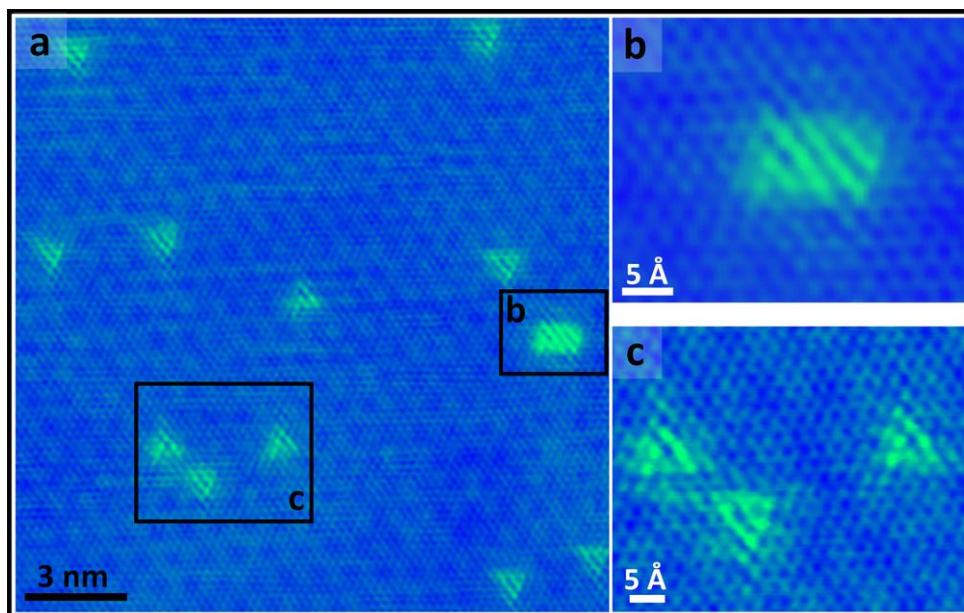


Figura 5.5. Caracterización de los defectos en la superficie de grafeno/Pt(111) preparada por implantación de iones de nitrógeno + calentamiento. **a)** Los defectos de la superficie tienen la misma estructura triangular ($V_{\text{muestra}} = 1100 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 4.6 \text{ nA}$). **b)** y **c)** Ampliaciones de la imagen a) en las que se observan dos y tres nitrógenos respectivamente ($V_{\text{muestra}} = 1000 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 4.5 \text{ nA}$).

Como ya se mencionó previamente, siguiendo el método de implantación (100 eV de N_2^+ , 4×10^{-6} Torr, $I_{\text{iones}} = 0.02 \mu\text{A}$, 10 min) + calentamiento (1000°C, 10

min), los defectos encontrados en la muestra son todos idénticos. En la figura 5.5 se demuestra este hecho claramente. Además de la resolución atómica y la periodicidad del patrón del moiré, en la figura 5.5a se observa la existencia de varias e iguales estructuras triangulares. Dichas estructuras se muestran en detalle en las ampliaciones de la figura 5.5a (figuras 5.5b y c). El centro oscuro y los átomos de alrededor más brillantes formando un triángulo recuerdan a lo observado y calculado por otros grupos en otros sistemas N-grafeno/substrato débilmente acoplados y que habían sido identificados como nitrógeno substitucional o gráfico [7, 24, 30, 44, 45].

Otra clara observación de las estructuras triangulares de la figura 5.5 es que éstas aparecen siempre con dos únicas orientaciones opuestas entre sí. Este efecto se muestra en detalle en la imagen de STM de la figura 5.6 sobre la cual se ha superpuesto una red de panal de abeja con los átomos de las dos subredes del grafeno en dos colores distintos. Como ya se observó en defectos puntuales de diferente naturaleza en distintos sistemas de grafeno [46-50], y como se muestra en esta figura, las dos orientaciones se dan debido a la incorporación de estos defectos en las dos subredes.

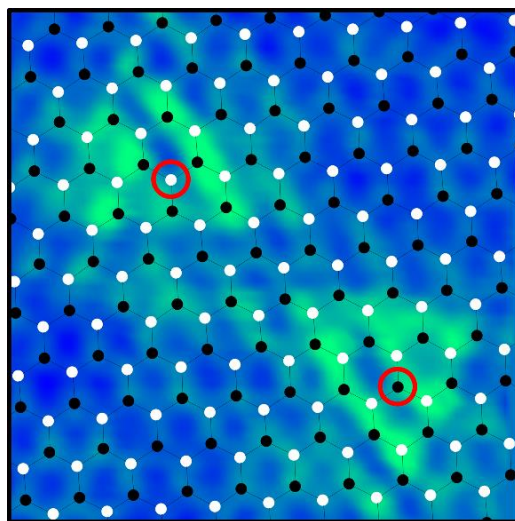


Figura 5.6. Imagen de STM de (2.3×2.3) nm² de dos defectos triangulares en direcciones opuestas, en la que se ha superpuesto una red de panal de abeja con los átomos en color blanco y negro para distinguir las dos subredes. Se observa que las posiciones atómicas de los nitrógenos (marcadas con círculos rojos) corresponden, cada una, a una subred distinta del grafeno. $V_{\text{muestra}} = 1000$ mV, $I_{\text{túnel}} = 4.5$ nA.

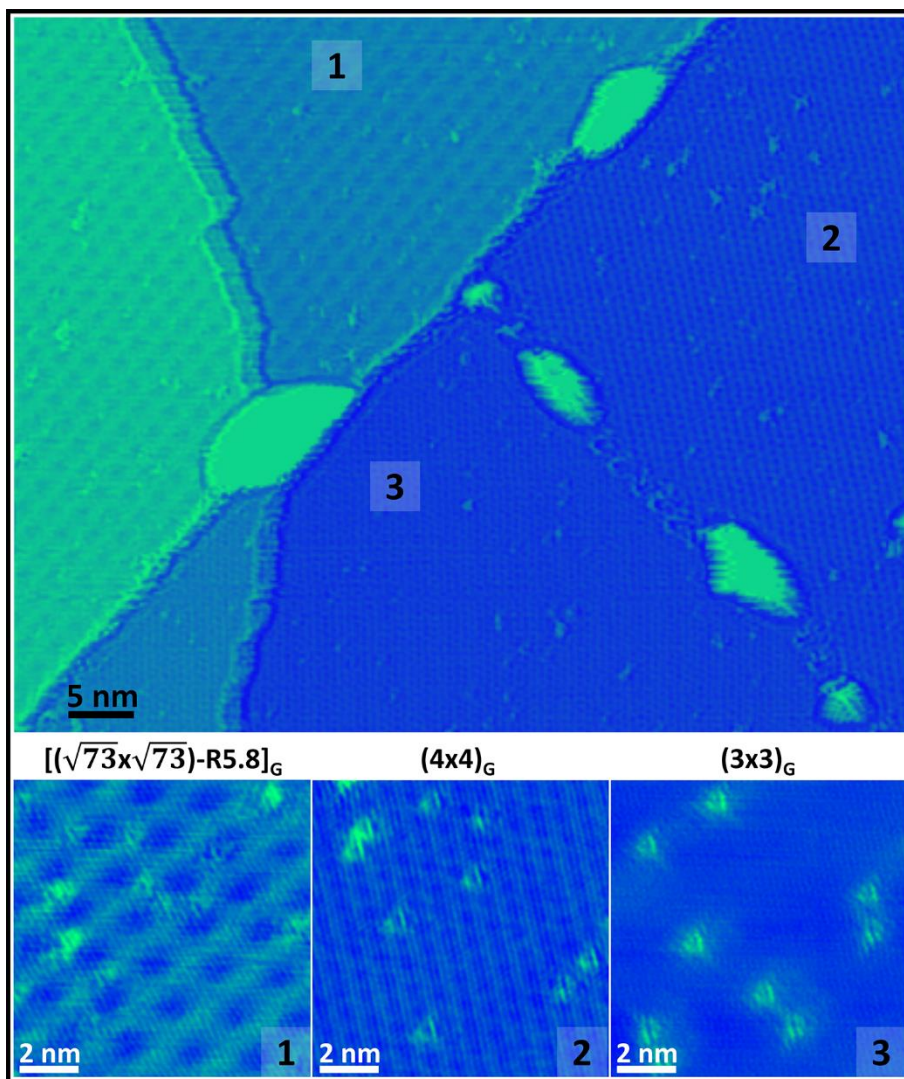


Figura 5.7. Dependencia de la corrugación aparente de los átomos substitucionales de N con el moiré, en grafeno/Pt(111). La **imagen superior** muestra una zona amplia de grafeno/Pt(111) en la que se observan tres patrones de moiré ($V_{\text{muestra}}=1100$ mV, $I_{\text{túnel}}=6.4$ nA). Las **imágenes inferiores** son una ampliación de cada uno de ellos: mientras que en los moirés de menor tamaño (2 y 3) la intensidad de los defectos es alta y mayor que la corrugación del moiré, en el moiré de mayor tamaño (1), los defectos son más difíciles de distinguir debido, seguramente, a una mayor corrugación aparente de la superestructura. **1.** $V_{\text{muestra}}=1000$ mV, $I_{\text{túnel}}=7.1$ nA; **2.** $V_{\text{muestra}}=1100$ mV, $I_{\text{túnel}}=6.4$ nA; **3.** $V_{\text{muestra}}=1100$ mV, $I_{\text{túnel}}=9.4$ nA.

Por otro lado, si bien al resolver de cerca estos defectos, la estructura es siempre muy parecida, la intensidad o corrugación aparente de los átomos que forman parte de ella puede variar un poco. En la imagen 5.7 superior se muestra una zona amplia

de grafeno/Pt(111) en la que aparecen tres patrones de moiré diferentes y en las figuras de abajo (1, 2 y 3) se enseñan estos tres patrones de moiré en detalle de mayor a menor tamaño de celda unidad. Es importante notar que la corrugación aparente de estas superestructuras crece con la periodicidad del mismo. Además, se observa que en el mayor y más corrugado (moiré $[(\sqrt{73} \times \sqrt{73}) - R5.8^\circ]_G$ sobre $[(\sqrt{57} \times \sqrt{57}) - R6.6^\circ]_{Pt}$ [38, 39]), la intensidad con la que se observan las estructuras triangulares es menor que la observada en los moirés de menor tamaño. Este efecto es menos intenso en el siguiente moiré mostrado (moiré $(4 \times 4)_G$ sobre $[(\sqrt{13} \times \sqrt{13}) - R13.9^\circ]_{Pt}$ [38, 39]) mientras que en el de menor tamaño (moiré $(3 \times 3)_G$ sobre $[(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ]_{Pt}$ [38, 39]) la corrugación aparente de las estructuras triangulares es tal que a veces la corrugación aparente del moiré es casi indistinguible. Esta pequeña variación podría estar relacionada con la diferencia de las corrugaciones aparentes de las superestructuras en grafeno/Pt(111).

Por último, el grupo de Rubén Pérez, con Carlos Romero y Pablo Pou, realizó de nuevo cálculos DFT y simulaciones para confirmar el origen de las estructuras encontradas. Este estudio usó como base el moiré más comúnmente encontrado en la muestra, éste es el $(3 \times 3)_G$ ó $[(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ]_{Pt}$. Además, como se acaba de describir, en este moiré la intensidad de las estructuras es mayor que en cualquier otro patrón de moiré de mayor tamaño. Primero se realizaron cálculos de comprobación sobre el sistema grafeno/Pt(111) sin átomo de nitrógeno, obteniendo los mismos resultados que los mostrados previamente para este sistema [37, 51]. Para la reproducción de la superficie se tomó, además de la capa de grafeno (72 átomos de carbono), las cuatro primeras capas del metal (112 átomos de platino), de las cuales las dos últimas se dejaron fijas manteniendo así las distancias típicas del volumen del cristal, mientras que las dos superiores fueron relajadas junto con la capa de grafeno. Los resultados obtenidos muestran que el grafeno se mantiene plano sobre el platino, con una corrugación mínima de menos de 2 pm. La distancia de adsorción es de 3.35 Å, mostrando una separación grafeno-metal mayor que en la mayoría de sustratos metálicos como consecuencia de la débil interacción entre ambos [52]. El estudio de las propiedades electrónicas de la capa de grafeno sobre Pt(111) muestra que el cono de Dirac se conserva con pequeñas distorsiones y que la transferencia de carga entre ambos materiales mueve el punto de Dirac fuera del nivel de Fermi a $\sim +0.45$ eV.

Al sustituir un átomo de carbono por otro de nitrógeno, se tomó una celda mayor de 2×2 veces la superestructura $(3 \times 3)_G$ con el objetivo de reducir la concentración de dopantes a unos valores más realistas de $\sim 1.4\%$ N/C. Se eligieron dos posiciones distintas para el nitrógeno: FCC-*hollow* y *top* respecto a los átomos

Capítulo 5. Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición substitucional

de platino de debajo. Los resultados obtenidos en ambos casos son prácticamente idénticos por lo que aquí sólo se muestran aquellos obtenidos para uno de los casos: la posición FCC-*hollow* del átomo de nitrógeno respecto a los átomos de platino de debajo.

El cambio estructural encontrado al realizar la sustitución de un átomo de nitrógeno en la red del grafeno es mínimo. Únicamente se ha observado una pequeña variación en la corrugación (<1 pm) y en las distancias de adsorción (inferior al $+0.5\%$). Este resultado era bastante esperado gracias a estudios previos en los que se describe cómo el nitrógeno [30, 53], al contrario que otros elementos como el boro [53] o el fósforo [54], no introduce modificaciones estructurales en la capa de grafeno.

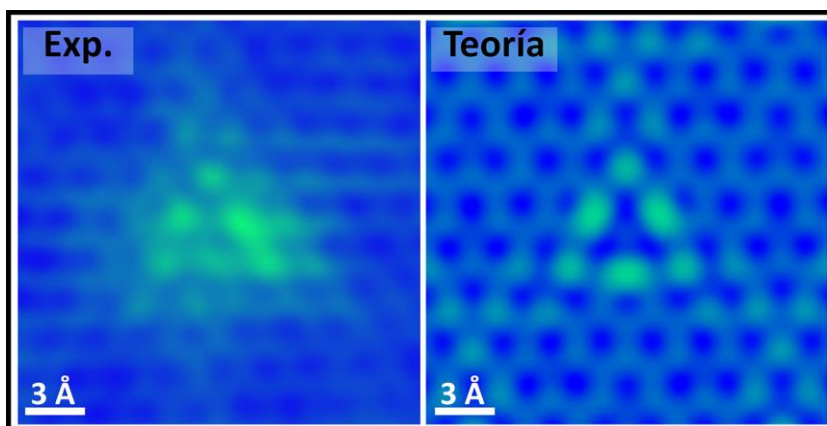


Figura 5.8. Caracterización de los átomos de N observados en la muestra de grafeno/Pt(111). Comparación de una imagen experimental ($V_{\text{muestra}} = 1000$ mV, $I_{\text{túnel}} = 4.5$ nA) con una imagen de STM calculada siguiendo la aproximación de Tersoff y Hamann ($V = 1000$ mV, isosuperficie de 10^{-5} \AA^{-3}). El buen acuerdo entre ambas imágenes confirma que la especie obtenida experimentalmente es el nitrógeno substitucional.

