

**Grafeno epitaxial en metales de transición:  
Estudio mediante microscopía  
y  
espectroscopia de efecto túnel.**

**Memoria presentada por**

**Sara Barja Martínez**

**Para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas  
Departamento de Física de la Materia Condensada  
Universidad Autónoma de Madrid**

**Directores de tesis:**

**Amadeo López Vázquez de Parga**

**Rodolfo Miranda Soriano**

**Madrid, Octubre de 2012**

**A papá, mamá y Emma.**

## Índice

Introducción .....	1
1 El grafeno:	
Un material bidimensional con propiedades singulares .....	3
1.1 Grafeno sobre sustratos metálicos .....	7
1.2 Bibliografía .....	10
2 Sistema experimental:	
Microscopía de efecto túnel en ultra alto vacío y a baja temperatura .	15
2.1 Introducción .....	15
2.1.1 Ultra alto vacío .....	17
2.1.2 Microscopio de efecto túnel .....	17
2.1.3 Baja temperatura .....	21
2.2 Sistema experimental .....	23
2.2.1 Cámaras de preparación .....	23
2.2.1.1 Cámara principal .....	23
2.2.1.2 Cámaras de preparación de puntas e introducción rápida .....	27
2.2.2 Cámara del STM .....	27
2.3 Bibliografía .....	31
3 Grafeno en metales de transición:	
gr/Ru(0001) y gr/Ir(111) .....	33
3.1 Introducción .....	33
3.2 Sistema grafeno-metal con interacción química fuerte: gr/Ru(0001) .....	36
3.2.1 Crecimiento de las muestras de gr/Ru(0001) .....	36
3.2.2 Estructura geométrica del sistema gr/Ru(0001):	
Celda unidad de la superestructura de moiré .....	37
3.2.3 Corrugación aparente de la superestructura de moiré en el sistema gr/Ru(0001):	

---

Dependencia con los parámetros túnel.....	40
3.3 Sistemas grafeno-metal con interacción química débil: gr/Ir(111) .....	44
3.3.1 Crecimiento de las muestras gr/Ir(111).....	44
3.3.2 gr/Ir(111): Moiré R0 .....	47
3.3.3 gr/Ir(111): Moiré R30 .....	51
3.4 Conclusiones.....	52
3.5 Bibliografía .....	54
4 Estructura electrónica del sistema gr/Ru(0001) alrededor del nivel de Fermi .....	57
4.1 Introducción.....	57
4.2 Corrugación geométrica en gr/Ru(0001).....	60
4.2.1 Interacción de van der Waals entre el grafeno y el rutenio .....	61
4.3 Espectroscopia de efecto túnel en el sistema gr/Ru(0001): corrugación aparente y estados electrónicos espacialmente localizados.....	63
4.3.1 Estado de intercara en el sistema gr/Ru(0001).....	64
4.3.2 Estados electrónicos espacialmente localizados en gr/Ru(0001) en torno al nivel de Fermi .....	67
4.4 Conclusiones.....	69
4.5 Bibliografía.....	71
5 Estados electrónicos del sistema gr/Ru(0001) en régimen de emisión de campo.....	75
5.1 Introducción.....	75
5.2 Espectroscopia de efecto túnel en régimen de emisión de campo.....	77
5.2.1 Estados Imagen .....	77
5.2.1.1 <i>Origen de los estados imagen en metales: Modelo de reflexión múltiple</i> .....	78
5.2.2 Estados imagen y STM: Resonancias de emisión de campo.....	82
5.2.2.1 <i>Estados imagen y potencial de superficie</i> .....	84
5.3 Potencial de superficie en sistemas con interacción fuerte grafeno-metal: gr/Ru(0001).....	85
5.3.1 Resonancias de emisión de campo en gr/Ru(0001).....	85
5.3.1.1 <i>Dependencia del espectro de FER's con el campo eléctrico</i> .....	90
5.3.1.2 <i>Distribución espacial de las resonancias de emisión de campo</i> .....	92
5.3.2 Descripción teórica de las FERs en gr/Ru(0001) .....	94



5.3.2.1 <i>Origen de las FERs observadas en el sistema gr/Ru(0001)</i> .....	95
5.3.2.2 <i>Dependencia de la posición en energía de los estados imagen del sistema gr/Ru(0001) con el campo eléctrico</i> .....	99
5.4 Conclusiones.....	101
5.5 Bibliografía.....	102
Conclusiones generales .....	107
Artículos publicados.....	111
Agradecimientos.....	112

## Introducción

El grafeno es un material fascinante con una estructura electrónica única. Aunque fue en 1947 cuando P. R. Wallace calculó teóricamente por primera vez la estructura de bandas del grafeno, no fue hasta 2004 cuando A. Geim y K. Novoselov consiguieron aislar una capa de este material y medir sus propiedades electrónicas, recibiendo por ello el premio Nobel de Física en 2010.

Las propiedades estructurales y electrónicas del grafeno hacen que se prevea un importante papel de este material en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos. Sin embargo, la necesidad un sustrato o, al menos, un contacto con un electrodo metálico en este tipo de aplicaciones demanda un conocimiento de las propiedades del grafeno debido a la interacción con el sustrato. A pesar de que el crecimiento de láminas de grafito sobre sustratos metálicos ha sido motivo de estudio desde hace más de 30 años, las técnicas experimentales utilizadas entonces en el estudio de estas láminas limitaron bastante los estudios que se podía realizar en estas muestras.

Por otra parte, desde su invención en los años '80, el microscopio de efecto túnel (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*) ha representado una técnica experimental clave en el estudio y la caracterización de nanoestructuras con resolución espacial y energética sin precedentes. Los descendientes del STM que se han ido desarrollando en las últimas décadas, especialmente la implementación de una atmósfera en condiciones de ultra alto vacío (UHV, *Ultra High Vacuum*) y la posibilidad de trabajar a bajas temperaturas, han permitido logros como la manipulación a escala atómica e incluso inducir de forma controlada cada uno de los pasos de una reacción química entre moléculas individuales.

En este contexto de desarrollo experimental y teórico sobre las propiedades y las aplicaciones posibles del grafeno, la tesis que se presenta a continuación aborda el estudio de cómo se ven modificadas a escala subnanométrica las propiedades estructurales y electrónicas de una capa de grafeno crecida sobre metales de transición.

En el capítulo 1 se introducirán brevemente las propiedades del grafeno. En este capítulo se situará también el estudio de las propiedades de este material en el contexto histórico y experimental de los últimos años.

Previamente a la discusión de los resultados obtenidos en este trabajo, se describirá en el capítulo 2 el sistema experimental en el cual se ha realizado esta tesis: un microscopio de efecto túnel que funciona en condiciones de ultra alto vacío y a baja temperatura, emplazado en el Laboratorio de Microscopías de Proximidad y Superficie del Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Nanociencia (IMDEA-Nanociencia).

En el capítulo 3 se mostrará el análisis realizado de las estructuras de moiré obtenidas al crecer grafeno por descomposición térmica de hidrocarburos sobre dos metales de transición diferentes: Ru(0001), donde existe una interacción fuerte entre el grafeno y el meta, e Ir(111), con una interacción débil. Finalmente, en los capítulos 4 y 5, se discutirá el estudio realizado mediante espectroscopia de efecto túnel de la estructura electrónica del sistema gr/Ru(0001) en dos regímenes de voltaje diferentes, con valores por debajo y por encima de la función de trabajo del sistema, respectivamente. Combinando los resultados experimentales con cálculos teóricos de Primeros principios se han caracterizado de las propiedades estructurales y electrónicas, así como la relación entre ambas, en el sistema gr/Ru(0001). Este estudio ha permitido ponderar el papel del sustrato sobre las propiedades electrónicas del grafeno adsorbido.

## CAPÍTULO 1

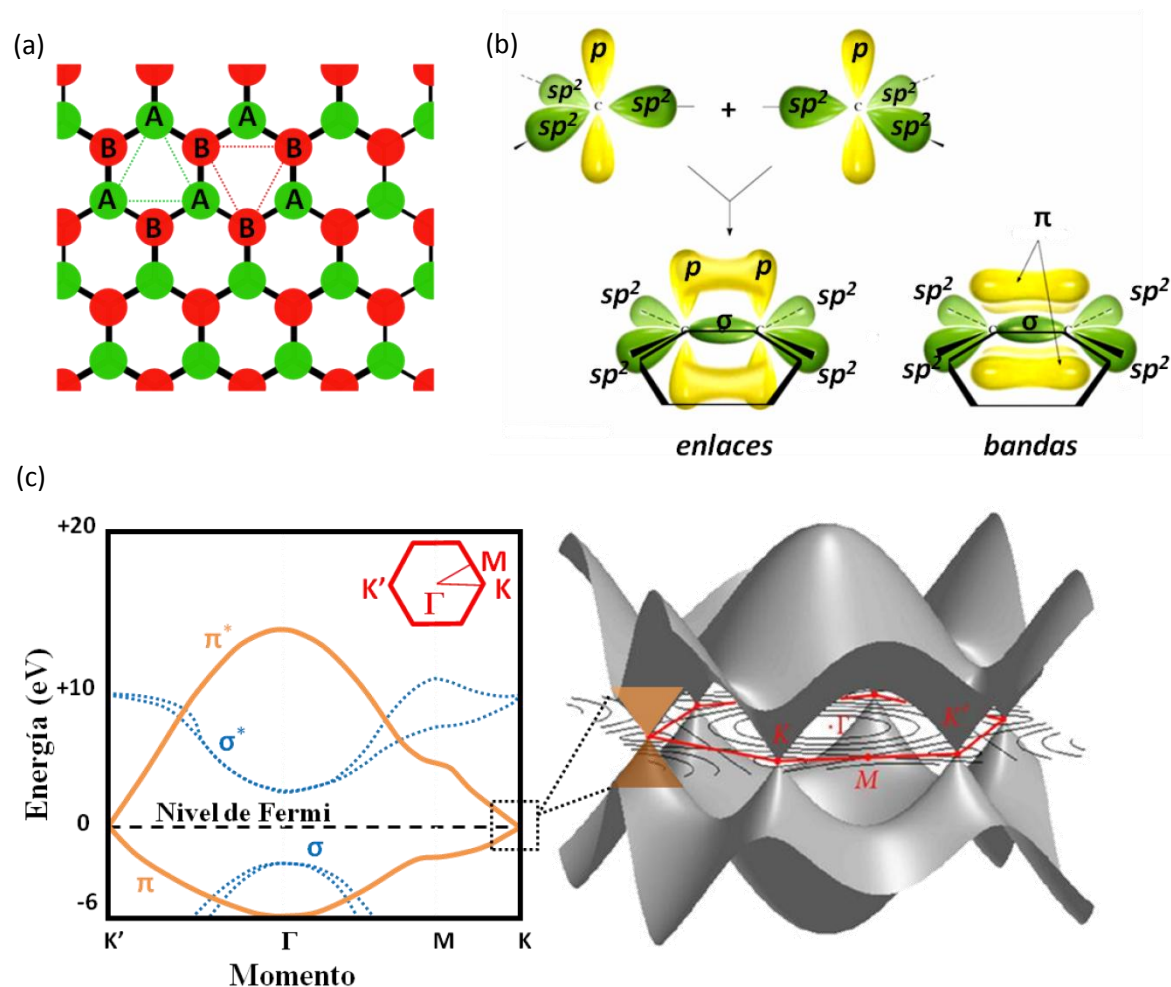
### El grafeno:

### Un material bidimensional con propiedades singulares

El grafeno es, al mismo tiempo, simple y complicado. De un modo sencillo, se puede definir el grafeno como una capa de grafito. Cada vez que escribimos con un lápiz, dejamos restos de un material gris, grafito, en la hoja de papel. Si miramos con un microscopio óptico estas marcas, se verán pequeñas trazas, entre las cuales alguna mostrará una única capa de espesor [Meyer '07]. Aunque fue en 1947 cuando P. R. Wallace calculó teóricamente por primera vez la estructura de bandas del grafeno [Wallace '47], no fue hasta 2004 cuando Andre Geim y Konstantin Novoselov consiguieron aislar una capa de este material y medir sus propiedades electrónicas [Novoselov '04], recibiendo por ello el premio Nobel en octubre de 2010. Este logro abrió las puertas al estudio de las excepcionales propiedades que esta forma alotrópica bidimensional del carbono presenta, tanto desde el punto de vista fundamental de la física cuántica como desde el punto de vista aplicado. Sin embargo, aunque las aplicaciones prácticas del grafeno dependen de los avances en los métodos para producirlo a gran escala, el estudio experimental de la física predicha en este material bidimensional desde los años '40 ya resulta accesible en los laboratorios.

El grafeno supera, con diferencia, las propiedades electrónicas y estructurales no sólo de otras formas alotrópicas del C, sino también de muchos de los metales y de los semiconductores. Al tener un solo átomo de espesor, es el material más fino posible. Hasta la irrupción del grafeno, el estudio del crecimiento de “sistemas bidimensionales”, tales como películas ultra delgadas de grafito, nitruro de boro [Oshima '97] o nitruros de hierro [Navío '07], requería la existencia de un sustrato. De acuerdo con la predicción de R. Peierls [Peierls '35] y L. Landau [Landau '80], la existencia de un material bidimensional resultaría termodinámicamente inestable debido a las fluctuaciones térmicas. A cualquier temperatura distinta del cero absoluto, dichas fluctuaciones

térmicas presentan una amplitud comparable a la distancia entre átomos, favoreciendo un crecimiento tridimensional. En este sentido, la presencia espontánea de arrugas en el grafeno aislado confirma las predicciones de R. Peierls, pudiendo ser estas ondulaciones tridimensionales el origen de la estabilidad del cristal bidimensional de grafeno.



**Figura 1.1: Estructura cristalina y estructura electrónica del grafeno:** (a) Estructura de panal de abeja del grafeno consistente en dos subredes triangulares, A y B, equivalentes. (b) Representación de los orbitales  $sp^2$ , verde, y  $p$ , amarillo, del C (paneles superiores). En los paneles inferiores se representa un esquema ilustrativo de los enlaces  $\sigma$  (en el plano) y  $\pi$  (perpendicular al plano) formados entre dos átomos de C en una capa de grafeno, así como de las bandas que tienen como origen la formación de los orbitales anteriores. Con una línea negra se ha representado en perspectiva el hexágono de C. (c) Estructura de bandas del grafeno [Figura cortesía de A. L. Vázquez de Parga]. En rojo se indica la primera zona de Brillouin del grafeno [Cooper '12].

La estructura del grafeno consiste en dos subredes triangulares equivalentes de átomos de carbono que forman una red de panal de abeja, tal como se muestra en la figura 1.1 (a). En cada uno de los átomos de C, un orbital  $s$  y los dos orbitales  $p$  en el plano hibridan formando un orbital  $sp^2$  que dará lugar a las bandas  $\sigma$  (de valencia) y  $\sigma^*$  (de

conducción). Este enlace covalente a primeros vecinos confiere al grafeno sus *propiedades estructurales*, convirtiéndolo en el material más fuerte y más duro conocido hasta el momento, pero completamente flexible. El orbital  $p$  restante es perpendicular al plano del grafeno e hibrida para formar las bandas  $\pi$  (de valencia) y  $\pi^*$  (de conducción) que darán lugar a las *propiedades electrónicas* del grafeno. En la figura 1.1 (b) se representan esquemáticamente estos orbitales  $sp^2$ , verde, y  $p$ , amarillo, del C, así como los enlaces  $\sigma$  (en el plano) y  $\pi$  (perpendicular al plano) formados entre dos átomos de C en una capa de grafeno. Las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  están desacopladas de las bandas  $\sigma$  y  $\sigma^*$  y presentan una dispersión lineal de la energía con el momento en un rango de energía de aproximadamente  $\pm 1\text{V}$  en torno al nivel de Fermi en los puntos K y K' de la zona de Brillouin. En dichos puntos las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$  se tocan en un punto denominado punto de Dirac. Esta estructura de bandas se representa en la figura 1.1 (c).

La estructura de bandas del grafeno hace que se trate de un material fuera de lo común. Su estructura electrónica le sitúa a medio camino entre un semiconductor y un metal. Por una parte, cuenta con dos tipos de portadores de carga: electrones y huecos, al igual que los semiconductores; mientras que por la otra, no presenta una región de energía prohibida entre la banda de conducción y la banda de valencia, lo que le hace parecerse a un metal. Por tanto, es posible considerar el grafeno como un semiconductor de *gap*\* cero.

Esta estructura electrónica se debe a la estructura cristalográfica de los átomos de carbono en una capa de grafeno. La simetría de la red, donde todos los átomos son equivalentes, hace que los electrones que se mueven en la red atómica del grafeno se comporten como partículas relativistas. Esto hace que su movimiento sea descrito más fácilmente por la ecuación de Dirac y no por la ecuación de Schrödinger, como ocurre para los metales y los semiconductores [Geim '07] [Castro Neto '09]. El Hamiltoniano que representa la energía de los electrones de Dirac tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} = c\vec{\sigma} \cdot \hat{p} \quad [1.1]$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz,  $\vec{\sigma}$  es la matriz de Pauli y  $\hat{p}$  es el operador momento. En el caso de los portadores de carga en el grafeno, llamados también fermiones de Dirac sin masa, la ecuación se convierte en

$$\hat{H} = v_F\vec{\sigma} \cdot \hat{p} \quad [1.2]$$

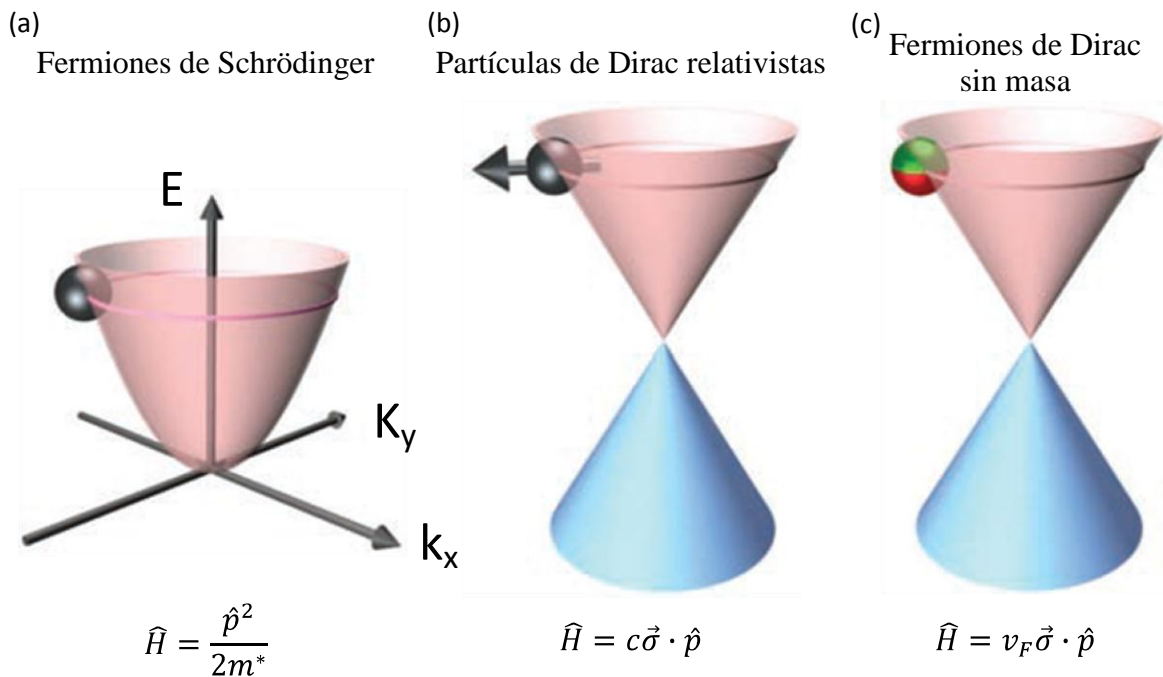
donde  $v_F$  es la velocidad al nivel de Fermi ( $\sim 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) y juega el papel de la velocidad de la luz. Para el caso de los electrones en el grafeno,  $\vec{\sigma}$  es ahora la matriz de pseudoespín que es una consecuencia de las dos subredes triangulares equivalentes que conforman la estructura de panal de abeja.

---

\* A pesar de tratarse de un anglicismo, a lo largo de este manuscrito se utilizará la palabra *gap* para referirnos a una región de energía prohibida en la estructura electrónica de bandas de un cristal.

Las funciones de onda que describen los electrones en el grafeno son la superposición de las soluciones encontradas para estas dos subredes triangulares. La fase relativa entre las funciones de onda de cada subred triangular permite definir el pseudoespín, que tiene unas propiedades análogas a las del espín de un electrón en el vacío. El pseudoespín nos permite, por tanto, diferenciar las contribuciones a la estructura de bandas de cada una de las subredes de C. Las diferencias en la estructura de bandas resultantes pueden verse en la figura 1.2 [Geim '09].

Una propiedad crucial del pseudoespín es que su proyección sobre la dirección del movimiento de cada carga debe mantenerse invariable en el tiempo. Esto hace que los portadores de carga en el grafeno no puedan dar marcha atrás, pues la inversión del sentido del movimiento implicaría una inversión en el signo del pseudoespín. La existencia del pseudoespín implica que las barreras de potencial que se utilizan para confinar los portadores de carga en los dispositivos semiconductores no funcionan en el grafeno. Este fenómeno fue predicho por O. Klein en 1929 [Klein '29] para sistemas relativistas y fue comprobado recientemente de forma experimental en el grafeno [Katsnelson '06] [Stander '09].



**Figura 1.2: Cuasi partículas:** (a) Dispersión de la energía con el momento de los portadores de carga que, como en el metales y semiconductores, se mueven de acuerdo a la ecuación de Schrödinger, con una masa efectiva  $m^*$ . (b) Dispersión de la energía para partículas relativistas sin masa. Éstas siguen la ecuación de Dirac, donde  $c$  es la velocidad de la luz y  $\vec{\sigma}$  la matriz de Pauli. (c) En el caso particular de la monocapa de grafeno, los fermiones se mueven como fermiones de Dirac sin masa y se describen mediante una ecuación análoga a la ecuación de Dirac, donde la matriz de Pauli es sustituida por la matriz de pseudoespín, y la velocidad de la luz es sustituida por la velocidad de Fermi,  $v_F$ . [Geim '09]

En resumen, debido la estructura de bandas descrita, el grafeno presenta propiedades que hacen que se vislumbre este material no sólo como una posible revolución en el diseño de algunos dispositivos tecnológicos, sino también como un sistema que permite el estudio de fenómenos cuánticos relativistas en un laboratorio ordinario.

## 1.1 Grafeno sobre sustratos metálicos

El crecimiento de capas de carbono sobre metales de transición presenta desde hace décadas un tema de gran interés en la industria de la catálisis heterogénea donde, para reacciones que involucran hidrocarburos, el crecimiento de películas de carbono en la superficie del catalizador metálico supone la desactivación de la superficie catalítica y, por tanto, el fin de la reacción [Schlögl '08].

Además de en el campo de la catálisis heterogénea, y previamente al logro de A. Geim y K. Novoselov en 2004, han sido diversas las líneas de investigación desarrolladas por la comunidad de física y química de superficies en el estudio del grafeno. En particular, el estudio del crecimiento de láminas de grafito sobre sustratos metálicos permitió, hace más de 30 años, la identificación de una sola capa de este material [Grant '70] [Blakely '70] [Oshima '97]. Sin embargo, las técnicas experimentales utilizadas entonces en el estudio de estas láminas limitaron bastante los estudios que se podía realizar en estas muestras.

En la actualidad, el estudio del crecimiento y las propiedades de las películas de grafeno es un campo dentro de la física de superficies que presenta gran interés, no sólo desde el punto de vista fundamental, sino también desde el punto de vista aplicado. Desde un punto de vista fundamental, ya en los años '70 se prestó atención a la intercalación de diversas especies químicas para modificar la conductividad eléctrica de muestras de grafito [Dresselhaus '81] [Besenhard '82]. Se demostró que los compuestos de grafito intercalado puede dar lugar a una anisotropía en la conductividad eléctrica, mostrándose el compuesto formado casi aislante en la dirección entre planos y superconductor en el plano de las láminas de grafeno, incluso cuando el metal intercalado no exhibe superconductividad de forma aislada [Goldman '98] [Dresselhaus '81]. Se cree que introduciendo un átomo metálico entre las capas de carbono se modifica el espacio entre capas [Farías '99] y se genera una transferencia de carga entre el átomo metálico y el carbono, convirtiendo el grafito intercalado en un material superconductor [Hannay '65] [Weller '05]. En el caso del grafeno aislado, estudios teóricos proponen una superconductividad intrínseca en grafeno dopado [Uchoa '07], mientras que, experimentalmente, se ha observado la aparición de supercorrientes en los portadores de carga del grafeno por efecto de proximidad con un metal superconductor [Feigel'man '08]. De nuevo en este campo, el estudio de la interacción entre el grafeno y el metal resulta un requisito necesario para entender la aparición de la superconductividad. Este tipo de estudios puede ayudar a comprender la física de los superconductores de alta



temperatura, donde el origen de la superconductividad plantea todavía muchas cuestiones no resueltas [Allain '12].

Por otra parte, un requisito fundamental para la aplicación práctica de las propiedades del grafeno es la producción a gran escala de láminas con movilidad alta de portadores y densidad de defectos baja. En este sentido, el método desarrollado por A. Geim y K. Novoselov de exfoliación mecánica a partir de un cristal de grafito utilizando una cinta adhesiva ofrece trazas de grafeno con estas características, pero está limitado por el pequeño tamaño de las trazas de grafeno obtenidas. Por el contrario, en condiciones de ultra alto vacío, es posible el crecimiento de grafeno por segregación de las impurezas de carbono disueltas en el volumen de los cristales metálicos [Marchini '07] o bien por la descomposición térmica de moléculas que contienen carbono (CVD, *Chemical Vapor Deposition*), generalmente hidrocarburos, utilizando las propiedades catalíticas del sustrato metálico [Borca '10]. Este último método, además, tiene la ventaja de que, una vez que la capa de grafeno está formada, la superficie deja de ser catalizadora y el proceso finaliza automáticamente. Estas técnicas de crecimiento permiten crecer monocapas de grafeno a gran escala con un número limitado de defectos. Mediante este método se ha conseguido producir láminas de hasta medio metro de largo [Li '09] y con una movilidad de portadores hasta 10 veces superior a la mostrada en silicio [Li '10], a precios mucho más competitivos.

El crecimiento de grafeno sobre un sustrato metálico por CVD requiere una actividad catalítica por parte de la superficie metálica. Esta condición puede provocar que este método no sea aplicable sobre las superficies de algunos metales con reactividad baja, donde los hidrocarburos no se adsorban o lo hagan débilmente. Actualmente se está realizando un gran esfuerzo en el desarrollo de métodos alternativos de crecimiento de grafeno sobre metales, tales como la deposición directa de átomos de carbono desde un filamento de este material sobre una superficie de níquel [García '10] o Cu(111) [Nie '11], la irradiación de una superficie de Au(111) con iones de etileno [Martínez-Galera '11] o el uso de hidrocarburos aromáticos de gran tamaño como precursores moleculares de la capa de grafeno [Otero '10].

Para la utilización de grafeno en la fabricación de dispositivos electrónicos se requiere un sustrato que actúe como soporte y, al menos, un contacto con electrodos metálicos. De acuerdo con esto, el estudio de la interacción del grafeno con el sustrato es de total importancia, ya que puede modificar fuertemente las propiedades electrónicas respecto a la capa de grafeno aislada. Parámetros como la resistencia de la unión grafeno-metal [Xia '11] o la función de trabajo del grafeno al adsorberse sobre un electrodo metálico [Song '12] pueden jugar un papel determinante en el funcionamiento y rendimiento de los dispositivos electrónicos basados en grafeno, siendo necesario un conocimiento de cómo se ven modificados estos parámetros en función del sustrato metálico.

El grafeno epitaxial sobre las superficies compactas de metales de transición ha supuesto uno de los temas de estudio más candentes en los últimos años [Preobrajenski '08] [Vázquez de Parga '08] [Grüneis '08] [Pan '09b] [Wang '10] [Otero '10] [Martínez-Galera '11], demostrándose en muchos de los trabajos realizados en este tipo de sistemas

grafeno-metal una modificación de la estructura electrónica del grafeno por la presencia del sustrato metálico [Vázquez de Parga '08] [Grüneis '08] [Kwon '09] [Enderlein '10]. Por un lado, si la interacción química con el sustrato metálico es débil, como en el caso del Al, Cu, Ir o Pt, se produce una transferencia de carga entre el grafeno y el metal, pero la estructura de bandas del grafeno adsorbido conserva las características principales del grafeno aislado. Por otro lado, si tiene lugar una interacción química fuerte entre el grafeno y el metal, como ocurre con las superficies de Ru, Rh, Co, Pd o Ni, además de la transferencia de carga, tendrá lugar una fuerte modificación de la estructura electrónica, que dará lugar a la desaparición del cono de Dirac a energías próximas al nivel de Fermi debido al enlace de las bandas  $\pi$  del grafeno con los orbitales  $d$  del metal. Además, en el caso particular de los metales con un parámetro de red diferente al del grafeno, se formará una nueva superestructura denominada patrón de moiré. Esta modulación en la estructura geométrica originará una variación de la estructura electrónica del grafeno, más o menos acusada, dependiendo de la interacción grafeno-metal.

Desde el punto de vista fundamental, la existencia de patrones de moiré convierte a las películas de grafeno en superficies nanoestructuradas con periodicidades del orden del nanómetro que pueden ser usadas como plantillas para la adsorción de átomos metálicos [N'Diaye '06] [Pan '09a] [Gyamfi '11] o moléculas orgánicas [Barja '10]. En este último caso, el grafeno crecido sobre sustratos metálicos mantiene una baja reactividad y permite desacoplar electrónicamente los orbitales de las moléculas adsorbidas de los electrones libres del metal sobre el que ha sido crecido el grafeno. De este modo, es posible el uso del sistema grafeno-metal como sustrato para el estudio de sistemas moleculares con resolución intramolecular mediante microscopía de efecto túnel.

### 1.3 Bibliografía

- [Allain '12] A. Allain, Z. Han and V. Bouchiat, *Electrical control of the superconducting-to-insulating transition in graphene-metal hybrids*, Nature Materials **11**, 590 (2012).
- [Barja '10] 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 **46**, 8198 (2010).
- [Besenhard '82] J. O. Besenhard, E. Theodoridou, H. Möhwald and J. J. Nickl, *Electrochemical applications of graphite intercalation compounds*, Synthetic Metals **4**, 211 (1982).
- [Blakely '70] J. M. Blakely, J. S. Kim and H. C. Potter, *Segregation of Carbon to the (100) Surface of Nickel*, Journal of Applied Physics **41**, 2693 (1970).
- [Borca '10] 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).
- [Castro Neto '09] 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 (2009).
- [Cooper '12] D. R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway and V. Yu, *Experimental Review of Graphene*, ISRN Condensed Matter Physics **2012**, 1 (2012).
- [Dresselhaus '81] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Intercalation compounds of graphite*, Advances in Physics **30**, 139 (1981).
- [Enderlein '10] 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).
- [Farías '99] D. Farías, A. M. Shikin, K. H. Rieder and S. D. Yu, *Synthesis of a weakly bonded graphite monolayer on Ni(111) by intercalation of silver*, Journal of Physics: Condensed Matter **11**, 8453 (1999).
- [Feigel'man '08] M. V. Feigel'man, M. A. Skvortsov and K. S. Tikhonov, *Proximity-Induced Superconductivity in Graphene*, JETP Letters **88**, 747 (2008).
- [García '10] J. M. García, R. He, M. P. Jiang, J. Yan, A. Pinczuk, Y. M. Zuev, K. S. Kim, P. Kim, K. Baldwin, K. W. West and L. N. Pfeiffer, *Multilayer graphene films grown by molecular beam deposition*, Solid State Communications **150**, 809 (2010).
- [Geim '07] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nature Materials **6**, 183 (2007).
- [Geim '09] A. K. Geim, *Graphene: Status and Prospects*, Science **324**, 1530 (2009).
- [Goldman '98] A. M. Goldman and N. Marković, *Superconductor-Insulator Transitions in the Two-Dimensional Limit*, Physics Today **51**, 39 (1998).

- [Grant '70] J. T. Grant and T. W. Haas, *A study of Ru(0001) and Rh(111) surfaces using LEED and Auger electron spectroscopy*, Surface Science **21**, 76 (1970).
- [Grüneis '08] A. Grüneis and D. V. Vyalikh, *Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface*, Physical Review B **77**, 193401 (2008).
- [Gyamfi '11] M. Gyamfi, T. Eelbo, M. Waśniowska and R. Wiesendanger, *Fe adatoms on graphene/Ru(0001): Adsorption site and local electronic properties*, Physical Review B **84**, 113403 (2011).
- [Hannay '65] N. B. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt and D. MacNair, *Superconductivity in Graphitic Compounds*, Physical Review Letters **14**, 225 (1965).
- [Katsnelson '06] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene*, Nature Physics **2**, 620 (2006).
- [Klein '29] O. Klein, *The reflection of electrons at a potential jump to the relative dynamics of Dirac*, Zeitschrift Fur Physik **53**, 157 (1929).
- [Kwon '09] S.-Y. Kwon, C. V. Ciobanu, V. Petrova, V. B. Shenoy, J. Bareño, V. Gambin, I. Petrov and S. Kodambaka, *Growth of Semiconducting Graphene on Palladium*, Nano Letters **9**, 3985 (2009).
- [Landau '80] L. D. Landau and E. Lifshitz, M., *Statistical Physics* (Pergamon Press, Oxford 1980), Vol. Part I.
- [Li '09] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*, Science **324**, 1312 (2009).
- [Li '10] X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, J. An, J. W. Suk, B. Han, M. Borysiak, W. Cai, A. Velamakanni, Y. Zhu, L. Fu, E. M. Vogel, E. Voelkl, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process*, Nano Letters **10**, 4328 (2010).
- [Marchini '07] S. Marchini, S. Günther and J. Winterlin, *Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001)*, Physical Review B **76**, 075429 (2007).
- [Martínez-Galera '11] 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 (2011).
- [Meyer '07] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth and S. Roth, *The structure of suspended graphene sheets*, Nature **446**, 60 (2007).
- [N'Diaye '06] A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman and T. Michely, *Two-dimensional Ir cluster lattice on a graphene moire on Ir(111)*, Physical Review Letters **97**, 215501 (2006).
- [Navío '07] C. Navío, M. J. Capitán, J. Álvarez, F. Ynduráin and R. Miranda, *Intrinsic surface band bending in Cu<sub>3</sub>N(100) ultrathin films*, Physical Review B **76**, 085105 (2007).
- [Nie '11] S. Nie, J. M. Wofford, N. C. Bartelt, O. D. Dubon and K. F. McCarty, *Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu(111)*, Physical Review B **84**, 155425 (2011).