También se han simulado imágenes de STM siguiendo la aproximación de Tersoff y Hamann [55, 56] para poder comparar con la estructura encontrada en los experimentos. Dicha comparación se muestra en la figura 5.8. Es importante darse cuenta de que la concentración de átomos de nitrógeno en las simulaciones teóricas ($\sim 1.4\%$ N/C) es cerca de un orden de magnitud superior a la de los experimentos ($0.1\text{-}0.2\%$ N/C) lo cual otorga un brillo extra a la imagen teórica en comparación con la experimental. A pesar de ello, en ambos casos se observa una estructura muy similar de forma triangular con un centro oscuro correspondiente a la posición del átomo de nitrógeno en posición substitucional. El motivo por el que la posición del nitrógeno se observa más oscura a pesar de tener una mayor densidad de estados ha

sido ya discutido en otros sistemas [17, 30, 44, 45, 57]: los estados electrónicos del nitrógeno en el grafeno están más confinados en la dirección z por lo que contribuyen menos a la corriente túnel que los estados equivalentes de los átomos de carbono vecinos que también tienen un exceso de carga electrónica. La gran similitud entre experimento y teoría nos permite ahora confirmar que los defectos producidos por el método de implantación + calentamiento en grafeno/Pt(111) sólo pueden ser átomos de nitrógeno incorporados a la red de carbono en posición substitucional. Ya que no se ha observado ningún otro tipo de defecto en la superficie, podemos también concluir que, siguiendo este método, hemos sido capaces de conseguir muestras de grafeno/metal con únicamente nitrógeno grafítico en ellas.

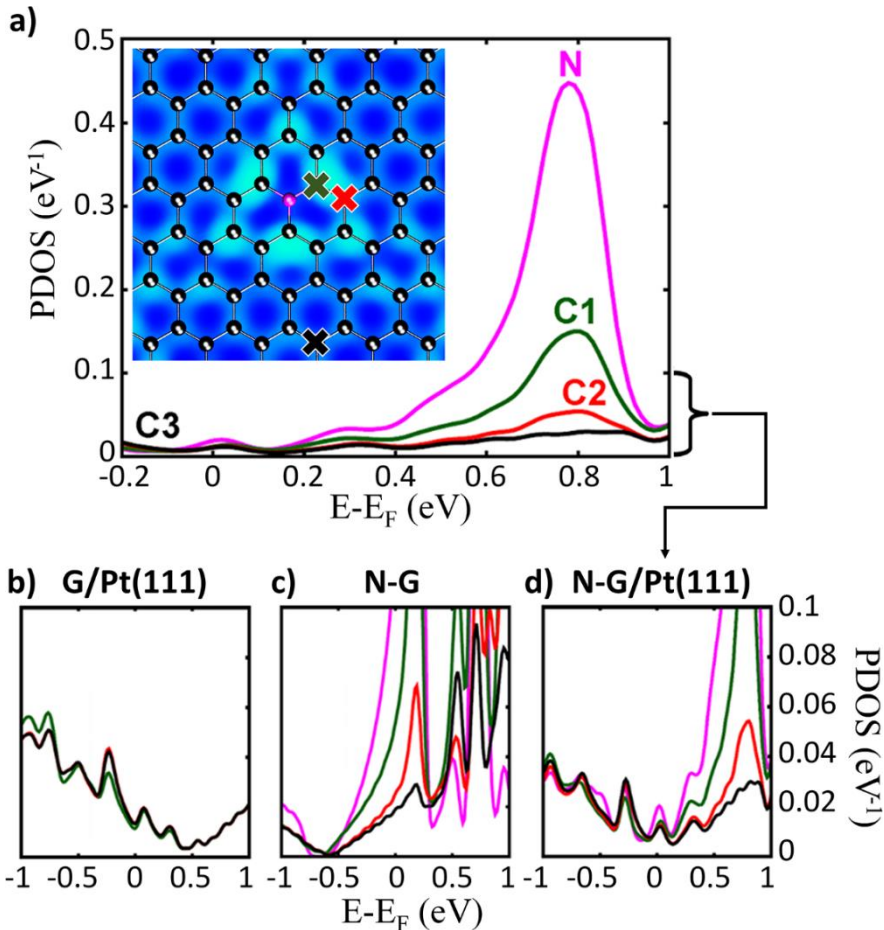


Figura 5.9. Densidad de estados proyectada calculada en cuatro átomos diferentes en la cercanía de un nitrógeno substitucional (átomo rosa y curva rosa). Los colores de las curvas concuerdan con los de los puntos marcados en la imagen. **a)** PDOS del sistema N-G/Pt(111), **b), c), d)** comparación de la posición del punto de Dirac en los sistemas grafeno/Pt(111), N-G libre (esto es sin Pt) y N-G/Pt(111) respectivamente.

Capítulo 5. Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición substitucional

Por último, y con el objetivo de observar un poco más en detalle el efecto que dichos átomos de nitrógeno substitucionales producen en el grafeno/Pt(111), se han estudiado sus propiedades electrónicas mediante cálculos (DFT) de la densidad de estados proyectada (PDOS) en átomos a diferentes distancias del dopante como se muestra en la figura 5.9a. En general, el cono de Dirac de los átomos de carbono cercanos al nitrógeno se ve ligeramente distorsionado debido al incremento de los estados electrónicos por encima del nivel de Fermi. Sin embargo, a pesar de ello, aún vemos un movimiento de dicho cono a energías menores producido por la presencia del dopante de tipo n que es el nitrógeno grafitico (figura 5.9d). La alta electronegatividad de los átomos de nitrógeno provoca un marcado incremento de la PDOS no sólo en los estados propios del nitrógeno (curva rosa) sino también en los estados de los átomos vecinos (curva verde). Para entender mejor este efecto, es interesante estudiar también el papel del metal en las propiedades de la capa de grafeno dopada con nitrógeno. En nuestro caso, el substrato de platino induce un efecto contrario en el dopaje de la banda π del grafeno respecto a los átomos de nitrógeno. Como se muestra en las figuras 5.9b y c, mientras que el platino dopa tipo p el grafeno, los átomos de nitrógeno mueven el cono de Dirac a valores negativos de energía. Si consideramos por un lado el sistema grafeno/Pt(111) sin átomos de nitrógeno (figura 5.9b), la diferencia de las funciones de trabajo de ambos subsistemas (5.7 y 4.2 eV para el Pt(111) y el grafeno respectivamente), induce una transferencia de carga de la banda π del grafeno al platino [58] que sitúa el punto de Dirac a $\sim +0.45$ eV. Si nos centramos, por otro lado, en el grafeno libre con $\sim 1.4\%$ N/C de átomos de nitrógeno (figura 5.9c), parte del electrón extra del nitrógeno queda localizado en los estados alrededor del defecto mientras que el resto se incorpora a la banda π del grafeno, dopándola tipo n y situando el cono de Dirac a ~ -0.5 eV. Por lo tanto, si ahora unimos ambos casos para formar el sistema N-G/Pt(111) (figura 5.9d), es importante tener en cuenta que el efecto dopante del substrato de Pt(111) se ha visto incrementado debido a que ahora, la diferencia entre las funciones de trabajo de ambos subsistemas es mayor (los átomos de nitrógeno han reducido la función de trabajo del grafeno de 4.2 a 3.7 eV). Como consecuencia de ello, la transferencia de carga del grafeno al platino es aún mayor, situando el punto de Dirac del sistema final N-G/Pt(111) a ~ 0.1 eV. Es importante recordar que estos cálculos han sido realizados con una concentración de nitrógeno concreta (1.4% N/C). La variación de este parámetro no es difícil de llevar a cabo experimentalmente y permitiría modificar el dopaje total del grafeno sobre Pt(111).

Como conclusión de este apartado, cabe recordar que mientras que el método de CVD con s-triacina no ha sido útil para grafeno/Pt(111), el bombardeo con iones de nitrógeno + calentamiento a 1000°C nos ha aportado muestras de altísima

calidad de grafeno dopado con nitrógeno. Gracias a la combinación de cálculos DFT y experimentos de STM, sabemos que los átomos de nitrógeno se han incorporado todos a la red de grafeno en posición substitucional produciendo un dopaje del grafeno que mueve el cono de Dirac hacia energías negativas. Es importante recordar que, al contrario de lo que se había publicado hasta el momento en otros sistemas grafeno/metal dopados con nitrógeno, nuestro estudio demuestra la posibilidad de obtener grafeno dopado puramente tipo n, es decir, sin átomos de nitrógeno en posición piridínica en la red del grafeno. Además, la posibilidad de jugar con la cantidad de dopantes y, al mismo tiempo, mover el nivel de Fermi cambiando de substrato metálico, nos permitiría finalmente situar el punto de Dirac a cualquier energía deseada.

5.2. N-grafeno/Rh(111)

Como ya se mencionó en capítulos previos, la dificultad añadida de los estudios de las estructuras formadas en la superficie de grafeno/Rh(111) es la grandísima corrugación que tienen los patrones de moiré en este sistema. La gran modulación en z introducida por estas superestructuras hace que la determinación de las estructuras atómicas en las zonas bajas del moiré sea un objetivo aún más complicado.

Además, hay que tener en cuenta la gran variación de la interacción grafeno-metal dentro de la celda del moiré, la cual hará que, para un mismo tipo de defecto, la estructura observada pueda ser diferente en la zona alta y baja del moiré.

5.2.1. Métodos de preparación de la muestra

Al igual que en grafeno/Pt(111), se ha llevado a cabo el dopaje con átomos de nitrógeno en grafeno/Rh(111). Para ello, se han investigado, de nuevo, los dos métodos de crecimiento previamente descritos: CVD con s-triacina e implantación de iones + calentamiento. Como ya se mencionó, los resultados del CVD con s-triacina son muy dependientes de la temperatura utilizada. Por eso, al contrario de lo ocurrido en Pt(111), este método de CVD en Rh(111) sí ha arrojado datos interesantes. Esto es debido a que, mientras que para crecer grafeno de alta calidad en Pt(111) son necesarias temperaturas muy altas ($\sim 1000^\circ\text{C}$), en la superficie de Rh(111) la temperatura óptima para ello es de 850°C , por lo que en este caso hemos podido crecer grafeno de alta calidad en el que los átomos de nitrógeno sí forman parte de la red, si bien parece que haya varias especies C-N en la muestra.

Capítulo 5. Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición substitucional

Por otro lado, siguiendo el método de implantación + calentamiento con parámetros parecidos a los utilizados en el caso de grafeno/Pt(111), los resultados obtenidos muestran la formación de dos estructuras diferentes dependiendo de la posición del defecto dentro de la celda unidad del moiré.

- CVD con s-triacina

Como en el caso del grafeno/Pt(111), el CVD en UHV con la molécula s-triacina consiste en sublimar la molécula en la campana de preparación mientras se mantiene la muestra a una determinada temperatura. La temperatura de crecimiento del grafeno en la muestra de Rh(111) es inferior a la del Pt(111) por lo que en este caso sí se han conseguido muestras de grafeno de buena calidad y con átomos de nitrógeno incorporados a la red.

En este apartado se muestra el estudio realizado, en función de la temperatura, de la calidad del grafeno y de la densidad de átomos de nitrógeno incorporados a la red de grafeno. Para ello se ha hecho uso de la microscopía de efecto túnel y de la espectroscopía de electrones Auger.

En la figura 5.10 se muestra un resumen de los resultados de dicho estudio. Se ha observado un descenso de la proporción de nitrógeno en la muestra al aumentar la temperatura: en los espectros de electrones Auger tomados para diferentes temperaturas, se observan claramente los picos de las transiciones MVV del rodio a 222, 256 y 302 eV, así como la transición KVV del carbono a 272 eV y, el pico principal del nitrógeno de la transición KVV a 379 eV. Así, en la muestra preparada a 700°C la densidad de nitrógeno es del ~ 20% N/C, para 750°C ~14% N/C, para 800°C ~5% N/C y, por último, para la temperatura óptima de crecimiento del grafeno en Rh(111) de 850°C los espectros AES no mostraban un pico claro del nitrógeno, indicando una proporción por debajo del 4% N/C.

Sin embargo, imágenes de STM como las mostradas en la parte inferior de la figura 5.10 desvelaron que, para temperaturas inferiores a 800°C, el grafeno está completamente distorsionado indicando, incluso, una descomposición parcial de la molécula de s-triacina. Sin embargo, a 850°C, el aspecto de la muestra es mucho más homogéneo y con el patrón de moiré y la red cristalina del grafeno sin distorsiones.

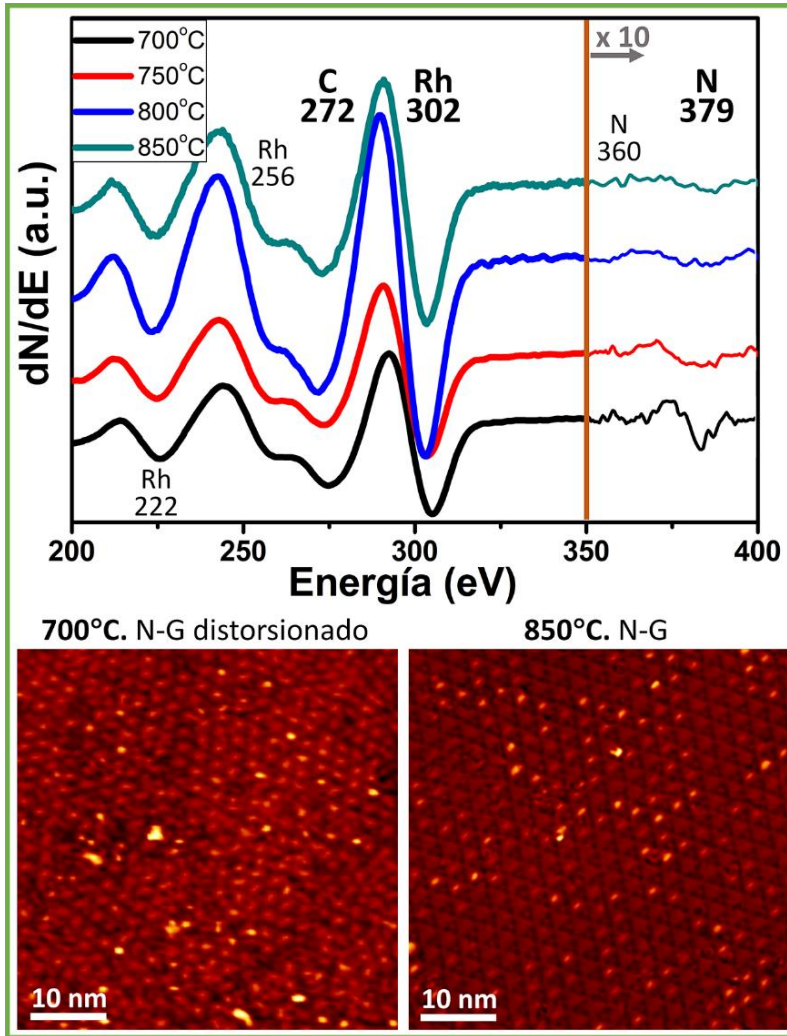


Figura 5.10. Dependencia con la temperatura de la calidad del grafeno y la cantidad de nitrógeno en la muestra en el crecimiento de grafeno/Rh(111) dopado con N por descomposición (CVD) de s-triacina a alta temperatura. Los espectros Auger (panel superior) y las imágenes de STM muestran que a temperaturas inferiores a $\sim 800^\circ\text{C}$ el grafeno aparece distorsionado y defectuoso y con una cantidad de nitrógeno en la muestra altísima (20 % y 14 % N/C para 700 y 750°C respectivamente). Sin embargo, para temperaturas mayores hasta la temperatura normal usada para el crecimiento de grafeno en Rh(111) por CVD con etileno (850°C), el grafeno es de buena calidad y la cantidad de nitrógeno es bastante inferior aunque todavía alta (5% e inferior al 4% N/C para 800 y 850°C respectivamente). En los paneles inferiores se muestran imágenes de STM medidas a temperatura ambiente tras el crecimiento a 700°C (izquierda) y 850°C (derecha). **STM izquierda:** $V_{\text{muestra}} = 1800 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 0.5 \text{ nA}$; **STM derecha:** $V_{\text{muestra}} = 830 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 1.8 \text{ nA}$. En todos los experimentos la exposición a s-triacina sublimada fue de 2×10^{-7} Torr durante (1+2) minutos siguiendo el mismo procedimiento utilizado para el CVD con etileno descrito en el capítulo 2.

Capítulo 5. Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición substitucional

Las muestras preparadas a la temperatura de 850°C fueron analizadas en detalle con STM. Imágenes de STM como las mostradas en la figura 5.11, muestran la calidad cristalina del grafeno a la vez que la formación de defectos de diversa naturaleza en la muestra. Por un lado, hay que destacar que los defectos observados en la parte alta del moiré tienen todos una intensidad alta o una mayor corrugación aparente, mientras que los defectos en las zonas bajas son todos mucho más oscuros. Algunos de ellos han sido marcados con círculos en la imagen de la figura 5.11, mientras que en el recuadro inferior derecho de la figura se muestra en detalle uno de los defectos observados en la zona alta del moiré. Si bien no existen cálculos aún en los que poder apoyarnos, los defectos observados son muy poco homogéneos y, aunque consideramos que deben ser átomos de nitrógeno incorporados a la red de grafeno apoyándonos en las medidas AES, la naturaleza del enlace de cada uno de ellos con los átomos de carbono (o sustrato de Rh(111)) puede ser distinta.

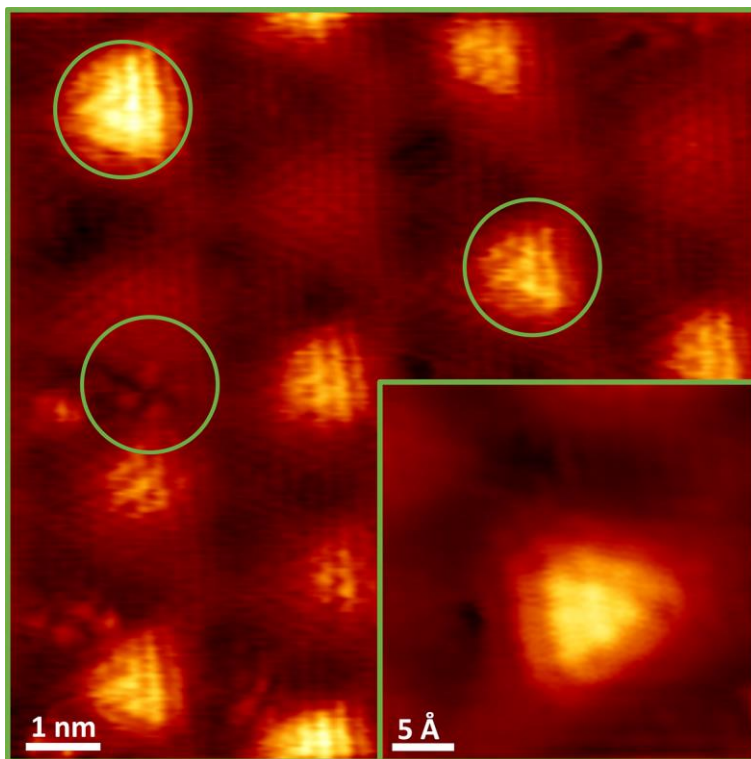


Figura 5.11. N-Grafeno/Rh(111) crecido por CVD con s-triacina. Aparecen distintas estructuras en la muestra. $V_{\text{muestra}} = 830 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 1.9 \text{ nA}$; *inset*: $V_{\text{muestra}} = 420 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 5.4 \text{ nA}$.

De modo que, el crecimiento de CVD con s-triacina en Rh(111), si bien sí proporciona una red cristalina del grafeno, el nitrógeno forma distintas estructuras en la red y por lo tanto diferentes especies C-N.

- Método de implantación de iones en grafeno/metales

Siguiendo el método de implantación + calentamiento estudiado en el sustrato grafeno/Pt(111), el resultado parece volver a ser realmente positivo.

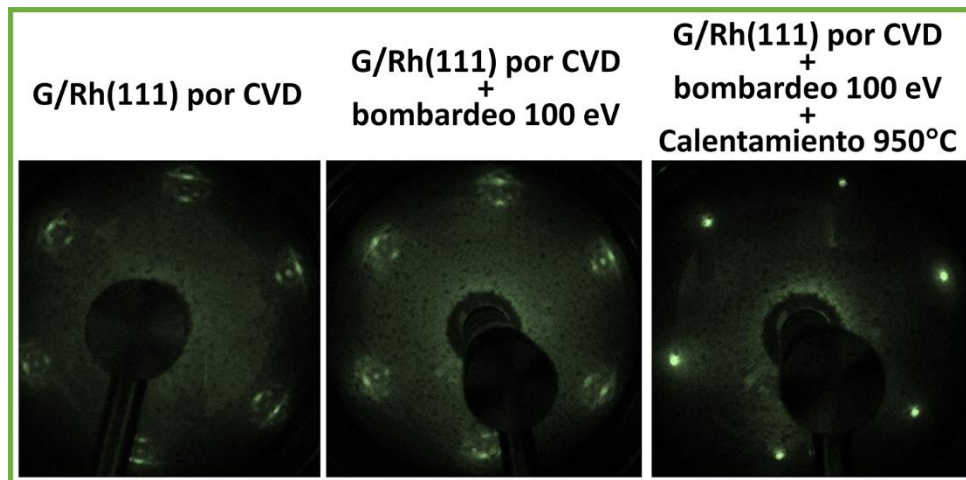


Figura 5.12. Patrones de LEED (65 eV) del proceso de preparación de la muestra de grafeno/Rh(111) dopado con N por bombardeo con iones N_2^+ + calentamiento a 950°C. Como muestran los patrones de difracción, tras el crecimiento del grafeno con etileno **a)** y tras el bombardeo **b)**, el grafeno está presente en la superficie. Sin embargo, después de calentar la muestra a 950°C **c)**, el grafeno ha desaparecido de la superficie por lo que en el patrón de LEED sólo se observa la periodicidad de la cara (111) del rodio.

En este caso, el método para la preparación de la muestra tuvo que ser ligeramente modificado con respecto a la del grafeno/Pt(111): una vez la muestra de grafeno/Rh(111) es obtenida por el método de CVD con etileno descrito en el capítulo 2, el bombardeo con N_2^+ se lleva a cabo con los mismos parámetros ($E_{iones} = 100$ eV, $P_{N_2} = 2 \times 10^{-6}$ Torr, $I_{iones} = 0.02$ μ A, $t = 10$ min). Posteriormente, el calentamiento se realizó a 850°C en vez de a 1000°C.

El motivo de este cambio es que, al calentar por encima de $\sim 850^\circ\text{C}$ la muestra de grafeno/Rh(111), el grafeno parece disolverse en el volumen del monocristal metálico, quedando en la superficie, al enfriar, sólo restos de estructuras amorfas de carbono. Este proceso, descrito previamente por Dong *et al* [59], también ha sido observado en nuestras medidas de LEED que se muestran en la figura 5.12. En

Capítulo 5. Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición substitucional

dicha figura se exponen los patrones de LEED tomados tras el CVD con etileno, tras el bombardeo con iones N_2^+ a 100 eV y tras el calentamiento a 950°C. Es importante darse cuenta de que, mientras que tras los dos primeros procesos, el patrón del grafeno y del moiré mayor están presentes en el LEED, después de calentar, estas señales desaparecen y sólo se observa la periodicidad hexagonal del metal. Estos datos confirmarían, en parte, el estudio de Dong *et al.* según el cual los átomos de carbono se disuelven en el volumen del monocristal de Rh al superar cierta temperatura. Por este motivo, el grafeno dopado con nitrógeno sobre Rh(111) fue preparado con un calentamiento, tras el bombardeo, a una temperatura inferior, esto es a 850°C.

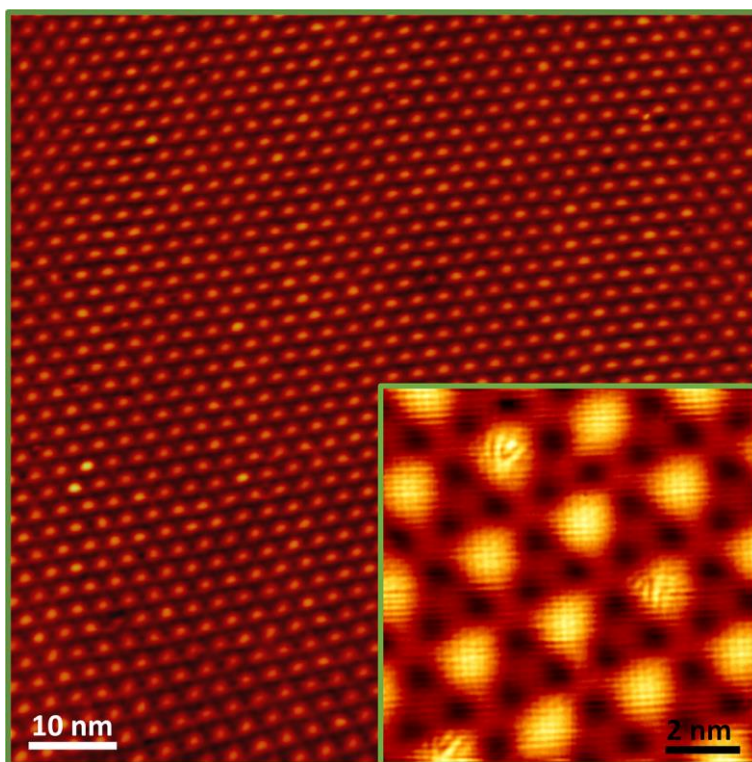


Figura 5.13. N-Grafeno preparado por bombardeo con iones de N_2^+ ($E_{\text{iones}} = 100$ eV, $P_{N_2} = 2 \times 10^{-6}$ Torr, $I_{\text{iones}} = 0.02$ μ A, $t = 10$ min) y con un calentamiento a 850°C. La muestra tiene muy buen aspecto con una densidad N/C inferior al 0.4%. $V_{\text{muestra}} = 320$ mV, $I_{\text{túnel}} = 1.0$ nA; *inset*: $V_{\text{muestra}} = 560$ mV, $I_{\text{túnel}} = 9.8$ nA.

El resultado del proceso de bombardeo ($E_{\text{iones}} = 100$ eV, $P_{N_2} = 2 \times 10^{-6}$ Torr, $I_{\text{iones}} = 0.02$ μ A, $t = 10$ min) + calentamiento ($T = 850^\circ\text{C}$, $t = 10$ min) se expone en la figura 5.13. Ésta es una imagen de STM de una amplia zona en la que se observa claramente la buena calidad del grafeno. Además, ciertas zonas altas del moiré

aparecen más brillantes. Si resolvemos en detalle una zona de menor tamaño como la mostrada en el recuadro de la figura 5.13, entendemos el origen de estas zonas más brillantes: en todas ellas se resuelve la misma estructura triangular que podría recordar, en parte, a aquella resuelta en grafeno/Pt(111) para el nitrógeno substitucional.

El objetivo primero de nuestros experimentos en este capítulo es el de conseguir muestras de grafeno dopado únicamente con nitrógeno substitucional o grafítico en diferentes sustratos. Por este motivo, y como la homogeneidad de las estructuras encontradas siguiendo este método en grafeno/Rh(111) vuelve a ser muy superior a aquella encontrada por CVD con s-triacina, un análisis más detallado se ha realizado sobre los defectos observados siguiendo este método.

5.2.2. Caracterización de los defectos inducidos por N en grafeno/Rh(111)

En este apartado se caracterizan los detalles de los defectos encontrados en la muestra de grafeno/Rh(111) dopado con nitrógeno por implantación + calentamiento. Siguiendo este procedimiento en grafeno/Pt(111) ya se demostró la incorporación del nitrógeno a la red de grafeno únicamente en posición substitucional. En el caso del grafeno/Rh(111), se observa también la formación de una única estructura en las zonas altas del moiré como se observa en la figura 5.14a y se detalla en la figura 5.14b. Ésta recuerda, en parte, por su simetría triangular, a aquella encontrada en el sistema muy débilmente corrugado grafeno/Pt(111). Sin embargo, en las zonas bajas de la figura 5.14a, la estructura formada es también siempre la misma si bien es distinta a la de las zonas altas. Ésta es mucho menos intensa y más localizada que las observadas en la zona *top*.

Que se observen defectos de diferente estructura en la zona alta y baja del moiré no significa que tengan que ser de diferente naturaleza sino que, probablemente, la diferente interacción grafeno-metal que se da en estas dos zonas afecta a la densidad de estados de éstos. Por otro lado, el hecho de que siempre observemos el mismo tipo de defecto en cada zona sugiere la formación de un único tipo de especie C-N en la muestra. Además, las similitudes de la estructura encontrada en la zona alta en grafeno/Rh(111) con aquella observada para el nitrógeno substitucional en grafeno/Pt(111) siguiendo el mismo proceso de preparación de la muestra, podrían indicar que se trate, en todos los casos, de nitrógeno substitucional.