- [Novoselov '04] 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 (2004).
- [Oshima '97] C. Oshima and A. Nagashima, *Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 1 (1997).
- [Otero '10] G. Otero, C. González, A. L. Pinardi, P. Merino, S. Gardonio, S. Lizzit, M. Blanco-Rey, K. Van de Ruit, C. F. J. Flipse, J. Méndez, P. L. de Andrés and J. A. Martín-Gago, *Ordered Vacancy Network Induced by the Growth of Epitaxial Graphene on Pt(111)*, *Physical Review Letters* **105**, 216102 (2010).
- [Pan '09a] Y. Pan, M. Gao, L. Huang, F. Liu and H.-J. Gao, *Directed self-assembly of monodispersed platinum nanoclusters on graphene Moiré template*, *Applied Physics Letters* **95**, 093106 (2009a).
- [Pan '09b] Y. Pan, H. Zhang, D. Shi, J. Sun, S. Du, F. Liu and H.-J. Gao, *Highly Ordered, Millimeter-Scale, Continuous, Single-Crystalline Graphene Monolayer Formed on Ru (0001)*, *Advanced Materials* **21**, 2777 (2009b).
- [Peierls '35] R. E. Peierls, *Quelques propriétés typiques des corps solides*, *Annales de L'Institut H. Poincaré* **5**, 177 (1935).
- [Preobrajenski '08] A. B. Preobrajenski, M. L. Ng, A. S. Vinogradov and N. Mårtensson, *Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates*, *Physical Review B* **78**, 073401 (2008).
- [Sclögl '08] R. Sclögl, *Handbook of Heterogeneous Catalysis; Editado por G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth y J. Weitkamp* (Wiley-VCH, 2008), Vol. 1.
- [Song '12] S. M. Song, J. K. Park, O. J. Sul and B. J. Cho, *Determination of Work Function of Graphene under a Metal Electrode and Its Role in Contact Resistance*, *Nano Letters* **12**, 3887 (2012).
- [Stander '09] N. Stander, B. Huard and D. Goldhaber-Gordon, *Evidence for Klein Tunneling in Graphene p-n Junctions*, *Physical Review Letters* **102**, 026807 (2009).
- [Uchoa '07] B. Uchoa and A. H. C. Neto, *Superconducting states of pure and doped graphene*, *Physical Review Letters* **98**, 146801 (2007).
- [Vázquez de Parga '08] 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).
- [Wallace '47] P. R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, *Physical Review* **71**, 622 (1947).
- [Wang '10] B. Wang, M. Caffio, C. Bromley, H. Früchtl and R. Schaub, *Coupling Epitaxy, Chemical Bonding, and Work Function at the Local Scale in Transition Metal-Supported Graphene*, *ACS Nano* **4**, 5773 (2010).
- [Weller '05] T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith and N. T. Skipper, *Superconductivity in the intercalated graphite compounds C<sub>6</sub>Yb and C<sub>6</sub>Ca*, *Nature Physics* **1**, 39 (2005).

[Xia '11] F. Xia, V. Perebeinos, Y.-M. Lin, Y. Wu and P. Avouris, *The origins and limits of metal-graphene junction resistance*, Nature Nanotechnology **6**, 179 (2011).



## CAPÍTULO 2

### Sistema experimental:

## Microscopía de efecto túnel en ultra alto vacío y a baja temperatura

### 2.1 Introducción

La capacidad del microscopio de efecto túnel (STM, *Scanning Tunneling Microscope*) de obtener imágenes en el espacio real con resolución atómica ha puesto de manifiesto, desde su invención por Gerard Binnig y Heinrich Rohrer en 1982 [Binnig '82a] [Binnig '82b], una enorme diversidad de fenómenos físicos y químicos en superficies. El impacto de esta nueva técnica en la física de superficies fue tal que, tan sólo cuatro años después de su invención, en 1986, G. Binnig y H. Rohrer recibieron el premio Nobel de Física\*. A día de hoy, casi 30 años después de haberse resuelto en el espacio real la reconstrucción  $7 \times 7$  de la superficie de Si(111) [Binnig '83], los avances en la técnica probablemente superan los límites en el control de la materia a escala atómica que Richard Feynman podía tener en mente cuando dio su charla “*There’s plenty of room at the bottom*” en la reunión de la American Physical Society de 1959 en Caltech [Feynman '60].

La utilización del STM en condiciones de ultra alto vacío (UHV, *Ultra High Vacuum*) y a bajas temperaturas no sólo ha dado respuesta a la pregunta “¿*Qué ocurriría si pudiésemos agrupar los átomos uno a uno en el modo en el que quisiéramos?*” planteada por R. Feynman en su discurso, sino que ha permitido el estudio de fenómenos y propiedades totalmente nuevas que surgen cuando se manipulan de forma individual átomos y moléculas. En 1990, D. M. Eigler movió por primera vez 35 átomos de Xe

---

\* Este premio fue compartido con Ernts Ruska por sus trabajos en óptica electrónica, así como por el desarrollo del primer microscopio electrónico.



sobre una superficie de Pt(111) para formar las siglas IBM [Eigler '90] con un STM funcionando en UHV a 4.5 K. Años más tarde, el mismo grupo construyó corrales cuánticos con átomos de hierro sobre una superficie de Cu(111), estudiando los estados cuantizados de los electrones del cobre al ser confinados por la barrera de átomos de hierro [Crommie '93]. En el año 2002, en el mismo laboratorio y manipulando moléculas de CO para construir un circuito lógico, se estudió el mecanismo de difusión de moléculas de CO adsorbidas sobre una superficie de Cu(100) a baja temperatura en función de su entorno local [Heinrich '02]. Otro logro alcanzado gracias a la combinación de diferentes técnicas de manipulación con STM ha sido, por ejemplo, inducir de forma controlada cada uno de los pasos de una reacción química entre moléculas individuales de yodobenceno [Hla '00]. En este caso, tras la identificación de dos moléculas de yodobenceno con el STM, se indujo, inyectando electrones túnel, la separación de cada una de ellas en un átomo de I y un grupo fenilo. A continuación, los dos grupos fenilos resultantes fueron manipulados lateralmente hasta posicionarlos próximos el uno al otro sobre la superficie. Una vez hecho esto se indujo una reacción química utilizando la corriente túnel para formar un grupo bifenilo.

Por tanto, el STM no es tan sólo una herramienta que da al ser humano la capacidad de construir estructuras de tamaño nanométrico moviendo átomos y moléculas de forma individual sobre una superficie, sino, y lo que es más importante, es una herramienta que permite el estudio de procesos a escala atómica de forma local. Esta información a nivel atómico es un requisito imprescindible para la optimización de, por ejemplo, los dispositivos electrónicos basados en componentes orgánicos, ya que las propiedades electrónicas o estructurales de las moléculas pueden verse radicalmente modificadas dependiendo de la superficie sobre la que se adsorban [Tseng '10]. En este sentido, el STM representa una técnica única en el estudio de la interacción molécula-metal, a través no sólo de la información acerca de la estructura morfológica y electrónica de las moléculas [Reichert '02], sino también de las excitaciones vibracionales o los canales de conducción [Scheer '98], todos ellos factores que presentan una influencia determinante sobre la conductancia final del contacto molécula-metal. Por una parte, los modos vibracionales de una molécula son una propiedad intrínseca de los enlaces que la forman, es decir, son su “huella dactilar” química. Las medidas de túnel inelástico (IETS, *Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy*), junto con la topografía y la configuración electrónica, medida mediante espectroscopia de efecto túnel (STS, *Scanning Tunneling Spectroscopy*), ofrece un completo método de caracterización con resolución atómica de la interacción de la molécula con el sustrato [Stipe '98] [Pascual '03]. Por la otra, la funcionalización de las moléculas incorporando centros magnéticos abre la puertas a la posibilidad de controlar las propiedades de transporte a partir de, por ejemplo, el apantallamiento Kondo [Mugarza '11].

A lo largo de estos párrafos se ha pretendido dar una visión somera de la gran revolución que ha supuesto la invención del STM en la física y la química de superficies. En los apartados siguientes se justificará la necesidad de trabajar en ultra alto vacío (apartado 2.1.1) y a baja temperatura (apartado 2.1.3) para desarrollar este tipo de experimentos, describiéndose en el apartado 2.1.2 los principios y aproximaciones teóricas en la microscopía y la espectroscopia de efecto túnel. Finalmente, en el apartado

2.2 se presentará el sistema UHV-LT-STM en el cual se ha desarrollado esta tesis, explicando cada una de las partes que lo componen.

### 2.1.1 Ultra alto vacío

La indiscutible necesidad de una atmósfera controlada y limpia en ciencia de superficies, pese a provocar un aumento en la complejidad en el diseño y manejo de los equipos instrumentales, queda justificada por el cálculo siguiente. En la ecuación [2.1] se muestra la relación del flujo de moléculas incidentes sobre un área determinada con la presión parcial,  $P$ , de las mismas:

$$\frac{\text{n}^\circ \text{moléculas incidentes}}{\text{tiempo} \cdot \text{área}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad [2.1]$$

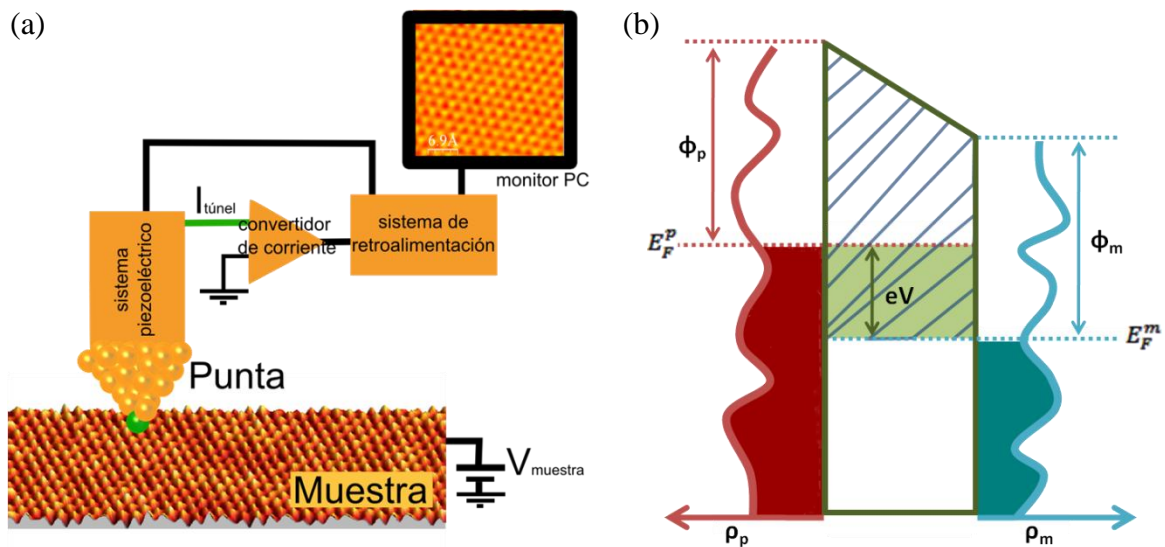
donde  $m$  es la masa molecular,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura del gas molecular. Para masas moleculares típicas de decenas de umas y considerando el gas a temperatura ambiente (300 K), se deduce que a presión atmosférica (1 atm) el tiempo que tardaría en cubrirse una superficie, si se considera que todas las moléculas que llegan a ésta se quedan adsorbidas, sería del orden de  $\sim 10^{-9}$  s. Esta misma estimación, para el caso de una presión en condiciones de UHV ( $\sim 10^{-10}$  Torr) aumenta el tiempo en el cual se mantiene limpia la superficie a unas 10 horas, tiempo suficiente para la realización de un experimento.

Además, la mayoría de las técnicas de análisis están basadas en partículas libres, tales como la difracción de electrones de baja energía (LEED, *Low Energy Electron Diffraction*), la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por UV (UPS, *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*), por rayos-X (XPS, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) o resuelta en ángulo (ARPES, *Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy*), por lo que necesitan presiones de funcionamiento lo suficientemente bajas para que el recorrido libre medio de estas partículas sea lo suficientemente grande y les permita alcanzar el analizador sin haber realizado interacción con las moléculas de la atmósfera residual.

### 2.1.2 Microscopio de efecto túnel

El funcionamiento del microscopio de efecto túnel está basado en un fenómeno cuántico. Clásicamente, una partícula está completamente confinada por barreras de potencial si éstas son más altas que la energía cinética de la partícula, es decir, la probabilidad de que la partícula atravesase la barrera es cero. Cuánticamente esto no es así, ya que la ecuación de Schrödinger tiene solución en el interior de la barrera de potencial

y, por lo tanto, la amplitud de la función de onda que describe la partícula no es cero en esta región. Esto quiere decir que si la barrera es suficientemente estrecha (unos pocos Å) y no muy alta (unos pocos eV) existe una probabilidad no nula de que las partículas atraviesen la barrera por efecto túnel. Si se tienen dos electrodos metálicos o semiconductores suficientemente cerca y se aplica una pequeña diferencia de potencial entre ambos, fluirá una corriente conocida como corriente túnel. Como en cualquier proceso cuántico, la probabilidad túnel depende de los estados electrónicos accesibles a ambos lados de la barrera en la ventana de energía que se está considerando. Por lo tanto, la intensidad de corriente túnel para una diferencia de potencial,  $V$ , dependerá de la densidad de estados electrónicos (DOS, *Density Of States*) de los dos electrodos en dicho rango de energía, conteniendo, por tanto, información sobre la estructura electrónica de los mismos. En el caso de un STM uno de los electrodos será la muestra y el otro electrodo será una punta metálica afilada que se aproximará a la superficie de la muestra hasta que la distancia entre ambas sea lo suficientemente pequeña para que se establezca una corriente túnel. En la figura 2.1 (a) se muestra esquemáticamente el funcionamiento de un STM. El movimiento lateral de la punta en el plano XY, así como la distancia punta-muestra en Z son controlados con precisión de picómetros aplicando pequeñas señales de voltaje al sistema de piezoeléctricos sobre el cual está montada la punta. En la figura 2.1 (b) se representa un diagrama de energías correspondiente a una unión túnel, donde  $\phi_p$  y  $\phi_m$  son las funciones de trabajo y  $\rho_p$  y  $\rho_m$  son las densidades de estados de la punta (p) y de la muestra (m), respectivamente. Siendo  $V$  el voltaje aplicado entre los dos electrodos (referenciado respecto a la muestra), la separación en energía entre los niveles de Fermi de ambos vendrá dada por  $eV$ , siendo ésta la ventana de energía que determina la corriente túnel que circula entre la punta y la muestra.



**Figura 2.1: Esquema de una unión túnel:** (a) Representación esquemática del funcionamiento de un STM. Sólo el último átomo de la punta contribuye al proceso túnel. (b) Diagrama de energías correspondiente a una unión túnel.  $E_F$ ,  $\Phi$  y  $\rho$  representa las energías de Fermi, funciones trabajo y densidades de estados de la punta (p, en color rojo) y de la muestra (m, en color azul). El voltaje  $V$  aplicado entre los dos electrodos generará una separación en energía,  $eV$ , entre los niveles de Fermi de ambos.

Dos décadas antes de la invención del STM, J. Bardeen desarrolló un formalismo para el estudio de uniones túnel superconductoras planas que permite calcular la corriente túnel entre los dos electrodos [Bardeen '61]. Este formalismo es válido para las uniones túnel en general y la mayoría de los desarrollos teóricos aplicados al STM en la actualidad siguen esta misma idea. J. Bardeen consideró que se podía resolver la estructura electrónica de ambos electrodos de forma independiente. Una vez conocidas las funciones de onda,  $\psi_\mu$  y  $\psi_\nu$ , que describen los estados electrónicos de ambos electrodos se calcula el solape entre los mismos en la zona de la barrera. La matriz de transferencia,  $M_{\mu\nu}$ , representa el acoplamiento entre las funciones de onda de la punta y de la muestra y toma la expresión

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{s} (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^*) \quad [2.2]$$

estando esta integral extendida a toda la región de vacío entre los dos electrodos.

La expresión de la corriente túnel se obtiene sumando la contribución de todos y cada uno de los estados electrónicos que caen en la ventana de energía fijada con el voltaje entre la punta y la muestra. De forma general, la expresión de la corriente túnel es:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu + eV) \left[ f(E_\mu, T)(1 - f(E_\nu, T)) - f(E_\nu, T)(1 - f(E_\mu, T)) \right] \quad [2.3]$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $\hbar$  la constante de Planck y  $T$  la temperatura promedio de ambos electrodos. En esta representación de la corriente túnel, la función  $\delta$  preserva la conservación de la energía de los electrones involucrados, es decir, considera únicamente túnel elástico entre ambos electrodos. La función de Fermi-Dirac,  $f$ , representa la distribución de los electrones en un sólido y, en el caso particular de la expresión [2.3], supone que sólo la transferencia de estados electrónicos ocupados a estados electrónicos desocupados sea posible, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli.

Observando la expresión [2.3] se deduce que el STM es sensible a la estructura electrónica tanto de la punta como de la muestra. Por lo tanto, para realizar una correcta interpretación de los datos, debe tenerse en cuenta que los estados electrónicos de la punta también están presentes en la señal túnel y pueden enmascarar la información acerca de la superficie a estudio. Además, la probabilidad túnel varía con el voltaje, de forma que las funciones de onda de los estados más bajos en energía decaen primero en la unión túnel.

Tras la invención del STM, J. Tersoff y D. R. Hamann adaptaron la teoría de J. Bardeen al STM, desarrollando un modelo teórico que permite una primera aproximación

cuantitativa sencilla a los resultados experimentales obtenidos con el STM [Tersoff '85]. En esta adaptación se realiza el cálculo de los elementos de la matriz túnel sustituyendo uno de los electrodos por una punta modelo, en la cual sólo el último átomo contribuye a la corriente túnel y se aproxima como un orbital  $s$ . En el límite de baja temperatura y pequeños voltajes, los elementos de la matriz de transferencia son proporcionales a la amplitud de las funciones de onda de los estados de la muestra en la posición de la punta. A pesar de que en una situación real la geometría de la punta es desconocida, este desarrollo arroja una importante conclusión en la interpretación de la microscopía túnel: la corriente túnel es proporcional a la densidad local de estados (LDOS, *Local Density of States*) de la superficie en la posición de la punta. Por tanto, si se desplaza la punta paralelamente a una superficie ajustando la distancia entre la punta y la muestra para que la corriente túnel sea constante, se obtiene una imagen donde la densidad de estados de la muestra es constante.

Consideremos ahora una situación más general en el que la ventana de energía no esté restringida a pequeños voltajes [Selloni '85]. En este caso se sustituye la barrera túnel por una barrera túnel trapezoidal [Lang '86], siendo la altura promedio de la misma  $\frac{1}{2}(\phi_m + \phi_p + eV)$  (zona rayada en figura 2.1 (b)). El factor de transmisión tomará la forma

$$T(E, V, z) = \exp \left[ -2z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{1}{2}(\phi_m + \phi_p + eV) - E \right)} \right] \quad [2.4]$$

donde  $E$  es la energía del estado electrónico y  $z$  es la anchura de la barrera túnel.

La corriente túnel resultante en este caso viene dada por la siguiente expresión

$$I|_{T \rightarrow 0} \propto \int_0^{eV} dE \rho_p(E - eV) \rho_m(\vec{r}_s, E) e^{-2z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{\phi_m + \phi_p + eV}{2} - E \right)}} \quad [2.5]$$

Si se analiza el significado de esta expresión, se deduce que la corriente túnel decae exponencialmente con la separación  $z$  entre la punta y la muestra. Esta dependencia exponencial confiere al STM una resolución en el eje vertical del orden de 1 pm. Debido a esto la corriente túnel proviene principalmente del último átomo de la punta, lo que supone una corriente túnel extremadamente localizada que permite resolución atómica en el plano de la superficie.

Si se considera que, en el rango de voltaje de interés, eV, la densidad de estados de la punta tiene una estructura mucho menos acusada que la de la muestra, de la

ecuación [2.5] se obtiene que la conductancia diferencial,  $\frac{dI}{dV}$ , está relacionada con la densidad de estados de la muestra al voltaje túnel utilizado

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_m(\vec{r}_s, eV) \quad [2.6]$$

Por tanto, cuando en espectroscopia de efecto túnel se mide una curva I-V o, equivalentemente  $dI/dV$ -V, manteniendo la distancia punta-muestra constante, se considera que el espectro  $dI/dV$ -V contiene información sobre la estructura electrónica local de la muestra.

### 2.1.3 Baja temperatura

La presencia de la distribución de Fermi-Dirac en la expresión de la corriente túnel [2.3] hace que al realizar las medidas de espectroscopia de efecto túnel a baja temperatura se produzca un aumento de la resolución en energía. La resolución en energía viene dada por  $4k_B T$ , con  $k_B$  la constante de Boltzmann y T la temperatura promedio de la punta y la muestra. De acuerdo con esto, al trabajar a 300 K se tiene una resolución de 103 meV y disminuyendo la temperatura a 4.5 K se reduce a 1.5 meV.

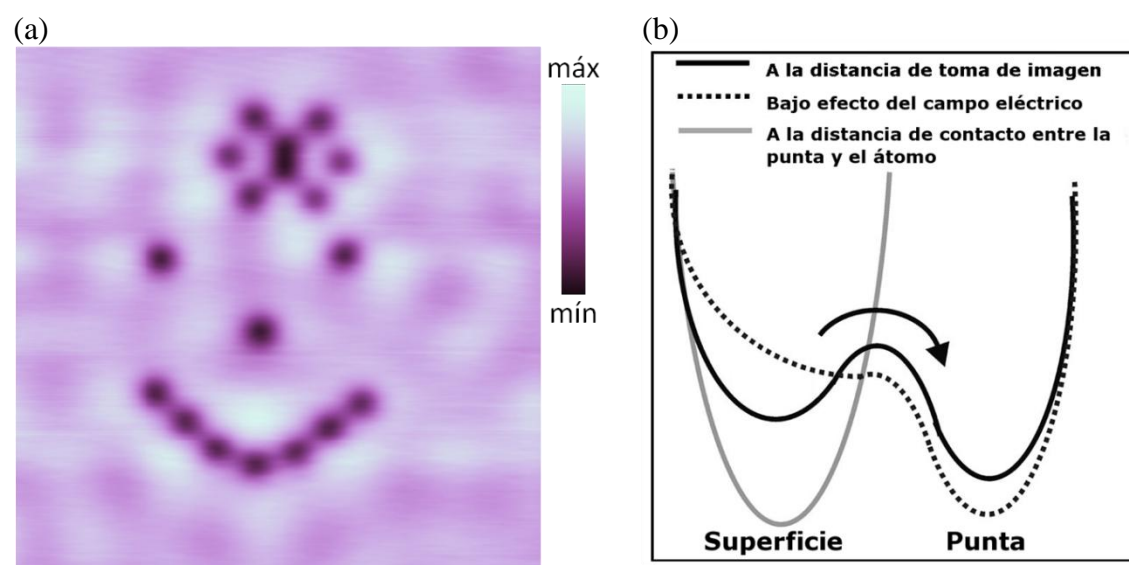
Otra de las ventajas de trabajar a baja temperatura en sistemas experimentales como el que se describe en el apartado 2.2.2, donde todo el microscopio está en contacto con el líquido criogénico, es que tanto la punta como la muestra se encuentran termalizadas a la temperatura de licuefacción del mismo (77 K para el caso del LN<sub>2</sub> y 4.2 K para el <sup>4</sup>LHe). Esto reduce casi completamente la deriva incontrolada de la punta del STM debido a pequeñas fluctuaciones en la temperatura y supone una enorme estabilidad mecánica de la unión túnel, permitiendo realizar medidas posicionando la punta sobre un solo átomo durante minutos. Una ventaja adicional de trabajar a baja temperatura es la dramática reducción de la movilidad de los átomos y moléculas depositados en la superficie debido a la energía térmica.

Si a estas ventajas aportadas por la baja temperatura le añadimos la resolución espacial del STM y el control de limpieza dado por el UHV, un sistema UHV-LT-STM se muestra como una herramienta muy potente en el estudio de muchas propiedades de átomos y moléculas aislados, tal como se ha presentado en la introducción de este capítulo.

Para ilustrar el potencial de combinar el UHV, el STM y las bajas temperaturas se muestra a continuación un ejemplo de manipulación molecular a 4.5 K realizado en el transcurso de esta tesis. En la figura 2.2 (a) se presenta el resultado de la manipulación controlada de 18 moléculas de CO adsorbidas sobre una superficie de Cu(111). El tamaño

lateral de la imagen es de  $9 \times 9 \text{ nm}^2$  y los parámetros para la manipulación de la molécula de CO han sido elegidos teniendo en cuenta referencias de experimentos previos de manipulación lateral en este mismo sistema. Durante la toma de imágenes se utilizó una resistencia túnel de unos  $10 \text{ M}\Omega$ , reduciéndola, para la manipulación individual de las moléculas de CO, a unos  $200 \text{ k}\Omega$  cuando la punta está posicionada sobre la molécula que se quiere desplazar [Heinrich '02]. Los valores de voltaje indicados en los parámetros de la imagen están referenciados respecto a la muestra, al igual que se hará en todos los voltajes a lo largo de este manuscrito.

Para entender en detalle el mecanismo de este proceso de manipulación hay que tener en cuenta que cuando una molécula se adsorbe sobre una superficie, la molécula queda retenida en un pozo de potencial cuya profundidad depende de lo fuerte que sea su interacción con la superficie [Hla '05]. Al acercar la punta del STM sobre la molécula que se quiere manipular se produce, dependiendo de la distancia entre la punta y la molécula, una interacción atractiva entre ambas que deja atrapada a la molécula entre la punta y la superficie. De esta forma es posible manipular la molécula desplazando la punta del STM a lo largo de la superficie. En el ejemplo mostrado en la figura 2.2 (a), la molécula permanece en todo momento adsorbida químicamente en la superficie, de forma que basta con alejar de nuevo la punta de la molécula para que esta última deje de sentir la atracción de la punta y vuelva a caer en el pozo de potencial de la superficie.



**Figura 2.2: Manipulación atómica con STM:** (a) Imagen de STM de tamaño lateral de  $9 \times 9 \text{ nm}^2$  ( $V_m = 10 \text{ mV}$ ,  $I_t = 1 \text{ nA}$ ) en la cual se muestra el resultado de la manipulación controlada, con la punta del STM, de 18 moléculas de CO sobre una superficie de Cu(111) a  $4.5 \text{ K}$ . (b) Modelo del doble pozo de potencial en la unión túnel, donde se ha representado la forma del pozo de potencial en los pasos en el proceso de manipulación vertical con STM: a la distancia de toma de la imagen, con la molécula adsorbida en la superficie (línea negra sólida); al aplicar un campo eléctrico entre punta y muestra, reduciéndose la barrera de potencial entre ambos y permitiendo que la molécula caiga en el pozo de potencial de la punta (línea negra discontinua); y cuando la molécula es desplazada estando en contacto con la punta (línea gris sólida) [Hla '05]

También aquí encontramos un ejemplo de la importancia de discernir los efectos electrónicos de los topográficos a la hora de interpretar una imagen de STM. En este caso se observa que la molécula de CO, a pesar de que sobresale geométricamente de la superficie, aparece en las imágenes de STM como una depresión [Bartels '99]. Esto es debido a que la densidad local de estados cerca del nivel de Fermi de la molécula de CO es menor que la del sustrato limpio, lo que hace que la punta del microscopio deba aproximarse a la superficie para mantener la corriente constante durante la toma de las imágenes.

## 2.2 Sistema experimental

Los experimentos presentados en esta tesis han sido realizados con un microscopio de efecto túnel en ultra alto vacío y capaz de trabajar en un rango de temperaturas desde 4.5 K a 77 K instalado en el Laboratorio de Microscopías de Proximidad y Superficie del Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Nanociencia (IMDEA Nanociencia). El diseño del sistema experimental de UHV ha sido obra del Dr. Juan José Hinarejos Murillo y están descritos en detalle en la tesis del Dr. Fabián Calleja [Calleja '07]. Gran parte de las piezas que componen el sistema han sido construidas en los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación Experimental (SEGAINVEX), así como en el taller mecánico del Departamento de Física de la Materia Condensada, ambos de la Universidad Autónoma de Madrid. Parte de mi labor en el transcurso de esta tesis ha sido el montaje y puesta en funcionamiento del sistema experimental que se describe a continuación.

El sistema de ultra alto vacío actual consta de tres cámaras independientes e interconectadas (figuras 2.3 y 2.4). Dos de ellas, de diseño propio, están dedicadas a la preparación de las muestras y puntas. La tercera se trata de una cámara de UHV comercial que alberga un microscopio de efecto túnel modelo LT-STM de OMICRON [Omicron] con su criostato. A continuación se describirán en detalle cada una de las partes que integran este sistema.

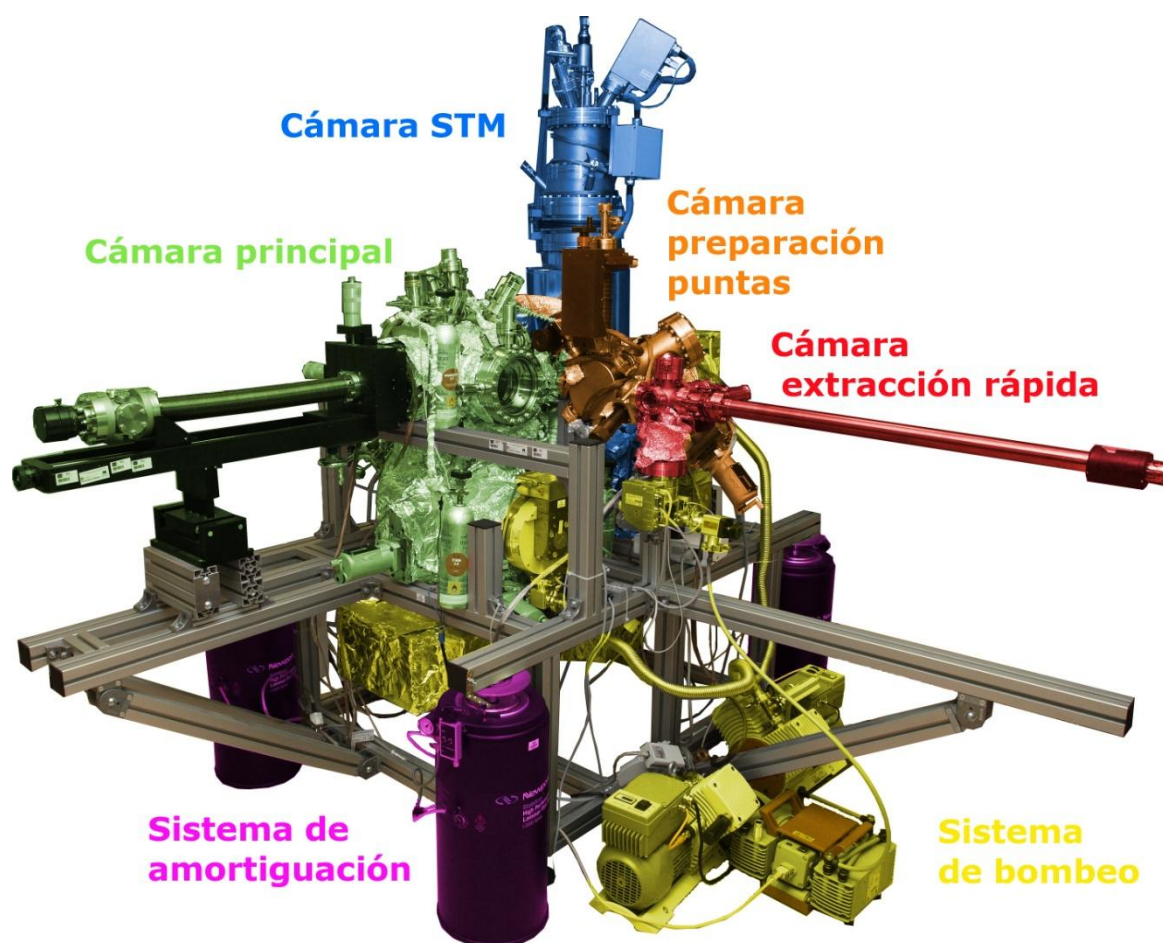
### 2.2.1 Cámaras de preparación

#### 2.2.1.1 Cámara principal

Esta cámara, sombreada en color verde en las figuras 2.3 y 2.4 (a), ha sido diseñada para albergar todas las facilidades necesarias en la preparación y caracterización de las muestras en condiciones de ultra alto vacío, previamente a ser introducidas en el STM. Se trata de un cilindro de acero inoxidable de 30 cm de longitud y 28 cm de diámetro donde, en posiciones radiales, se encuentran los componentes enumerados en la figura 2.4 (a) y que se describen a continuación. El sistema de bombeo de la cámara de



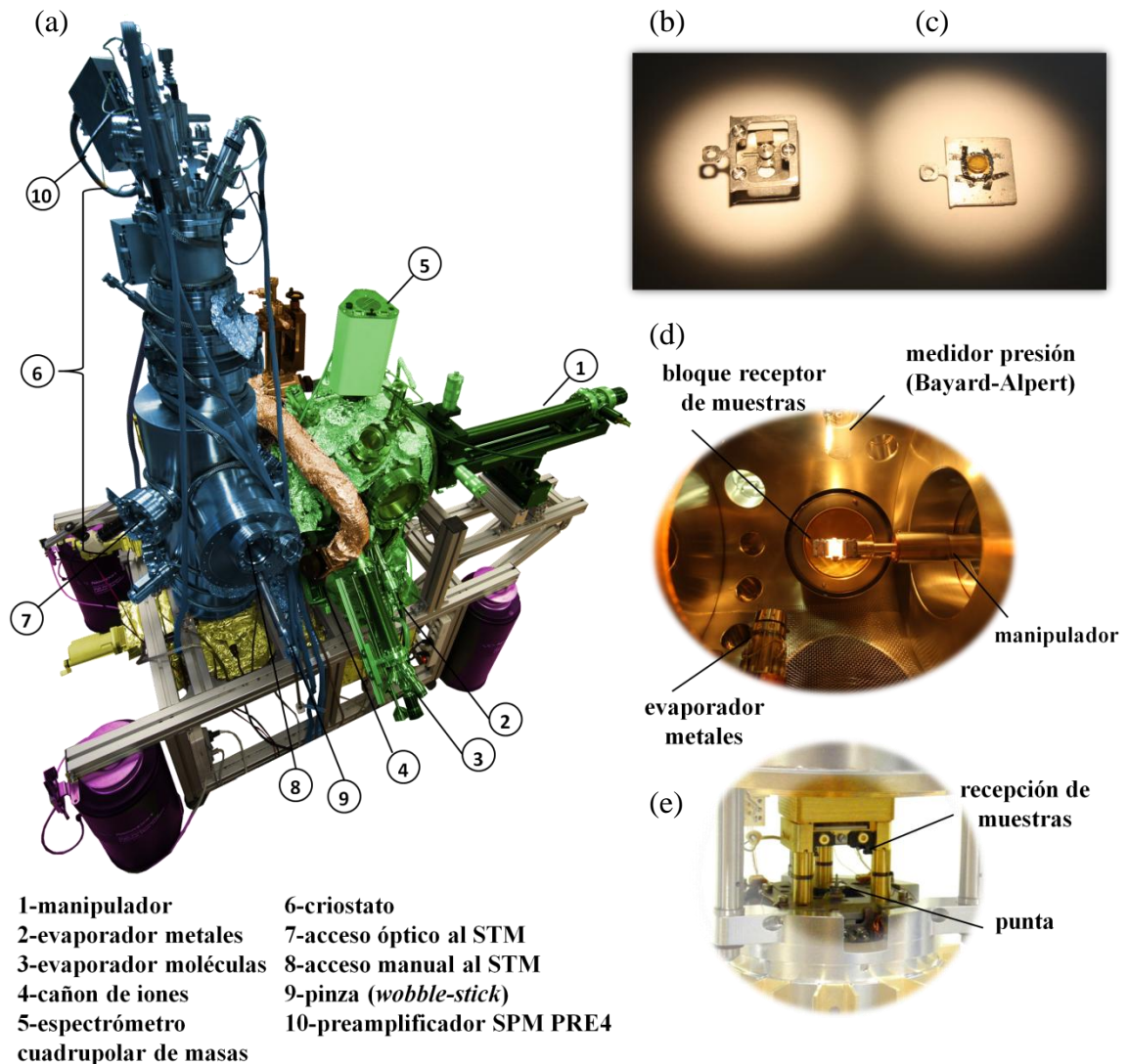
preparación consta de una bomba turbo molecular PFEIFFER TMU 512P [Pfeiffer] conectada a una bomba primaria de pistón (PFEIFFER XtraDry 150-2) y una bomba iónica Gamma Vacuum [GammaVacuum] que permite obtener una presión base de  $1 \cdot 10^{-10}$  Torr. Tanto la bomba turbo molecular como la iónica están conectadas a la cámara de preparación mediante sendas válvulas de guillotina de diámetro CF160. Entre el cuerpo de la cámara y la entrada a la bomba iónica se ha incorporado, además, un sistema de bombeo criogénico con LN<sub>2</sub>. La presión es medida con un sensor tipo Bayard-Alpert con filamento de W modelo Edwards D029-99-380 [Edwards], que permite medir la presión en un rango que va desde  $3 \cdot 10^{-11}$  hasta  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr .



**Figura 2.3: Sistema experimental:** Vista general del sistema experimental donde se han sombreado con diferentes colores cada una de las partes que lo integran para facilitar su identificación. [Fotografía original cortesía de José Luis F. Cuñado]

Tanto los porta puntas (figura 2.4 (b)) como los porta muestras (figura 2.4 (c)) siguen el diseño establecido por Omicron para que sean compatibles con la plataforma receptora en el STM. Las muestras son fijadas a los porta muestras de Ta mediante tiras del mismo material, que son colocadas sobre los bordes de la muestra y soldadas por

puntos al porta muestras. Este tipo de fijación permite una mayor versatilidad en los tamaños y las geometrías de las muestras con las que se trabaja.



**Figura 2.4: Sistema experimental:** (a) Vista del sistema de UHV donde se aprecian las cámaras del STM (azul) y principal (verde) [Fotografía original cortesía de José Luis F. Cuñado]. (b) Porta punta y (c) porta muestras diseño Omicron. En la placa porta muestras se puede observar el sistema de tiras de Ta mediante el cual se fijan las muestras. (d) Fotografía del dispositivo de recepción de los porta muestras y sistema de calentamiento de los mismos por bombardeo electrónico. (e) Vista del STM sin los escudos térmicos. Se puede apreciar el criostato (parte superior de la imagen) y parte de sistema de amortiguamiento por corrientes de Foucault (parte inferior de la imagen).

Para desplazar los porta muestras y porta puntas dentro del sistema se ha incorporado un manipulador de traslación en Z a lo largo del eje de la cámara (60 cm), permitiendo mover las muestras y las puntas hasta la campana del STM. Dicho manipulador también permite rotar la muestra 360° alrededor del eje de traslación y desplazar ( $\pm 25$  cm) en las direcciones perpendiculares al mismo. En el extremo de este manipulador se ha diseñado y construido un dispositivo para la recepción de los porta puntas y porta muestras, así como un sistema de calentamiento de los porta muestras por bombardeo electrónico para la preparación de las muestras. En muchos de los casos, las temperaturas necesarias para la preparación de la superficie son muy elevadas. En particular, el crecimiento del grafeno sobre metales de transición como Ru(0001) e Ir(111) requiere temperaturas del orden de 1500 K (capítulo 3). El sistema de calentamiento diseñado permite alcanzar temperaturas de hasta 1500 K en 2-3 minutos. Para esto se hace pasar una corriente del orden de 3 A por un filamento de W-Th conectado a tierra y colocado a una distancia de aproximadamente 1 mm debajo de la placa porta muestras. Al porta muestras se le aplica un alto voltaje (HV, *High Voltage*) positivo de 800 V que acelera los electrones emitidos por el filamento hacia la base del porta muestras, calentándose la muestra mediante el bombardeo de los electrones. La calibración inicial en temperatura se realiza con un pirómetro, comparando la potencia utilizada en el calentamiento con la lectura de la temperatura dada por el pirómetro. En la figura 2.4 (d) se muestra una fotografía del bloque de recepción de los porta puntas y los porta muestras, así como del sistema de calentamiento por bombardeo electrónico descrito en el párrafo anterior.

Además del sistema de calentamiento descrito, para la limpieza de la superficie se cuenta con un cañón de iones SPECS IQE 11-A [Specs]. Este modelo, con una energía máxima de 3 keV, dispone de la entrada de gases conectada directamente a la cámara de ionización. Esta característica permite alcanzar una corriente de iones sobre la muestra de 10  $\mu$ A con presiones parciales del gas en la cámara de UHV relativamente bajas ( $\sim 4 \cdot 10^{-6}$  Torr), lo que permite una mayor rapidez en la recuperación de la presión base de la cámara después de bombardear la muestra.

Para el análisis del vacío residual del sistema y de la pureza de los gases que se introducen, en el sistema se ha incorporado un espectrómetro cuadrupolar de masas (QMS, *Quadrupole Mass Spectrometer*) que permite medir masas en el rango que va desde 1 uma hasta 80 umas (PFEIFFER Prisma 80 [Pfeiffer]).

Para una caracterización de las muestras previamente a ser introducidas en el STM, este sistema experimental dispone de un difractómetro de electrones de cuatro rejillas modelo Omicron Spectra-LEED [Omicron]. La óptica está diseñada de forma que se puede hacer difracción de electrones de baja energía o espectroscopia de electrones Auger (AES, *Auger Electron Spectroscopy*). Por tanto, la combinación de estas dos técnicas sensibles a la superficie (longitud de penetración  $\sim 0.5$  nm) ofrece información tanto de las propiedades estructurales (patrón de difracción obtenido mediante LEED) como de la composición química de la superficie de la muestra.

La cámara principal también dispone de dos evaporadores diferentes que permiten la evaporación tanto de metales como de moléculas: Omicron EFM 3T [Omicron] y

Kentax TCE-BCS 3-cell UHV evaporator [Kentax]. Este último se ha dispuesto separado de la cámara principal mediante una válvula manual y está bombeado a través de la cámara de preparación de puntas, de forma que no es necesario romper el vacío en todo el sistema cada vez que se introducen moléculas nuevas, a la vez que ayuda a conservar una presión base mucho mejor en la cámara principal. La cámara también dispone de dos líneas de gases independientes para la exposición a oxígeno molecular, O<sub>2</sub>, y a etileno, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, necesarias tanto en la limpieza de los substratos metálicos como para el crecimiento de grafeno sobre metales (capítulo 3).

### 2.2.1.2 Cámaras de preparación de puntas e introducción rápida

La cámara de preparación de puntas, sombreada en naranja en la figura 2.3, ha sido diseñada para albergar el sistema de calentamiento de las puntas y un evaporador de diseño propio para la evaporación de distintos materiales directamente sobre la punta del STM. Esta cámara presenta un sistema de bombeo independiente formado por una bomba turbo molecular PFEIFFER TMU 261P conectada a una bomba primaria de pistón (PFEIFFER XtraDry 150-2) y separada de la cámara mediante una válvula de guillotina CF100. Este sistema de bombeo permite trabajar con una presión base de  $9 \cdot 10^{-10}$  Torr, medida con un sensor tipo Bayard-Alpert con filamento de W modelo Edwards D029-99-380 dispuesto en la base de la cámara.

Conectada a la cámara de preparación de puntas a través de una válvula de guillotina CF40 se encuentra una precámara de extracción e introducción rápida, sombreada en rojo en la figura 2.3, que permite un intercambio de muestras y puntas sin necesidad de romper el vacío de la cámara principal. La cámara de introducción rápida está conectada a una barra de transferencia, que permite el traslado de las muestras y las puntas hasta la cámara principal. Además, la cámara de introducción rápida ha sido diseñada de forma que presenta 4 bridas CF40 en posiciones radiales y perpendicularmente al eje de la barra de transferencia. Esta configuración permite, además del acceso óptico mediante una ventana, la colocación de un evaporador de diseño y fabricación propios en una de las bridas restantes. Esta cámara está equipada con un sistema de bombeo independiente formado por una bomba turbo molecular PFEIFFER TMU 071P conectada a una bomba primaria de membrana (PFEIFFER MVP 055-3).

### 2.2.2 Cámara del STM

El microscopio de efecto túnel se encuentra alojado en una cámara independiente conectada con la cámara de preparación mediante una brida CF100 y su válvula de guillotina correspondiente. Esta cámara comercial dispone un criostato cilíndrico de baño de <sup>4</sup>He, con una capacidad de 3.5 litros, conectado a una línea de recuperación del helio gas. Alrededor del criostato de helio existe una camisa que se llena LN<sub>2</sub> y que sirve de

pantalla térmica con la temperatura de la habitación. Esta combinación de criostatos confiere al STM una autonomía de hasta 28 horas una vez termalizado a 4.5 K, sin necesidad de ser rellenado.

El sistema de bombeo de la campana del STM consta de una bomba turbo molecular PFEIFFER TMU 261P [Pfeiffer] conectada a una bomba primaria de pistón (PFEIFFER XtraDry 150-2) y una bomba iónica Gamma Vacuum [GammaVacuum] que permite obtener una presión base de  $1 \cdot 10^{-10}$  Torr, alcanzando presiones por debajo de los  $3 \cdot 10^{-11}$  Torr (rango mínimo abarcado por el sensor tipo Bayard-Alpert modelo Edwards D029-99-380) al termalizar el sistema a 4.5 K. Tanto la bomba turbo molecular como la iónica están conectadas a la campana de preparación mediante sendas válvulas de guillotina de diámetros CF100 y CF160, respectivamente. En las fotografías de las figuras 2.3 y 2.4 (a) esta cámara se muestra sombreada en color azul.

El STM está situado bajo el criostato de LHe y rodeado por dos escudos térmicos de cobre con baño de oro. El más interno de estos escudos está unido al criostato de baño de LHe y, por tanto, termalizado a 4.5 K. El escudo exterior, en contacto con el criostato a 77 K, sirve nuevamente de apantallamiento térmico a la etapa de LHe. De este modo, al estar el STM rodeado por paredes frías, se encuentra aislado térmicamente, consiguiendo que tanto la punta como la muestra estén en equilibrio térmico con el baño de LHe. Las pantallas de cobre para el aislamiento térmico del STM tienen ventanas con filtros en el infrarrojo, permitiendo así el acceso óptico al microscopio mediante una cámara CCD conectada a un monitor sin afectar a la temperatura final del STM. Ambos escudos son móviles con un movimiento de rotación respecto al eje central del criostato y presentan sendas aperturas, permitiendo el acceso al interior del STM para la transferencia de las muestras e intercambio de las puntas. Este proceso se realiza gracias a una pinza (*wobble-stick*) controlada manualmente desde el exterior que parte de la brida de diámetro CF40 posicionada enfrente de las ranuras del criostato. El contacto térmico de la muestra al cuerpo del microscopio se consigue deslizando el porta muestras en el interior de dos ranuras con flejes flexibles dispuestas en la etapa de recepción de la muestra, tal como se presenta en la fotografía de la figura 2.4 (e). Una vez estabilizado el STM a 4.5 K, el enfriamiento de una muestra recién introducida desde temperatura ambiente hasta 4.5 K se alcanza en aproximadamente media hora. La temperatura en el sistema es medida en la base del bloque receptor de la muestra mediante un diodo de Si y monitorizada a través del controlador de temperatura LakeShore 331 [Lakeshore].

Dado que durante el desarrollo de esta tesis el sistema experimental estuvo instalado en la tercera planta de un edificio antiguo en el que se imparte docencia a alumnos de la facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid fue necesario aislar el STM de las vibraciones mecánicas del exterior durante las medidas. Con este fin, el microscopio está provisto de tres etapas de amortiguación pasiva. La primera de ellas supone una etapa externa compuesta por un conjunto de cuatro patas neumáticas (Newport I-2000 [Newport]) que funcionan por flujo de aire en régimen laminar y sobre las cuales se apoya todo el sistema experimental. La segunda consiste en un conjunto de tres muelles que sostienen el microscopio colgando desde la parte superior del criostato y sirve principalmente para atenuar la frecuencia de resonancia de la etapa previa y aislar el microscopio de las vibraciones introducidas por el burbujeo del LN<sub>2</sub> al evaporarse. Como

etapa final se encuentra un dispositivo de frenado por medio de corrientes de Foucault. Éste consiste en un conjunto de láminas de cobre dobladas con forma de “U” y colocadas a lo largo de la circunferencia que representa la base de la plataforma donde se encuentra el STM. Estas láminas están enfrentadas a los imanes dispuestos en la base interior del escudo de LHe. El sistema de suspensión mediante muelles y el sistema de amortiguamiento por corrientes de Foucault son etapas internas que están directamente montadas en el criostato.

El STM se puede poner en tres posiciones diferentes mediante un sencillo movimiento de la palanca situada en plataforma superior del criostato. Para la termalización del microscopio cuando se está enfriando o calentando el mismo, la cabeza del microscopio se coloca en contacto con la base del criostato interior, permitiendo la termalización a 77 K o 4.5 K. Para la adquisición de datos con STM es necesario un aislamiento del ruido mecánico exterior y, con este fin, se requiere una posición en la cual el conjunto punta-muestra quede completamente desacoplado del criostato colgando del sistema de amortiguación. Existe una última posición intermedia en la cual el microscopio deja de estar en contacto con el criostato, pero no queda liberado completamente en su movimiento. Se trata de la posición de transferencia de puntas y muestras.

En la parte superior de la cámara del STM y situado en el exterior del sistema de UHV se encuentra el preamplificador SPM PRE 4, el cual permite trabajar en dos rangos de corriente túnel, seleccionables desde el programa informático de medida. El primero, con una resistencia de  $3\text{ G}\Omega$  y un ancho de banda de 40 kHz, permite medir corrientes desde en torno a 0.1 nA hasta 333 nA. El segundo, con  $30\text{ M}\Omega$  y 800 Hz, permite trabajar con corrientes desde 1 pA hasta 3 nA. Adicionalmente, desde un conmutador externo situado en la caja del preamplificador, es posible reducir el ancho de banda a 3 kHz en el rango de 333 nA y a 200 Hz en el rango de 3 nA.

La cámara de UHV que aloja el criostato con el STM está equipada con un dispositivo que permite albergar hasta 6 muestras o puntas de forma que sea posible intercambiarlas sin necesidad de romper el vacío en esta cámara. La cámara también está equipada con una línea de entrada de gases. Éste ha sido el sistema utilizado para la adsorción de CO sobre la superficie de Cu(111) en la realización de la manipulación molecular de la figura 2.2 (a).



## 2.3 Bibliografía

[Bardeen '61] J. Bardeen, *Tunneling from a many particle point of view*, Physical Review Letters **6**, 57 (1961).

[Bartels '99] L. Bartels, G. Meyer and K. H. Rieder, *The evolution of CO adsorption on Cu(111) as studied with bare and CO-functionalized scanning tunneling tips*, Surface Science **432**, L621 (1999).

[Binnig '82a] G. Binnig and H. Rohrer, *Scanning Tunneling Microscopy*, Helvetica Physica Acta **55**, 726 (1982a).

[Binnig '82b] G. Binnig, H. Rohrer, C. H. Gerber and E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Physical Review Letters **49**, 57 (1982b).

[Binnig '83] G. Binnig, H. Rohrer, C. H. Gerber and E. Weibel, *7 × 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*, Physical Review Letters **50**, 120 (1983).

[Calleja '07] F. Calleja, Tesis doctoral: *Influencia de la estructura electrónica local en las propiedades de las superficies y su estudio mediante microscopía de efecto túnel* (Universidad Autónoma de Madrid, 2007)

[Crommie '93] M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler, *Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal-Surface*, Science **262**, 218 (1993).

[Edwards] Edwards, <http://www.edwardsvacuum.com>

[Eigler '90] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Positioning Single Atoms with a Scanning Tunneling Microscope*, Nature **344**, 524 (1990).

[Feynman '60] R. P. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom: An invitation to open up a new field of physics*, Engineering and Science **23**, 22 (1960).

[GammaVacuum] Gamma Vacuum, <http://www.gammavacuum.com>

[Heinrich '02] A. J. Heinrich, C. P. Lutz, J. A. Gupta and D. M. Eigler, *Molecule cascades*, Science **298**, (2002).

[Hla '00] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer and K. H. Rieder, *Inducing all steps of a chemical reaction with the scanning tunneling microscope tip: Towards single molecule engineering*, Physical Review Letters **85**, 2777 (2000).

[Hla '05] S.-W. Hla, *Scanning tunneling microscopy single atom/molecule manipulation and its application to nanoscience and technology*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **23**, 1351 (2005).

[Kentax] Kentax GmbH, <http://www.kentax.de>

[Lakeshore] Lake Shore Cryotronics, <http://www.lakeshore.com>

[Lang '86] N. D. Lang, *Spectroscopy of Single Atoms in the Scanning Tunneling Microscope*, Physical Review B **34**, 5947 (1986).

[Mugarza '11] A. Mugarza, C. Krull, R. Robles, S. Stepanow, G. Ceballos and P. Gambardella, *Spin coupling and relaxation inside molecule-metal contacts*, Nature Communications **2**, 490 (2011).

[Newport] Newport, <http://www.newport.com>

[Omicron] Omicron NanoTechnology GmbH, <http://www.omicron.de>

[Pascual '03] J. I. Pascual, N. Lorente, Z. Song, H. Conrad and H.-P. Rust, *Selectivity in vibrationally mediated single-molecule chemistry*, Nature **423**, 525 (2003).

[Pfeiffer] Pfeiffer Vacuum, <http://www.pfeiffer-vacuum.com>

[Reichert '02] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor and H. v. Löhneysen, *Driving Current through Single Organic Molecules*, Physical Review Letters **88**, 176804 (2002).

[Scheer '98] E. Scheer, N. Agrait, J. C. Cuevas, A. L. Yeyati, B. Ludoph, A. Martín-Rodero, G. R. Bollinger, J. M. van Ruitenbeek and C. Urbina, *The signature of chemical valence in the electrical conduction through a single-atom contact*, Nature **394**, 154 (1998).

[Selloni '85] 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 (1985).

[Specs] Specs GmbH, <http://www.specs.de>

[Stipe '98] B. C. Stipe, M. A. Rezaei and W. Ho, *Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy*, Science **280**, 1732 (1998).

[Tersoff '85] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Theory of the Scanning Tunneling Microscope*, Physical Review B **31**, 805 (1985).

[Tseng '10] T.-C. Tseng, C. Urban, Y. Wang, R. Otero, S. L. Tait, M. Alcamí, D. Écija, M. Trelka, J. M. Gallego, N. Lin, M. Konuma, U. Starke, A. Nefedov, A. Langner, C. Wöll, M. A. Herranz, F. Martín, N. Martín, K. Kern and R. Miranda, *Charge-transfer-induced structural rearrangements at both sides of organic/metal interfaces*, Nature Chemistry **2**, 374 (2010).



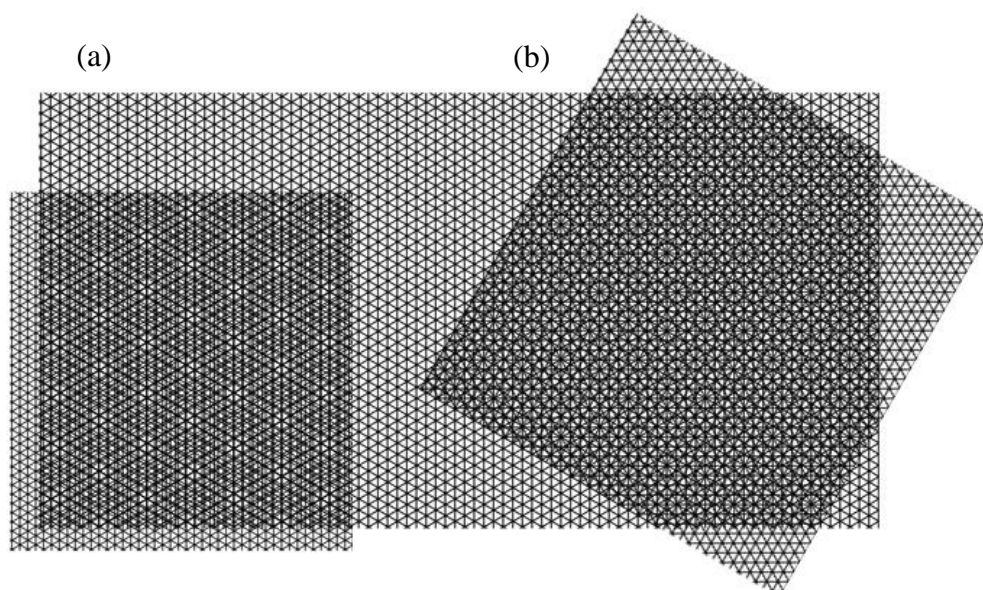


## CAPÍTULO 3

# Grafeno en metales de transición: gr/Ru(0001) y gr/Ir(111)

### 3.1 Introducción

El grafeno (gr) es un material fascinante con unas propiedades estructurales y electrónicas únicas. En particular, estas últimas hacen del grafeno un candidato ideal para su integración en dispositivos electrónicos. Sin embargo, la necesidad de un sustrato en este tipo de aplicaciones hace inevitable un estudio sistemático de la interacción entre el grafeno y el metal sobre el cual es adsorbido. Esto ha permitido no sólo conocer cómo se ven modificadas sus propiedades electrónicas, sino también optimizar los métodos de crecimiento, habiéndose logrado crecer láminas de grafeno casi libres de defectos de hasta medio metro de largo sobre cobre policristalino [Kim '09]. En general, las películas de grafeno crecidas en sustratos metálicos no son completamente planas y la corrugación que presentan tiene como origen dos procesos diferentes. Por una parte, la diferencia en los coeficientes de expansión entre el grafeno y los sustratos metálicos hace que, al enfriar el sistema grafeno-metal tras el crecimiento de la película de grafeno, la contracción de la misma sea menor que la del sustrato metálico sobre el que está crecida. Estas ondulaciones han sido estudiadas, por ejemplo, en caso del gr/Ir(111) [N'Diaye '09] [Levy '10]. Este proceso produce una corrugación que no es periódica en el espacio. Por otra parte, como se discutirá a lo largo de este capítulo, cuando los parámetros de red del grafeno y el sustrato son ligeramente diferentes o existe una rotación entre las mismas, tendrá lugar la formación de una superestructura de ondulaciones periódicas denominada patrón de moiré. Diferentes estudios teóricos predicen una fuerte modificación de la estructura electrónica [Guinea '08] y la reactividad [Boukhalov '09] de las películas de grafeno, así como variaciones en la movilidad de los electrones en una capa de grafeno por efecto de la corrugación geométrica [Katsnelson '08] [Guinea '12].

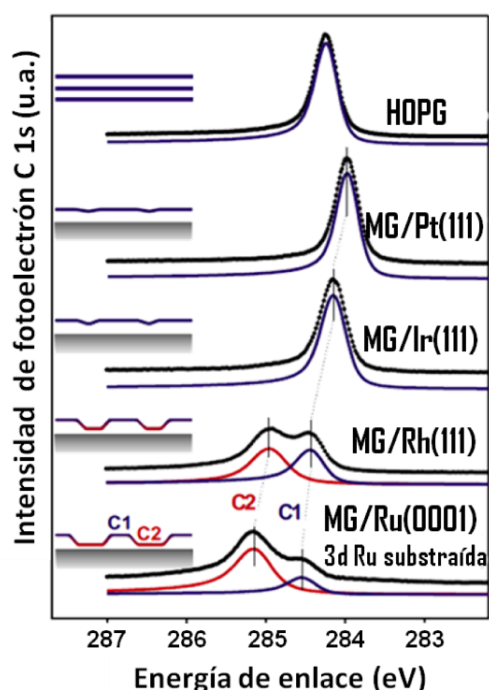


**Figura 3.1: Moiré:** Superestructura de moiré resultante de superponer dos estructuras (a) con diferente periodicidad (b) con la misma periodicidad rotadas una respecto de la otra.

Veremos ahora con más detalle el origen de la formación de un patrón de moiré, así como sus posibles implicaciones cuando se trata de redes atómicas y, en particular, en el caso del grafeno crecido sobre un metal. En la figura 3.1 se pueden apreciar la formación de una nueva superestructura, patrón de moiré, como resultado de la superposición de dos redes con diferente periodicidad -figura 3.1 (a)- o cuando existe una rotación de una de las redes respecto a la otra -figura 3.1 (b)-. Cuando estas redes periódicas están formadas por átomos, debido a las variaciones en la posición de los átomos de la capa adsorbida respecto a los del sustrato, la aparición de un patrón de moiré puede tener implicaciones más allá de la formación de una superestructura geométrica. De acuerdo con esto, si se tiene en cuenta la fuerte dependencia del enlace químico con la distancia y la orientación relativas entre orbitales, es posible predecir la existencia de variaciones en las propiedades químicas y electrónicas del grafeno adsorbido, relacionadas con la modulación en la interacción con el sustrato por efecto del moiré [N'Diaye '06] [Vázquez de Parga '08].

En el caso de una capa de grafeno crecida sobre un metal de transición los orbitales  $\pi$ , perpendiculares al plano de grafeno, pueden hibridar con las bandas  $d$  del metal, mientras que la estructura del grafeno se mantiene debido al enlace  $sp^2$  de los orbitales  $\sigma$  en el plano. En los metales en los cuales existe una diferencia de parámetro de red con el grafeno, debido a la formación de un patrón de moiré, las posiciones atómicas de todos los átomos de C respecto de los átomos del sustrato no serán equivalentes. Por tanto, cabe esperar que exista una modulación en el enlace químico. En la figura 3.2 se muestran los resultados obtenidos mediante espectroscopia de fotoelectrones por rayos-X en grafeno crecido sobre metales de transición diferentes: Pt(111), Ir(111), Ru(0001) y Rh(111) [Preobrajenski '08]. En la curva superior se representa el espectro medido sobre una muestra de grafito pirolítico (HOPG, *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) con el fin de comparar las variaciones en los picos medidos en los sistemas grafeno-metal. El

orbital  $1s$  del carbono no participa en los enlaces que hace el átomo de carbono, viéndose su posición en energía influenciada por el entorno químico del átomo y la transferencia de carga resultante en los enlaces con los orbitales  $5d$ , en el caso del Pt(111) y el Ir(111), o los  $4d$ , para el Rh(111) y el Ru(0001). De acuerdo con la variación en la energía de enlace de los orbitales  $1s$  del C es posible diferenciar la existencia de dos tipos de sistemas. Por una parte, cuando el grafeno es crecido sobre los metales  $5d$ , las características observadas muestran una interacción débil entre el grafeno y el metal. Así, en los espectros obtenidos para los sistemas gr/Pt(111) y gr/Ir(111), se observa tan sólo una pequeña disminución en la energía del pico correspondiente al orbital  $1s$  respecto al espectro medido en HOPG, indicando una variación de la función trabajo del sistema grafeno-metal respecto al grafito, además de un ligero ensanchamiento de los niveles, consecuencia del solapamiento entre orbitales. Por otra parte, en los sistemas gr/Ru(0001) y gr/Rh(111), existe una interacción química fuerte entre el grafeno y el metal, que se traduce, no sólo en un aumento en su energía, sino también en la aparición de dos componentes distintas en el pico correspondiente al orbital  $1s$ . La componente con menor energía de ligadura (C1) tiene su origen en las regiones del moiré en las cuales los átomos de C no se encuentran enlazados químicamente con los del metal, mientras que la componente de mayor energía (C2) es el resultado del fuerte enlace covalente que, como se demostrará en el capítulo 4, tiene lugar en las zonas del moiré donde la distancia entre el grafeno y el metal es menor.



**Figura 3.2: Interacción química entre el grafeno y los metales de transición:** Espectros de espectroscopia de fotoelectrones de los niveles profundos de los átomos de C de una capa de grafeno crecida sobre diferentes metales de transición. En la curva superior se representa el espectro medido sobre una muestra de HOPG con el fin de comparar las variaciones en los picos medidos en los sistemas gr-metal. Dependiendo del metal que sirva de sustrato al grafeno es posible diferenciar dos tipos de interacción química entre el grafeno y el metal: gr/Pt(111) y gr/Ir(111), con interacción química débil, y gr/Rh(111) y gr/Ru(0001), con interacción química fuerte [Preobrajenski '08].

En el trabajo desarrollado a lo largo de esta tesis se ha realizado un estudio de cómo la interacción de la capa de grafeno con el sustrato metálico modifica las propiedades estructurales y electrónicas de las películas de grafeno frente a las del

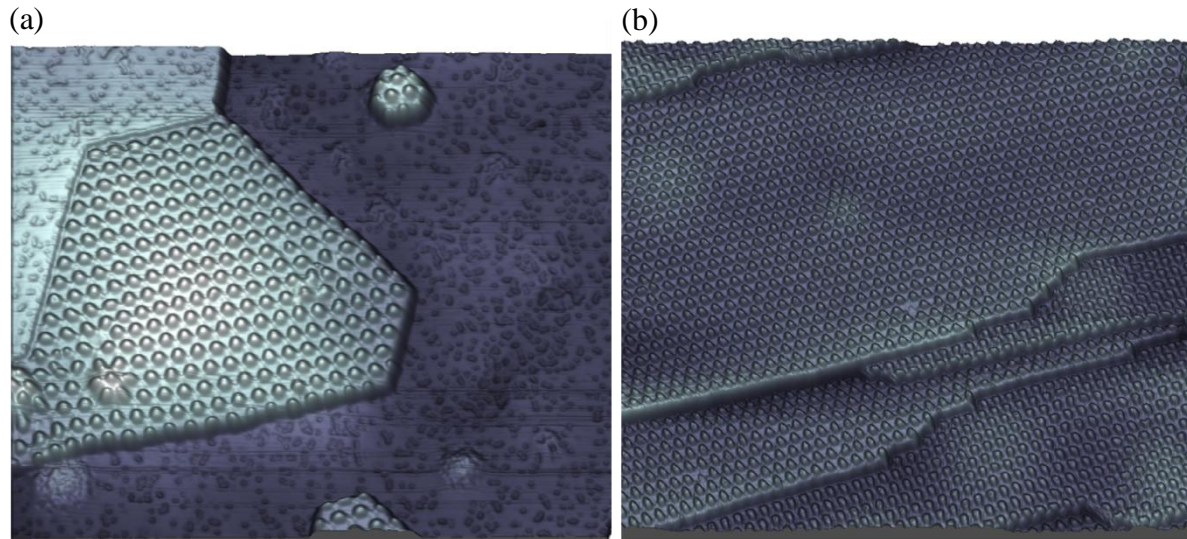
grafeno aislado. Con este objetivo se ha optado por estudiar dos de estos sistemas: gr/Ru(0001), como sistema representativo de una interacción fuerte y gr/Ir(111), donde existe una interacción débil. En este capítulo se describirá la influencia de la presencia del metal en las propiedades geométricas de estos sistemas, en particular en la formación de las estructuras de moiré. Todas las muestras estudiadas en esta tesis han sido crecidas en el sistema UHV presentado en el capítulo 2. Como se verá a continuación, la temperatura durante la formación del grafeno jugará un papel fundamental en la calidad y homogeneidad del mismo, discutiéndose en los apartados 3.2.1 y 3.3.1 los parámetros de preparación en Ru(0001) e Ir(111), respectivamente.

## 3.2 Sistema grafeno-metal con interacción química fuerte: gr/Ru(0001)

### 3.2.1 Crecimiento de las muestras de gr/Ru(0001)

Previamente al estudio de la estructura de moiré en el sistema gr/Ru(0001) se explicará el método de crecimiento, tanto de islas de grafeno como una capa completa, sobre la superficie de Ru(0001). Un requisito fundamental para crecer un grafeno de alta calidad sobre metales de transición es una limpieza extrema de la superficie del metal. La presencia de impurezas supone centros de nucleación para los átomos de C, dando lugar a la formación de fronteras de dominio y otros defectos que distorsionan la superestructura de moiré. En nuestro caso, se realizaron varios ciclos de bombardeo con iones de  $\text{Ar}^+$  (1.5 keV), con la muestra a temperatura ambiente, y posterior calentamiento hasta 1400 K durante 1 minuto. Para eliminar del cristal de Ru el C que pueda tener como impureza en el volumen, se expuso el monocristal a 1150 K a una presión parcial de  $3 \cdot 10^{-7}$  Torr de  $\text{O}_2$  durante 2 minutos, aumentando a continuación la temperatura de la muestra hasta 1400 K, mientras el  $\text{O}_2$  era extraído de la cámara. Una vez que la superficie del metal está limpia, existen dos alternativas para el crecimiento del grafeno, en función del recubrimiento deseado. El procedimiento para el crecimiento de islas consiste en la adsorción de la molécula del hidrocarburo, en nuestro caso etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), sobre la superficie metálica a temperatura ambiente y posterior pirolisis. De acuerdo con esto, se expuso la superficie de Ru(0001) a temperatura ambiente a una presión parcial de  $\text{C}_2\text{H}_4$  de  $5 \cdot 10^{-7}$  Torr durante 10 minutos, de forma que ésta quedase saturada por las moléculas. A continuación, la muestra se calentó a 1400 K durante 1 minuto para favorecer la disociación del etileno. De este modo, los átomos de C difunden por la superficie caliente y nuclean dando lugar a la formación de islas de grafeno de diámetros entre 6 nm y 60 nm (figura 3.3 (a)). En el caso de la monocapa, las muestras han sido crecidas exponiendo la superficie metálica caliente a una presión parcial del hidrocarburo,  $\text{C}_2\text{H}_4$ . De este modo, la superficie actúa como catalizador de la reacción de disociación de la molécula. Este método también se conoce como CVD, del inglés *Chemical Vapor Deposition*. Una vez disociada la molécula, los átomos de H son liberados y eliminados por el sistema de bombeo de la cámara, mientras que los átomos de C difunden por la superficie caliente hasta nuclear dando lugar a la estructura de grafeno. Para el crecimiento de una monocapa de grafeno se requiere un abastecimiento de C suficiente para cubrir completamente la superficie

metálica y una cinética lenta que permita a los átomos difundir hasta nuclear homogéneamente dando dominios de más de  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  (figura 3.3 (b)). Para lograr esto se calentó el cristal a una temperatura de 1200 K en una atmósfera parcial de  $8 \cdot 10^{-8}$  Torr de etileno durante 10 minutos, manteniendo la muestra a 1200 K durante 2 minutos más hasta la extracción total del  $\text{C}_2\text{H}_4$  de la cámara de UHV. Finalmente, se realizó un calentamiento del sistema gr/Ru(0001) de 1 min a 1400 K, tanto en el caso de islas como en el de la monocapa, con el fin de eliminar posibles restos de hidrocarburos fisisorbidos en la superficie.



**Figura 3.3: Grafeno crecido sobre Ru(0001):** (a) Imagen de STM tomada a 4.5 K de islas de grafeno de tamaños diferentes crecidas sobre una superficie de Ru(0001) ( $100 \times 81.6 \text{ nm}^2$ ;  $V_m = -0.8 \text{ V}$ ,  $I_t = 100 \text{ pA}$ ). La red de protrusiones con periodicidad de unos 3 nm corresponde a la superestructura de patrón de moiré formada debido a la diferencia entre los parámetros de red del grafeno y el rutenio. (b) Imagen de STM tomada a 77 K de una monocapa de grafeno crecida sobre una superficie de Ru(0001) donde nuevamente puede observarse la superestructura del moiré ( $129.0 \times 106.4 \text{ nm}^2$ ,  $V_m = -1 \text{ V}$ ,  $I_t = 100 \text{ pA}$ ).

### 3.2.2 Estructura geométrica del sistema gr/Ru(0001): Celda unidad de la superestructura de moiré

En las imágenes de grafeno crecido epitaxialmente sobre Ru(0001) de la figura 3.3 se puede apreciar una estructura con una periodicidad de aproximadamente 3 nm entre protrusiones, que corresponde al moiré formado debido a la diferencia de parámetros de red del grafeno ( $a_{\text{Hex}} = 0.2461 \text{ nm}$ ) y el Ru(0001) ( $a_{\text{Ru}} = 0.2706 \text{ nm}$ ). Si se considera que las dos redes atómicas están alineadas, la relación que presenta la mínima diferencia de parámetros viene dada por 11 hexágonos de C cada 10 parámetros de red del Ru. Sin embargo, esta relación C(11x11)/Ru(10x10) presenta una periodicidad de aproximadamente 2.7 nm, ligeramente inferior a la obtenida en las imágenes de STM [Vázquez de Parga '08]. Estirando ligeramente la capa de grafeno se obtiene otra estructura conmensurada con una periodicidad mayor, en torno a 2.9 nm, que resulta de la relación C(12x12)/Ru(11x11). Esta celda unidad ha sido propuesta a partir de medidas de

difracción de electrones de baja energía (LEED, *Low Energy Electron Diffraction*) [Marchini '07], mientras que experimentos de difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*) más recientes [Martoccia '10] proponen una estructura C(25x25)/Ru(23x23) basándose en el desplazamiento de los átomos del sustrato de rutenio.

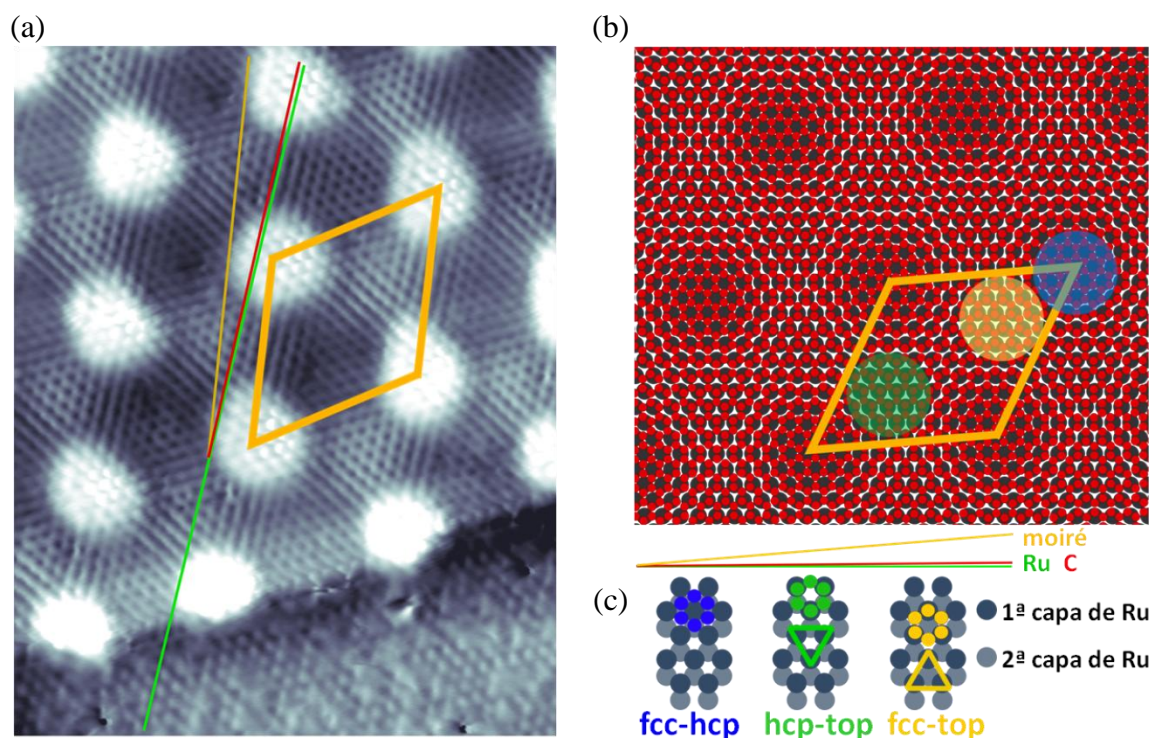
En el caso del STM, a pesar de tratarse de una técnica que no permite determinar el registro entre los átomos de C y de Ru en el sistema gr/Ru(0001), sí es posible estudiar con resolución atómica la geometría de la estructura de moiré formada. A continuación, a partir de las imágenes tomadas a corriente constante se propondrá una interpretación del origen de la periodicidad de 3 nm observada en la superficie de gr/Ru(0001). En la figura 3.4 (a) se muestra una imagen de alta resolución de STM con un tamaño lateral de  $10.3 \times 13.1 \text{ nm}^2$ , medida a 4.5 K sobre una isla de grafeno (parte superior de la imagen) crecida sobre Ru(0001) (parte inferior de la imagen). Simultáneamente a la periodicidad correspondiente al patrón de moiré, en la imagen se puede observar resolución atómica tanto en el grafeno como en el Ru(0001). La línea roja ha sido trazada a lo largo de la dirección  $[11\bar{2}0]$  de la red de C, mientras que las líneas verde y amarilla corresponden a las direcciones de alta simetría del rutenio y del patrón de moiré, respectivamente. Se puede observar, siguiendo las líneas, que estas tres redes no están alineadas entre sí. De acuerdo con las imágenes medidas con STM, el ángulo formado entre la red de C y el moiré es de  $\varphi_{C\text{-moiré}} = 4.5^\circ \pm 0.5^\circ$ , mientras que la red de Ru y el moiré se encuentran rotadas  $\varphi_{Ru\text{-moiré}} = 5^\circ \pm 0.5^\circ$ . El valor de la rotación entre el grafeno y el Ru(0001) se encuentra en el límite de la resolución experimental dada por esta técnica. Sin embargo, debido a que el moiré actúa como una lente ampliando este ángulo, es posible determinarlo a partir de la expresión siguiente [N'Diaye '08]:

$$\varphi_{C-Ru} = \frac{k_{Ru} - k_C}{k_{Ru}} \varphi_{C\text{-moiré}} \quad [3.1]$$

donde  $\varphi_{C-Ru}$  es el ángulo entre la red de C y la Ru y  $k_{Ru}$  y  $k_C$  los parámetros de red del rutenio y del grafeno, respectivamente. De este modo, es posible establecer que el ángulo entre la dirección C  $[11\bar{2}0]$  y la dirección Ru  $[\bar{1}010]$  resulta  $\varphi_{C-Ru} = 0.5^\circ \pm 0.05^\circ$ . En la figura 3.4 (b) se ha representado la superestructura resultante de rotar  $0.5^\circ$  la red grafeno (roja) respecto de la red de Ru (negra). Como puede observarse en este esquema, el moiré formado en el sistema gr/Ru(0001) al introducir esta rotación muestra una estructura inconmensurada con una periodicidad de aproximadamente 11.5 hexágonos de C. Esta periodicidad ha sido indicada en la figura 3.4 (b) con líneas amarillas y representa la estructura de protrusiones de 3 nm observada en la imagen de STM de la figura 3.4 (a). Si se tiene en cuenta el registro con los átomos de Ru se ve que la periodicidad de la celda unidad corresponde a 24 hexágonos de C, que con pequeñas deformaciones de la red podría identificarse con la celda unidad C(25x25)/Ru(23x23) obtenida mediante XRD [Martoccia '10]. La formación de la estructura del moiré es el resultado de un balance entre la deformación de la capa de grafeno para compensar la diferencia con el parámetro de red del Ru y las energías de enlace entre los átomos de C y los de Ru [Merino '11]. De este modo, la rotación entre las dos redes podría suponer una reducción en la deformación necesaria para acomodar la capa de grafeno sobre la superficie de Ru(0001), pero



manteniendo la relación en las posiciones de los átomos de C respecto a los de Ru impuesta por el enlace existente.



**Figura 3.4: Celda unidad en el sistema gr/Ru(0001):** (a) Imagen de STM de alta resolución tomada a 4.5 K de una isla de grafeno (parte superior) crecida sobre Ru(0001) (parte inferior) ( $10.3 \times 13.1 \text{ nm}^2$ ;  $V_m = -1 \text{ mV}$ ,  $I_t = 1 \text{ nA}$ ). Se resuelven simultáneamente las periodicidades atómica de las redes de C y Ru(0001), así como la periodicidad de 3 nm de la superestructura de moiré. Con líneas verde, roja y amarilla se han trazado las direcciones de alta simetría del Ru  $[\bar{1}010]$ , del C  $[11\bar{2}0]$  y del moiré, respectivamente. La imagen de topografía ha sido tratada superponiendo un 0.1% de derivada para resaltar la corrugación debida a la resolución atómica. La celda unidad del sistema se ha indicado con un rombo amarillo. (b) Modelo de esferas representativo de la estructura de moiré en el sistema gr/Ru(0001) donde la dirección C  $[11\bar{2}0]$  (línea roja) de la red de C (esferas rojas) ha sido rotada  $0.5^\circ$  respecto a la dirección Ru  $[\bar{1}010]$  (línea verde) de la red de rutenio (esferas negras). Con línea amarilla se ha trazado la dirección de alta simetría del moiré. (c) Esquema de los registros diferentes de los átomos de C respecto a los átomos de Ru, fcc-hcp, hcp-top y fcc-top, sombreados en azul, verde y amarillo sobre la celda unidad señalada en (b).

El modelo geométrico propuesto para la estructura observada en las imágenes de STM se representa en la figura 3.4 (b), donde, por simplicidad, se considerará como celda unidad la indicada con líneas amarillas en el esquema y no la superestructura ( $24 \times 24$ ) discutida en el párrafo anterior. Si se examina con detalle el modelo mostrado se puede observar que esta elección de la celda unidad no resta generalidad a la discusión que sigue a continuación. Analizando la posición de los átomos de carbono respecto a los de rutenio es posible identificar dos regiones claramente diferentes. En las zonas sombreadas en azul, denominadas *zonas altas* debido a que se corresponde con las protrusiones geométricas (zonas brillantes) en las imágenes de STM tomadas a voltajes negativos, los hexágonos de C se encuentran centrados sobre los átomos de Ru. De forma equivalente, se puede describir el registro entre las dos redes en esta zona diciendo que los átomos de

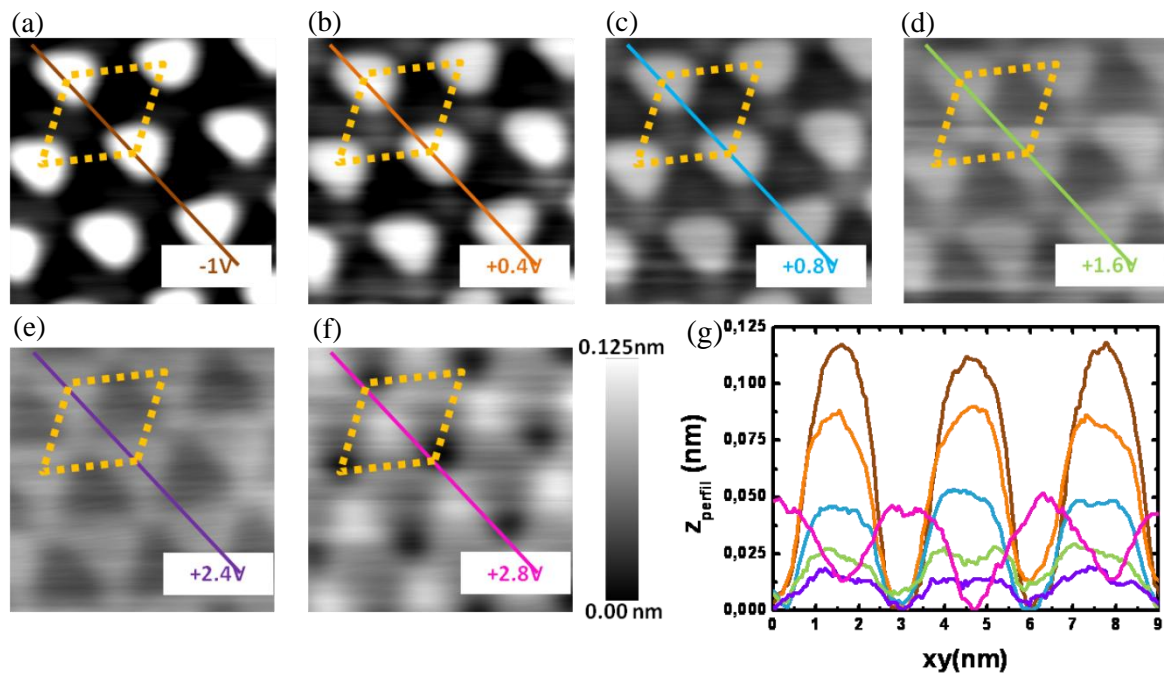


C están en posiciones *fcc* y *hcp* respecto a los átomos de Ru. Al no tener un átomo de la primera capa de Ru situado directamente debajo de los átomos de C, esta configuración hará que los átomos de C interactúen débilmente con el sustrato, resultando posible observar los dos átomos de C en la celda unidad del grafeno, es decir, la estructura de panal de abeja característica del grafeno. En las zonas sombreadas en amarillo y verde los hexágonos de C se encuentran centrados en una posición de “hueco” (*hollow*) respecto a los átomos de la primera capa de Ru. Si no se tiene en cuenta el registro del grafeno con la segunda capa de Ru, estas dos posiciones son equivalentes para los átomos de C. Sin embargo, como se representa en figura 3.4 (c), si se considera la segunda capa de Ru, estas dos configuraciones pueden diferenciarse en *fcc* (amarillo) o en *hcp* (verde), dependiendo de cuál de estas dos posiciones tomen los átomos del anillo que no se encuentren directamente sobre los átomos de Ru (posición *top*). Nos referiremos a estas dos subregiones de la celda unidad como *zonas bajas* del moiré, debido a que aparecen como zonas deprimidas (más oscuras) en las imágenes de STM a voltajes negativos. En estas zonas, a diferencia del registro en las zonas altas, tres de los átomos de C se posicionan directamente sobre los átomos de Ru. Esto favorecerá una interacción química mayor entre el carbono y el rutenio, siendo posible resolver sólo uno de los dos átomos de la celda unidad de grafeno mediante STM. Por tanto, de acuerdo con los diferentes registros entre el C y el Ru a lo largo de la celda unidad descrita, y como puede observarse en la parte superior de la imagen de topografía de la figura 3.4 (a), la estructura atómica de la capa de grafeno se encuentra modulada por la estructura de moiré. Si bien mediante STM no es posible distinguir entre los dos registros, *hcp* y *fcc*, en las zonas bajas, sí se aprecia en las imágenes de topografía una modulación en la intensidad entre estas dos regiones. Esta modulación debida a la secuencia de apilamiento bajo la superficie ha sido observada también en otros sistemas, como es el caso de la bicapa de las islas de Co crecidas sobre Cu(111) [Vázquez de Parga '00] [Pietzsch '04].

### 3.2.3 Corrugación aparente de la superestructura de moiré en el sistema gr/Ru(0001): Dependencia con los parámetros túnel

Las imágenes de STM a voltajes negativos representadas en las figuras 3.3 y 3.4 muestran una estructura hexagonal de protrusiones separadas unos 3 nm, cuyo origen está en una modulación en la posición de los átomos de C respecto a los de Ru. Sin embargo, esta descripción del moiré en el sistema gr/Ru(0001) como protrusiones no es válida a cualquier voltaje, invirtiéndose el contraste entre las zonas altas y bajas para valores por encima de +2.6 V, ya que para valores de voltaje superiores a +2.6 V se produce una inversión de contraste respecto a las imágenes medidas a voltajes menores. En la figura 3.5 se muestra una secuencia de imágenes de topografía con un tamaño lateral de 8.2x8.2 nm<sup>2</sup>, medidas a corriente constante. Cada imagen ha sido medida con un voltaje diferente, desde -1V (panel (a)) hasta +2.8 V (panel (f)), exactamente en el mismo sitio. La escala cromática ha sido elegida tal que las zonas más brillantes representan la mayor altura, mientras que las zonas oscuras representan las regiones deprimidas. En las imágenes medidas entre -1 V (panel (a)) y +2.4 V (panel (e)), se observa claramente la estructura de protrusiones asociadas con las zonas altas del moiré. Sin embargo, la altura relativa de estas regiones altas (más brillantes) respecto a las zonas bajas (más oscuras) no es

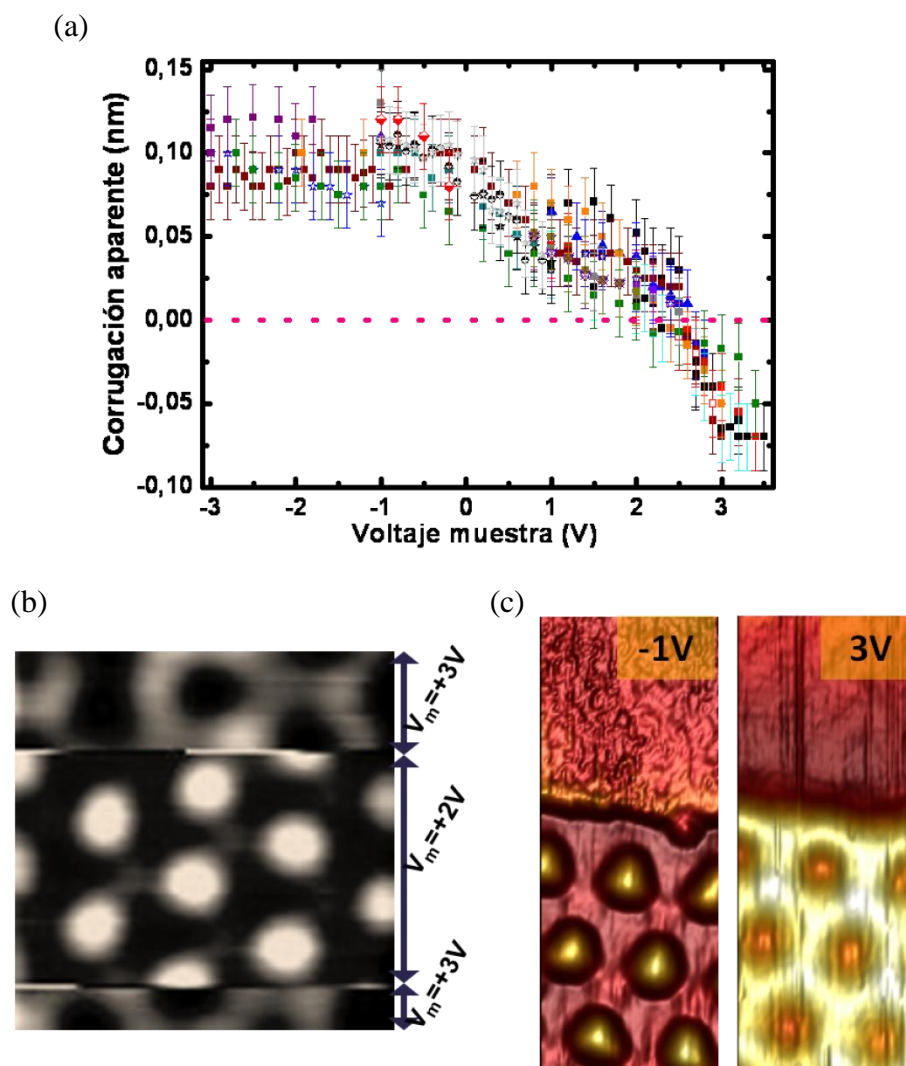
constante, sino que disminuye a medida que nos movemos del panel (a) al panel (f) en esta secuencia de imágenes. Además, en la figura a +2.8 V (panel (f)) puede apreciarse una inversión en el contraste de la imagen de STM respecto a las descritas hasta el momento. Sobre las imágenes se ha señalado con líneas amarillas la celda unidad del moiré, apreciándose que en este último caso las zonas altas aparecen como una serie de depresiones sobre un fondo brillante. En la gráfica de la figura 3.5 (g) se han representado los perfiles de topografía trazados a lo largo de las líneas marcadas con el mismo color en las imágenes de STM anteriores. Se observa que la distancia entre protrusiones (medida en el eje horizontal) es de unos 3 nm, de acuerdo con la periodicidad del moiré. En el perfil de color marrón, correspondiente a la imagen tomada a -1 V, se obtiene una altura relativa de las zonas definidas como altas respecto de las bajas de aproximadamente 0.125 nm. Esta altura aparente, como ya se dedujo a partir de las imágenes de topografía, disminuye a medida que el voltaje aplicado a la muestra aumenta y, finalmente, se invierte, tal y como se observa en el perfil rosa (+2.8 V), donde las posiciones correspondientes a las zonas bajas presentan una altura relativa mayor que las posiciones de las zonas altas.



**Figura 3.5: Dependencia de la corrugación del moiré en gr/Ru(0001) con el voltaje en las imágenes de STM:** (a)-(f) Secuencia de imágenes de STM a 4.5 K medidas a corriente constante ( $I_t=200$  pA) sobre el mismo área de  $8.2 \times 8.2$  nm<sup>2</sup> de la superficie, aumentando el voltaje de una imagen a la siguiente desde -1 V (a) hasta +2.8 V (f). La celda unidad del gr/Ru(0001) se ha señalado con línea discontinua amarilla. (g) Perfiles de topografía trazados a lo largo de las líneas marcadas con el mismo color en las imágenes de topografía anteriores. En el eje vertical se representa la altura aparente de la superficie a lo largo de la línea donde se ha trazado el perfil.

Con el objetivo de descartar posibles efectos del campo eléctrico en la unión túnel sobre la corrugación medida en las imágenes de topografía, se realizó un estudio sistemático del valor de la corrugación aparente en función del voltaje en la unión túnel para corrientes túnel y puntas diferentes. Los resultados de este estudio se representan en la figura 3.6 (a), donde cada color corresponde a las medidas realizadas con corriente túnel, temperatura (entre 4.5 K y 300 K) y puntas diferentes. Como puede observarse, el comportamiento obtenido es independiente de estos parámetros y exhibe una tendencia bien definida en la disminución de la altura aparente con el voltaje, desde aproximadamente 0.125 nm a -1 V hasta invertirse el contraste por encima de los +2.6 V. Además, debe indicarse que este comportamiento es reversible. En la figura 3.6 (b) se muestra una imagen de STM con un tamaño lateral de  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  sobre una monocapa de gr/Ru(0001) a lo largo de la cual, manteniendo la corriente constante, se ha ido alternando el voltaje aplicado entre +3 V y +2 V. En la imagen es posible apreciar la inversión de contraste abrupta experimentada en las depresiones/protrusiones situadas a lo largo de la línea de barrido en la cual se produce el cambio en voltaje.

En la discusión realizada en los párrafos anteriores se ha hecho referencia a la corrugación aparente como la diferencia de altura relativa entre las zonas altas y bajas del moiré. En la figura 3.6 (c) se muestran dos imágenes de STM con tamaño lateral de  $173 \times 70 \text{ \AA}^2$  tomadas con una misma corriente túnel y sobre la misma región de una isla de grafeno, crecida en la terraza inferior de un escalón de Ru(0001). En la imagen de la izquierda, tomada a -1 V, se observa la red de protrusiones característica a este voltaje. Puede apreciarse, además, que la altura promedio de isla de grafeno es menor que la del escalón de Ru(0001). Sin embargo, en la imagen tomada a +3 V (derecha), se observa que la altura de la isla es mayor que la altura del escalón. Por tanto, si tomamos como referencia la altura de la terraza de Ru(0001) es posible deducir que la disminución en la corrugación aparente se debe a la combinación de dos factores: un aumento fuerte de la altura de las zonas bajas y una pequeña disminución en la altura de las zonas altas. En el capítulo 4 se demostrará la existencia de un estado confinado en las zonas bajas del moiré como origen de este comportamiento de la corrugación con el voltaje aplicado a la muestra.



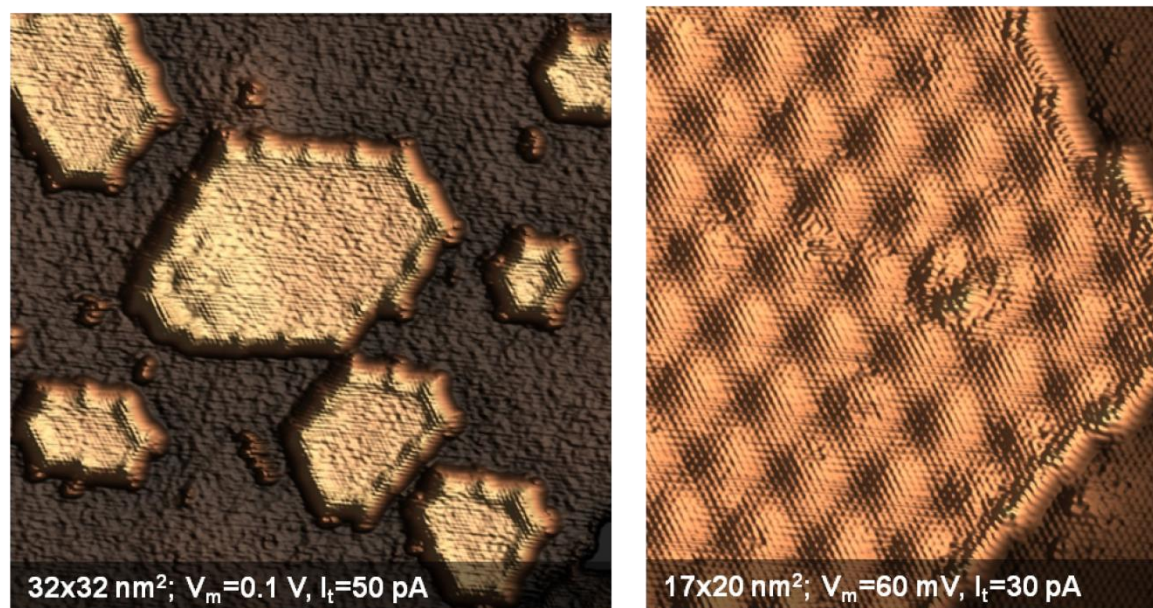
**Figura 3.6: Dependencia de la corrugación del moiré en gr/Ru(0001) con el voltaje en las imágenes de STM:** (a) Representación de los valores de corrugación aparente frente al voltaje aplicado a la muestra, obtenidos con valores de la corriente túnel diferentes, puntas diferentes y temperaturas entre 4.5 K y 300 K<sup>2</sup> en muestras de gr/Ru(0001) distintas. (b) Imagen de STM a 4.5 K con un tamaño lateral de 10x10 nm<sup>2</sup> tomada a corriente constante ( $I_t=100$  pA) sobre la superficie de gr/Ru(0001). Durante la toma de esta imagen el voltaje aplicado se ha variado entre +3 V y +2 V. (c) Imágenes de STM de una misma región de la superficie, donde se puede observar una isla de grafeno (parte inferior) crecida a partir de un borde de escalón en la superficie de Ru(0001) (parte superior), tomadas a -1 V (izquierda) y +3 V (derecha) (17.3x7.0 nm<sup>2</sup>;  $I_t=100$  pA).

### 3.3 Sistemas grafeno-metal con interacción química débil: gr/Ir(111)

#### 3.3.1 Crecimiento de las muestras gr/Ir(111)

A pesar de que los métodos en los cuales se ha basado el crecimiento de las muestras de gr/Ir(111) son los mismos que los descritos para las muestras de gr/Ru(0001), en el caso del sistema gr/Ir(111) se ha observado la formación de estructuras de moiré diferentes. A continuación se describirá el método de preparación de las muestras gr/Ir(111), haciendo especial énfasis en la importancia de la temperatura del monocristal de Ir(111) durante el crecimiento del grafeno en la formación de estas estructuras de moiré. El procedimiento para la limpieza del cristal de Ir(111) ha consistido en la repetición de varios ciclos de bombardeo con iones de  $\text{Ar}^+$ , con la muestra a temperatura ambiente, y posterior calentamiento hasta 1400 K durante 1 minuto. Al igual que en el caso del grafeno crecido sobre Ru(0001), es posible obtener recubrimientos diferentes de grafeno sobre el cristal de Ir(111). Para el crecimiento de islas se expuso la superficie de Ir(111) a temperatura ambiente a una presión parcial de  $\text{C}_2\text{H}_4$  de  $2 \cdot 10^{-7}$  Torr durante 1 minuto. A continuación, la muestra se calentó hasta 1400 K durante 1 minuto, haciendo que las moléculas de etileno adsorbidas se disociasen. Como ya se ha comentado, mientras que los átomos de H son liberados y eliminados por el sistema de bombeo de la cámara, los átomos de C difunden por la superficie hasta nuclear en islas de grafeno, en nuestro caso, con diámetros entre 6 nm y 40 nm. En la figura 3.7 se muestran dos imágenes de STM con diferente resolución de una superficie de Ir(111) donde pueden observarse islas de grafeno de tamaños diferentes. Es posible apreciar en estas islas una periodicidad de aproximadamente 2.45 nm, correspondiente a un patrón de moiré en gr/Ir(111). Para el crecimiento de la monocapa de grafeno por CVD se expuso el cristal de Ir(111) a una presión parcial de  $8 \cdot 10^{-8}$  Torr de etileno durante 4 minutos, con el cristal a una temperatura por encima de 1100 K. Dicha temperatura se mantuvo durante 2 minutos mientras se bombeaba el  $\text{C}_2\text{H}_4$  de la cámara de UHV. Al igual que en la preparación de gr/Ru(0001), se realizó un calentamiento final del sistema gr/Ir(111) de 1 min a 1400 K, tanto en el caso de islas como en el de la monocapa.