Capítulo 5. Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición substitucional

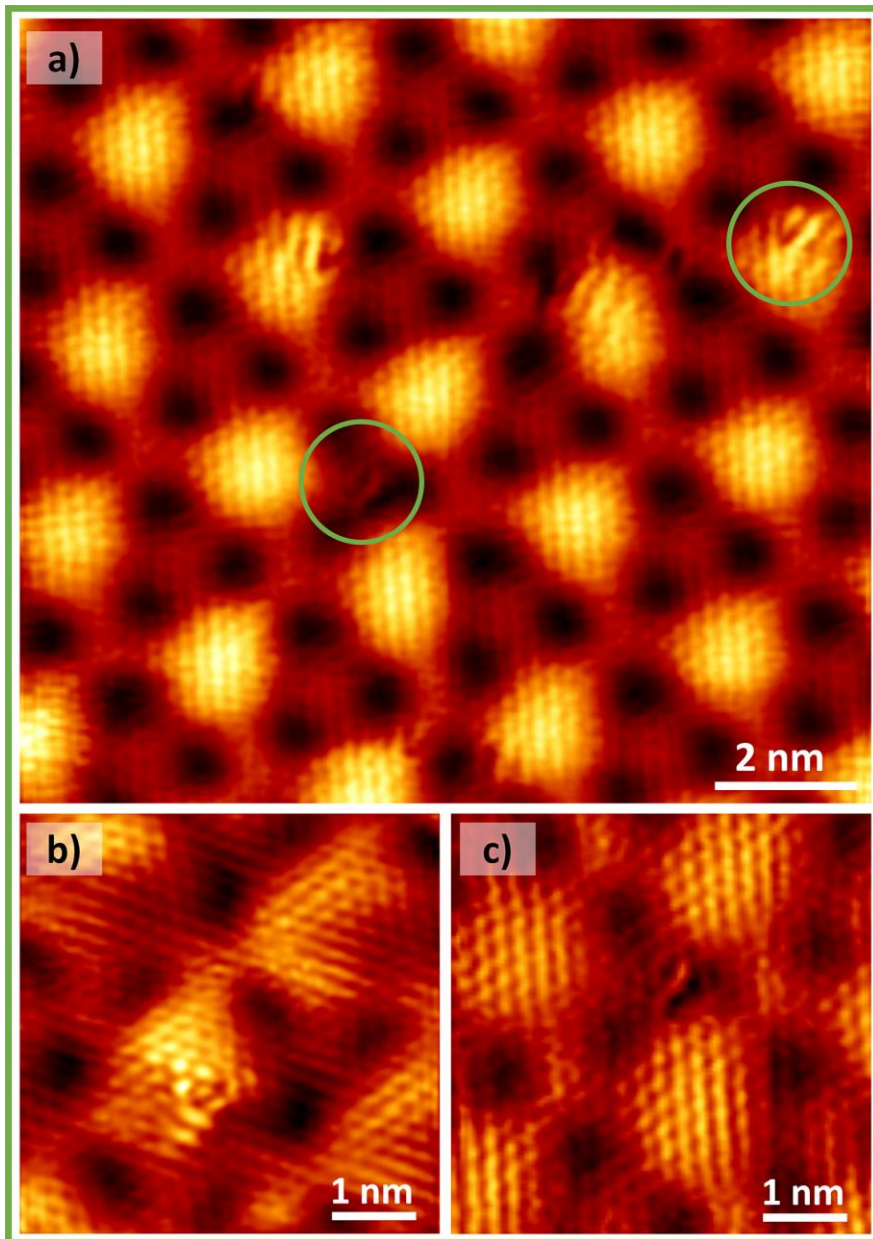


Figura 5.14. Caracterización de los nitrógenos substitucionales en grafeno/Rh(111). La estructura encontrada depende de la posición del nitrógeno dentro de la celda del moiré. Mientras que la estructura formada en las zonas altas del moiré se parece a aquella observada en la muestra de grafeno/Pt(111), en las zonas bajas y medias, esta estructura es mucho menos intensa y diferente de forma. **a)** $V_{\text{muestra}} = 470 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 9.8 \text{ nA}$; **b)** nitrógeno en zona alta. $V_{\text{muestra}} = 70 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 9.8 \text{ nA}$; **c)** nitrógeno en zona baja. La imagen ha sido filtrada mezclando la topografía con su derivada para poder mostrar en detalle el defecto, poco intenso, en esta zona. $V_{\text{muestra}} = 470 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 9.8 \text{ nA}$.

Para intentar solucionar este debate y poder discernir finalmente, con medidas de STM, la naturaleza de los defectos en grafeno/Rh(111), se ha llevado a cabo, de nuevo, el desacoplamiento electrónico de la monocapa siguiendo el procedimiento de intercalación de oxígeno descrito en el capítulo previo. Como veremos a continuación, los nitrógenos tras la intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111) tienen todos exactamente la misma estructura, indicando que aquéllos observados antes de la intercalación en la zona alta y los de las zonas bajas, tienen todos la misma naturaleza.

5.3. N-grafeno/O-(2×1)/Rh(111)

Al llevar a cabo la intercalación de oxígeno en la muestra de grafeno/Rh(111) dopado con nitrógeno por implantación + calentamiento, uno esperaría que, al volver a tener un sistema de grafeno muy débilmente acoplado y corrugado, la estructura observada debería ser idéntica en toda la superficie y de estructura similar a la observada en grafeno/Pt(111). Como veremos, efectivamente, todos los defectos tienen la misma naturaleza pero su aspecto depende del voltaje túnel.

5.3.1. Preparación de la muestra

Para la preparación de la muestra de grafeno dopado con nitrógeno sobre Rh(111) con oxígeno intercalado, se ha utilizado únicamente el método de implantación+calentamiento puesto que ya sabemos que los resultados parecen ser mejores y más homogéneos que aquéllos obtenidos por el método de CVD con s-triacina. El proceso de preparación de la muestra es el siguiente:

El primer paso, como siempre, es el crecimiento del grafeno sobre la superficie de rodio por CVD en UHV con etileno siguiendo el método descrito en el capítulo 2. El resultado es la formación de una capa completa en la superficie del metal en la que predomina el moiré “normal” $(12 \times 12)_G$ como se muestra en la primera imagen de STM de la figura 5.15.

El segundo paso es el bombardeo de la muestra con N_2^+ a 100 eV durante 10 minutos seguido del calentamiento a 850°C durante otros diez minutos. Como se describió en el apartado previo y se muestra en la segunda imagen de la figura 5.15, el resultado es la formación de un tipo de defecto más brillante en la zona alta del moiré y otro menos intenso y más pequeño en la zona baja.

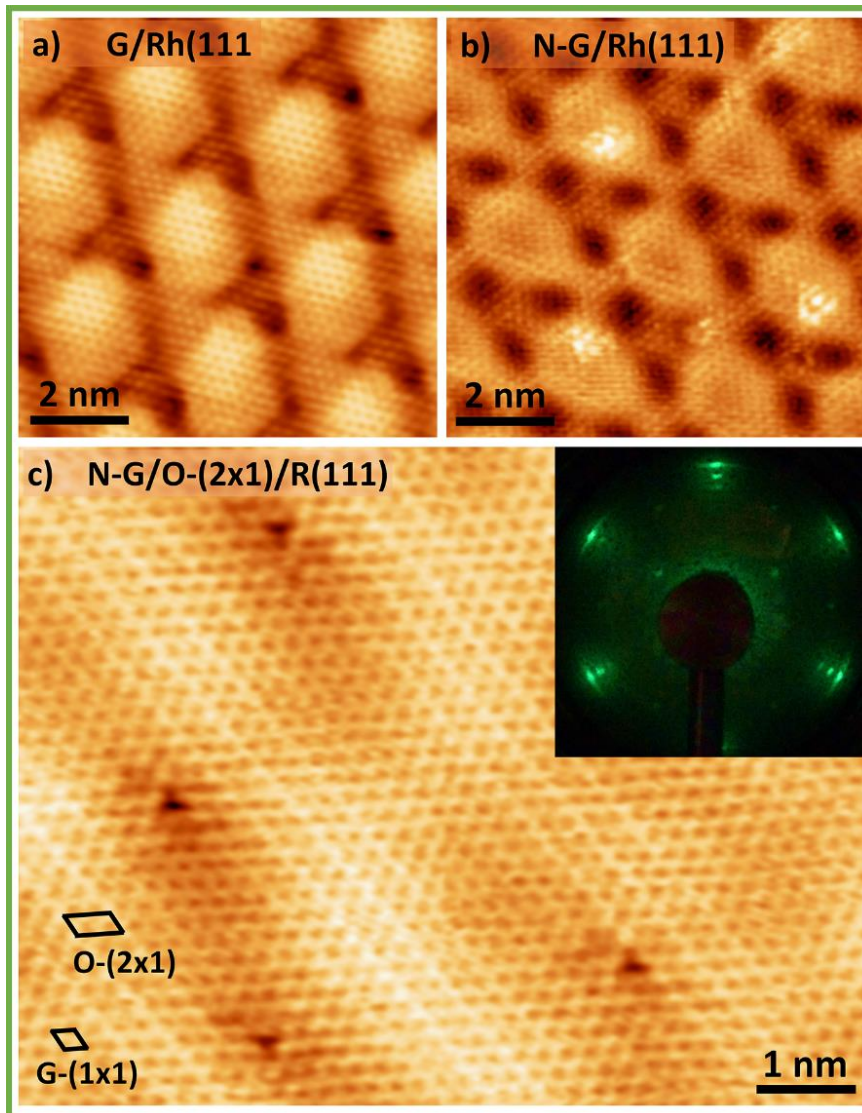


Figura 5.15. Preparación de la muestra N-grafeno/O-(2×1)/Rh(111). **a)** Imagen de STM ($V_{\text{muestra}} = 450 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 2.0 \text{ nA}$) donde se muestra el grafeno/Rh(111) crecido por CVD con etileno como se describió en el capítulo 2. **b)** El segundo paso es el bombardeo con iones de N_2^+ + calentamiento, siguiendo el método descrito en el apartado anterior ($V_{\text{muestra}} = 350 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 8.9 \text{ nA}$). **c)** El último paso es la intercalación de oxígeno en la muestra de N-grafeno/Rh(111) siguiendo el método descrito en el capítulo 4. El resultado es el observado en la última imagen de STM ($V_{\text{muestra}} = 750 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 4.0 \text{ nA}$) y en su patrón de LEED (64 eV).

El proceso final es la intercalación de oxígeno siguiendo el método del capítulo 4, es decir, exponiendo la muestra a una atmósfera de oxígeno ($P_{\text{O}_2} = 6 \times 10^{-7} \text{ Torr}$)

mientras ésta se mantiene a $\sim 280^\circ\text{C}$ durante ~ 80 minutos. El modo de comprobar si la intercalación ha llegado a su estado final, es observar en el patrón de LEED (ver recuadro de la figura 5.15c) los puntos correspondientes a la estructura (2×1) del oxígeno. Las imágenes de STM tomadas al finalizar todo el proceso de preparación de la muestra, como la de la figura 5.15c, muestran la aparición de defectos triangulares oscuros o de contraste invertido respecto a los observados en grafeno/Pt(111) y grafeno/Rh(111).

5.3.2. Caracterización de la estructura del nitrógeno en N-G/O-(2x1)/Rh(111)

Una vez observamos el aspecto idéntico de todos los defectos de nitrógeno en nuestra muestra de grafeno/O-(2x1)/Rh(111) y, teniendo en cuenta que la especie C-N más estable en grafeno libre es el nitrógeno substitucional, pensaremos que, en principio, éstos serán también átomos de nitrógeno substituyendo átomos de carbono. Es importante darse cuenta, también, que esta muestra proviene de la de grafeno/Rh(111) con nitrógeno en la que se observaban defectos idénticos brillantes en la parte alta del moiré y otros defectos menos intensos, pero iguales, en las zonas bajas. Por tanto, como al intercalar oxígeno todos ellos tienen la misma apariencia, podemos asumir que tanto los situados en las zonas altas como aquéllos de las zonas bajas tienen la misma naturaleza.

Uno esperaría que en el sistema grafeno/Rh(111) desacoplado con oxígeno, los nitrógenos tuviesen un aspecto parecido al observado en grafeno/Pt(111) con, incluso, una señal pronunciada de $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ debido a la dispersión de las quasipartículas entre los valles del grafeno en torno a ellos como se observó en otros defectos puntuales en la superficie de grafeno/O-(2x1)/Rh(111) ya descritos en el capítulo 4. Sin embargo, estos defectos tienen un contraste invertido con respecto a lo esperado: en el intervalo $\sim -1\text{V} < V_{\text{muestra}} < +1\text{V}$, tienen una corrugación negativa, es decir, que aparecen hundidos con respecto a la capa de grafeno y sin ningún incremento en la DOS de los átomos de carbono cercanos. Como ejemplo de ello, en la figura 5.16 se muestran tres imágenes de STM de tres tamaños diferentes en las que se observa la estructura de estos defectos.

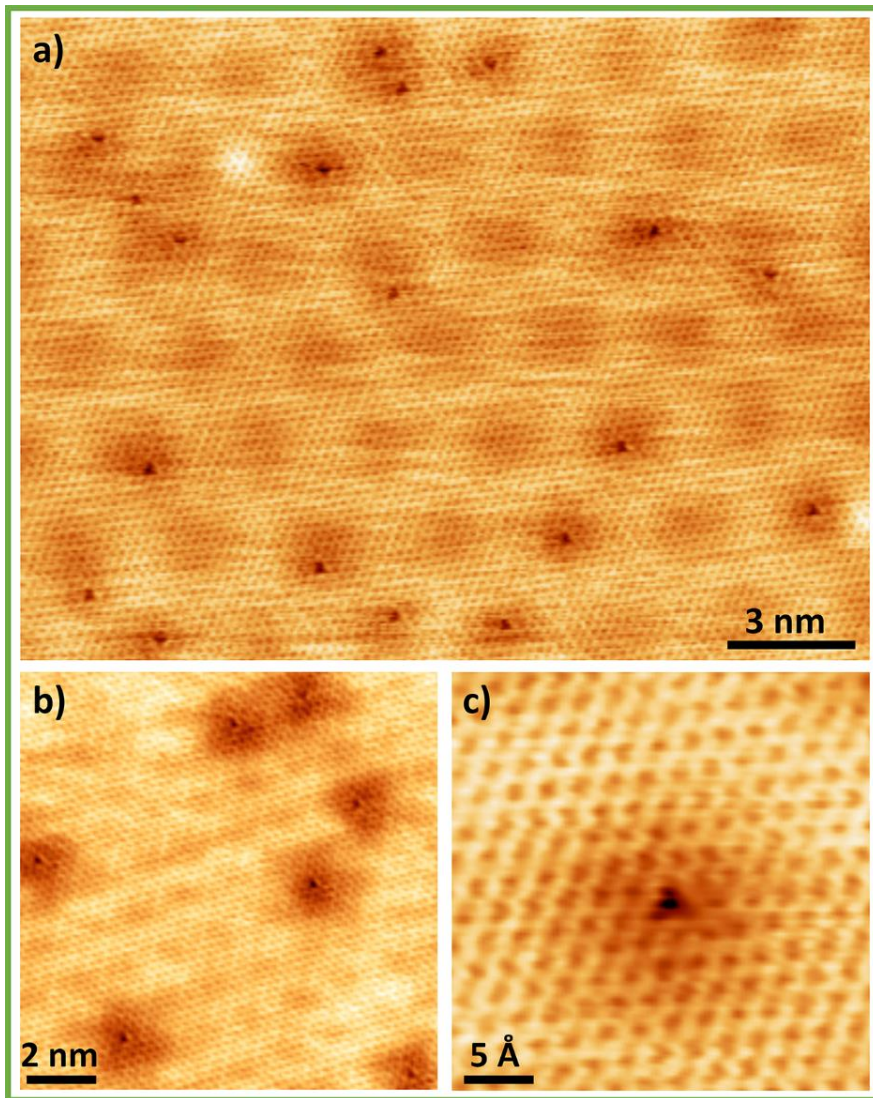


Figura 5.16. Imágenes de STM que ilustran la única estructura (triángulos oscuros) encontrada en la superficie de N-grafeno/O-(2×1)/Rh(111) a potenciales inferiores a +1 V. **a)** $V_{\text{muestra}} = 120 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 4.2 \text{ nA}$; **b)** $V_{\text{muestra}} = 530 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 5.0 \text{ nA}$; **c)** $V_{\text{muestra}} = 100 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 4.1 \text{ nA}$.