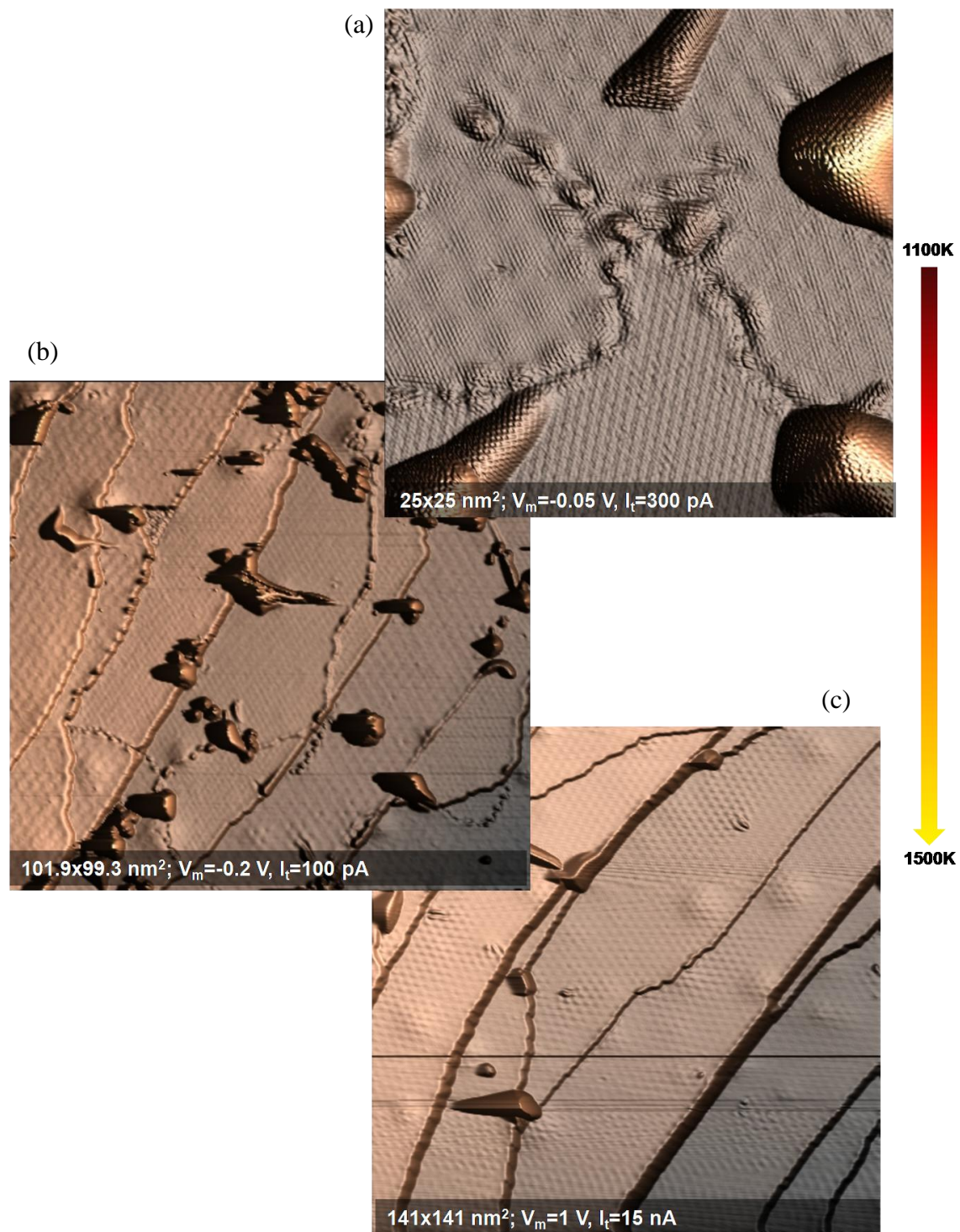
En este sistema, la interacción débil entre los átomos de C e Ir da lugar a la formación de patrones de moiré distintos debido a la existencia de rotaciones entre la estructura atómica del grafeno y la del Ir(111) [Enachescu '99] [Loginova '09] [Hattab '11]. Loginova *et al.* [Loginova '09] han observado mediante microscopía de electrones de baja energía (LEEM, *Low-Energy Electron Microscopy*) que la fase no rotada respecto al sustrato crece primero, pero más lentamente que las fases rotadas. Por tanto, si se favorece un cinética lenta, exponiendo el Ir(111) a unos 1500 K a presiones parciales de  $\text{C}_2\text{H}_4$  por debajo de  $5 \cdot 10^{-8}$  Torr, el resultado será una cobertura de la superficie casi por completo con la fase no rotada (figura 3.8 (c)), de periodicidad de aproximadamente 2.45 nm. Si, por el contrario, se disminuye la temperatura a la cual se mantiene el sustrato por debajo de 1200 K, comenzarán a nuclear las estructuras rotadas a partir de los bordes de las islas con la estructura no rotada (figuras 3.8 (a) y (b)).



**Figura 3.7: Crecimiento gr/Ir(111): Islas:** Imágenes de STM a 4.5 K de islas de grafeno crecidas mediante adsorción de  $C_2H_4$  sobre la Ir(111) a 300 K y posterior pirolisis. Se aprecia la estructura de moiré en las islas, que crecen tanto a partir de los bordes de escalón como en medio de las terrazas.

Los distintos patrones de moiré presentan corrugaciones diferentes. En la figura 3.8 (b) se muestra una imagen de STM de una monocapa de grafeno crecida sobre Ir(111) donde pueden deducirse dos rugosidades distintas, correspondientes a las dos estructuras más favorables energéticamente. Debido a que no existe un enlace entre el grafeno y el Ir(111), la superestructura de moiré resultante de la acomodación de la capa de grafeno en este metal será un proceso cinético, no existiendo, en principio, restricciones en la formación de distintos patrones de moiré. Sin embargo, en términos de energía total, unos registros serán más favorables que otros, estando el número de patrones de moiré posibles directamente relacionado con la minimización de la deformación de la capa de grafeno [Merino '11]. En la figura 3.8 (a) puede observarse una región de una superficie de gr/Ir(111) donde es posible reconocer cuatro estructuras de moiré diferentes, así como varias fronteras de dominios y pliegues en la capa de grafeno. Estos defectos son originados debido al estrés acumulado en la capa de grafeno al acomodarse sobre la superficie de Ir(111) en determinados registros. En esta tesis sólo nos centraremos en el análisis de las dos estructuras energéticamente más favorables y, por lo tanto, más abundantes.

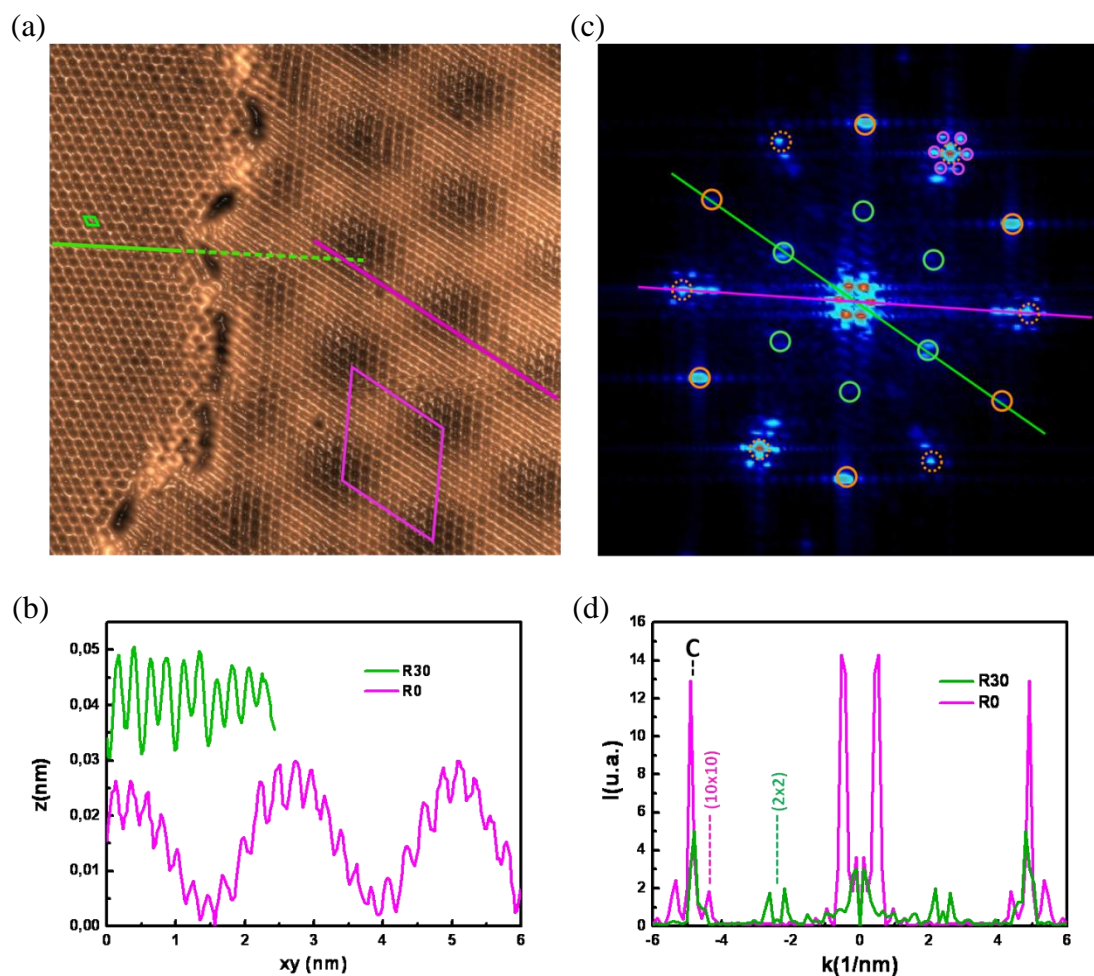




**Figura 3.8: Crecimiento gr/Ir(111): Monocapa:** Imágenes de STM a 4.5 K de una monocapa de grafeno crecida sobre Ir(111) mediante CVD para temperaturas diferentes de la muestra durante la exposición a  $C_2H_4$ : (a)-(b) por debajo y (c) por encima de 1200 K.

## 3.3.2 gr/Ir(111): Moiré R0

En la figura 3.9 (a) se muestra una imagen de STM con un tamaño lateral de  $11.4 \times 11.4 \text{ nm}^2$  medida a 4.5 K donde se pueden distinguir con resolución atómica la periodicidad de estos dos patrones de moiré. Resultados similares han sido obtenidos por otros grupos [N'Diaye '06] [Loginova '09]. Se observa que la orientación de las direcciones  $[11\bar{2}0]$  del grafeno en estas dos estructuras forma  $30^\circ$ .



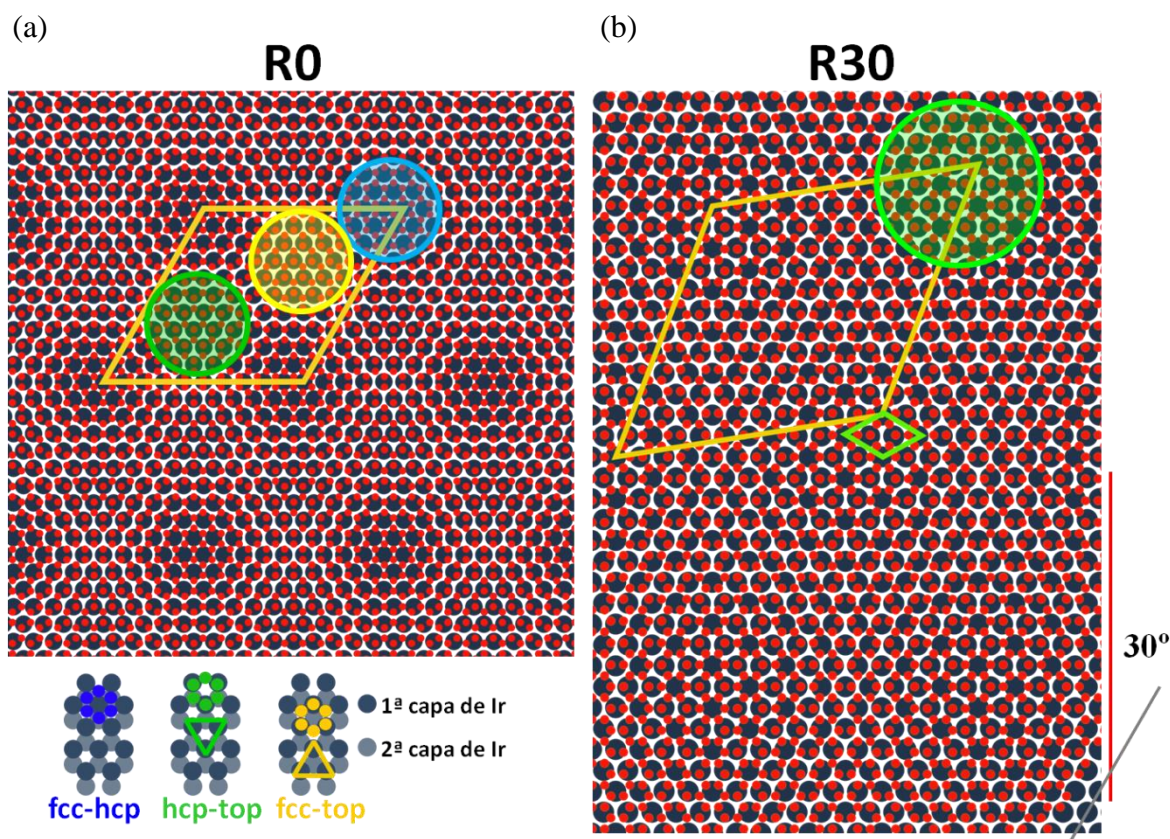
**Figura 3.9: Moirés R0 y R30 en gr/Ir(111):** (a) Imagen de STM de alta resolución con un tamaño lateral de  $11.4 \times 11.4 \text{ nm}^2$  medida a 4.5 K ( $I_t = 0.4 \text{ nA}$  y  $V_m = 6 \text{ mV}$ ) de una monocapa de grafeno crecido sobre Ir(111) donde se pueden observar la frontera entre dos moirés diferentes, R30 a la izquierda de la imagen y R0 a la derecha. Las líneas verde y rosa indican las direcciones de alta simetría de la red de grafeno en R30 y R0, respectivamente, y forman  $30^\circ$  entre ellas. (b) Perfiles trazados a lo largo de las líneas de alta simetría indicadas sobre la imagen de topografía en (a) con los mismos colores. (c) FFT de la imagen de STM mostrada en (a). Con círculos verdes se indican los puntos correspondientes al primer orden del moiré R30. Con círculos naranjas se señalan los puntos correspondientes al primer orden de la red de C en R30. Con círculos rosas se señalan los puntos correspondientes al segundo orden del moiré R0, centrados en torno al primer orden de la red de C (círculos naranjas en línea discontinua) en esta estructura. (d) Perfiles de las densidades espectrales a lo largo de la dirección de alta simetría del patrón de moiré R0 (rosa) y R30 (verde) trazados sobre la imagen de FFT en (b) con el mismo color. Con una C se ha indicado la posición del pico correspondiente a la periodicidad del grafeno (círculos naranjas en la imagen de FFT (c)). El vector de onda ha sido considerado como el inverso de la longitud de onda.



En la región derecha de la imagen de topografía de la figura 3.9 (a) se puede apreciar una estructura con dos periodicidades diferentes. Por una parte, se observa una periodicidad a larga escala que viene dada por la superestructura hexagonal de zonas hundidas (más oscuras). Esta estructura corresponde al patrón de moiré originado por la diferencia entre los parámetros de red del grafeno ( $a_{Hex}=0.2461$  nm) y el Ir(111) ( $a_{Ir}=0.2715$  nm). Por otra parte, superpuesta a ésta, se resuelve la estructura de panel de abeja del grafeno. Se puede observar que las direcciones de alta simetría de la red de grafeno y del moiré están alineadas, por lo que esta estructura se corresponde con el moiré no rotado y, en adelante, será denominada R0. En la gráfica de la figura 3.9 (b) se ha representado con color rosa el perfil trazado sobre la imagen de topografía con el mismo color. La estructura de moiré, con una periodicidad lateral promedio de aproximadamente 2.45 nm y una corrugación en torno a los 0.026 nm, representa 10 unidades de la estructura del grafeno. Ésta última presenta una periodicidad lateral de 0.246 nm y una corrugación promedio de 6 pm. En la región de la izquierda se observa una estructura con periodicidad y corrugación diferentes a las descritas para el moiré R0. Esta estructura se discutirá en el apartado 3.3.3, centrándonos a continuación en el moiré R0.

En la figura 3.10 (a) se han representado, mediante un modelo de esferas, la red de grafeno (rojo) y la red de Ir(111) (gris) con sus direcciones de alta simetría alineadas. De acuerdo con los valores obtenidos en las imágenes de STM, la periodicidad a larga escala se obtiene cada 10 celdas de panel de abeja en el grafeno y 9 distancias atómicas en el Ir, es decir, cada 2.46 nm. Esta celda unidad C(10x10)/Ir(9x9) ha sido marcada con un rombo amarillo sobre este esquema. En este patrón de moiré es posible diferenciar dos regiones en la celda unidad dependiendo del registro entre la red de grafeno y la red de Ir(111): en las zonas sombreadas en azul, los hexágonos de C se encuentran centrados sobre los átomos de Ir. Por analogía con el sistema gr/Ru(0001) a esta región la denominaremos “arriba” (*top*). Al igual que en el caso de la celda unidad descrita en el sistema gr/Ru(0001) (figura 3.4), en las zonas sombreadas en amarillo y verde los hexágonos de C están centrados en una posición “hueco” (*hollow*), siendo posible diferenciar entre los registros *fcc-top* o *hcp-top* si se tiene en cuenta la posición de los átomos de C considerando la primera y la segunda capa de Ir.

Una vez identificada la estructura que da lugar a la periodicidad lateral de aproximadamente 2.45 nm describiremos el estudio realizado de la corrugación aparente en el moiré R0. A diferencia del comportamiento descrito en sistema gr/Ru(0001), la altura de la isla de gr/Ir (111) presenta un valor constante en torno a 0.3 nm, independiente del voltaje aplicado entre punta y muestra. Cálculos DFT incluyendo van der Waals realizados sobre una celda C(11x11)/Ir(10x10) [Busse '11] predicen un valor de altura promedio de la capa de grafeno sobre Ir(111) de 0.341 nm y una corrugación de la superestructura en torno a los 0.035 nm. Por una parte, la proximidad del valor promedio de la distancia entre los átomos de C y los de Ir con el valor de la distancia entre capas en grafito (0.335 nm) resulta una clara indicación de una interacción débil con el metal. Por otra parte, la modulación en distancia C-Ir a lo largo de la celda unidad se traduce en una modulación del entorno químico visto por los átomos de C. Este hecho parece ser un factor condicionante en la adsorción preferencial de agregaciones de átomos metálicos [N'Diaye '06] y moléculas [Barja '10] en la superficie gr/Ir(111).

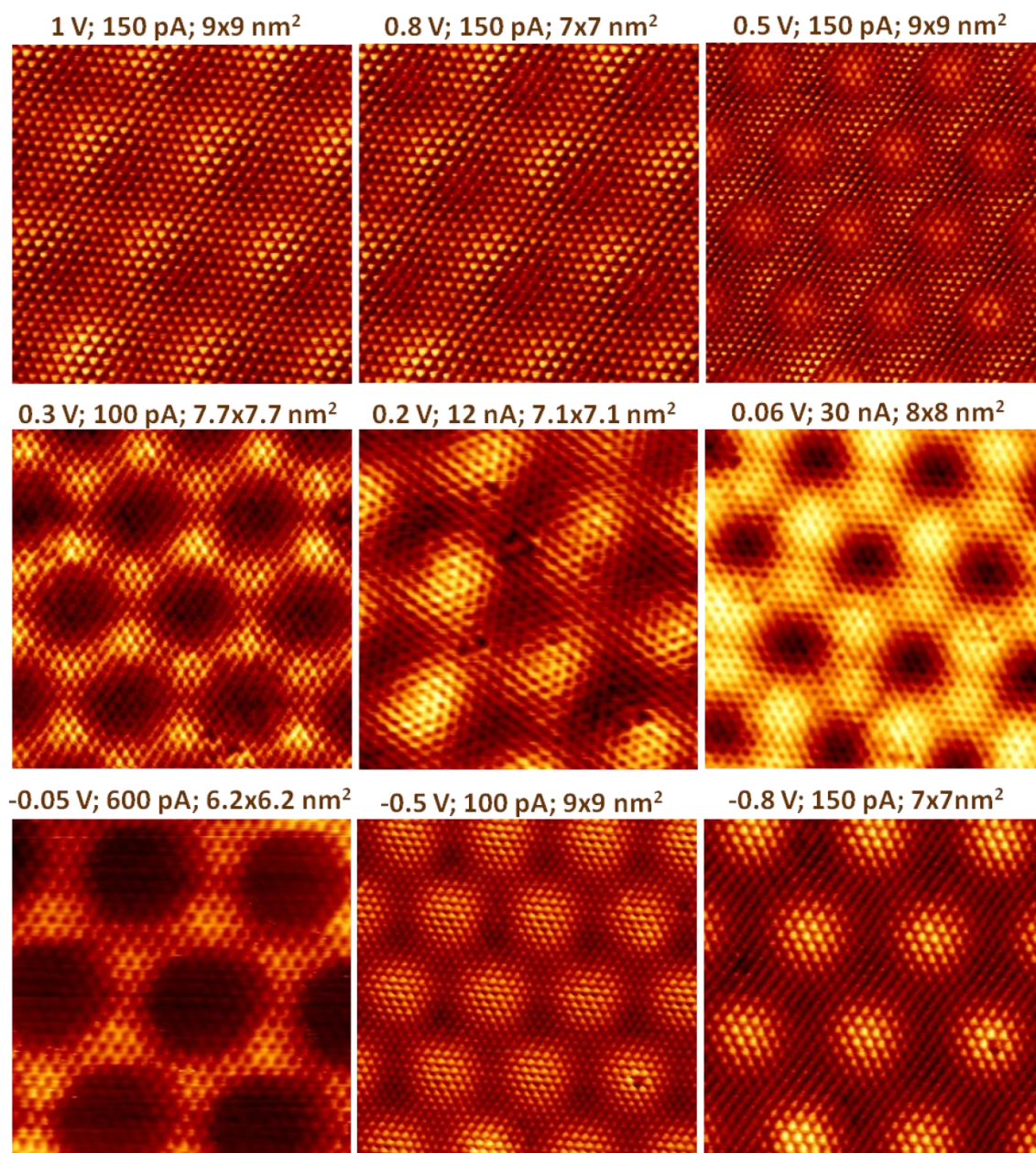


**Figura 3.10: Moirés R0 y R30 en gr/Ir(111):** (a) Representación mediante un esquema de esferas de la superestructura de moiré R0, formada al superponer la red de grafeno (roja) sobre la red de Ir(111) (gris) con sus direcciones de alta simetría alineadas. En la parte inferior del panel se representan los registros diferentes de los átomos de C respecto a los de Ir, fcc-hcp, hcp-top y fcc-top, sombreados en azul, verde y amarillo sobre la celda unidad señalada con líneas amarillas en la figura. (b) Representación mediante un modelo de esferas del sistema anterior rotando 30° las direcciones de alta simetría de las red de C (roja) y la de Ir (gris). Con líneas amarillas se ha marcado la celda unidad resultante en este moiré, apreciándose una segunda periodicidad a escala más corta. En los extremos de esta celda unidad (zona sombreada en verde) se puede apreciar la periodicidad de escala menor (rombo verde), que forma una superestructura (2x2) respecto a la red del grafeno.

Al igual que ocurre en el caso del grafeno crecido sobre Ru(0001) y debido a la complejidad de la celda unidad, existen discrepancias abiertas en las conclusiones obtenidas de diversos cálculos teóricos y medidas experimentales. El cálculo de Busse *et al.* [Busse '11] predice una concentración de carga entre los átomos de C y los de Ir en las regiones *hollow*, estableciendo estas zonas de la celda unidad como las regiones donde la distancia entre grafeno y metal es ligeramente menor. Sin embargo, otras publicaciones muestran una situación contraria, concluyendo que las regiones *top* de la celda unidad son las observadas como depresiones tanto en imágenes de STM como mediante microscopia de fuerzas (AFM, *Atomic Force Microscopy*) [Sun '11]. Además, en el estudio realizado por A.T. N'Diaye *et al.* [N'Diaye '08] sobre el contraste observado en las imágenes de STM, se afirma una dependencia del voltaje de estabilización, de forma que a voltajes inferiores a +0.5 V se favorece la situación en la cual las zonas más altas corresponden a



las regiones *top*, mientras que las imágenes obtenidas a voltajes por encima de este umbral mostrarán el moiré en la estructura R0 tal que estas regiones se observen como depresiones.



**Figura 3.11: Variación de la corrugación del moiré R0 en gr/Ir(111) con los parámetros túnel:** 9 imágenes de STM de la superficie de gr/Ir(111) a 4.5 K en las cuales es posible apreciar la estructura de moiré con una periodicidad de 2.45 nm. Los parámetros individuales de corriente y voltaje aplicado a la muestra se indican sobre la imagen. Puede observarse que la aparición del moiré como depresiones en un fondo brillante o a la inversa se observa aleatoriamente y de modo independientemente de los parámetros túnel a los que ha sido tomada la imagen.

Con el objetivo de establecer una posible relación entre la corrugación aparente y los parámetros túnel se realizó un análisis de las imágenes obtenidas con corrientes, voltajes y puntas diferentes, en un rango de temperatura entre 4.5 y 77 K y a varios recubrimientos de grafeno. En todas las imágenes consideradas en este estudio, si bien las corrugaciones obtenidas de la estructura R0 resultan en torno a 0.026 nm, la aparición del moiré como depresiones en un fondo brillante o a la inversa se observa aleatoriamente y de modo independientemente a los parámetros túnel a los que ha sido tomada la imagen. Un comportamiento similar se encuentra en los patrones de moiré que presentan un pequeño giro entre la periodicidad atómica del grafeno y el Ir(111). En la figura 3.11 se recoge un resumen de los resultados obtenidos, donde puede deducirse que, a diferencia del comportamiento obtenido en el sistema gr/Ru(0001), en el gr/Ir(111) no existe una dependencia de la corrugación con el voltaje. Nuestras medidas nos llevan a concluir que las discrepancias existentes pueden ser debidas a cambios sutiles en la terminación de la punta del STM.

### 3.3.3 gr/Ir(111): Moiré R30

Se describirá ahora la estructura correspondiente al moiré R30 que puede verse en la zona de la izquierda de la imagen de topografía con resolución atómica de la figura 3.9 (a). Por simple observación de la imagen es posible apreciar la diferencia tanto en la periodicidad como en la corrugación de estas dos estructuras. En el caso del moiré R30 puede identificarse fácilmente la red de hexágonos de C, observando que la dirección de alta simetría en esta red (línea verde) forma  $30^\circ$  con la dirección de alta simetría en la red grafeno del moiré R0 (línea rosa). Además, esta periodicidad está modulada con otra de mayor longitud. En la gráfica de la figura 3.9 (b) se ha representado en color verde el perfil trazado a lo largo de la dirección de alta simetría en la red de C, es decir, la línea verde sobre la imagen de topografía. Se puede ver que la modulación superpuesta sobre la periodicidad del grafeno, que muestra un corrugación de 0.012 nm, corresponde a dos celdas unidad del grafeno ( $\sim 0.49$  nm) y tiene una corrugación promedio de 0.018 nm.

En la figura 3.10 (b) se ha representado mediante un modelo esferas la estructura resultante de rotar  $30^\circ$  la dirección  $[11\bar{2}0]$  del grafeno (rojo) respecto a la  $[1\bar{1}0]$  del Ir (negro). Si observamos las zonas sombreadas en verde en este esquema, es posible deducir esta superestructura (2x2) respecto a la red de grafeno, donde de cada dos hexágonos de C es uno el que se encuentra estrictamente con su centro sobre un átomo de Ir. La celda unidad correspondiente a este moiré se ha indicado con líneas verdes. Además de esta periodicidad, es posible identificar otra con una periodicidad mucho más larga, indicada con líneas amarillas en la representación de esferas. Esta estructura ha sido estudiada por Loginova *et al.* [Loginova '09], describiendo una celda unidad  $\sqrt{124} \times \sqrt{124} - R9^\circ$  respecto a la red de Ir. Sin embargo, en las imágenes de STM adquiridas en esta tesis no ha sido posible resolver esta periodicidad debido a la pequeña corrugación que presenta.

Una vez identificadas las estructuras R0 y R30 en el espacio real, se pueden verificar las relaciones de ángulos y las periodicidades entre estos dos moirés a partir del estudio de la transformada de Fourier (FFT, *Fast Fourier Transform*) de imágenes de topografía donde aparezcan ambas estructuras. Un ejemplo es la imagen mostrada en la figura 3.9 (a). En la representación de la FFT correspondiente a esta figura, mostrada en la figura 3.9 (c), se han señalado con círculos rosas los puntos correspondientes a la estructura (10x10) del moiré R0 y en verde los correspondientes a la (2x2) del moiré R30. En naranja se han indicado los puntos dados por la periodicidad atómica del grafeno en la estructura R0 (trazos discontinuos) y R30 (trazo continuo). En rosa y verde se han trazado las líneas de alta simetría del grafeno para cada una de las superestructuras, R0 y R30, respectivamente, pudiendo observarse que, efectivamente, forman 30° entre sí. Se puede observar también que en ambos casos la red de C y la red del moiré correspondiente están alineadas entre sí. En el panel 3.9 (d) se muestran en rosa y verde las densidades espectrales a lo largo de la dirección de alta simetría del patrón de moiré R0 y R30, respectivamente, trazadas con sendas líneas del mismo color que en el panel 3.9 (c). Con una C se indicado la posición del pico correspondiente a la periodicidad del grafeno, resultando inmediata la identificación de los picos a 1/10 y 1/2 de esta distancia con las periodicidades (10x10) y (2x2) discutidas.

### 3.4 Conclusiones

- A lo largo de este capítulo se han descrito, a partir de las periodicidades obtenidas en las imágenes de STM, las estructuras de moiré formadas en películas de grafeno crecidas en dos sustratos metálicos con los que el grafeno interactúa de forma diferente: gr/Ru(0001), sistema con interacción fuerte entre el grafeno y el metal, y gr/Ir(111), con interacción débil.
- Se han presentado dos métodos de crecimiento diferentes, en función del recubrimiento deseado, y se ha descrito el papel que juega la temperatura de la muestra durante la exposición al hidrocarburo en la formación del patrón de moiré. Por una parte, en el sistema gr/Ru(0001) se ha observado la formación de un único patrón de moiré. En este caso es la interacción entre el grafeno y el metal el factor determinante en la formación de la superestructura, que será aquella que maximice el número de enlaces por celda unidad. Por otra parte, cuando el grafeno es crecido sobre Ir(111), se han observado la formación de patrones de moiré diferentes, cuyo origen reside en ángulos de rotación entre la red de grafeno y la de Ir distintos. En este caso es la cinética del crecimiento el factor determinante en la formación de estas estructuras: temperaturas de crecimiento altas favorecen la formación de la estructura no rotada (R0). Sin embargo, a temperaturas de crecimiento por debajo de 1200 K, otras estructuras rotadas comienzan a crecer a partir de los bordes de la estructura R0.
- En patrón de moiré del sistema gr/Ru(0001) se observa, a voltajes por debajo de +2.6 V, como una red periódica de protrusiones. Se ha demostrado una dependencia fuerte de la corrugación aparente de la estructura de moiré con el voltaje aplicado en entre

la punta y la muestra en las imágenes de topografía a corriente constante, llegando incluso a invertirse el contraste a voltajes por encima de +2.6 V. Este comportamiento tiene su origen en la modulación en la intensidad del enlace químico a lo largo de la celda unidad y se discutirá en mayor detalle en el capítulo siguiente.

- Por el contrario, el valor de la corrugación aparente del patrón de moiré R0 del sistema gr/Ir(111) es independiente del voltaje en la unión túnel. Se ha descrito también el patrón de moiré R30, donde las direcciones de alta simetría del grafeno y el Ir forman 30°.

### 3.4 Bibliografía

- [Barja '10] 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 **46**, 8198 (2010).
- [Boukhvalov '09] D. W. Boukhvalov and M. I. Katsnelson, *Enhancement of Chemical Activity in Corrugated Graphene*, Journal of Physical Chemistry C **113**, 14176 (2009).
- [Busse '11] C. Busse, P. Lazić, R. Djemour, J. Coraux, T. Gerber, N. Atodiresei, V. Caciuc, R. Brako, A. T. N'Diaye, S. Blügel, J. Zegenhagen and T. Michely, *Graphene on Ir(111): Physisorption with Chemical Modulation*, Physical Review Letters **107**, 036101 (2011).
- [Enachescu '99] 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 (1999).
- [Guinea '08] F. Guinea, M. I. Katsnelson and M. A. H. Vozmediano, *Midgap states and charge inhomogeneities in corrugated graphene*, Physical Review B **77**, 075422 (2008).
- [Guinea '12] F. Guinea, *Strain engineering in graphene*, Solid State Communications **152**, 1437 (2012).
- [Hattab '11] H. Hattab, A. T. N'Diaye, D. Wall, G. Jnawali, J. Coraux, C. Busse, R. van Gastel, B. Poelsema, T. Michely, F.-J. Meyer zu Heringdorf and M. Horn-von Hoegen, *Growth temperature dependent graphene alignment on Ir(111)*, Applied Physics Letters **98**, 141903 (2011).
- [Katsnelson '08] M. I. Katsnelson and A. K. Geim, *Electron scattering on microscopic corrugations in graphene*, Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences **366**, 195 (2008).
- [Kim '09] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi and B. H. Hong, *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*, Nature **457**, 706 (2009).
- [Levy '10] N. Levy, S. A. Burke, K. L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A. H. C. Neto and M. F. Crommie, *Strain-Induced Pseudo-Magnetic Fields Greater Than 300 Tesla in Graphene Nanobubbles*, Science **329**, 544 (2010).
- [Loginova '09] E. Loginova, S. Nie, K. Thürmer, N. C. Bartelt and K. F. McCarty, *Defects of graphene on Ir(111): Rotational domains and ridges*, Physical Review B **80**, 085430 (2009).
- [Marchini '07] S. Marchini, S. Günther and J. Winterlin, *Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001)*, Physical Review B **76**, 075429 (2007).
- [Martoccia '10] D. Martoccia, M. Björck, C. M. Schlepütz, T. Brugger, S. A. Pauli, B. D. Patterson, T. Greber and P. R. Willmott, *Graphene on Ru(0001): a corrugated and chiral structure*, New Journal of Physics **12**, 043028 (2010).
- [Merino '11] P. Merino, M. Švec, A. L. Pinardi, G. Otero and J. A. Martín-Gago, *Strain-Driven Moiré Superstructures of Epitaxial Graphene on Transition Metal Surfaces*, ACS Nano **5**, 5627 (2011).

[N'Diaye '06] A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman and T. Michely, *Two-dimensional Ir cluster lattice on a graphene moire on Ir(111)*, Physical Review Letters **97**, 215501 (2006).

[N'Diaye '08] 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).

[N'Diaye '09] A. T. N'Diaye, R. van Gastel, A. J. Martínez-Galera, J. Coraux, H. Hattab, D. Wall, F. J.-M. zu Heringdorf, M. Horn-von Hoegen, J. M. Gómez-Rodríguez, B. Poelsema, C. Busse and T. Michely, *In situ observation of stress relaxation in epitaxial graphene*, New Journal of Physics **11**, 113056 (2009).

[Pietzsch '04] O. Pietzsch, A. Kubetzka, M. Bode and R. Wiesendanger, *Spin-polarized scanning tunneling spectroscopy of nanoscale cobalt islands on Cu(111)*, Physical Review Letters **92**, 057202 (2004).

[Preobrajenski '08] A. B. Preobrajenski, May Ling Ng, A. S. Vinogradov and N. Mårtensson, *Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates*, Physical Review B **78**, 073401 (2008).

[Sun '11] Z. Sun, S. Hämäläinen, J. Sainio, J. Lahtinen, D. Vanmaekelbergh and P. Liljeroth, *Topographic and electronic contrast of the graphene moiré on Ir(111) probed by scanning tunneling microscopy and noncontact atomic force microscopy*, Physical Review B **83**, 081415 (2011).

[Vázquez de Parga '00] A. L. Vázquez de Parga, F. J. García-Vidal and R. Miranda, *Detecting electronic states at stacking faults in magnetic thin films by tunneling spectroscopy*, Physical Review Letters **85**, 4365 (2000).

[Vázquez de Parga '08] 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).





## CAPÍTULO 4

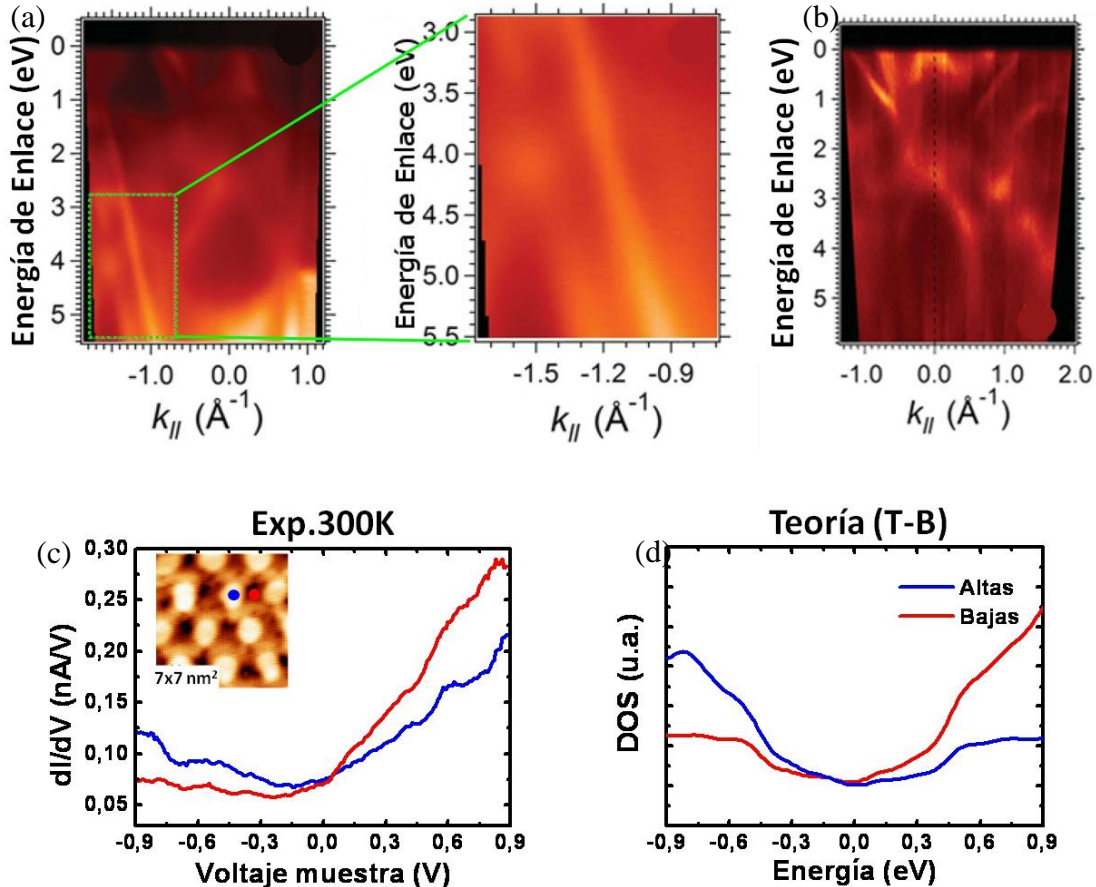
# Estructura electrónica del sistema gr/Ru(0001) alrededor del nivel de Fermi

### 4.1 Introducción

Medidas de espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X realizadas en películas de grafeno crecido en Ru(0001) revelan que no todos los átomos de carbono en la capa de grafeno tienen un entorno químico equivalente [Preobrajenski '08], sino que existen dos áreas con diferente interacción entre el grafeno y el rutenio. Recientemente, mediante espectroscopia de fotoelectrones por UV resuelta en ángulo (ARUPS, *Angle-resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) con alta resolución, se observó un desdoblamiento de las bandas de valencia del grafeno crecido sobre Ru(0001) [Katsiev '12]. Este desdoblamiento, que como puede apreciarse en la figura 4.1 (a) se extiende hasta unos 6 eV por debajo del nivel de Fermi con intensidad significativa de ambas componentes, ha sido atribuido a la existencia de dos entornos químicos diferentes en la interacción entre el grafeno y el Ru(0001). El espectro correspondiente al Ru(0001) limpio se muestra, como referencia, en la figura 4.1 (b). Se puede apreciar también en la figura 4.1 (a) la deformación fuerte de las bandas  $\pi$  en torno al nivel de Fermi debido a la interacción de los átomos de C con los de la superficie de Ru.

Como se ha discutido en el capítulo anterior, en el caso de los experimentos de STM en este sistema, se observa una estructura de patrón de moiré con una periodicidad lateral de aproximadamente 3 nm que presenta una fuerte dependencia de la corrugación con el voltaje aplicado entre la punta y la muestra. Este comportamiento es un indicio de una modulación fuerte en la densidad de estados de la muestra. Mediante espectroscopia de efecto túnel (STS, *Scanning Tunneling Spectroscopy*) es posible explicar con resolución espacial la estructura electrónica de la superficie. Tal como se describe en el capítulo 2, la primera derivada de la corriente túnel respecto al voltaje es una medida de

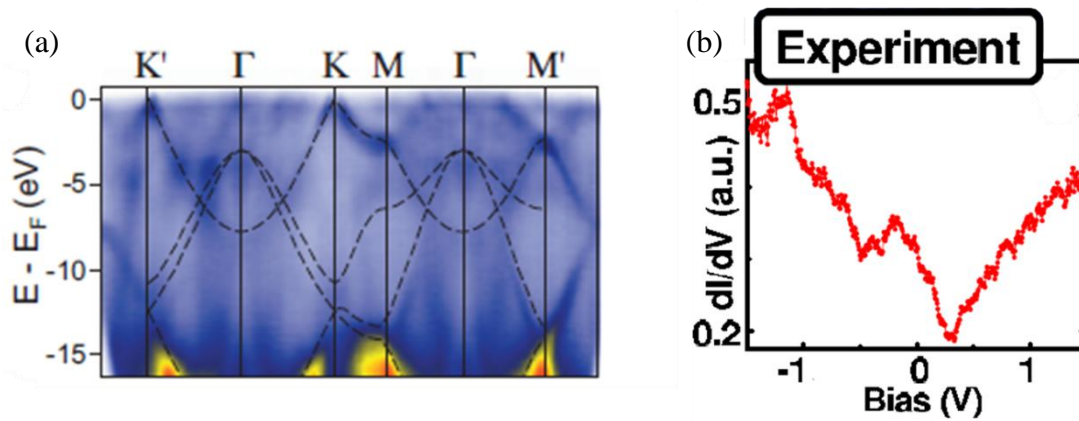
la densidad local de estados de la superficie (LDOS, *Local Density of States*). Además, mediante espectroscopia túnel, a diferencia de lo que ocurre con otras técnicas como la espectroscopia de electrones resuelta en ángulo (ARPES, *Angle-resolved Photoelectron Spectroscopy*), que sólo permiten el estudio de estados ocupados, es posible el estudio de estados tanto ocupados como vacíos.



**Figura 4.1: Propiedades electrónicas del sistema gr/Ru(0001):** (a) Espectro de ARUPS medido a lo largo de la dirección  $\Gamma$ -K sobre gr/Ru(0001). En el panel de la derecha se muestra un mapa de alta resolución de la región de la estructura de bandas del gr/Ru(0001) señalada con un recuadro verde [Katsiev '12] (b) Espectro de ARUPS sobre la superficie de Ru(0001) limpio [Katsiev '12]. (c) Curvas  $dI/dV$ -V medidas mediante espectroscopia de efecto túnel a 300 K en las zonas bajas (rojo) y en las zonas altas (azul) del moiré de la imagen de topografía insertada en la parte superior de la gráfica ( $7 \times 7 \text{ nm}^2$ ;  $V_m = +1.5 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.2 \text{ nA}$ ). (d) Representación la densidad de estados obtenida mediante cálculo *Tight-Binding* en las zonas bajas (rojo) y altas (azul) del moiré [Vázquez de Parga '08]. Se observa, en acuerdo con las curvas experimentales, que la LDOS de estados ocupados es mayor en las zonas altas, mientras que la LDOS de estados desocupados es mayor en las zonas bajas.

En el estudio mediante espectroscopia de efecto túnel a temperatura ambiente realizado por A. L. Vázquez de Parga *et al.* en este sistema [Vázquez de Parga '08], se demuestra la existencia de una modulación espacial de la densidad electrónica que sigue la periodicidad del patrón de moiré. En la figura 4.1 (c) se muestran las curvas  $dI/dV$ -V

medidas a 300 K sobre las zonas altas (azul) y bajas (rojo) del moiré en una monocapa de grafeno crecido sobre rutenio. A partir de los espectros anteriores es posible deducir que mientras que la LDOS de estados ocupados (voltajes de muestra negativos) es mayor en las zonas altas, la LDOS de estados vacíos (voltajes de muestra positivos) es mayor en las zonas bajas. Este resultado se reproduce teóricamente mediante un cálculo *Tight-Binding* (T-B), o de ligaduras fuertes, para una capa de grafeno aislado sometido a un potencial electrostático con una periodicidad (11x11). En este cálculo el efecto del sustrato se introduce a través de un desplazamiento del punto de Dirac hacia energías por debajo del nivel de Fermi, debido a la transferencia de carga desde el Ru hacia el grafeno. En la figura 4.1 (d) se representa la densidad de estados (DOS, *Density Of States*) obtenida para las zonas altas y bajas del moiré. Esta periodicidad observada en la distribución de la LDOS a lo largo de la celda unidad del gr/Ru(0001) se debe a la variación periódica de la interacción entre el grafeno y el Ru(0001).



**Figura 4.2: Estructura electrónica del grafeno crecido sobre metales con interacción débil:** (a) Espectro de Micro-ARPES medido sobre una monocapa de grafeno sobre Pt(111) a lo largo de las direcciones de alta simetría de la zona de Brillouin. Con líneas discontinuas se representan las bandas obtenidas para una capa aislada de grafeno, de acuerdo con el cálculo de funcional de la densidad en [Sutter '09c]. (b) Medidas de STS a 4.5 K de la LDOS de grafeno sobre Pt(111) [Ugeda '11].

En sistemas con interacción débil entre el grafeno y el metal, como el gr/Pt(111) y el gr/Ir(111), se ha demostrado que la estructura de bandas del grafeno se conserva. En estos casos es posible definir el punto de Dirac, que aparecerá desplazado por encima o por debajo del nivel de Fermi, dependiendo de si la transferencia de carga es desde el grafeno hacia el metal o viceversa [Sutter '09c] [Pletikosić '09] [Rusponi '10] [Kralj '11]. Este hecho, en espectroscopia de efecto túnel, se manifiesta como una característica forma de “V” en las curvas  $dI/dV$ -V para energías en torno al nivel de Fermi [Li '09] [Ugeda '11], con el vórtice de la “V” por encima o por debajo del nivel de Fermi dependiendo de la transferencia de carga. En las figuras 4.2 (a) y (b) se representan el mapa de la estructura de bandas medida mediante experimentos de Micro-ARPES [Sutter '09c] y un espectro STS típico [Ugeda '11], respectivamente, para el caso del sistema gr/Pt(111). Sin embargo, el estudio de la DOS a nivel de Fermi en sistemas con interacción fuerte entre el grafeno y el metal mediante espectroscopia de efecto túnel no está completamente resuelto [Marchini '07] [Vázquez de Parga '08] [Sutter '09a] [Gyamfi

'11], debido, principalmente, a la fuerte deformación de las bandas  $\pi$  del grafeno por efecto del metal. Además, el gran tamaño de la celda unidad del patrón de moiré hace que aumente considerablemente la dificultad para entender los datos experimentales.

El trabajo que se presenta a continuación combina experimentos de espectroscopia de efecto túnel con los resultados de los cálculos teóricos realizados por Daniele Stradi, del grupo del Prof. Fernando Martín del Departamento de Química de la Universidad Autónoma de Madrid. En el primer caso, se han medido curvas de conductancia diferencial resueltas espacialmente a lo largo de la celda unidad del gr/Ru(0001). En el segundo caso, se utilizó Teoría de Funcional de la Densidad (DFT, *Density Functional Theory*) incluyendo el efecto de las fuerzas dispersivas para describir tanto la estructura geométrica como la estructura electrónica del sistema, así como la interrelación entre ambas.

## 4.2 Corrugación geométrica en gr/Ru(0001)

La corrugación estructural del moiré en el sistema gr/Ru(0001) sigue siendo una cuestión sin resolver a pesar de ser varios los trabajos, tanto experimentales como teóricos, que han intentado determinar su valor. Experimentos de difracción de electrones de baja energía (LEED, *Low Energy Electron Diffraction*) establecen una corrugación de 0.15 nm, mientras que medidas de difracción de Rayos-X en superficie (SXR, *Surface X-Ray Diffraction*) son compatibles con dos posibles valores, 0.15 nm y 0.082 nm [Martocchia '08] [Martocchia '10]. Por otra parte, experimentos de difracción de haces de helio (HAS, *Helium Atom Scattering*), técnica sensible a la corrugación de la carga total de la superficie, estiman un valor de corrugación geométrica del sistema entre 0.015 nm y 0.04 nm [Borca '10]. Los resultados teóricos publicados hasta el momento de esta tesis utilizando cálculos de DFT diferentes predicen una corrugación alta, con valores entre 0.144 nm y 0.175 nm, en el sistema gr/Ru(0001) [Wang '08] [Wang '10] [Jiang '09]. En el caso de los experimentos de microscopía de efecto túnel, como puede observarse en la figura 3.5, la altura relativa entre las zonas altas y bajas disminuye desde aproximadamente 0.125 nm a -1 V hasta invertirse el contraste a +2.6 V. Por tanto, esta dependencia con el voltaje hace que la técnica del STM no resulte fiable en la estimación de un valor de la corrugación geométrica del sistema gr/Ru(0001).

Así pues, para poder interpretar los resultados obtenidos en nuestros experimentos de microscopía y espectroscopia de efecto túnel necesitamos recurrir a cálculos DFT más complejos, donde la influencia de la interacción de las fuerzas de van der Waals (vdW) será clave en el entendimiento de la geometría de este sistema.

### 4.2.1 Interacción de van der Waals entre el grafeno y el rutenio

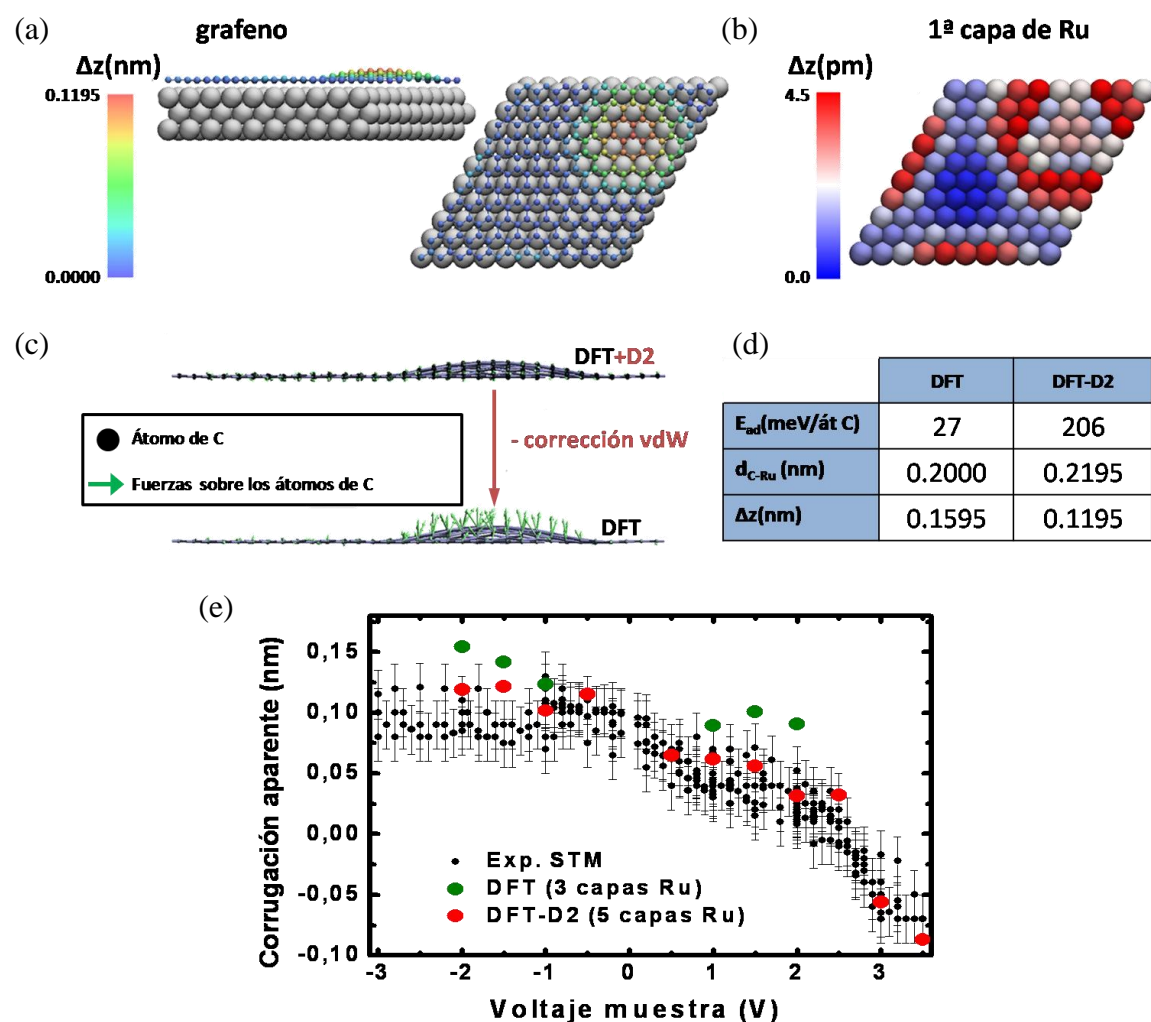
En el caso de las moléculas aromáticas adsorbidas en superficies se conoce que la inclusión de las fuerzas de van der Waals en los cálculos juega un papel fundamental no sólo en las energías de adsorción obtenidas, sino también en la distancia entre la molécula y la superficie o en la correcta descripción de la geometría, tanto de la propia molécula como de la superficie sobre la cual se adsorbe [Atodiresei '09] [Mercurio '10]. Como se aprecia en la figura 1.1 (b), en el grafeno existe una deslocalización de los orbitales  $\pi$  a ambos lados del plano de átomos de carbono, siendo posible considerarlo como un sistema aromático de gran tamaño. De acuerdo con esto, y con el objetivo de entender la geometría de la capa de grafeno crecido sobre Ru, D. Stradi, del grupo teórico del Prof. Fernando Martín realizó un cálculo DFT para la celda unidad C(11x11)/Ru(10x10) incluyendo el efecto de las fuerzas de vdW entre el grafeno y el Ru(0001).

El cálculo DFT se realizó utilizando el código VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [Kresse '93] [Kresse '99] sobre una celda unidad C(11x11)/Ru(10x10). Se ha considerado una capa de grafeno sobre 3 capas de Ru con una región de vacío de 1.02 nm, permitiendo relajar completamente la capa de grafeno y la primera capa de Ru durante la optimización de la estructura. El funcional usado en la aproximación de gradiente generalizado (GGA, *Generalized Gradient Approximation*) ha sido el Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [Perdew '96] [Perdew '97]. La corrección de las fuerzas de dispersión han sido consideradas bajo la aproximación DFT-D2 de S. Grimme [Grimme '06].

Antes de introducir la interacción de las fuerzas dispersivas, con el fin de comparar objetivamente su efecto en el sistema gr/Ru(0001), se realizó un cálculo DFT sin incluir la interacción de van der Waals [Stradi '11]. Los resultados obtenidos en este cálculo indican una corrugación estructural del grafeno de 0.1595 nm y una energía de adsorción de 27 meV/átomo de C. Esta estructura ha sido estudiada también por otros grupos, [Jiang '09] y [Wang '10], obteniendo valores de corrugación, 0.175 nm y 0.162 nm y de energías de adsorción, 11 meV/átomo de C y 9 meV/átomo de C, similares. En el cálculo realizado en este trabajo se ha considerado una celda unidad 11x11 de C, por ser ésta la estructura que presenta la diferencia mínima entre los parámetros de red del grafeno y el Ru(0001) con un tamaño abordable en el cálculo. Esto no resta generalidad a los resultados obtenidos, ya que las energías de ligadura y la corrugación estructural del sistema utilizando celdas unidad ligeramente mayores, 12x12 y 13x13 de C [Moritz '10] [Wang '10], muestran valores similares a los obtenidos para una celda 11x11.

En las figuras 4.3 (a) y (b) se muestran las geometrías resultantes del cálculo DFT-D2 incluyendo la interacción de las fuerzas de vdW para la capa de grafeno y la primera capa de Ru, respectivamente. Las escalas de colores (a la izquierda de cada figura) representan la altura de los átomos de C y Ru medidas a partir de la posición del átomo de C y Ru más bajos. Se puede observar que la corrugación estructural del grafeno resulta, en este caso, 0.1195 nm, significativamente menor que en el caso del cálculo DFT sin vdW. Otro resultado de este cálculo es que la corrugación de la última capa de Ru, de 4.5 pm, sigue la fase de la corrugación del moiré, es decir, los átomos de Ru situados debajo

las zonas altas del moiré se encuentran más altos que los átomos situados debajo de las zonas bajas. Este resultado, aunque con un valor de la altura de los átomos de Ru significativamente menor, está de acuerdo con los experimentos de LEED realizados por W. Moritz *et al.* en una monocapa de grafeno crecida sobre Ru(0001) [Moritz '10].



**Figura 4.3: Cálculo DFT incluyendo van der Waals en el gr/Ru(0001):** (a) Vistas lateral (izquierda) y superior (derecha) de la geometría resultante de incluir la interacción de vdW en el cálculo DFT-D2 para una celda unidad C(11x11)/Ru(10x10) de grafeno sobre rutenio. (b) Vista superior de la reconstrucción de la última capa de rutenio. Los átomos han sido coloreados de acuerdo con su altura relativa respecto a la posición del átomo más bajo, indicándose la escala cromática a la izquierda de la figura. (c) Representación de las fuerzas (flechas verdes) que actúan sobre los átomos de C de la capa de grafeno cuando se considera la interacción de vdW (cálculo DFT-D2, panel superior) y cuando esta corrección no es incluida (cálculo DFT, panel inferior). (d) Tabla comparativa de los valores de energías de adsorción,  $E_{\text{ad}}$ (meV/át C), distancia mínima C-Ru,  $d_{\text{C-Ru}}$ (nm), y corrugación de la capa de grafeno,  $\Delta z$ (nm), para los cálculos DFT y DFT-D2. (e) Variación de la corrugación aparente del moiré en gr/Ru(0001) con el voltaje aplicado a la muestra obtenida experimentalmente (esferas negras) [apartado 3.2.3], con el cálculo DFT sin considerar la interacción de vdW (esferas verdes) [apartado 4.2.1] y con el cálculo DFT-D2, incluyendo la interacción de vdW (esferas rojas) [apartado 4.3.1].

El valor obtenido de energía de adsorción al incluir las fuerzas dispersivas es de 206 meV/átomo de C, lo que supone un aumento notable respecto a los 27 meV/átomo de C en el cálculo sin vdW. Este aumento en la energía de adsorción indica una fuerte atracción entre la capa de grafeno y la superficie de Ru(0001), lo que contribuye a la reducción en la corrugación geométrica del moiré. En la figura 4.3 (c) se muestran mediante flechas verdes las fuerzas que actúan sobre los átomos de C de la capa de grafeno cuando se tiene en cuenta la corrección dada por las fuerzas de dispersión (panel superior) y cuando esta corrección no es incluida en el cálculo (panel inferior). Se puede ver que la interacción de vdW afecta principalmente a las zonas altas del moiré, tendiendo a disminuir su altura. Se observa además que si no se tiene en cuenta la interacción de vdW, estas fuerzas apuntan hacia el exterior del grafeno, aumentando la altura de las zonas altas. En la tabla de la figura 4.3 (d) se muestra una comparación de los valores de energías de adsorción,  $E_{ad}$ (meV/átomo de C), distancia mínima C-Ru,  $d_{C-Ru}$  (nm), y corrugación de la capa de grafeno,  $\Delta z$ (nm), obtenidas en los cálculos DFT y DFT-D2 discutidos a lo largo de este apartado. Por tanto, de acuerdo con estos resultados, la inclusión de las fuerzas de vdW en los cálculos DFT para el sistema gr/Ru(0001) supone una reducción del orden del 25% (0.04 nm) respecto al valor obtenido en los cálculos que no incluyen la interacción de vdW. En la figura 4.3 (e) se representan simultáneamente los valores de la distancia entre zonas altas y bajas obtenidos, para distintos voltajes, en el cálculo sin incluir la contribución de las fuerzas dispersivas (puntos verdes) y considerando la corrección de vdW (puntos rojos). En negro se han representado los datos experimentales discutidos en la figura 3.5, donde se demostró que, para el sistema gr/Ru(0001), la tendencia de la corrugación medida en las imágenes de STM con el voltaje en la unión túnel, así como la inversión de contraste a +2.6 V, es independiente de la corriente túnel, la geometría de la punta, la temperatura de la muestra y el recubrimiento de grafeno. Se observa en esta gráfica que, contrariamente a lo que ocurre en el cálculo sin vdW, los valores de corrugación con el voltaje que se deducen del cálculo DFT-D2 reproducen la tendencia obtenida experimentalmente.

Por tanto, de acuerdo con los resultados de este cálculo, la consideración de la interacción de van der Waals en el sistema gr/Ru(0001) predice no sólo energías de adsorción significativamente mayores a las obtenidas en los cálculos sin incluir esta corrección [Jiang (2009)] [Wang (2010)], sino también una reducción en la corrugación geométrica del patrón de moiré, reproduciendo el comportamiento de la corrugación con el voltaje entre la punta y la muestra medido experimentalmente. De este modo, la inclusión de la interacción de van der Waals en los cálculos DFT representa un punto clave hacia el entendimiento de la geometría real del grafeno adsorbido sobre metales.

### **4.3 Espectroscopia de efecto túnel en el sistema gr/Ru(0001): corrugación aparente y estados electrónicos espacialmente localizados**

Los cálculos DFT-D2 descritos en el apartado anterior muestran un patrón de moiré con una corrugación del orden de 0.12 nm. Una de las consecuencias de esta



corrugación es la modulación en la interacción entre los átomos de carbono y los de Ru a lo largo de la celda unidad de esta superficie, que origina, a su vez, una variación en la estructura electrónica de la capa de grafeno. Por otra parte, la variación de la corrugación aparente del moiré con el voltaje en las imágenes de STM, tal como se muestra en las figuras 3.5 y 4.3 (e), sugiere un efecto electrónico muy importante en la corrugación del sistema gr/Ru(0001). Por tanto, es esperable que la estructura de bandas del grafeno sobre rutenio difiera de la de una capa de grafeno aislado. Debido a la fuerte hibridación entre los orbitales  $2p_z$  de los átomos de C y los  $4d_{z^2}$  del Ru, se ha observado en estudios de ARPES que la dispersión lineal característica de las bandas  $\pi$  del grafeno no se conserva, surgiendo una región de energía prohibida (*gap*) en torno al punto de Dirac [Sutter '09b] [Enderlein '10] (figura 4.1 (a)). Con el objetivo de entender las propiedades electrónicas del grafeno crecido sobre Ru(0001) con resolución atómica, se realizaron medidas de espectroscopia de efecto túnel resuelta espacialmente sobre la celda unidad del moiré del sistema gr/Ru(0001). En el apartado 4.3.1 se discutirán los resultados obtenidos para estados desocupados hasta energías próximas a la función de trabajo del sistema, demostrando la formación de un estado de intercara localizado en las zonas bajas del moiré. En el apartado 4.3.2 se abordará el estudio de la estructura electrónica del gr/Ru(0001) para estados con energías próximas al nivel de Fermi, demostrando la existencia de estados electrónicos espacialmente localizados en las zonas altas del moiré.

### 4.3.1 Estado de intercara en el sistema gr/Ru(0001)

Debido a que la corriente túnel ofrece información de la densidad de estados electrónicos de la superficie, resulta evidente pensar que la dependencia de la corrugación con el voltaje entre punta y muestra tenga su origen en algún estado electrónico del sistema gr/Ru(0001). Para estudiar en detalle los estados electrónicos que puedan ser el origen de este comportamiento, así como su distribución espacial, se realizaron medidas de CITS (*Current Imaging Tunneling Spectroscopy*) a 4.5 K. Para ello, en cada uno de los puntos de la imagen de topografía a corriente constante se ha desactivado el circuito de retroalimentación y tomado una curva I-V. Las curvas I-V así medidas han sido derivadas numéricamente. Como se puede observar en la gráfica de la figura 4.4 (a), los experimentos de STS realizados a lo largo de la celda unidad del patrón de moiré muestran un pico centrado a +3 V cuando la curva está medida sobre las zonas bajas del moiré (curva roja). Para estudiar la distribución espacial de este estado se realizaron mapas de conductancia diferencial en torno a ese valor sobre la superficie de gr/Ru(0001). En la figura 4.4 (b) se representa la imagen de topografía, simultáneamente a la cual ha sido tomado el mapa de conductancia diferencial a +3 V que se muestra en la figura 4.4 (c). Se puede deducir de estas dos imágenes que la estructura que aparece a +3 V en las curvas  $dI/dV$ -V se encuentra localizada espacialmente en las zonas bajas del moiré. La celda unidad del moiré en gr/Ru(0001) ha sido indicada en las imágenes como guía.

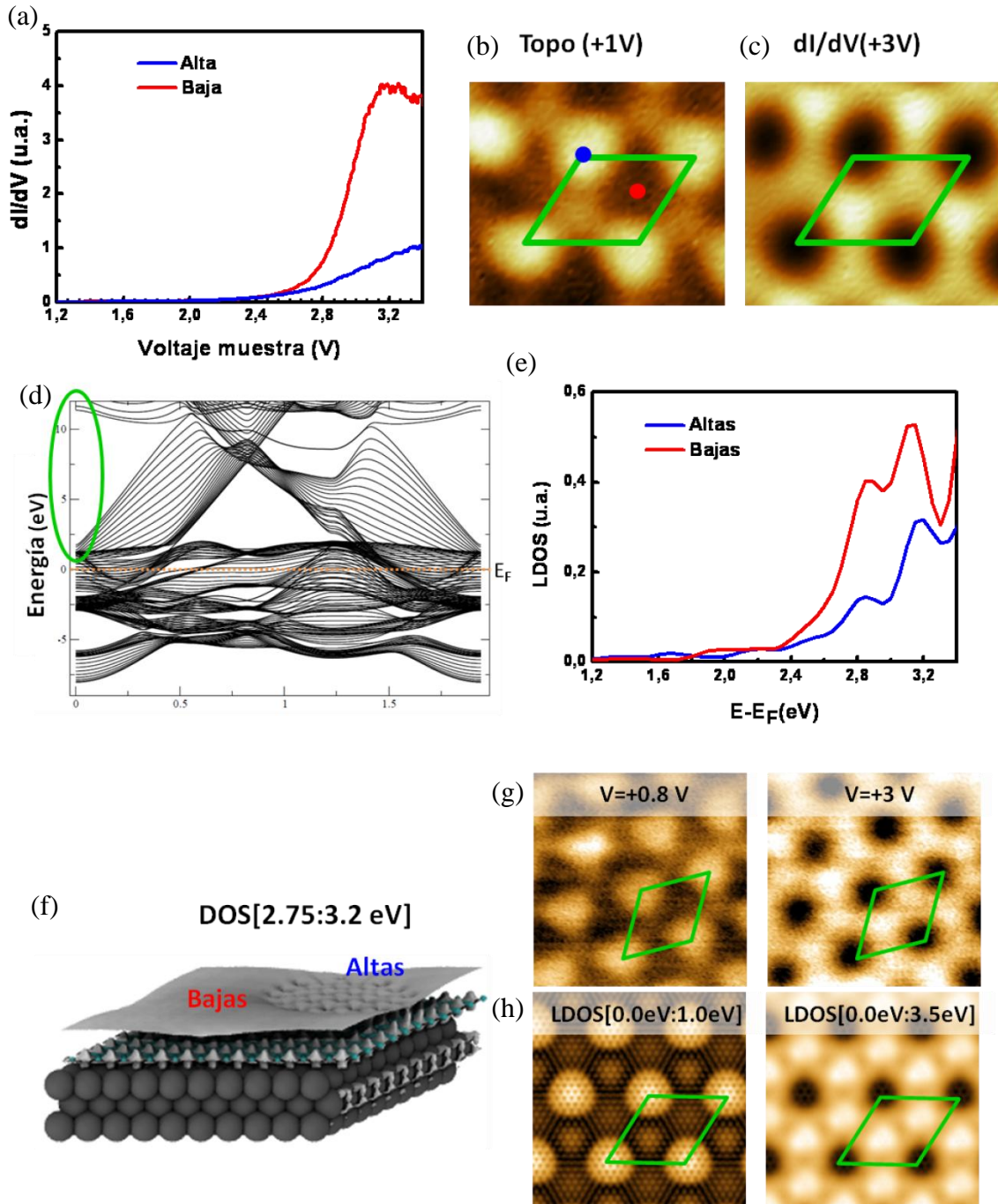
De acuerdo con la discusión realizada en el apartado 4.2, para describir la geometría del gr/Ru(0001) es suficiente utilizar en la celda unidad 3 capas de rutenio en los cálculos DFT-D2 descritos. Sin embargo, para el estudio detallado de la estructura

electrónica de este sistema es necesario describir con fidelidad los *gaps* direccionales del Ru(0001) y las resonancias de superficie asociadas. Este hecho impone la necesidad de realizar nuevamente los cálculos DFT-D2 sobre la celda unidad C(11x11)/Ru(10x10) incluyendo, al menos, 5 capas de rutenio [Stradi '12]. En la figura 4.4 (d) se muestra la estructura de bandas del Ru(0001) obtenida mediante cálculos DFT [Sánchez-Portal '10], donde se observa la existencia de un *gap* a estados desocupado, entre 2 y 10 eV, centrado en  $\bar{\Gamma}$ . El cálculo realizado por D. Stradi muestra la existencia de una resonancia de superficie del metal a una energía ligeramente por debajo del fondo de esta banda. Esta resonancia deriva de un estado cuyo origen es similar al estado de superficie observado en la cara (111) de los metales nobles.