La figura 5.16c muestra en detalle uno de los nitrógenos substitucionales. Se distingue un triángulo oscuro el cual, en un intento de describir la estructura, se correspondería con la posición del nitrógeno en la red. El modelo tentativo de nuestra hipótesis se muestra en la figura 5.17 en la que se ha superpuesto el panel de abeja sobre la imagen de STM haciendo coincidir los puntos oscuros de la imagen con el centro de los hexágonos. De este modo, el centro del triángulo oscuro

coincide con una posición atómica, la cual, ha sido asignada a la posición del nitrógeno (átomo rosa en la figura).

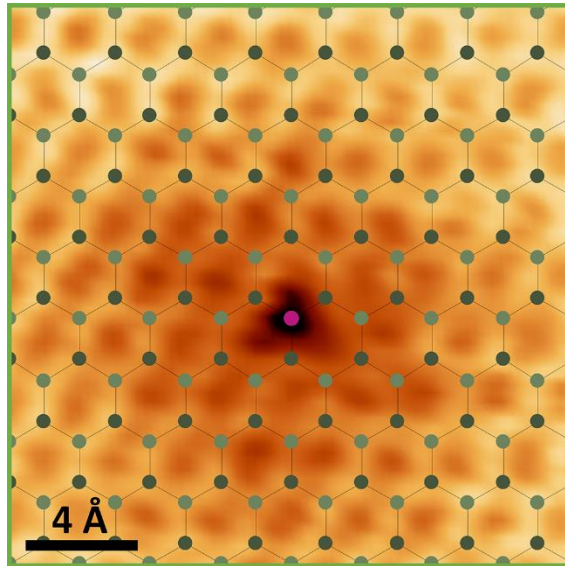


Figura 5.17. Modelo de la estructura de nitrógeno substitucional en grafeno/O-(2×1)/Rh(111). Se ha superpuesto una red de panal de abeja para identificar mejor las posiciones atómicas en la imagen. En rosa se representa la posición del nitrógeno en la red. $V_{\text{muestra}} = 100 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 4.1 \text{ nA}$.

5.3.3. Dependencia con el potencial de túnel

Con el esquema de la figura 5.17 queda descrita la hipótesis de la estructura observada a voltajes túnel de entre -1 y +1 V. Sin embargo, se ha encontrado un cambio de contraste a otros voltajes. Sobre todo para potenciales por encima de +1V en la muestra, se observa un aumento en la densidad de estados de los átomos que rodean la posición asignada al nitrógeno. Este efecto puede apreciarse en la figura 5.18, en la cual se exponen cuatro imágenes de STM de una misma área del N-grafeno/O-(2×1)/Rh(111) con cinco defectos tomadas a diferentes voltajes. Mientras que en las dos primeras imágenes los defectos son siempre oscuros, en las dos últimas se aprecia un aumento de brillo en las posiciones atómicas alrededor del nitrógeno. De hecho, en la figura 5.18d, tomada a 1800 mV, las estructuras podrían ser relativamente parecidas a aquéllas observadas en grafeno/Pt(111): un centro más oscuro rodeado de átomos más brillantes en simetría triangular.

Los voltajes precisos a los que ocurren los cambios de contraste señalados dependen, como suele ser frecuente en STM, de la punta. Por ello se ha realizado un estudio sencillo, con diferentes puntas, sobre este efecto de cambio de contraste

Capítulo 5. Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición substitucional

en torno a los átomos de nitrógeno en posición substitucional. A base de tomar imágenes a medida que se aumenta el potencial, se ha intentado determinar el voltaje a partir del cual se da el cambio de contraste atómico. Un ejemplo de estas medidas y el resultado general del estudio se muestra en la figura 5.19.

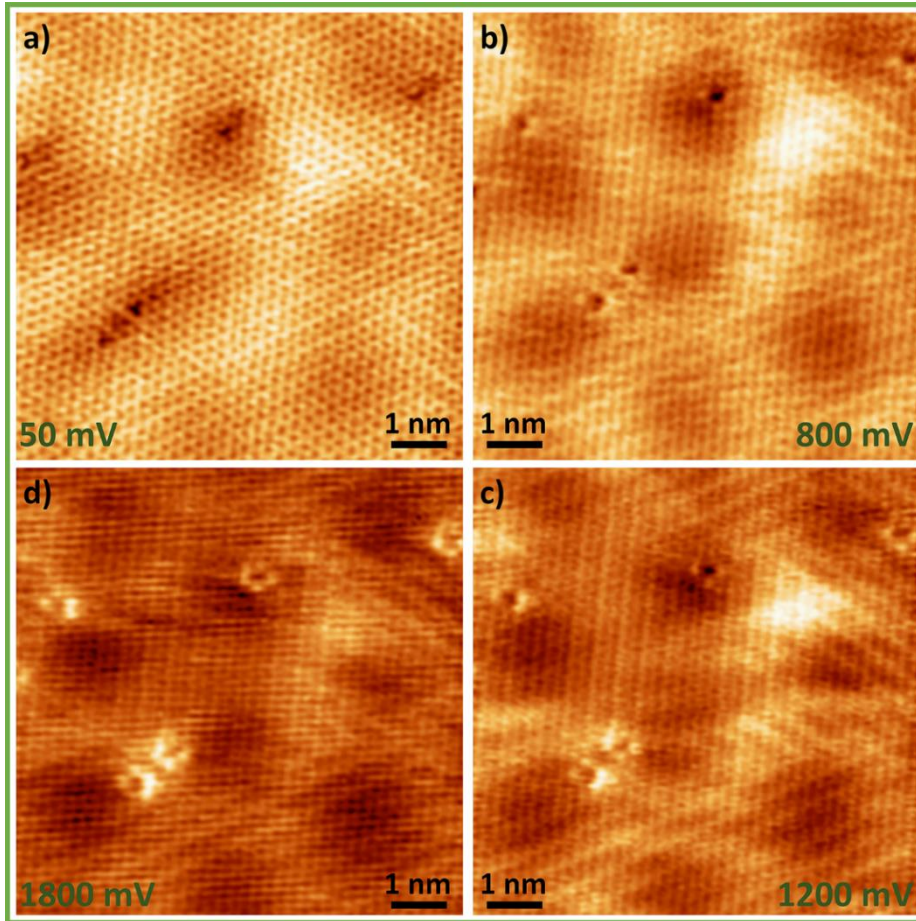


Figura 5.18. Imágenes de STM medidas en la misma región de la muestra a distintos voltajes, que ilustran el cambio de contraste de los nitrógenos substitucionales en grafeno/O-(2×1)/Rh(111) en función del voltaje de muestra. **a)** $V_{\text{muestra}} = 50 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 4.0 \text{ nA}$; **b)** $V_{\text{muestra}} = 800 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 4.0 \text{ nA}$; **c)** $V_{\text{muestra}} = 1200 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 4.0 \text{ nA}$; **d)** $V_{\text{muestra}} = 1800 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 4.0 \text{ nA}$.

Del mismo modo en el que se muestra el cambio de contraste en la figura 5.18, en la figura 5.19 se exponen varias imágenes de STM de una misma zona del grafeno con átomos de nitrógeno substitucionales, a diferentes voltajes aplicados a la muestra. Desde 100 mV hasta 1500 mV, se ha seguido la variación del aspecto de estos defectos y anotado, en cada caso, el voltaje a partir del cual comienzan a verse con mayor intensidad los átomos de carbono en torno a cada nitrógeno. En el

ejemplo mostrado en esta figura 5.19, este cambio de contraste se observa a ~ 1100 mV. En el histograma de la figura 5.19h se resumen los resultados de los experimentos realizados con varias puntas (14 puntas) y en varias regiones (25 regiones), del cual se puede concluir que, para una diversidad de puntas diferentes, la inversión en el contraste de las estructuras se encuentra en torno a 1100 mV.

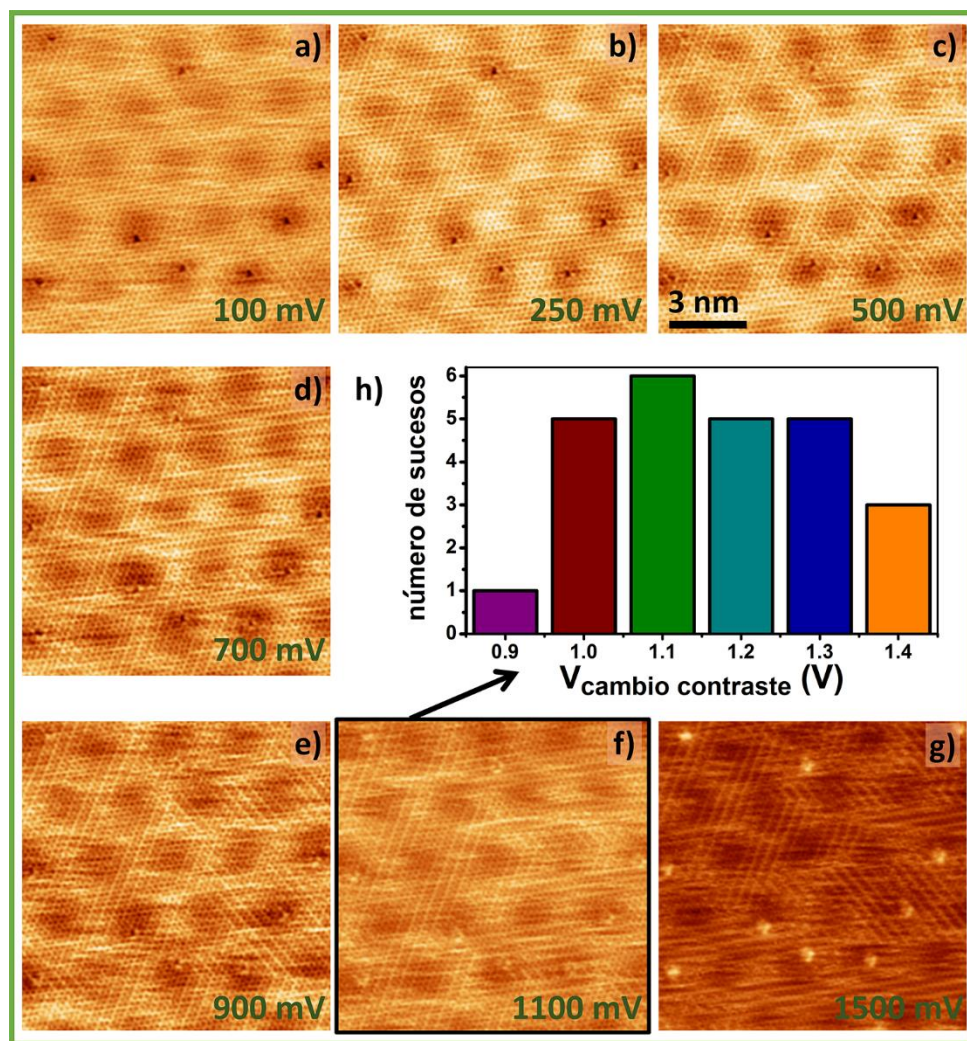


Figura 5.19. Dependencia del contraste de los nitrógenos substitucionales en grafeno/O-(2x1)/Rh(111) con el voltaje de muestra. Se muestran 7 imágenes medidas en la misma región a distintos voltajes (a-g)), junto con un histograma de los voltajes a los cuales se produce el cambio de contraste obtenido con varias puntas (14 puntas) y en varias regiones (25 regiones). La inversión del contraste parece darse en torno a 1.1 eV (imagen f) e histograma h)). **a)** $V_{\text{muestra}} = 100$ mV, $I_{\text{túnel}} = 4.2$ nA; **b)** $V_{\text{muestra}} = 250$ mV, $I_{\text{túnel}} = 4.2$ nA; **c)** $V_{\text{muestra}} = 500$ mV, $I_{\text{túnel}} = 4.2$ nA; **d)** $V_{\text{muestra}} = 700$ mV, $I_{\text{túnel}} = 4.2$ nA; **e)** $V_{\text{muestra}} = 900$ mV, $I_{\text{túnel}} = 4.2$ nA; **f)** $V_{\text{muestra}} = 1100$ mV, $I_{\text{túnel}} = 4.2$ nA; **g)** $V_{\text{muestra}} = 1500$ mV, $I_{\text{túnel}} = 4.2$ nA.

Capítulo 5. Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición substitucional

La conclusión final, por lo tanto, de los resultados obtenidos en la muestra de N-grafeno/O-(2×1)/Rh(111) es que los defectos observados tienen todos una misma estructura que puede ser atribuida, en principio, al nitrógeno substitucional. Dicha estructura consiste en una posición atómica de menor intensidad o hundida con respecto al resto de la lámina de grafeno. Sin embargo, al alejarnos del nivel de Fermi por encima de 1 eV, se aprecia un claro cambio en el contraste de los defectos en el cual los átomos de carbono que rodean la posición asignada al nitrógeno tienen más intensidad que el resto de la capa del grafeno mientras que el nitrógeno deja de observarse tan hundido.

Si bien aún no se ha descrito una explicación clara de la apariencia hundida del nitrógeno, cabe mencionar una serie de hipótesis que podemos barajar por las que se observe este efecto:

1. Geometría casi plana: puede ser que la geometría de la capa de grafeno no se vea apenas modificada por la presencia de los átomos de nitrógeno en posición substitucional, como ocurre en el sistema N-grafeno/Pt(111). En este caso, la apariencia hundida del nitrógeno (y brillante en los átomos vecinos a voltajes de muestra superiores a 1 V) vendría dada únicamente por la contribución electrónica en las medidas de STM debido a la densidad de estados de la muestra.

2. Geometría modificada debido a la interacción del nitrógeno con los átomos de oxígeno situados en la intercara grafeno-metal: puede ser que algún tipo de interacción con los átomos de oxígeno, situados bajo la capa de grafeno, con el átomo de nitrógeno substitucional le hunda con respecto al resto de la superficie, modificando la hibridación del grafeno en la zona de sp^2 a sp^3 .