En la gráfica de la figura 4.4 (e) se representa la densidad local de estados, obtenida mediante el cálculo DFT-D2 anteriormente descrito a una distancia de 0.743 nm sobre la capa de Ru(0001), para las zonas altas (azul) y bajas (rojo) del moiré. Al igual que en los datos experimentales de la figura 4.4 (a), se observa un aumento en la LDOS a partir de +2.5 V en ambas regiones del moiré, siendo este estado más acentuado en las zonas bajas. En la figura 4.4 (f) se muestra la distribución espacial de la densidad electrónica en el intervalo de energías en el cual aparece el pico en la LDOS ([+2.75:+3.2 eV]). Los átomos de C han sido representados en verde y los de Ru en gris oscuro. En esta representación se observa claramente que la densidad de estados en torno a +3 V se extiende más hacia el vacío en las zonas bajas del moiré. De la figura 4.4 (f) es fácil deducir que si se hacen medidas de STM a corriente constante utilizando un voltaje entre la punta y la muestra mayor que 2.6 V se va a producir una inversión de contraste para la estructura del moiré, tal y como se muestra en la figura 4.4 (g).

Esta identificación del estado de intercara como origen de la inversión de contraste en las imágenes de STM se demuestra también en las figuras 4.4 (g) y (h). En la figura 4.4 (g) se muestran dos imágenes de STM a corriente constante ( $I_t=2$  pA) sobre una superficie de gr/Ru(0001) tomadas a +0.8 V, voltaje en el cual la estructura de moiré aparece como una red de protrusiones, y a +3 V, voltajes tras invertirse el contraste. En la figura 4.4 (h) se han representado sendas imágenes de STM simuladas usando la aproximación de Tersoff-Hamann [Tersoff '83] para dos rangos de integración de la LDOS diferentes, equivalentes a los voltajes de las imágenes de STM mostradas en la figura 4.4 (g).

Por tanto se puede decir que en el caso del sistema gr/Ru(0001) la existencia del patrón de moiré debido a la diferencia de parámetros de red entre el grafeno y el Ru(0001) fuerza una modulación en la interacción química entre las mismas. En las zonas donde esa interacción es máxima la distancia entre los átomos de carbono y los de rutenio es mínima. Esto fuerza el movimiento en energía de una resonancia de superficie del Ru(0001) y la extensión de su densidad de probabilidad hacia el vacío, haciéndola visible para el STM. Este resultado se discutirá nuevamente en el capítulo 5, donde se demostrará, utilizando un cálculo teórico más simple, la formación del estado de intercara como resultado de la hibridación de la resonancia de superficie del Ru(0001) descrita con el primer estado imagen del grafeno localizado en las zonas bajas del moiré.



**Figura 4.4: Estado de intercara en gr/Ru(0001):** (a) Espectro de STS medido a 4.5 K sobre la superficie de gr/Ru(0001) en las zonas altas y bajas del moiré. (b) Imagen de topografía donde se ha indicado la celda unidad del moiré en gr/Ru(0001) –rombo verde- y los puntos donde han sido tomados los espectros de la figura (a) ( $7.4 \times 6.5 \text{ nm}^2$ ;  $V_m = 1 \text{ V}$ ,  $I_t = 200 \text{ pA}$ ). (c) Mapa de conductancia diferencial a +3 V, tomado simultáneamente a la imagen de topografía en (b). (d) Estructura de bandas calculada mediante cálculos DFT para una superficie de Ru(0001) [Sánchez-Portal '10]. (e) LDOS calculada a  $0.743 \text{ \AA}$  sobre la superficie de gr/Ru(0001) en las zonas altas (azul) y bajas (rojo) del moiré mediante cálculos DFT-D2 (f) Distribución espacial de la densidad electrónica en el rango de energías entre +2.75 eV y +3.2 eV. Los átomos de C han sido representados en verde y los de Ru en gris oscuro. (g) Imágenes de STM a corriente constante  $I_{\text{túnel}} = 2 \text{ pA}$  con un tamaño lateral de  $4.57 \times 4.57 \text{ nm}^2$  de una superficie de gr/Ru(0001) tomadas a +0.8 V y +3 V. (h) Sendas imágenes de STM simuladas usando la aproximación de Tersoff-Hamann para dos rangos de integración equivalentes a los voltajes de las imágenes de STM mostradas en el panel (g).

### 4.3.2 Estados electrónicos espacialmente localizados en gr/Ru(0001) en torno al nivel de Fermi

Se ha demostrado, mediante experimentos de ARPES [Sutter '09b] [Enderlein '10], que se produce una deformación en las bandas  $\pi$  del grafeno, desapareciendo su estructura lineal a energías en torno al punto de Dirac debido a la interacción química que existe entre el grafeno y el Ru(0001). El estudio de la DOS a nivel de Fermi en gr/Ru(0001) mediante espectroscopia de efecto túnel ha sido abordado por diferentes grupos experimentales [Marchini '07] [Vázquez de Parga '08] [Sutter '09a] [Gyamfi '11]. Sin embargo, la explicación de la forma de la LDOS obtenida en los espectros de STS en gr/Ru(0001) sigue siendo una cuestión sin resolver, principalmente debido al gran tamaño de la celda unidad requerida para el cálculo teórico.

En la estructura de bandas del grafeno aislado representada en la figura 1.1 (c) se puede observar que las bandas  $\pi$  están desacopladas de las  $\sigma$ . Estas últimas, originadas por el enlace covalente que tiene lugar en el plano entre átomos de C vecinos, serán las responsables de las propiedades estructurales del grafeno, descritas previamente. Sin embargo, las bandas  $\pi$  se encuentran deslocalizadas a ambos lados de la capa de grafeno y se sitúan mucho más próximas en energía al nivel de Fermi, siendo, por tanto, las que le confieren al grafeno sus propiedades electrónicas tan peculiares. Estas bandas  $\pi$  dispersan linealmente con el momento en un rango de energía de  $\pm 1\text{eV}$  en torno al nivel de Fermi, tocándose las bandas de valencia ( $\pi$ ) y de conducción ( $\pi^*$ ) en el punto de Dirac. Debido a esta topología de bandas, es posible estudiar algunas de las propiedades electrónicas del grafeno, describiendo las bandas  $\pi$  mediante un sencillo modelo de *Tight-Binding* [Castro Neto '09], como en el caso de la STS y la DOS representadas en las figuras 4.1 (c) y (d), respectivamente [Vázquez de Parga '08]. Dicho modelo permite deducir que uno de los papeles que juega la interacción con el sustrato metálico es producir un potencial periódico que modula la estructura electrónica del grafeno cerca del nivel de Fermi.

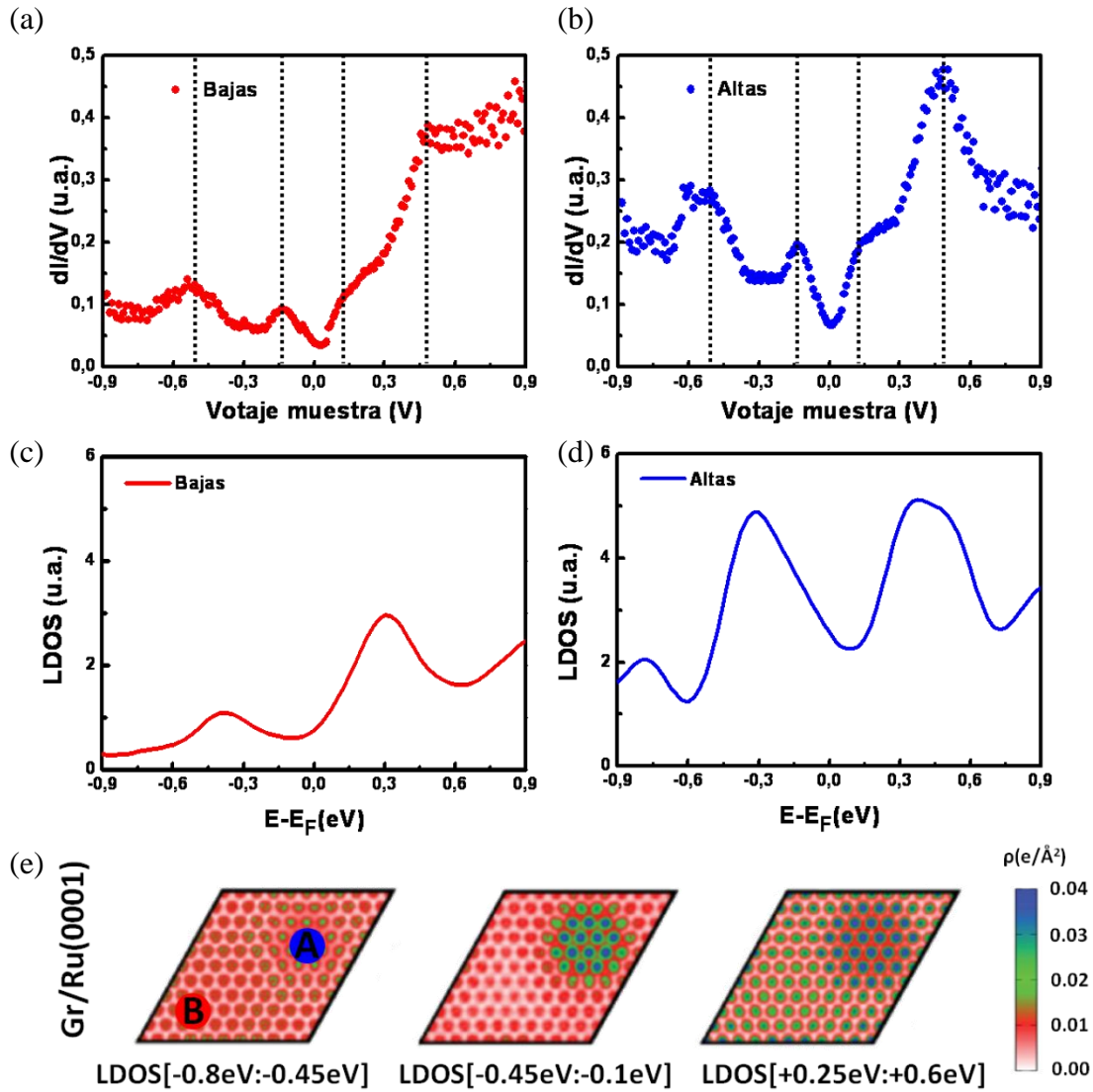
Sin embargo, esta representación no resulta adecuada para estudiar la estructura de bandas del cristal tridimensional incluyendo el sustrato de rutenio, ya que no describe correctamente la interacción entre el grafeno y el metal y, por tanto, no explica ciertas estructuras observadas en la espectroscopia de efecto túnel. En las gráficas de las figuras 4.5 (a) y (b) se representan las curvas  $dI/dV$ - $V$ , medidas a 77 K, en un intervalo de voltaje de  $\pm 0.9\text{ V}$  en torno al nivel de Fermi en las zonas bajas y altas de la celda unidad del gr/Ru(0001), respectivamente. Se distinguen en ambas curvas varios picos bien definidos, aunque más intensos en las zonas altas. Para explicar las curvas STS medidas experimentalmente se utilizó el cálculo DFT-D2 descrito en el apartado 4.3.1 En las figuras 4.5 (c) y (d) se representa la LDOS obtenida a una distancia de 0.743 nm sobre la capa de Ru(0001) para las zonas bajas y altas del moiré, respectivamente. Debe señalarse que en este estudio, tanto en la STS como en la LDOS, no se aprecia una diferencia significativa en el voltaje al que aparecen estos estados entre los registros hcp-top y fcc-top de las zonas bajas del moiré. Sin embargo, sí puede observarse una diferencia en la intensidad de los mismos, que se refleja en las imágenes de topografía (apartado 3.2.2) y debida, posiblemente, a la diferencia en la secuencia de apilamiento del Ru entre ambas zonas. Se observa que la LDOS calculada reproduce cualitativamente los picos que aparecen en la espectroscopia a  $-0.5\text{ V}$  y  $+0.48\text{ V}$ . Además, en las curvas  $dI/dV$ - $V$

aparecen, tanto en las zonas altas como en las zonas bajas, dos picos, a  $-0.13$  V y  $+0.13$  V. Debido al número de capas finito utilizado en el cálculo, se produce una discretización de la densidad de estados. Este hecho puede ocasionar la aparición de picos en la DOS cuyo origen no sean estados físicos reales, sino un artefacto debido a la discretización en la DOS. En el cálculo se eligió un ensanchamiento (*smearing*) de 100 meV, valor que supone un buen acuerdo entre la separación en energía de los estados discretos debida al número finito de capas utilizado y la resolución necesaria para reproducir el estado físico que se quiere estudiar, tal como se ha demostrado para los estados en torno a  $\pm 0.5$  V. Sin embargo, la anchura experimental de los estados a  $\pm 0.13$  V es de 85 meV (con una resolución en energía a 77 K de 26 meV). En este caso, el *smearing* elegido es mayor que la anchura experimental de los picos, no siendo posible reproducirlos a partir de la LDOS calculada. Por otra parte, no es descartable la posibilidad de que estos estados no tengan un origen electrónico, pudiendo estar asociado a vibraciones de la película de grafeno, ya que aparecen simétricos respecto al nivel de Fermi.

Otra característica observable en las curvas de espectroscopia mostradas en la figura 4.5 (a) y (b) es que los picos, tanto a estados ocupados como vacíos, son más intensos en las zonas altas que en las bajas. Esta característica se obtiene también en la LDOS calculada.

Para entender el origen de las estructuras descritas se ha calculado la DOS en la intercara entre el Ru(0001) y el grafeno, aproximadamente a 0.1 nm sobre la superficie de Ru(0001), para tres intervalos de integración en energía diferentes, representados en la figura 4.5 (e). En el intervalo de integración de la izquierda, que no comprende ninguna energía correspondiente a los picos en la LDOS (LDOS  $[-0.8$  eV:  $-0.45$  eV]), se observa una distribución de densidad electrónica homogénea a lo largo de toda la celda unidad del moiré. Por el contrario, cuando el intervalo de integración comprende la energía de alguno de los picos en la LDOS descrito (LDOS  $[-0.45$  eV:  $-0.1$  eV]) y LDOS  $[+0.25$  eV:  $+0.6$  eV]), la distribución de carga se concentra en las zonas altas del moiré. Para verificar que estos estados no tienen su origen en la reconstrucción de la capa de Ru(0001) se realizó, además, el cálculo anterior eliminando la capa de grafeno, es decir, para la capa de Ru(0001) reconstruida, pero aislada. En este caso se obtuvo que la densidad de carga se distribuye homogéneamente a lo largo de toda la celda unidad, independientemente de que el intervalo de integración comprenda o no uno de los picos en la LDOS.

Por tanto, los picos observados mediante STS en el sistema gr/Ru(0001) en torno al nivel de Fermi son debidos a la existencia de estados electrónicos en la intercara entre el grafeno y el Ru(0001), localizados espacialmente en las zonas altas del moiré. Esta acumulación de carga proviene del hecho de que los estados de la superficie de Ru(0001) sobreviven en las partes altas del moiré, dando lugar a la formación de una estructura hexagonal de puntos cuánticos.



**Figura 4.5: Estados electrónicos espacialmente localizados en gr/Ru(0001) en torno al nivel de Fermi:** Espectros de STS medido a 77 K en las zonas bajas (a) y altas (b) del moiré de gr/Ru(0001) en un intervalo de  $\pm 0.9$  V en torno al nivel de Fermi ( $V_m = 1$  V,  $I_t = 0.1$  nA). LDOS calculada a  $d=0.743$  nm sobre la superficie de Ru(0001) en las zonas bajas (c) y altas (d) de la celda unidad del moiré de gr/Ru(0001) mediante cálculos DFT-D2. (e) LDOS en la intercara grafeno-Ru, a 0.1 nm sobre la superficie de Ru(0001), en los intervalos de integración indicados, para el sistema gr/Ru(0001).

## 4.4 Conclusiones

- En este capítulo se ha abordado el estudio de la geometría y de la estructura electrónica del sistema gr/Ru(0001), estableciendo una relación entre los estados electrónicos de este sistema y la corrugación que presenta en las imágenes de STM.
- Mediante microscopía y espectroscopia de efecto túnel a baja temperatura se ha estudiado la modulación en la estructura electrónica del sistema gr/Ru. Se ha propuesto

como origen de esta variación de la LDOS la modulación geométrica y del enlace químico C-Ru impuesta por la superestructura de moiré a lo largo de la celda.

- Se ha demostrado la existencia de un estado a +3 V y localizado espacialmente en las zonas bajas del moiré. Este estado es el origen de la inversión en la corrugación del moiré observada a +2.6 V en las imágenes de topografía medidas con STM. Los cálculos DFT-D2 incluyendo la interacción de van der Waals sugieren su origen en el confinamiento, por efecto de la capa de grafeno, de una resonancia de superficie del Ru(0001).
- Se ha demostrado también la existencia de estados electrónicos a energías próximas al nivel de Fermi localizados espacialmente en las zonas altas del moiré. Esta característica genera una localización de densidad de carga en las zonas altas del moiré, dando lugar a la formación de una estructura de puntos cuánticos con la periodicidad del mismo. Los cálculos DFT-D2 proponen el origen de estos picos en estados de la superficie de Ru(0001) que sobreviven en las zonas altas del moiré.
- Los cálculos de DFT-D2 incluyendo la interacción de van de Waals demuestran una reducción del 25% de la corrugación del moiré de este sistema, respecto al mismo cálculo sin considerar la interacción de van der Waals.

## 4.5 Bibliografía

[Atodiresei '09] N. Atodiresei, V. Caciuc, P. Lazić and S. Blügel, *Chemical versus van der Waals Interaction: The Role of the Heteroatom in the Flat Absorption of Aromatic Molecules  $C_6H_6$ ,  $C_5NH_5$ , and  $C_4N_2H_4$  on the Cu(110) Surface*, Physical Review Letters **102**, 136809 (2009).

[Borca '10] 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).

[Castro Neto '09] 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 (2009).

[Enderlein '10] 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).

[Grimme '06] S. Grimme, *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*, Journal of Computational Chemistry **27**, 1787 (2006).

[Gyamfi '11] M. Gyamfi, T. Eelbo, M. Waśniowska and R. Wiesendanger, *Inhomogeneous electronic properties of monolayer graphene on Ru(0001)*, Physical Review B **83**, 153418 (2011).

[Jiang '09] D.-E. Jiang, M.-H. Du and S. Dai, *First principles study of the graphene/Ru(0001) interface*, Journal of Chemical Physics **130**, 074705 (2009).

[Katsiev '12] K. Katsiev, Y. Losovyj, Z. Zhou, E. Vescovo, L. Liu, P. A. Dowben and D. W. Goodman, *Graphene on Ru(0001): Evidence for two graphene band structures*, Physical Review B **85**, 195405 (2012).

[Kralj '11] M. Kralj, I. Pletikosić, M. Petrović, P. Pervan, M. Milun, A. T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, J. Fujii and I. Vobornik, *Graphene on Ir(111) characterized by angle-resolved photoemission*, Physical Review B **84**, 075427 (2011).

[Kresse '93] G. Kresse and J. Hafner, *Abinitio Molecular-Dynamics for Liquid-Metals*, Physical Review B **47**, 558 (1993).

[Kresse '99] G. Kresse and D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*, Physical Review B **59**, 1758 (1999).

[Li '09] G. H. Li, A. Luican and E. Y. Andrei, *Scanning Tunneling Spectroscopy of Graphene on Graphite*, Physical Review Letters **102**, 176804 (2009).

[Marchini '07] S. Marchini, S. Günther and J. Winterlin, *Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001)*, Physical Review B **76**, 075429 (2007).

[Martoccia '08] D. Martoccia, P. R. Willmott, T. Brugger, M. Björck, S. Günther, C. M. Schlepütz, A. Cervellino, S. A. Pauli, B. D. Patterson, S. Marchini, J. Winterlin, W. Moritz and T. Greber, *Graphene on Ru(0001): A 25x25 supercell*, Physical Review Letters **101**, 126102 (2008).



[Martoccia '10] D. Martoccia, M. Björck, C. M. Schlepütz, T. Brugger, S. A. Pauli, B. D. Patterson, T. Greber and P. R. Willmott, *Graphene on Ru(0001): a corrugated and chiral structure*, New Journal of Physics **12**, 043028 (2010).

[Mercurio '10] G. Mercurio, E. R. McNellis, I. Martin, S. Hagen, F. Leyssner, S. Soubatch, J. Meyer, M. Wolf, P. Tegeder, F. S. Tautz and K. Reuter, *Structure and energetics of azobenzene on Ag(111): benchmarking semiempirical dispersion correction approaches*, Physical Review Letters **104**, 036102 (2010).

[Moritz '10] W. Moritz, B. Wang, M. L. Bocquet, T. Brugger, T. Greber, J. Winterlin and S. Günther, *Structure Determination of the Coincidence Phase of Graphene on Ru(0001)*, Physical Review Letters **104**, 136102 (2010).

[Perdew '96] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Physical Review Letters **77**, 3865 (1996).

[Perdew '97] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]*, Physical Review Letters **78**, 1396 (1997).

[Pletikosić '09] I. Pletikosić, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse and T. Michely, *Dirac cones and minigaps for graphene on Ir(111)*, Physical Review Letters **102**, 056808 (2009).

[Preobrajenski '08] A. B. Preobrajenski, May Ling Ng, A. S. Vinogradov and N. Mårtensson, *Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates*, Physical Review B **78**, 073401 (2008).

[Rusponi '10] S. Rusponi, M. Papagno, P. Moras, S. Vlais, M. Etzkorn, P. M. Sheverdyeva, D. Pacilé, H. Brune and C. Carbone, *Highly Anisotropic Dirac Cones in Epitaxial Graphene Modulated by an Island Superlattice*, Physical Review Letters **105**, 246803 (2010).

[Sánchez-Portal '10] D. Sánchez-Portal, *Comunicación Privada*, (2010).

[Stradi '11] 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, *Role of dispersion forces in the structure of graphene monolayers over Ru surfaces*, Physical Review Letters **106**, 186102 (2011).

[Stradi '12] 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).

[Sutter '09a] E. Sutter, D. P. Acharya, J. T. Sadowski and P. Sutter, *Scanning tunneling microscopy on epitaxial bilayer graphene on ruthenium (0001)*, Applied Physics Letters **94**, 133101 (2009a).

[Sutter '09b] 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 (2009b).

[Sutter '09c] P. Sutter, J. T. Sadowski and E. Sutter, *Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction*, Physical Review B **80**, 245411 (2009c).

[Tersoff '83] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*, Physical Review Letters **50**, 1998 (1983).

[Ugeda '11] 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).

[Vázquez de Parga '08] 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).

[Wang '08] B. Wang, M.-L. Bocquet, S. Marchini, S. Günther and J. Wintterlin, *Chemical origin of a graphene moiré overlayer on Ru(0001)*, Physical Chemistry Chemical Physics **10**, 3530 (2008).

[Wang '10] B. Wang, S. Günther, J. Wintterlin and M.-L. Bocquet, *Periodicity, work function and reactivity of graphene on Ru(0001) from first principles*, New Journal of Physics **12**, 043041 (2010).



## CAPÍTULO 5

# Estados electrónicos del sistema gr/Ru(0001) en régimen de emisión de campo

### 5.1 Introducción

Debido a que el grafeno tiene un espesor de un único átomo, es extremadamente sensible a la interacción con el sustrato. En el caso particular del Ru(0001), se ha demostrado en el capítulo 4 que, debido a que existe una modulación en la interacción química C-Ru a lo largo de la estructura de moiré, este sustrato origina una modulación periódica en la densidad de estados de la capa de grafeno cerca del nivel de Fermi [Stradi '12]. Esta modulación en la estructura atómica y en la estructura electrónica también se debe reflejar en el potencial de superficie, determinante, por ejemplo, en la funcionalización de la superestructura de moiré como plantilla para la absorción de estructuras moleculares o átomos metálicos [N'Diaye '06] [Barja '10] [Engstfeld '12].

Del mismo modo que la estructura de un adsorbato se ve modificada por la presencia del sustrato, la presencia de átomos o moléculas en la superficie tienen, a su vez, una influencia sobre las propiedades estructurales y químicas de la misma, en particular, sobre su función trabajo. Una de las técnicas más frecuentes en el estudio de las variaciones de la función trabajo es la espectroscopia de fotoelectrones o de fotoemisión. El proceso de fotoemisión consiste en la excitación y la emisión mediante fotones de un electrón desde un átomo. De acuerdo al balance energético final de este proceso, es posible relacionar las energías de enlace de los electrones en el átomo con la función trabajo de la superficie [Himpsel '07]. Mediante fotoemisión de xenon adsorbido (PAX, *Photoemission of Adsorbed Xenon*) [Wandelt '88] es posible medir las modulaciones en el potencial de superficie o cambios en la función trabajo de las superficies al depositar átomos o moléculas en ellas. Este método se fundamenta en el hecho de que las energías de ligadura de los estados electrónicos de los átomos de Xe

varían linealmente con la función trabajo de la superficie, con la cual se enlazan débilmente. Por tanto, una diferencia en las energías de ligadura de los átomos de Xe adsorbidos en dos superficies -o dos regiones de la superficie- diferentes representa una diferencia en el potencial de superficie entre los dos substratos –o sitios de adsorción-. También es posible determinar la función trabajo de una superficie a partir de la intensidad de la emisión termiónica de electrones desde la misma, cuyo valor crece de forma exponencial a medida que la función trabajo del substrato decrece [Herring '49]. Por otra parte, el método de análisis de sonda Kelvin mide la diferencia de potencial electrostático que se establece entre la sonda y la superficie y, por tanto, determinar variaciones en el potencial de superficie en la región de la muestra que se encuentra bajo la sonda [Michel '88]. Basándose en este mismo principio y combinado con el funcionamiento de un microscopio de fuerzas atómicas, es posible obtener no sólo imágenes de topografía, sino también imágenes del potencial de superficies con una resolución espacial a escala atómica [Schär '03].

En este marco de técnicas experimentales, la microscopía de efecto túnel (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*) permite una resolución espacial mayor, pero las consideraciones necesarias para obtener información sobre el potencial de superficie limitan la precisión de los valores medidos. Sin embargo, la utilización de las resonancias de emisión de campo (FERs, *Field Emission Resonances*) representa un método apropiado para el estudio cualitativo de las variaciones del potencial de superficie con resolución espacial subnanométrica. Cuando en espectroscopia de efecto túnel se aplica un voltaje en la unión túnel mayor que la función trabajo promedio de la superficie y la punta, es posible acceder a unos estados electrónicos desocupados, denominados resonancias de emisión de campo y relacionados con los estados imagen de la superficie, que contienen información sobre el potencial de superficie de la misma. Estos estados fueron observados experimentalmente por primera vez por A. J. Jason mediante microscopía de iones de campo [Jason '67] y, posteriormente, con un STM por Binnig *et. al.* [Binnig '85]. Desde entonces, las FERs han sido utilizadas en el estudio cualitativo de las variaciones en el potencial de superficie en películas de óxidos crecidas en metales [Rienks '05], metales adsorbidos en superficies metálicas [Jung '95] [Stepanow '11], láminas iónicas [Pivetta '05] o superficies nanoestructuradas [Borca '10b, Ruffieux '09].

A lo largo de este capítulo se discutirá cómo se ven afectados estos estados electrónicos del grafeno por efecto de la interacción con el Ru(0001). Con este fin, se realizaron medidas de espectroscopia de efecto túnel en régimen de emisión de campo con resolución espacial a escala subnanométrica, estudiando la relación de la posición en energía de las FERs en las partes altas y bajas del patrón de moiré con las variaciones del potencial de superficie en el sistema gr/Ru(0001). En esta parte del trabajo hemos contado con la colaboración del grupo de Andrés Arnau (Centro de Física de Materiales CSIC del País Vasco) y Daniel Sánchez Portal (Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Química del País Vasco), que han realizado cálculos teóricos para complementar los resultados experimentales. En el apartado 5.3.2 se explicarán las dos aproximaciones teóricas utilizadas, dependiendo de la propiedad considerada: en la primera, mediante el uso del código SIESTA [Soler '02], se ha estudiado la dependencia de la posición en energía de los estados desocupados con la distancia entre el grafeno y el rutenio; en la segunda, a partir de ondas planas y pseudopotenciales, se muestra la

dependencia de las resonancias de emisión de campo con el campo eléctrico existente entre la punta y la muestra.

## 5.2 Espectroscopia de efecto túnel en régimen de emisión de campo

### 5.2.1 Estados Imagen

Consideremos un electrón que está situado a una distancia  $z$  de una superficie metálica. Debido al campo eléctrico inducido, se originará una reorganización de la carga en el metal de forma que la carga del electrón será apantallada por los electrones de conducción del metal. Este apantallamiento puede ser descrito en términos del potencial creado por una carga imagen positiva en el interior del cristal, situada a la misma distancia  $z$  de la superficie que la carga real en el exterior. Las soluciones a este problema serán las funciones de onda de un electrón atrapado entre el potencial generado por el cristal y su propio potencial imagen, que vendrá representado en la aproximación más sencilla por un potencial de tipo Coulomb [Cole '69] [Echenique '78]. Estas soluciones de tipo serie de Rydberg son los denominados estados imagen. A diferencia de los estados de superficie intrínsecos [Shockley '39] [Tamm '32], los estados imagen son siempre estados desocupados y su función de onda está localizada en la región de vacío.

La existencia de los estados imagen en aislantes fue sugerida por primera vez por W. T. Sommer en 1964 al observar que el helio líquido presentaba reflectividad total a los electrones cerca de la energía de vacío [Sommer '64], desarrollándose un argumento teórico basado en estados de superficie de tipo hidrogenoide que habitaban en la región de vacío [Cole '69]. En 1978, P. M. Echenique y J. Pendry desarrollaron un formalismo teórico basado en reflexiones múltiples de la función de onda del electrón, a partir del cual predecían estos estados imagen en superficies metálicas debido al confinamiento de los electrones entre su potencial imagen y la superficie [Echenique '78]. La confirmación experimental, en este caso, tuvo lugar pocos años más tarde mediante experimentos de fotoemisión inversa (IPES, *Inverse Photoemission Spectroscopy*) [Straub '83] [Dose '84] y fotoemisión de dos fotones (2PP, *Two Photon Photoemission*) [Pendry '80] [Fauster '95]. Estas técnicas permiten medir la posición en energía de los estados imagen [Straub '86] [Li '93] y estudiar las variaciones de la función de trabajo que puedan tener lugar en la superficie [Giesen '85] [Fischer '93] [Himpsel '94]. Además, a partir de la dispersión en energía de los estados imagen [Ortega '94], es posible determinar su masa efectiva [Giesen '87]. Por otra parte, analizando los tiempos de vida media de estos estados imagen, definidos como el inverso de la anchura de línea, es posible obtener información sobre procesos de interacción entre los electrones de los estados imagen y los electrones, fonones o defectos de la superficie [Johnson '83] [Himpsel '91] [Höfer '97].

Sin embargo, tanto la IPES como la 2PP son técnicas que promedian sobre un área del orden de cientos de nanómetros, lo que impide obtener información de la superficie a

escala local. Ante esta limitación, el STM resulta una herramienta capaz de ofrecer información electrónica a escala atómica. Como se explicará en el apartado 5.2.2 en más detalle, el campo eléctrico entre los dos electrodos en una unión túnel genera un desplazamiento en la energía de estos estados imagen, convirtiéndolos en las llamadas resonancias de emisión de campo. A mediados de los años '80 fueron medidos por primera vez espectros de FERs con STM [Binnig '85] y desde entonces han sido utilizadas en la caracterización química de diferentes metales de transición [Jung '95], para obtener resolución atómica en superficies aislantes [Bobrov '01] o en el estudio de las variaciones del potencial de superficie a escala atómica [Schintke '01].

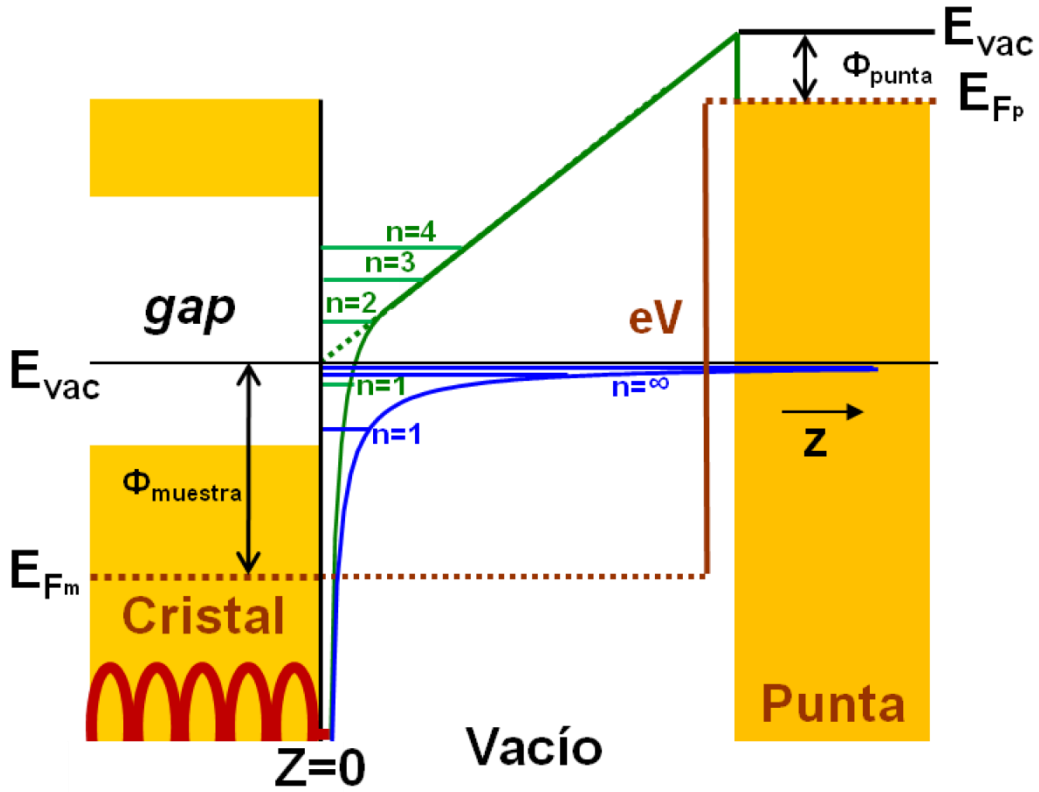
En nuestro caso, como se presentará a lo largo de este capítulo, hemos estudiado mediante espectroscopia de efecto túnel en régimen de emisión de campo con resolución espacial las variaciones del potencial de superficie a lo largo de la celda unidad del moiré del sistema gr/Ru(0001). Esto nos ha permitido profundizar y entender con mayor detalle cómo se ven modificadas las propiedades del grafeno debido a la interacción con el sustrato metálico.