3. Átomos de oxígeno adsorbidos sobre el nitrógeno substitucional: debemos recordar que la preparación de esta muestra exige llevar a cabo la intercalación de oxígeno a posteriori, es decir, una vez el nitrógeno ha sido incorporado a la red de grafeno. De esta manera, y como se describió en el capítulo 4, el oxígeno molecular llega a la superficie de grafeno, donde se disocia y difunde. Puede ser, por lo tanto, que al encontrarse, uno o varios átomos de oxígeno sobre la superficie de grafeno, con un átomo de nitrógeno de la red, éstos interactúen con él o con sus primeros vecinos fuertemente, quedando ahí anclados y modificando, por lo tanto, la estructura electrónica observada en las medidas de STM.

Una comprensión más allá de la aquí presentada del fenómeno de cambio de contraste exige cálculos de primeros principios como los presentados en el primer apartado de este capítulo. De hecho, en el momento de redactarse esta tesis doctoral,

seguimos colaborando con el grupo de Rubén Pérez que está realizando cálculos DFT de N substitucional en grafeno/Rh(111) y grafeno/O-(2x1)/Rh(111).

5.4. Resumen y comparación de los sistemas grafeno/Rh(111), grafeno/Pt(111) y grafeno/O-(2x1)/Rh(111) dopados con nitrógeno substitucional

En este capítulo se ha estudiado la incorporación de átomos de nitrógeno en la red de grafeno en tres sistemas diferentes: grafeno/Pt(111), como sistema modelo gracias al débil acoplamiento grafeno-metal, grafeno/Rh(111) y grafeno/O-(2x1)/Rh(111). En los dos primeros, se probaron dos métodos de preparación de la muestra distintos: por CVD en UHV con la molécula orgánica s-triacina y por implantación de iones de N_2^+ + calentamiento.

Siguiendo el método de CVD con s-triacina, se observó una gran dependencia de la cantidad de átomos de nitrógeno incorporados a la red de grafeno con la temperatura de la preparación. A medida que aumenta la temperatura, una menor proporción de átomos de nitrógeno permanece en el grafeno. Por este motivo, en el sustrato de platino, el cual requiere temperaturas cercanas a los 1000°C, la calidad de las muestras ha resultado ser insuficiente para poder realizar un estudio detallado de los nitrógenos en el grafeno. Sin embargo, en Rh(111), en el cual el grafeno de alta calidad es preparado a temperaturas inferiores de 850°C, sí se ha conseguido crecer y analizar la capa de grafeno con nitrógeno en ella, obteniendo defectos de diferente naturaleza y, por lo tanto, indicando la formación de diferentes especies C-N en ella.

En cambio, gracias al método de implantación + calentamiento, se han conseguido crecer capas de grafeno de altísima calidad en los tres sistemas dopados con únicamente nitrógeno substitucional o grafítico. Siguiendo este método de preparación, se ha analizado la estructura observada en las imágenes de STM de estos átomos de nitrógeno en la red de grafeno en los sistemas grafeno/Pt(111), grafeno/Rh(111) y grafeno/O-(2x1)/Rh(111):

- En grafeno/Pt(111) [60], los átomos de carbono que rodean al nitrógeno tienen una mayor densidad de estados y forman una estructura triangular como se observa en la figura experimental comparativa 5.20a y como se ha comprobado por medio de cálculos DFT usando la aproximación de Tersoff-Hamann.

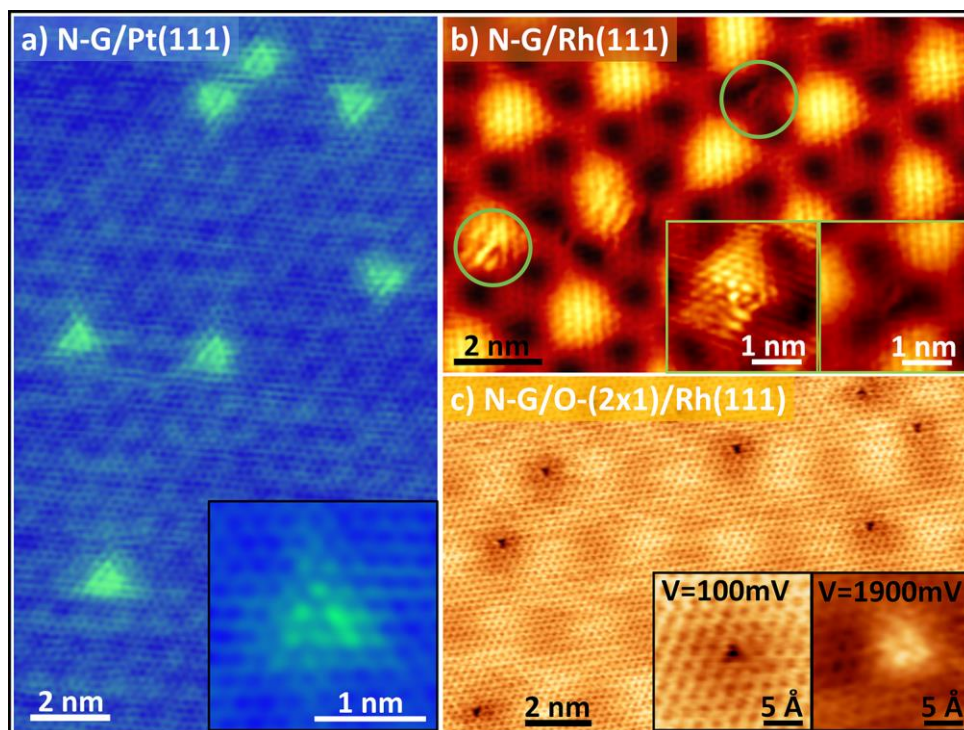


Figura 5.20. Comparación de las imágenes de STM de los nitrógenos en posición substitucional en los tres sustratos: **a) N-grafeno/Pt(111)**, $V_{\text{muestra}} = 1100 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 4.5 \text{ nA}$ (*Inset*: $V_{\text{muestra}} = 1000 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 4.5 \text{ nA}$); **b) N-grafeno/Rh(111)**, $V_{\text{muestra}} = 470 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 9.8 \text{ nA}$ (*Inset* izquierda: $V_{\text{muestra}} = 70 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 9.8 \text{ nA}$; *inset* derecha: $V_{\text{muestra}} = 470 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 9.8 \text{ nA}$); **c) N-grafeno/O-(2x1)/Rh(111)**, $V_{\text{muestra}} = 120 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 4.2 \text{ nA}$ (*Inset* izquierda: $V_{\text{muestra}} = 100 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 4.2 \text{ nA}$; *inset* derecha: $V_{\text{muestra}} = 1900 \text{ mV}$, $I_{\text{túnel}} = 6.7 \text{ nA}$).

- En grafeno/Rh(111) la estructura que se observa en las zonas altas y bajas del moiré es distinta. Este efecto podría deberse al diferente entorno químico entre las zonas altas del moiré y las zonas bajas como se muestra en la figura 5.20b. Mientras que en las zonas altas del moiré, la estructura podría parecerse a la observada en el grafeno débilmente acoplado al Pt(111), en las zonas bajas del moiré, esta estructura tiene mucho menos contraste y se extiende mucho menos.

- Por último, y como se muestra en la figura comparativa 5.20c, en el sistema grafeno/O-(2x1)/Rh(111), la estructura observada es bien diferente: a potenciales entre punta y muestra pequeños (entre $\pm 1 \text{ eV}$) el defecto se ve hundido con respecto a la lámina de grafeno, mientras que a potenciales por encima de $\sim + 1.1 \text{ eV}$, el contraste se invierte viéndose brillantes los átomos que rodean al nitrógeno.

5.5. Bibliografía

- [1] K. C. Yung, W. M. Wu, M. P. Pierpoint and F. V. Kusmartsev. "Introduction to graphene electronics - a new era of digital transistors and devices". Contemporary Physics **54**, 233-251 (2013).
- [2] A. K. Geim. "Graphene: Status and Prospects". Science **324**, 1530-1534 (2009).
- [3] X. L. Li, X. R. Wang, L. Zhang, S. W. Lee and H. J. Dai. "Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors". Science **319**, 1229-1232 (2008).
- [4] X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo and H. Dai. "N-Doping of Graphene Through Electrothermal Reactions with Ammonia". Science **324**, 768-771 (2009).
- [5] Y.-P. Lin, Y. Ksari, D. Aubel, S. Hajjar-Garreau, G. Borvon, Y. Spiegel, L. Roux, L. Simon and J.-M. Themlin. "Efficient and low-damage nitrogen doping of graphene via plasma-based methods". Carbon **100**, 337-344 (2016).
- [6] P. Willke, J. A. Amani, A. Sinterhauf, S. Thakur, T. Kotzott, T. Druga, S. Weikert, K. Maiti, H. Hofsäss and M. Wenderoth. "Doping of Graphene by Low-Energy Ion Beam Implantation: Structural, Electronic, and Transport Properties". Nano Letters **15**, 5110-5115 (2015).
- [7] M. Telychko, P. Mutombo, P. Merino, P. Hapala, M. Ondráček, F. C. Bocquet, J. Sforzini, O. Stetsovych, M. Vondráček, P. Jelínek and M. Švec. "Electronic and Chemical Properties of Donor, Acceptor Centers in Graphene". ACS Nano **9**, 9180-9187 (2015).
- [8] W. Zhao, O. Höfert, K. Gotterbarm, J. F. Zhu, C. Papp and H. P. Steinrück. "Production of Nitrogen-Doped Graphene by Low-Energy Nitrogen Implantation". Journal of Physical Chemistry C **116**, 5062-5066 (2012).
- [9] U. Bangert, W. Pierce, D. M. Kepaptsoglou, Q. Ramasse, R. Zan, M. H. Gass, J. A. Van den Berg, C. B. Boothroyd, J. Amani and H. Hofsäss. "Ion Implantation of Graphene—Toward IC Compatible Technologies". Nano Letters **13**, 4902-4907 (2013).
- [10] E. H. Åhlgren, J. Kotakoski and A. V. Krasheninnikov. "Atomistic simulations of the implantation of low-energy boron and nitrogen ions into graphene". Physical Review B **83**, 115424 (2011).
- [11] Y. Wang, Y. Shao, D. W. Matson, J. Li and Y. Lin. "Nitrogen-Doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing". ACS Nano **4**, 1790-1798 (2010).

Capítulo 5. Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición sustitucional

[12] H. Wang, T. Maiyalagan and X. Wang. "Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications". ACS Catalysis **2**, 781-794 (2012).

[13] Z.-H. Sheng, L. Shao, J.-J. Chen, W.-J. Bao, F.-B. Wang and X.-H. Xia. "Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis". ACS Nano **5**, 4350-4358 (2011).

[14] D. Geng, Y. Chen, Y. Chen, Y. Li, R. Li, X. Sun, S. Ye and S. Knights. "High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene". Energy & Environmental Science **4**, 760-764 (2011).

[15] L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek and L. Dai. "Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells". ACS Nano **4**, 1321-1326 (2010).

[16] D. C. Wei, Y. Q. Liu, Y. Wang, H. L. Zhang, L. P. Huang and G. Yu. "Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties". Nano Letters **9**, 1752-1758 (2009).

[17] L. Zhao, R. He, K. T. Rim, T. Schiros, K. S. Kim, H. Zhou, C. Gutiérrez, S. P. Chockalingam, C. J. Arguello, L. Pálová, D. Nordlund, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, T. F. Heinz, P. Kim, A. Pinczuk, G. W. Flynn and A. N. Pasupathy. "Visualizing Individual Nitrogen Dopants in Monolayer Graphene". Science **333**, 999-1003 (2011).

[18] D. Usachov, A. Fedorov, O. Vilkov, B. Senkovskiy, V. K. Adamchuk, L. V. Yashina, A. A. Volykhov, M. Farjam, N. I. Verbitskiy, A. Grüneis, C. Laubschat and D. V. Vyalikh. "The Chemistry of Imperfections in N-Graphene". Nano Letters **14**, 4982-4988 (2014).

[19] R. J. Koch, M. Weser, W. Zhao, F. Viñes, K. Gotterbarm, S. M. Kozlov, O. Höfert, M. Ostler, C. Papp, J. Gebhardt, H. P. Steinrück, A. Görling and T. Seyller. "Growth and electronic structure of nitrogen-doped graphene on Ni(111)". Physical Review B **86**, 075401 (2012).

[20] D. Usachov, O. Vilkov, A. Grüneis, D. Haberer, A. Fedorov, V. K. Adamchuk, A. B. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, M. Oehzelt, C. Laubschat and D. V. Vyalikh. "Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties". Nano Letters **11**, 5401-5407 (2011).

[21] A. L. Pinardi, G. Otero-Irurueta, I. Palacio, J. I. Martínez, C. Sánchez-Sánchez, M. Tello, C. Rogero, A. Cossaro, A. Preobrajenski, B. Gómez-Lor, A. Jancarik, I. G. Stará, I. Starý, M. F. López, J. Méndez and J. A. Martín-Gago. "Tailored Formation

of *N-Doped Nanoarchitectures by Diffusion-Controlled on-Surface (Cyclo)Dehydrogenation of Heteroaromatics*". ACS Nano **7**, 3676-3684 (2013).

[22] V. D. Pham, J. Lagoute, O. Mouhoub, F. Joucken, V. Repain, C. Chacon, A. Bellec, Y. Girard and S. Rousset. "*Electronic Interaction between Nitrogen-Doped Graphene and Porphyrin Molecules*". ACS Nano **8**, 9403-9409 (2014).

[23] Y. Tison, J. Lagoute, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, S. Rousset, F. Joucken, D. Sharma, L. Henrard, H. Amara, A. Ghedjatti and F. Ducastelle. "*Electronic Interaction between Nitrogen Atoms in Doped Graphene*". ACS Nano **9**, 670-678 (2015).

[24] F. Joucken, Y. Tison, J. Lagoute, J. Dumont, D. Cabosart, B. Zheng, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, A. R. Botello-Méndez, S. Rousset, R. Sporcken, J.-C. Charlier and L. Henrard. "*Localized state and charge transfer in nitrogen-doped graphene*". Physical Review B **85**, 161408 (2012).

[25] J. Lagoute, F. Joucken, V. Repain, Y. Tison, C. Chacon, A. Bellec, Y. Girard, R. Sporcken, E. H. Conrad, F. Ducastelle, M. Palsgaard, N. P. Andersen, M. Brandbyge and S. Rousset. "*Giant tunnel-electron injection in nitrogen-doped graphene*". Physical Review B **91**, 125442 (2015).

[26] X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo and H. Dai. "*N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia*". Science **324**, 768-771 (2009).

[27] K. J. Kim, H. Lee, J. Choi, H. Lee, M. C. Jung, H. J. Shin, T. H. Kang, B. Kim and S. Kim. "*Surface property change of graphene using nitrogen ion*". Journal of Physics-Condensed Matter **22**, (2010).

[28] P. Willke, J. A. Amani, S. Thakur, S. Weikert, T. Druga, K. Maiti, H. Hofsäss and M. Wenderoth. "*Short-range ordering of ion-implanted nitrogen atoms in SiC-graphene*". Applied Physics Letters **105**, 111605 (2014).

[29] F. Xu, M. Minniti, P. Barone, A. Sindona, A. Bonanno and A. Oliva. "*Nitrogen doping of single walled carbon nanotubes by low energy ion implantation*". Carbon **46**, 1489-1496 (2008).

[30] M. Telychko, P. Mutombo, M. Ondráček, P. Hapala, F. C. Bocquet, J. Kolorenč, M. Vondráček, P. Jelínek and M. Švec. "*Achieving High-Quality Single-Atom Nitrogen Doping of Graphene/SiC(0001) by Ion Implantation and Subsequent Thermal Stabilization*". ACS Nano **8**, 7318-7324 (2014).

[31] J. Sforzini, P. Hapala, M. Franke, G. van Straaten, A. Stöhr, S. Link, S. Soubatch, P. Jelínek, T. L. Lee, U. Starke, M. Švec, F. C. Bocquet and F. S. Tautz. "*Structural*

Capítulo 5. Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición sustitucional

and *Electronic Properties of Nitrogen-Doped Graphene*". *Physical Review Letters* **116**, 126805 (2016).

[32] Z. Hou and K. Terakura. "*Effect of Nitrogen Doping on the Migration of the Carbon Adatom and Monovacancy in Graphene*". *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 4922-4933 (2015).

[33] J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, Y. Ma, A. S. Foster, K. Nordlund and R. M. Nieminen. "*B and N ion implantation into carbon nanotubes: Insight from atomistic simulations*". *Physical Review B* **71**, 205408 (2005).

[34] J. Wintterlin and M. L. Bocquet. "*Graphene on metal surfaces*". *Surface Science* **603**, 1841-1852 (2009).

[35] J. Coraux, A. T. N'Diaye, M. Engler, C. Busse, D. Wall, N. Buckanie, F. J. M. zu Heringdorf, R. van Gastel, B. Poelsema and T. Michely. "*Growth of graphene on Ir(111)*". *New Journal of Physics* **11**, 023006 (2009).

[36] P. Sutter, J. T. Sadowski and E. Sutter. "*Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction*". *Physical Review B* **80**, 245411 (2009).

[37] M. M. Ugeda, D. Fernández-Torre, I. Brihuega, P. Pou, A. J. Martínez-Galera, R. Pérez and J. M. Gómez-Rodríguez. "*Point Defects on Graphene on Metals*". *Physical Review Letters* **107**, 116803 (2011).

[38] P. Merino, M. Svec, A. L. Pinardi, G. Otero and J. A. Martín-Gago. "*Strain-driven Moire superstructures of epitaxial graphene on transition metal surfaces*". *ACS Nano* **5**, 5627-5634 (2011).

[39] A. J. Martínez-Galera. "*Nucleación, crecimiento y nanoestructuración en grafeno epitaxial sobre metales*". Tesis doctoral, Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid (Julio 2012).

[40] B. de la Torre. "*Desarrollo de un microscopio de fuerzas atómicas de no contacto en ultra-alto vacío y a baja temperatura: aplicación a superficies de grafeno/Pt(111)*". Tesis doctoral, Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid (Diciembre 2015).

[41] L. Köhler, S. Scaglione, R. Giorgi, J. Riga, P. Rudolf and R. Caudano. "*Ability of a Kaufman source to functionalize the surface of polystyrene by low-energy (80–225 eV) nitrogen ion bombardment*". *Surface and Interface Analysis* **29**, 647-652 (2000).

[42] D. Van Vechten, G. K. Hubler and E. P. Donovan. "*Characterization of a 3 cm Kaufman ion source with nitrogen feed gas*". *Vacuum* **36**, 841-845 (1986).

- [43] P. Hammer and W. Gissler. "Chemical sputtering of carbon films by low energy N_2^+ ion bombardment". *Diamond and Related Materials* **5**, 1152-1158 (1996).
- [44] P. Lambin, H. Amara, F. Ducastelle and L. Henrard. "Long-range interactions between substitutional nitrogen dopants in graphene: Electronic properties calculations". *Physical Review B* **86**, 045448 (2012).
- [45] S.-O. Guillaume, B. Zheng, J.-C. Charlier and L. Henrard. "Electronic properties and STM images of doped bilayer graphene". *Physical Review B* **85**, 035444 (2012).
- [46] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea and J. M. Gómez-Rodríguez. "Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism". *Physical Review Letters* **104**, 096804 (2010).
- [47] M. M. Ugeda. "Microscopía y Espectroscopía de efecto túnel de baja temperatura en condiciones de UHV: Desarrollo de un sistema de 4K y estudio del impacto de defectos puntuales en grafeno". Tesis doctoral, Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid (Julio 2011).
- [48] H. González-Herrero, P. Pou, J. Lobo-Checa, D. Fernández-Torre, F. Craes, A. J. Martínez-Galera, M. M. Ugeda, M. Corso, J. E. Ortega, J. M. Gómez-Rodríguez, R. Pérez and I. Brihuega. "Graphene Tunable Transparency to Tunneling Electrons: A Direct Tool To Measure the Local Coupling". *ACS Nano* **10**, 5131-5144 (2016).
- [49] H. González-Herrero, J. M. Gómez-Rodríguez, P. Mallet, M. Moaied, J. J. Palacios, C. Salgado, M. M. Ugeda, J.-Y. Veuillen, F. Yndurain and I. Brihuega. "Atomic-scale control of graphene magnetism by using hydrogen atoms". *Science* **352**, 437-441 (2016).
- [50] K. F. Kelly and N. J. Halas. "Determination of α and β site defects on graphite using C_{60} -adsorbed STM tips". *Surface Science* **416**, L1085-L1089 (1998).
- [51] B. de la Torre, M. Ellner, P. Pou, N. Nicoara, R. Pérez and J. M. Gómez-Rodríguez. "Atomic-Scale Variations of the Mechanical Response of 2D Materials Detected by Noncontact Atomic Force Microscopy". *Physical Review Letters*, in press. (2016).
- [52] M. Batzill. "The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects". *Surface Science Reports* **67**, 83-115 (2012).
- [53] L. Ferrighi, M. I. Trioni and C. Di Valentin. "Boron-Doped, Nitrogen-Doped, and Codoped Graphene on Cu(111): A DFT + vdW Study". *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 6056-6064 (2015).

Capítulo 5. Crecimiento y caracterización de grafeno con nitrógeno en posición sustitucional

[54] E. Cruz-Silva, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, B. G. Sumpter, H. Terrones, J. C. Charlier, V. Meunier and M. Terrones. "*Electronic Transport and Mechanical Properties of Phosphorus- and Phosphorus-Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes*". ACS Nano **3**, 1913-1921 (2009).

[55] J. Tersoff and D. R. Hamann. "*Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*". Physical Review Letters **50**, 1998-2001 (1983).

[56] J. Tersoff and D. R. Hamann. "*Theory of the Scanning Tunneling Microscope*". Physical Review B **31**, 805-813 (1985).

[57] B. Zheng, P. Hermet and L. Henrard. "*Scanning Tunneling Microscopy Simulations of Nitrogen- and Boron-Doped Graphene and Single-Walled Carbon Nanotubes*". ACS Nano **4**, 4165-4173 (2010).

[58] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink and P. J. Kelly. "*Doping graphene with metal contacts*". Physical Review Letters **101**, (2008).

[59] G. C. Dong, D. W. v. Baarle, M. J. Rost and J. W. M. Frenken. "*Graphene formation on metal surfaces investigated by in-situ scanning tunneling microscopy*". New Journal of Physics **14**, 053033 (2012).

[60] A. Martín-Recio, C. Romero-Muñiz, P. Pou; R. Pérez and J. M. Gómez-Rodríguez. "*Purely substitutional nitrogen on graphene/Pt(111) unveiled by STM + DFT*". Enviado.

Conclusiones generales

La presente memoria resume el trabajo realizado durante esta tesis, el cual ha estado enfocado al estudio de las propiedades del grafeno epitaxial sobre la superficie (111) del rodio y de técnicas de modificación del acoplamiento y dopaje del mismo. Dicho estudio ha sido realizado siempre bajo condiciones de ultra-alto vacío (UHV) y la técnica experimental principal utilizada ha sido la microscopía de efecto túnel (STM) de temperatura variable, combinada con medidas de difracción de electrones de baja energía (LEED), espectroscopía de electrones Auger (AES) y con cálculos de primeros principios (DFT) realizados, éstos últimos, por colaboradores. Las conclusiones principales que se extraen de cada uno de los capítulos de este trabajo se exponen a continuación:

Caracterización del grafeno crecido sobre Rh(111) mediante medidas de STM y cálculos de primeros principios

- El estudio del crecimiento de grafeno por descomposición térmica (CVD) de etileno (C_2H_4) sobre la cara (111) del monocristal de rodio ha dado como resultado una capa de grafeno completa y de excelente calidad cristalina, mientras que el método de segregación de carbono del volumen resultó en parches imperfectos de grafeno y carbono en estructura amorfa. Siguiendo el método de CVD, se ha comprobado que, a pesar de lo que se proponía hasta el momento para los sistemas de grafeno fuertemente acoplados al metal, en el caso de grafeno/Rh(111) se da la coexistencia de múltiples patrones de moiré debido a la formación de diferentes dominios rotacionales del grafeno. La superestructura que cubre la mayor parte de la superficie es la denominada moiré “normal” y está formada por $(12 \times 12)_G$ átomos de grafeno alineados con $(11 \times 11)_{Rh}$ de Rh(111). Además, se ha demostrado que tanto la corrugación aparente como la geométrica de estos patrones de moiré crece al aumentar el tamaño de la celda unidad del mismo.

- Un modelo geométrico sencillo nos ha permitido comprobar que los patrones de moiré observados experimentalmente concuerdan con los valores mínimos del *mismatch* entre las dos redes atómicas.

- El estudio energético mediante cálculos DFT ha desvelado que el motivo de la estabilidad de todos los dominios rotacionales en este sistema grafeno/metal fuertemente interactuante viene dada por el sutil balance energético entre el coste de la corrugación y la ganancia debida a la interacción grafeno-metal. Así, la energía necesaria para corrugar la lámina de grafeno, mayor en los patrones de

Conclusiones generales

menor tamaño, es compensada con un incremento de la interacción de ésta con el sustrato metálico.

- Como consideración general, estas conclusiones pueden extenderse a otros sistemas grafeno-metal tanto con acoplamiento fuerte como débil.

Crecimiento y nucleación de la molécula 1,3,5-triacina sobre grafeno/Rh(111)

- La exposición de la superficie de grafeno/Rh(111) a 1,3,5-triacina a temperaturas inferiores a los 100K da lugar a la formación de islas de bordes irregulares en las cuales las moléculas se adsorben con el anillo bencénico paralelo a la superficie y forman una red ordenada hexagonal con un parámetro de red de $\sim 6.3 \text{ \AA}$.

- El estudio de nucleación ha desvelado que, en el intervalo de temperaturas entre 48 y 80 K, las moléculas individuales difunden en la superficie hasta enlazarse con una segunda molécula, momento en el cual ambas moléculas formarán un centro de nucleación estable en la superficie (núcleo crítico = 1). Además, también se ha obtenido que la barrera energética que tiene que superar la molécula individual para difundir sobre la superficie es de $80 \pm 9 \text{ meV}$.

- La comparación detallada de este estudio con otros previos realizados en el mismo laboratorio de la difusión de s-triacina sobre grafeno/Pt(111) y HOPG ha permitido relacionar la variación de la interacción molécula-sustrato y molécula-molécula con el grado de interacción entre el grafeno y su sustrato. Así, al aumentar la interacción grafeno-sustrato (comparando los sistemas HOPG, grafeno/Pt(111) y grafeno/Rh(111)), se ha observado un incremento en la distancia entre moléculas vecinas indicando un debilitamiento del enlace C-H \cdots N entre ellas. A la vez que se debilita el enlace entre moléculas, la barrera de difusión aumenta sugiriendo un aumento de la interacción molécula-grafeno al aumentar el acoplamiento grafeno-sustrato. A pesar de ello, incluso en grafeno/Rh(111), la interacción de la molécula con el grafeno sigue siendo muy baja. Las evidencias experimentales son, además de una baja barrera de difusión, el hecho de que la molécula quede plana con respecto al sustrato, enlazándose al grafeno mediante el orbital molecular π y el hecho de que se hayan observado varias orientaciones de la red de las moléculas con respecto al grafeno, indicando que no hay una orientación preferencial.

- Por último, se ha observado una dependencia de la nucleación de estas moléculas con el patrón de moiré. Parece que para los dominios rotacionales que forman un moiré menor que el moiré “normal”, $(11 \times 11)_{\text{Rh}}$, la barrera de difusión se

ve incrementada significativamente. Una posible explicación para este efecto yace en los cálculos DFT del capítulo anterior: a medida que disminuye la periodicidad de la superestructura, también lo hace la corrugación y la distancia media de la capa de grafeno al sustrato metálico. Esta disminución de la distancia media grafeno-Rh(111) implica un aumento en la interacción media del grafeno con el metal y, por tanto, va en el mismo sentido que nuestra conclusión de que un aumento en el acoplamiento grafeno-metal induce una mayor interacción molécula-sustrato.

Intercalación de oxígeno en grafeno/Rh(111): procesos y desacoplamiento electrónico

- Gracias a estudios combinados de STM, LEED y AES, se han obtenido los parámetros de presión y temperatura adecuados para la intercalación de oxígeno en la muestra. Dicho estudio ha permitido, además, poder analizar el proceso de intercalación desde sus comienzos hasta la cobertura completa de la intercara.

- Las diferentes etapas de la intercalación han podido ser estudiadas mediante STM gracias a la variación de la corrugación de la lámina de grafeno en cada una de ellas: cuando la intercalación comienza, los pocos átomos de oxígeno de la intercara se sitúan en las zonas altas del moiré dejando las bajas sin intercalar. Así, la corrugación del patrón de moiré aumenta. Al aumentar la intercalación, las zonas altas se van uniendo formando hileras y estructuras con simetría hexagonal. Finalmente, cuando la intercalación llega a su fin, toda la intercara se recubre de oxígeno el cual se ordena formando una estructura (2x1) respecto a la superficie de Rh(111). Entonces, la corrugación de la lámina de grafeno se reduce mucho hasta casi desaparecer.

- La combinación de STM, STS y cálculos DFT nos ha servido para mostrar que la variación de la corrugación es un indicativo claro del nivel de desacoplamiento electrónico del grafeno. Sólo cuando la lámina bidimensional comienza a perder corrugación, empieza a observarse la recuperación de la estructura de bandas típica del grafeno. Además, se produce una transferencia de carga clara que, en la estructura final grafeno/O-(2x1)/Rh(111), sitúa el cono de Dirac a +0.65 eV por encima del nivel de Fermi.

- Por otro lado, gracias a la combinación de las medidas de STM con cálculos de primeros principios, hemos sido capaces de desvelar los procesos que se dan, tanto sobre el grafeno, como en la intercara, gracias a los cuales la intercalación de oxígeno es posible en grafeno/Rh(111): disociación de la molécula de O₂ sobre las zonas bajas del moiré, difusión sobre la superficie de grafeno/Rh(111) siguiendo las zonas bajas y de altura media del patrón de moiré, penetración de átomos

Conclusiones generales

individuales en la intercara grafeno-metal a través de bordes de escalón, difusión de átomos individuales en la intercara siguiendo las zonas bajo la parte alta y media del moiré y difusión colectiva de átomos de oxígeno en la intercara. Todos estos procesos sólo son posibles gracias a la fuerte interacción grafeno-metal y a la gran variación de la distancia grafeno-metal en las diferentes zonas del patrón de moiré.

Incorporación de átomos de nitrógeno a la red de grafeno en: grafeno/Pt(111), grafeno/Rh(111) y grafeno/O-(2x1)/Rh(111).

- En grafeno/Pt(111), el bombardeo con iones de N_2^+ seguido de un calentamiento a altas temperaturas produce la incorporación de átomos de nitrógeno individuales en posiciones sustitucionales. El dopaje que éstos producen en función de la concentración, junto con la posibilidad de emplear otros sustratos metálicos, permitiría mover el punto de Dirac del sistema produciendo tanto dopaje tipo p como tipo n.

- En grafeno/Rh(111), la incorporación de átomos de nitrógeno a la red de grafeno ha sido llevada a cabo con éxito siguiendo dos métodos distintos:

a) Descomposición térmica por CVD de la molécula de s-triacina. Los defectos encontrados son de diferente naturaleza indicando la formación de diferentes especies C-N en la muestra.

b) Por implantación iónica+calentamiento se ha conseguido, de nuevo, introducir únicamente átomos de nitrógeno en posición sustitucional cuya estructura observada en las imágenes de STM varía dependiendo de si están en las zonas altas o bajas del patrón de moiré.

- Al intercalar oxígeno en la muestra de grafeno/Rh(111) con nitrógeno sustitucional por implantación+calentamiento, se ha observado la formación de una estructura triangular con corrugación invertida con respecto a las observadas en los dos sistemas anteriores. Sin embargo, a potenciales por encima de +1.1 V, la estructura cambia observándose las posiciones atómicas de alrededor del nitrógeno más brillantes.

Publicaciones

- *“Surface Diffusion of Azabenzene s-Triazine Molecules on a Strong Interacting Graphene–Metal System”*, Ana Martín-Recio, Antonio J. Martínez-Galera and José M. Gómez-Rodríguez. *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 401-406 (2015).
- *“Tug-of-war between corrugation and binding energy: revealing the formation of multiple moiré patterns on a strongly interacting graphene–metal system”*, Ana Martín-Recio, Carlos Romero-Muñiz, Antonio J. Martínez-Galera, Pablo Pou, Rubén Pérez and José M. Gómez-Rodríguez. *Nanoscale* **7**, 11300-11309 (2015).
- *“Strong dependence of flattening and decoupling of graphene on metals on the local distribution of intercalated oxygen atoms”*, Carlos Romero-Muñiz, Ana Martín-Recio, Pablo Pou, José M. Gómez-Rodríguez and Rubén Pérez. *Carbon* **101**, 129-134 (2016).
- *“Electronic Structure, Surface Doping, and Optical Response in Epitaxial WSe₂ Thin Films”*, Yi Zhang, Miguel M. Ugeda, Chenhao Jin, Su-Fei Shi, Aaron J. Bradley, Ana Martín-Recio, Hyejin Ryu, Jonghwan Kim, Shujie Tang, Yeongkwan Kim, Bo Zhou, Choongyu Hwang, Yulin Chen, Feng Wang, Michael F. Crommie, Zahid Hussain, Zhi-Xun Shen and Sung-Kwan Mo. *Nano Letters* **16**, 2485-2491 (2016).
- *“Purely substitutional nitrogen on graphene/Pt(111) unveiled by STM and first principles calculations”*, Ana Martín-Recio, Carlos Romero-Muñiz, Pablo Pou; Rubén Pérez and José M. Gómez-Rodríguez. Enviado.
- *“Intercalation Mechanisms, Processes and Oxygen Mobility on Graphene on Rh(111)”*, Ana Martín-Recio, Carlos Romero-Muñiz, Pablo Pou, Rubén Pérez and José M. Gómez-Rodríguez. En preparación.

Agradecimientos

El trabajo desarrollado durante mi tesis ha salido adelante gracias al trabajo duro en equipo y a la paciencia de muchísima gente que, de manera más o menos directa, me han ayudado y apoyado. Por eso, no podría acabar este manuscrito sin agradecerse.

En primer lugar, quiero darle las gracias a mi Director de Tesis. Chema, fuiste tú el que, después de cinco años de carrera, por fin me enseñó cómo es un laboratorio de verdad. Quiero agradecerte de todo corazón que me dieras la oportunidad de entrar en el maravilloso mundo de la Ciencia. Siempre has sido un increíble maestro y consejero. Incluso en los momentos en los que las cosas *se torcían*, tu apoyo incondicional ha conseguido que mantuviese siempre la calma, lo cual, como bien tú sabes, no siempre es tan sencillo. Ha sido un placer y un honor haber podido aprender tanto de tus conocimientos, experiencia y manera de hacer las cosas, los cuales me llevo conmigo, orgullosa, allá donde vaya.

Antonio, para mi has sido mi segundo Director y a la vez un maravilloso compañero y maestro del ultra-alto vacío. Aún a riesgo de que suene mal, gracias por enseñarme todos los entresijos, trucos y secretos de *Elsa Pataky*. A tu lado, he aprendido y pasado momentos únicos. Yo recordaré siempre tus trucos para conseguir *cojo-puntas* y *cojo-muestras*, y tú no te olvides nunca de cómo cerrar una ventana tan mal, como para ver chorros de etanol atravesar la junta. Como ves, además de todo lo que me has enseñado, me llevo conmigo momentos inolvidables y divertidísimos. Muchas gracias Antonio por tu infinita paciencia.

Otras personas de vital importancia para mí han sido, como no, el resto de compañeros del laboratorio. La mayor parte de mi tesis la he compartido con *los pesados de la habitación de al lado*. Héctor, Bruno, siempre habéis sido excelentísimas manos de obra en las aperturas y cierres del sistema. Gracias por prestarme siempre vuestra ayuda y por alegrarme los días. A ti Héctor, además, por ser mi informático particular, el mejor *photoshopero* del mundo y por tus chistes absurdos que levantan el ánimo hasta al más pesimista. Y a ti Bruno, por enseñarme el significado de la paciencia y el tesón y por ser el único capaz de despertarme nada más llegar al *labo* con tus “ingeniosas bromas”. Por cierto chicos, es hora de pagar apuestas, ¡¡he sobrevivido a la tesis!! Con Iván he compartido momentos muy buenos y de él he tomado grandísimos consejos. Además de tus enseñanzas, recordaré siempre con una gran sonrisa (y algo de envidia) tu energía y optimismo

Agradecimientos

con la que te enfrentas a cualquier problema. Además, nada más llegar yo al *labo*, siendo sólo una niña sin una sola idea clara en la cabeza, tuve la inmensa suerte de coincidir con dos chicas increíbles: Antonela y Nicoleta. A tu lado, Antonela, aprendí muchísimo en mis primeros días y contigo vi, por primera vez, una molécula con el STM. Aquello me parecía magia y tú la mejor maga del mundo. De ti Nico admiro tu gran fortaleza y la perseverancia con la que te enfrentas a los obstáculos tanto en ciencia como en la vida en general. Sin olvidar nunca que conseguiste aguantar a Bruno muchísimo tiempo sin darle demasiadas collejas.

Como muchos ya sabéis, una tesis no es sólo romper cosas, arreglarlas, hacer experimentos y que todo se vuelva a romper. Por eso, durante mis cinco años aquí, además de con la gente de UHV, también he compartido momentos geniales con muchos otros del grupo. Willy, Merche, Álvaro y Aida habéis formado parte de mi día a día y me habéis acompañado en muchas aventuras únicas. Willy, esto se acaba, ya no tendrás a quien llamar bruja ni pesada todos los días y lo echarás de menos. Merche, muchísimas gracias por haberme ayudado y apoyado siempre. Aida, a ti te necesito para seguir cambiando piedras por *ipads* en los congresos, ¡ja! Álvaro, muchas gracias por compartir conmigo esos interminables cafés mañaneros en los que empezábamos hablando de trabajo y acabábamos con el tema más extraño e inimaginable. Hacemos buen equipo para empezar las mañanas con alegría. Gracias a Cristina y Julio por vuestros sabios consejos. Leyendo tus *papers*, Cristina, he aprendido yo a escribir. Y con las críticas de Julio en las charlas he aprendido a mejorarlas, pero sobre todo, que todo lo que no vaya en blanco y negro o con la paleta “Julio”, siempre es color pastel. Muchas gracias Pablo, Pedro, Miriam J y Miriam M por vuestra cercanía y por estar siempre disponibles para ayudarme.

Aunque coincidí con Miguel poco tiempo en el *labo*, se ha convertido *a posteriori*, en un gran apoyo y un mejor amigo. Gracias a él he viajado y aprendido de uno de los grandes, del Dr. Ugeda, ¡por supuesto! A pesar de todas las trabas administrativas, consiguió que fuese con él al grupo de Crommie donde disfruté como una enana cacharreando en otro laboratorio y aprendiendo otras maneras de hacer las cosas. For this reason I feel so grateful to many other people that made of this experience something unique, constructive and unforgettable. Of course, thank you so much Crommie for letting me be part of your people and allowing me learn from you. I must also thank Lisa for all the jigsaw puzzles she resolved and all the paperwork she did to help me be there. Together with Miguel, I also learnt and shared great moments with Aaron, Yi-Zhang and Yi-Chen. Thank you to all Crommie’s group for helping me and letting me be one of them during my stay abroad. Apart from the people at the university, I would like to thank also Janice

for sharing her house and letting me be part of her family. Thanks Janice for everything! You will always be welcome to my home in Spain. Sara and Miguel! My neighbors and friends! Thank you for making me be part of “your world” there and for helping me every moment I ever needed anything. You guys also introduced me to your friends: Héctor, Estefanía, Natsumi, Mervi, Toñi, etc. with whom I also spent unforgettable moments. Por todo esto y mucho más, muchísimas gracias Miguel. Ha sido un placer ser tu *pequeña Padawan*.

Por supuesto, me queda por agradecer a todos los nuevos fichajes del grupo. Alba, Eva, Mariano, Diego, Marina, Natalia y Manu ¡gracias por haberme dado buenísimos momentos el último año! Formáis un equipo de miedo y sé, sin duda alguna, que vais a dar mucha guerra. ¡Deseo que todo os vaya genial!

A mis colaboradores Carlos, Rubén y Pablo tengo que agradecerles muchísimo todo el tiempo invertido y la buenísima y cercana relación que hemos construido. En especial a ti, Carlos, por regalarme tu amistad y por toda tu paciencia explicándome todos los detalles de los complejos cálculos que tanto me cuestan comprender.

A todos vosotros os deseo la mejor de las suertes. Muchísimas gracias a todos, amigos.

El trabajo en un laboratorio de UHV no sería posible sin la ayuda de un gran grupo de gente que ha estado siempre disponible e involucrada en todas las reparaciones del sistema. Por ello, quiero agradecer a todo el grupo de técnicos del departamento de Física de la Materia Condensada y en especial a Andrés, José Luis, Santiago y José María. Muchas gracias Santiago no sólo por la ayuda en el *labo*, sino por todos los buenos momentos que hemos compartido. Y a ti Andrés, por echarme una mano siempre que la he necesitado, para arreglar cualquier cosa del equipo. Gracias a ti también Macarena por ofrecer siempre tu mejor sonrisa con la que contagias tu alegría a todo el departamento. Aún conservo la rosa de papel que me regalaste. También quiero agradecer a Estefan toda su ayuda con los ordenadores, a SEGAINVEX por las piezas y en especial a José Navarrete y Javier Díaz por el suministro de helio durante todos estos años. Mi enhorabuena a todo el equipo WSxM por el maravilloso trabajo realizado durante tantos años y muchas gracias por todo el desarrollo que habéis llevado a cabo y que tantísimo ha contribuido a la Ciencia en laboratorios de SPM de todo el mundo. Gracias Elsa y Luisa por encargarnos siempre de todo y de todos y por ser la piedra angular del departamento.

Agradecimientos

Por supuesto, también quiero agradecer todo el apoyo recibido, en el plano personal, sin el cual este camino se me habría hecho mucho más cuesta arriba. Al grupo de “las raciones”, Alba, Jon, Willy, Héctor, Hugo, Javi y Marina, gracias por amenizarme todas las comidas en la *facul*. Nuestras absurdas conversaciones en “las mesitas” han sido fundamentales para desconectar del trabajo y el compartir los problemas y preocupaciones con vosotros han conseguido, seguro, que tome mejores decisiones en mi vida y en mi trabajo. ¡*Phisiquillos!* Con vosotros compartí muchas aventuras durante la carrera y juntos nos enfrentamos a largas jornadas de estudio en la *biblio*. ¡Bah! ¿Para qué mentir? Gracias por todas esas divertidísimas tardes de juegos de cartas en las mesitas de arriba. Wevito, María, con voi ho condiviso uno dei migliori e più pazzi anni della mia vita. Sapete che il vostro affetto nella distanza è fondamentale per me (e non lo dimenticare mai! Che i buoni conti fanno i buoni amici!). Vallecillos, mis “otras hermanas”, siempre habéis estado ahí en lo bueno y en lo malo. ¡¡Y ya son más de 15 años juntas!! A pesar de la distancia y los trabajos, cada vez que os veo conseguís que olvidemos los problemas, retrocedamos en el tiempo y nos lo pasemos como *chiquillas*. Gracias a vosotras y al resto de “*la pandilla basurilla*” por ser como sois. Ha sido un placer crecer a vuestro lado. No cambiéis nunca, ¡sois geniales!

Por supuesto, a ti Manu. Gracias por tantísimas cosas. Porque tú me has dado las fuerzas para seguir luchando siempre durante esta tesis. Por tus sabios consejos, infinita paciencia y reconfortantes abrazos. Pero sobre todo, gracias por quererme y por sacarme siempre, siempre, la mejor de las sonrisas. Gracias también a tu familia: Reyes, Manolo, Pablo, Laura, Javi y Julia, por todo su cariño.

Como hacía de *peque* con las *chuches*, siempre me ha gustado dejar lo mejor para el final. Por eso, en último lugar, quiero dar las gracias de todo corazón a mi familia. Tíos, primos y abuelos. Toda mi maravillosa y gran familia que siempre está para subir el ánimo a cualquiera. En especial, quiero dedicar esta tesis a mis padres Ángel y Piluca y a María “*patatafría*”, quienes siempre me cuidan y miman y a quienes les debo todo. Y a mi hermana por enseñarme tanto, guiarme en la vida y por darme el mejor cuñado. Chema gracias a ti también por todo. María siempre serás para mí un ejemplo a seguir. Y a mis padres por cuidarme y convertirme en la persona que hoy soy. En resumen, os lo dedico a vosotros porque os quiero.