### 5.2.1.1 Origen de los estados imagen en metales: Modelo de reflexión múltiple

El modelo desarrollado por P. M. Echenique y J. Pendry está basado en las variaciones de fase de la función de onda de un electrón en las reflexiones múltiples que éste experimenta entre el potencial dado por la estructura electrónica del cristal metálico y la barrera de vacío [Echenique '78]. Se considerará que el potencial del cristal finaliza en el plano imagen, tomando éste como origen de coordenadas ( $z=0$ ), y que solapa suavemente con el potencial imagen de tipo Coulomb dependiente de  $z$ . En el esquema de la figura 5.1 la curva azul representa la forma de este potencial imagen. Debido a que los estados imagen se localizan en la región de vacío, sin peso en el interior del cristal, es posible, en una primera aproximación, asumir que no existe penetración de su función de onda en el sólido y considerarlo como una barrera de superficie repulsiva infinita. De este modo, el potencial que describe el sistema resulta

$$V(z) = \begin{cases} -\frac{g_s}{4z}, & z \geq 0 \\ \infty, & z \leq 0 \end{cases} \quad [5.1]$$

siendo  $g_s = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1}$  la respuesta dieléctrica estática local de la superficie, con  $\varepsilon$  la constante dieléctrica. El factor 4 en el denominador del potencial imagen descrito en [5.1] proviene del hecho de que el electrón y su carga imagen están separados una distancia  $2z$ . En el caso de un metal  $\varepsilon \rightarrow \infty$  y, por tanto,  $g_s = 1$ .



**Figura 5.1: Estados imagen y resonancias de emisión de campo:** Esquema del origen de los estados imagen donde se representa el potencial imagen (azul) y la estructura de bandas de volumen del cristal (amarillo) presentando un *gap* a energías por encima del nivel de Fermi. Con líneas azules horizontales se han indicado los niveles,  $n$ , dados por la serie de estados Rydberg. Con color verde se ha representado el efecto del campo eléctrico de la unión túnel en el espectro de estados imagen. Las líneas verdes horizontales representan el espectro de resonancias resultante del desplazamiento a energías mayores y expansión del espectro de estados imagen por efecto del campo eléctrico citado.

Esta situación, por tanto, representa una onda atrapada entre el potencial de superficie y el potencial imagen. En la figura 5.2 (a) se muestra un esquema de esta representación.  $\varphi_C$  y  $\varphi_B$  son las fases de la onda reflejada en el cristal y en la barrera, respectivamente. Considerando  $\psi$ , por simplicidad, una onda plana y siendo  $r_C$  y  $r_B$  los coeficientes de reflexión del cristal y la barrera, la fracción de onda reflejada en el cristal será  $r_C e^{i\varphi_C} \psi_+$ . Del mismo modo, tras experimentar la reflexión en la barrera del potencial imagen, retornará hacia el cristal  $r_B e^{i\varphi_B} r_C e^{i\varphi_C} \psi_-$ , donde los signos “+” y “-” representan la onda hacia la barrera ( $e^{kz}$ ) o hacia el cristal ( $e^{-kz}$ ), respectivamente. Sumando las repetidas reflexiones de la onda se tiene que

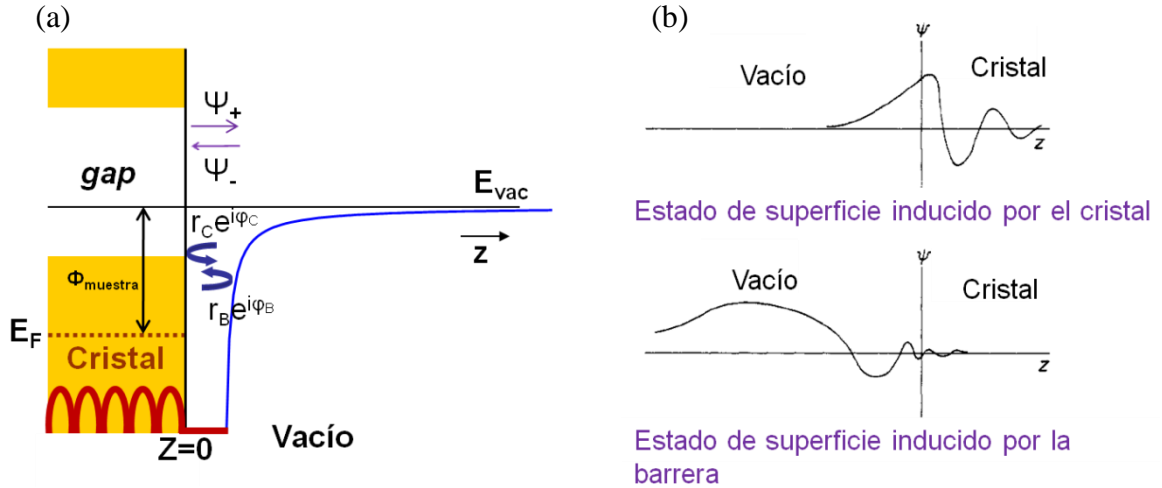
$$\sum_{n=0}^{\infty} (r_B r_C e^{i(\varphi_B \varphi_C)})^n \psi_- = \frac{1}{1 - r_B r_C e^{i(\varphi_B \varphi_C)}} \psi_- \quad [5.2]$$



Así, los polos de esta expresión representan los estados ligados del problema, resultando las condiciones para que se dé un estado imagen

$$\begin{cases} r_C r_B = 1 \\ \varphi_B + \varphi_C = 2\pi n \quad n = 0, 1, 2 \dots \end{cases} \quad [5.3]$$

El coeficiente de reflexión es la probabilidad de que la partícula sea reflejada por la barrera de potencial y, por tanto, debe satisfacer  $r_{B,C} \leq 1$ . Introduciendo esta condición en [5.3] se deduce que  $r_B = r_C = 1$ . De este modo, en las soluciones de estado ligado, las energías de enlace y el momento paralelo a la superficie serán tales que no se dé la posibilidad de propagación hacia el volumen ( $r_C = 1$ ) ni de escape hacia el vacío ( $r_B = 1$ ). De esta condición se deduce un estado localizado en la intercara sólido-vacío debido a la existencia de una región de energía prohibida (*gap*) en la estructura de bandas del cristal y con energías por debajo del nivel de vacío.



**Figura 5.2: Estados imagen: modelo de reflexión múltiple:** (a) Representación del modelo de reflexiones múltiples de la función de onda de los electrones entre el cristal y el potencial imagen.  $\varphi_C$  y  $\varphi_B$  representan las fases de la onda reflejada en el cristal y en la barrera, respectivamente. En el modelo se considera  $\psi$  una onda plana, donde los signos “+” y “-” representan la onda hacia la barrera o hacia el cristal, respectivamente.  $r_C$  y  $r_B$  son los coeficientes de reflexión del cristal y la barrera. (b) Esquema de la función de onda para un estado de superficie inducido por el cristal (gráfica superior) y por la barrera (gráfica inferior). Nótese la concentración de la amplitud en la zona próxima a la superficie del cristal en el estado inducido por el cristal, frente a la concentración de la amplitud en la zona de vacío para el estado inducido por la barrera [Echenique '78].

La condición impuesta sobre las fases da una cuantización de la fase total  $\varphi_B + \varphi_C = \varphi_{total} = 2\pi n ; n = 0, 1, 2 \dots$ . Cuanto mayor sea la variación de las fases con la energía, mayor será la probabilidad de satisfacer esta condición y que, por tanto, la onda quede atrapada en un estado ligado. Cuando el salto de  $2\pi n$  en la fase total se verifica por una variación rápida de  $\varphi_C$  se tendrá un estado inducido por el cristal, dando lugar a un estado intrínseco de superficie. Por el contrario, si es inducido por una variación rápida de

$\varphi_B$  se tratará de un estado inducido por la barrera o estado imagen. En la figura 5.2 (b) se presenta un esquema de las funciones de onda para estos dos casos [Echenique '78]. Puede observarse en esta representación que los estados inducidos por la barrera muestran una concentración de la amplitud lejos de la superficie, comportamiento típico de los términos de alto orden en la serie de Rydberg.

El cambio de fase en la barrera creada por un potencial imagen puro de tipo Coulomb viene dado por la expresión [McRae '79] [McRae '81]

$$\varphi_B(E) = \pi \left[ \left( \frac{2(g_s/4)^2}{E_{vac} - E_{\perp}} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad [5.4]$$

donde  $E_{vac}$  es la energía del nivel de vacío y  $E_{\perp}$ , la energía del electrón en el movimiento normal a la superficie.

Para ilustrar la influencia de la variación de  $\varphi_C$  con la energía vamos a considerar, a modo de ejemplo, el caso particular de la superficie de Cu(111). Esta superficie ha sido extensamente estudiada, tanto teórica como experimentalmente, y presenta un *gap* en la dirección  $\bar{\Gamma}$  de unos 5 eV con el nivel de vacío situado justo por encima de extremo superior de este *gap* [Kevan '83]. Además, experimentos de IPES en esta superficie muestran que la variación de  $\varphi_C$  con la energía a lo largo del *gap* puede considerarse constante [Smith '87]. De este modo, introduciendo la expresión [5.4] en la condición de cuantización de la fase [5.3], las energías de enlace obtenidas resultan

$$E_n = E_{vac} - E_{\perp n} = \frac{1}{2} \frac{(g_s/4)^2}{(n+a)^2} \quad [5.5]$$

siendo  $a = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\varphi_C}{\pi} \right)$  el defecto cuántico, que introduce los efectos del potencial cristalino. Este parámetro depende de la superficie, estando relacionado con la anchura del *gap* y su posición relativa respecto al nivel de vacío.

Tomando el origen de energías en el nivel de vacío  $E_{vac} = 0$  y considerando que el potencial eléctrico de un átomo de hidrógeno en su estado inicial es  $H = 27.21$  eV, para el caso de un metal ( $g_s = 1$ ), se obtiene la estructura de niveles siguiente

$$E_{\perp n} = -\frac{H}{32(n+a)^2} = -\frac{0.85}{(n+a)^2} eV \quad [5.6]$$

En la dirección paralela a la superficie los electrones se comportan como electrones libres, estando su energía cinética descrita por  $\frac{\hbar^2 \vec{k}_{\parallel}^2}{2m^*}$ , donde  $m^*$  es la masa efectiva paralela a la superficie.

Hasta aquí se ha asumido que la reflectividad del cristal  $r_c$  es la unidad. Sin embargo, en un cristal real no se tendrá una barrera de potencial infinita, sino un *gap* finito. De este modo, a pesar de que la penetración de la función de onda del estado imagen en el cristal es pequeña, no será nula. Esto se traduce en un solapamiento de la función de onda del estado imagen con los estados de volumen que será más o menos débil, dependiendo de la posición del estado imagen dentro del *gap*. Como consecuencia de la interacción con los estados del cristal en cada reflexión, los estados imagen presentarán un tiempo de vida media finito. Sin embargo, debido a que los estados imagen están localizados en la región de vacío, lejos de la superficie, los tiempos de vida media resultan mayores (anchos de línea intrínsecos menores, 10-100 meV) que los esperados para estados de superficie o de volumen a las mismas energías (anchos de línea intrínsecos mayores, 1 eV) [Uranga '93]. En algunos casos, también se puede producir una disminución de los tiempos de vida media debido a la interacción con excitaciones de la superficie [Bausells '86] [Echenique '85].

A partir del desarrollo de reflexiones múltiples descrito a lo largo de este apartado es posible deducir que la anchura de los estados imagen de orden alto ( $n \gg 1$ ) crece asintóticamente como  $\Gamma \propto \frac{1}{n^3}$  [Echenique '78]. Si analizamos de nuevo la expresión [5.6], se deduce que la separación entre niveles consecutivos escala como  $\Delta E_{\perp} \propto \frac{1}{n^3}$ , es decir, con la misma relación respecto al orden de la resonancia que la anchura de los estados. Así, en el límite de términos de orden alto en la serie, se obtendría un solape entre el ensanchamiento y la separación entre estados. Sin embargo, el coeficiente de proporcionalidad que pondera la dependencia con  $n^{-3}$  en la separación en energías y la anchura intrínseca no será necesariamente el mismo. De forma simplificada, denominaremos A y B a los coeficientes de proporcionalidad con  $n^{-3}$  para la separación en energías,  $\Delta E_{\perp} = \frac{A}{n^3}$ , y la anchura intrínseca,  $\Gamma = \frac{B}{n^3}$ , respectivamente. Se deduce, por tanto, que si es posible resolver en energía los primeros términos de la serie, es decir, se satisface que  $\Delta E_{\perp} > \Gamma$  para  $n = 1$ , entonces  $A > B$  y, por tanto, también será posible resolver los términos de órdenes mayores.

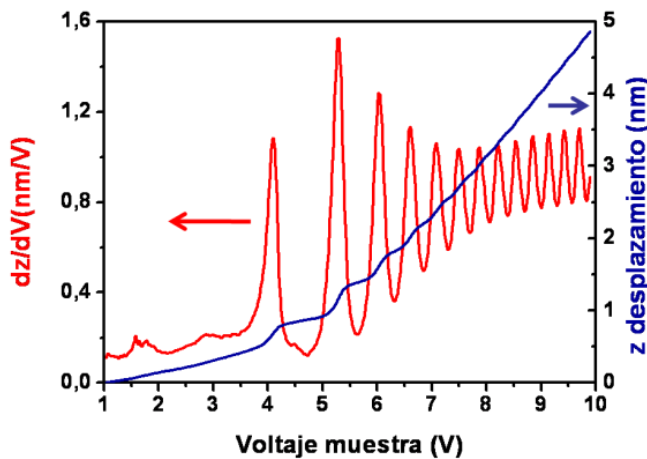
### 5.2.2 Estados imagen y STM: Resonancias de emisión de campo

En el caso de una unión túnel, la barrera de potencial en el vacío vendrá dada por la superposición del potencial imagen y el potencial electrostático debido al campo eléctrico entre la punta y la muestra. Esta variación del potencial, representada por una línea verde en la figura 5.1, se traduce en un desplazamiento por efecto Stark de los estados imagen a energías mayores [Binnig '85]. Estos estados, a pesar de que a órdenes altos aparecen a energías por encima del nivel de vacío, continúan siendo estados ligados de la superficie. Experimentalmente son accesibles mediante STM en régimen de emisión de campo, es decir, cuando el voltaje entre punta y muestra es mayor que la función de trabajo promedio de la punta y la superficie y, por ello, se denominan resonancias de emisión de campo. En esta configuración, la variación de la corriente entre ambos electrodos con el voltaje está descrita por la relación Fowler-Nordheim [Fowler '28], que

para un pozo triangular y en el régimen de voltajes altos es posible aproximar por la expresión [Kubby '93]

$$I(V) = \alpha A F^2(V) \frac{(\mu/\Phi)^{1/2}}{\Phi + \mu} \exp\left(\frac{-\beta\Phi^{3/2}}{F(V)}\right) \quad [5.7]$$

donde  $A$  es el área efectiva de la unión túnel y  $F(V)$  es el campo eléctrico en función del voltaje  $V$  aplicado entre los dos electrodos.  $\Phi$  y  $\mu$  son la función trabajo y la energía del nivel de Fermi de la punta, respectivamente. Como puede observarse en la expresión [5.7], el espectro de estados obtenidos para el pozo de potencial bajo esta aproximación presenta una fuerte dependencia de las características de la punta a través de la función trabajo  $\Phi$ , así como del campo eléctrico en la unión túnel,  $F(V)$ . Para el caso de una punta roma, donde el radio de curvatura es mucho mayor que la anchura de barrera túnel, es posible considerar el campo eléctrico constante entre la punta y la muestra, estando su valor dado por el cociente  $F = V/d$ , donde  $d$  representa el tamaño de la barrera túnel.



**Figura 5.3: Espectroscopia de efecto túnel en régimen de emisión de campo:** Curva de espectroscopia distancia-voltaje,  $z(V)$ , en azul, tomada sobre una isla de grafeno crecido en Ru(0001) a 4.5 K. En rojo se representa la derivada numérica,  $dz/dV-V$ , de dicha curva con la intención de mostrar los picos correspondientes a cada una de las resonancias de emisión de campo. La curva ha sido medida con una corriente de estabilización de 100 pA.

Como se describió en el capítulo 4, en la espectroscopia de efecto túnel a voltajes por debajo de la función de trabajo, la corriente es medida manteniendo la distancia punta-muestra constante, es decir, con el circuito de retroalimentación desconectado. Sin embargo, para medir los estados imagen la espectroscopia se realiza manteniendo la corriente constante. De esta forma es posible acceder a voltajes mayores sin la limitación impuesta por el convertidor de corriente, así como mantener el campo eléctrico promedio en la unión túnel constante durante la toma del espectro, lo que permite, en un primera aproximación, conocer la relación  $F(V)$ .

En esta situación, en las *curvas*  $z(V)$ , se registran las variaciones en la distancia punta-muestra mientras se realiza una rampa de voltaje entre dos valores cualesquiera, manteniendo el circuito de retroalimentación conectado, es decir, la corriente constante. De este modo, cada vez que el nivel de Fermi de la punta atraviese la energía

correspondiente a un estado imagen de la muestra, la punta se retraerá para compensar el aumento en la corriente túnel por la aparición de un nuevo canal de transmisión. Una curva típica  $z(V)$  se muestra en la figura 5.3, donde los escalones que se observan darán lugar al ser derivada la curva, bien numéricamente o mediante lock-in, a una sucesión de picos centrados a la energía correspondiente de las resonancias de emisión de campo.

### 5.2.2.1 Estados imagen y potencial de superficie

Por efecto de un adsorbato la función trabajo de la superficie puede verse modificada, lo que supone una variación en la posición en energía del nivel de Fermi respecto al nivel de vacío. Las energías de los estados imagen, como se ha visto hasta ahora, están referidas respecto al nivel de vacío, mientras que en fotoemisión inversa es el nivel de Fermi de la muestra la energía tomada como referencia. Por tanto, una variación en la energía de los estados imagen medidos mediante fotoemisión inversa vendrá dado por una variación en la función trabajo de la superficie [Fischer '93] [Himpsel '94].

En el caso del STM también es posible el estudio de las propiedades electrónicas de la superficie a través de los estados imagen [Schintke '01]. Como se ha mencionado antes, los estados imagen están desplazados en energía en la unión túnel debido al campo eléctrico entre la punta y la muestra, convirtiéndose de esta manera en resonancias de emisión de campo, es decir, ondas estacionarias atrapadas en el pozo de potencial entre la punta y la muestra. En el caso de una unión túnel la deformación del potencial imagen en el vacío puede aproximarse por una barrera de potencial trapezoidal (curva verde en la figura 5.1). De este modo, y de acuerdo con lo ya expuesto, el problema que se plantea es el de encontrar las soluciones de estados estacionarios en un pozo de potencial trapezoidal. Trasladando la solución encontrada por Gundlach en los años '60 [Gundlach '66] para la posición en energía de los estados en una barrera trapezoidal a la geometría de una unión túnel, es posible describir las energías del espectro de FERs mediante la expresión

$$E_n = \Phi + \alpha(n - 0.25)^{2/3} F^{2/3} \quad [5.8]$$

donde  $\Phi$  es la función trabajo de la superficie,  $\alpha$  una constante relacionada con la estructura electrónica de la superficie,  $F$  el campo eléctrico en la unión túnel (que se considerará constante a lo largo de la toma del espectro) y  $n$  el número cuántico del estado, es decir, el orden de la resonancia. Debe tenerse en cuenta que la barrera en una unión túnel real no es puramente trapezoidal, presentando una deformación en sus extremos debido a la interacción con el potencial de superficie. Este hecho provocará que, a diferencia de los estados de orden alto, las primeras resonancias no se ajusten al comportamiento lineal descrito por la ecuación [5.8].

Debido a que la probabilidad túnel disminuye con la altura de la barrera, es posible considerar que la corriente túnel está dominada por los electrones en torno a la

energía de Fermi de la punta [Gadzuk '93]. Esto quiere decir que se producirá un incremento en la corriente túnel cuando el voltaje entre la punta y la muestra alcance la energía de las resonancias de emisión de campo. Sin embargo, el número de resonancias dentro de un mismo rango de voltaje dependerá fuertemente de la geometría y la función trabajo de la punta, el campo eléctrico entre la punta y la muestra, etc. Esta dependencia con el potencial electrostático se muestra en la figura 5.6 y se discutirá en más detalle en el apartado 5.3.1.1. Por tanto, se hace necesario señalar en este punto que, aunque el espectro de resonancias en emisión de campo obtenidas mediante STM se presenta como una herramienta para obtener información sobre el potencial de superficie con resolución espacial, en ningún caso esta información representa valores absolutos de la misma, sino variaciones relativas en el potencial de superficie del sustrato estudiado [Pivetta '05] [Lin '07].

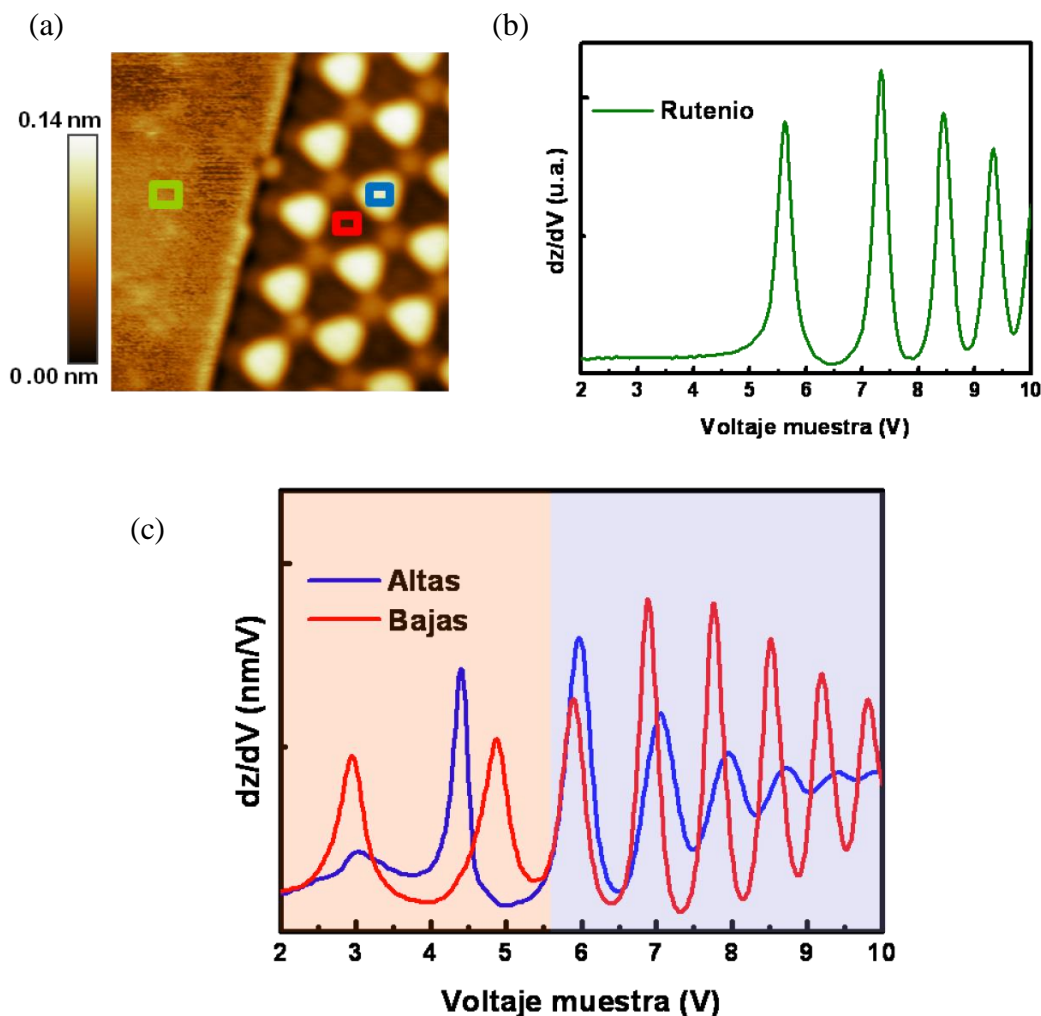
## 5.3 Potencial de superficie en sistemas con interacción fuerte grafeno-metal: gr/Ru(0001)

### 5.3.1 Resonancias de emisión de campo en gr/Ru(0001)

El grafeno crecido epitaxialmente sobre una superficie de Ru(0001) presenta una interacción química fuerte con el sustrato al hibridar los orbitales  $d$  del metal con las bandas  $\pi$  de la red de C, modificándose la estructura electrónica del grafeno y la distribución de carga en la intercara entre el grafeno y el rutenio. Las medidas mediante espectroscopia de efecto túnel en régimen de emisión de campo aportan información, principalmente, sobre las variaciones espaciales del potencial de superficie. Los datos que se presentan en este capítulo han sido adquiridos con el circuito de retroalimentación activado, midiendo la variación de la distancia punta-muestra,  $z$ , en función del voltaje aplicado,  $V$ , tal como se ha descrito en el apartado 5.2.2. Para visualizar con mayor facilidad las posiciones en energía de estos estados se representa la derivada numérica de los espectros medidos.

En la figura 5.4 (a) se muestra una imagen de STM en la cual se puede observar el borde de una isla de grafeno (derecha) crecida sobre una superficie de Ru(0001) (izquierda). El hecho de que en la imagen la altura de la capa de grafeno aparezca por debajo de la superficie de rutenio se debe a que el borde de la isla coincide con un escalón atómico del rutenio, habiendo crecido la isla en la terraza inferior. En la zona de grafeno se observa una superestructura de proyecciones ordenada con una periodicidad de unos 3 nm que corresponde al moiré del grafeno sobre Ru(0001), descrito en el apartado 3.2.2. En la figura 5.4 (b) se representa la derivada numérica respecto al voltaje de la curva  $z(V)$  tomada sobre la zona de Ru(0001) limpio. Se observan tres picos correspondientes a las FERs, apareciendo el primero a un voltaje de +5.6 V. Esta posición en energía resulta aproximada al valor de la función trabajo del Ru(0001), 5.4 eV, determinada mediante espectroscopia de fotoelectrones resuelta en ángulo (ARUPS, *Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) [Himpsel '82]. La curva medida sobre las partes altas del

moiré, donde la distancia entre el grafeno y el metal es mayor, se muestra en color azul en la gráfica de la figura 5.4 (c). Se observa nuevamente el conjunto de resonancias en ese rango de voltaje, apareciendo la primera a +4.4 V, que se aproxima esta vez en energía al valor de la función trabajo obtenida mediante ARUPS, 4.5 eV, para una monocapa de carbono sobre Ru(0001) [Himpsel '82]. Estudios más recientes ARUPS y de emisión termiónica de electrones sobre una monocapa de grafeno crecida sobre Ru(0001) dan valores de función de trabajo de 3.9 eV [Brugger '09] y 3.3 eV [Starodub '12], respectivamente, mientras que cálculos de primeros principios realizados en este sistema predicen valores de 3.6 eV [Wang '10]. Cuando se miden las resonancias de emisión de campo en las zonas bajas, en color rojo en la gráfica de la figura 5.4 (c), se obtienen el mismo tipo de espectros, aunque en este caso la primera resonancia se sitúa en torno a +5 V, es decir, unos 0.5 V por encima de la obtenida en las zonas altas.



**Figura 5.4: Resonancias de emisión de campo en grafeno/Ru(0001):** (a) Imagen de STM medida a 4.5 K en el borde de una isla de grafeno, a la derecha, crecida sobre una superficie de Ru(0001), a la izquierda ( $15 \times 15 \text{ nm}^2$ ,  $V_m = -0.5 \text{ V}$ ,  $I_t = 100 \text{ pA}$ ). (b) Curva  $dz/dV$ -V numérica, obtenida a partir del espectro  $z(V)$  tomado sobre Ru(0001) limpio (recuadro verde en la imagen (a)), en la que se observan las tres primeras FERs. (c) Curvas  $dz/dV$ -V medidas en la superestructura de moiré que se observa en la isla de grafeno. La curva azul ha sido medida sobre las zonas altas del moiré (recuadro azul en (a)), mientras que la curva roja muestra el espectro obtenido sobre las zonas bajas (recuadro rojo en (a)).

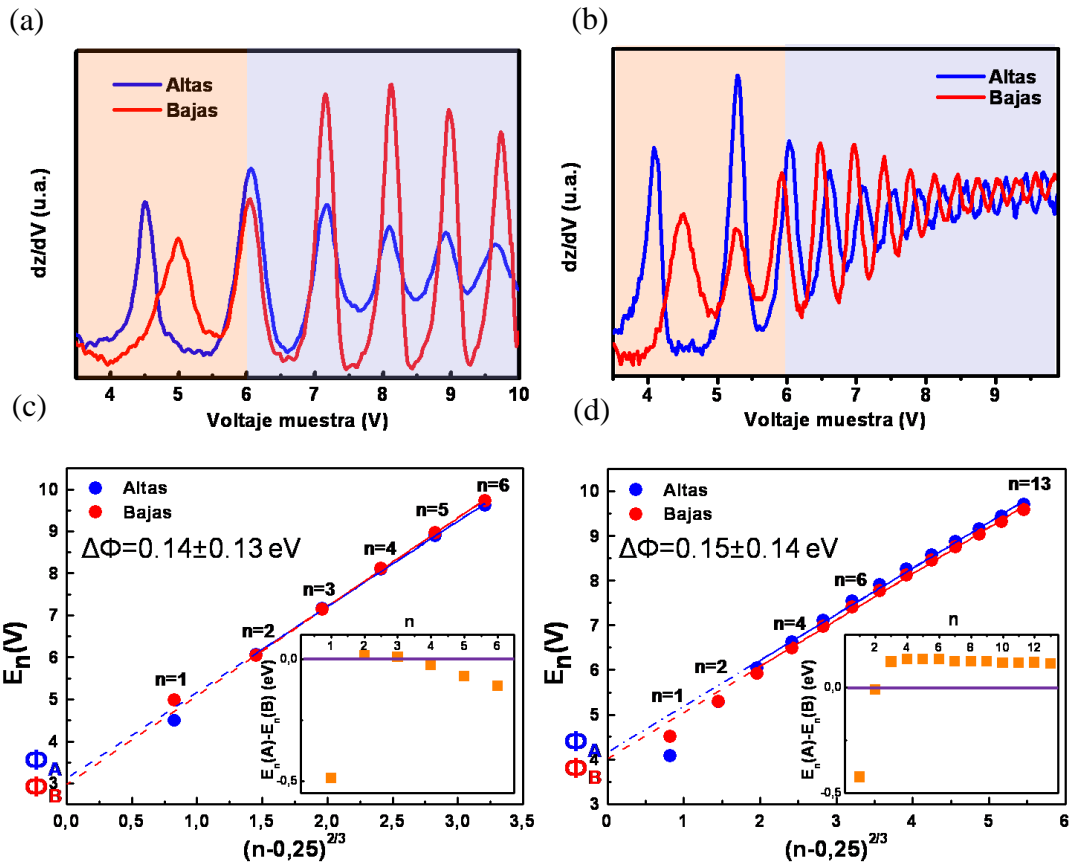
Además de esta diferencia en la posición en energía de las resonancias medidas en las zonas altas y bajas del moiré, se puede observar la aparición de un pico a 3 V por encima del nivel de Fermi en los espectros medidos en las zonas bajas. Este pico ha sido identificado erróneamente por otros autores como la primera resonancia de emisión de campo en las zonas bajas [Zhang '10]. Sin embargo, los cálculos teóricos discutidos en capítulo 4 de esta tesis sugieren que este pico tiene su origen en una resonancia de superficie del Ru(0001), situada a 2 eV sobre el nivel de Fermi, en el fondo del *gap* en el punto  $\bar{\Gamma}$ . Al disminuir la distancia entre el grafeno y el rutenio, por efecto de confinamiento, esta resonancia aumenta su energía hasta situarse dentro dicho *gap*, dando lugar a un estado de intercara. Aunque el estudio de este estado ha sido discutido en el capítulo anterior, merece la pena reiterar los argumentos experimentales, que, avalados por los resultados teóricos, justifican su identificación como un estado de intercara y no como una resonancia de emisión de campo. Así, esta estructura está localizada siempre en las zonas bajas y aparece a 3 eV por encima del nivel de Fermi, energía por debajo de la función de trabajo del sistema. Además, su posición energía es prácticamente independiente del campo eléctrico entre la punta y la muestra, a diferencia del movimiento en la energía que experimentan las FERs cuando se varía el mismo.

Nos centraremos ahora en la región de voltaje por encima de la función de trabajo del sistema, es decir, en el espectro de FERs medido en gr/Ru(0001). De acuerdo con la aproximación de la unión túnel a una barrera de potencial trapezoidal discutida en el apartado 5.2.2.1, y como se deduce de la ecuación [5.8], la posición en energía,  $E_n$ , de las resonancias de emisión de campo muestra una relación lineal con  $(n - 0.25)^{2/3}$ . En la figura 5.5 (a) y (b) se muestran dos series de datos medidas sobre grafeno en Ru(0001) usando el mismo valor de la corriente túnel (100 pA), pero dos punta diferentes. En las figuras 5.5 (c) y (d) se representa la posición en energía de estos picos frente al orden de la resonancia de acuerdo con la relación anterior. En esta representación es posible distinguir dos rangos de voltaje en función del comportamiento de la posición en energía de las resonancias con el orden de las mismas. Por una parte, las resonancias de orden alto, que aparecen por encima de +6 V (zona sombreada en azul en las figuras 5.4(c) y 5.5 (a) y (b)), presentan una relación aproximadamente lineal de su posición en energía frente a  $(n - 0.25)^{2/3}$ . Por otra parte, para voltajes por debajo de +6 V (zona sombreada en naranja en las figuras 5.4(c) y 5.5 (a) y (b)), se observa que los puntos correspondientes a las resonancias de orden bajo se alejan notablemente del ajuste lineal representado. Estos dos rangos de voltajes pueden apreciarse también en la curva  $z(V)$  de la gráfica de la figura 5.3, donde es posible identificar dos pendientes distintas en la trayectoria de la punta con el voltaje. En el apartado 5.3.2 se explicará el origen de este comportamiento.

Varios autores concluyen que el desplazamiento en energía entre picos del mismo orden, correspondientes a los espectros medidos en cada región de la superficie, representa el valor de la diferencia de la función trabajo [Pivetta '05] [Lin '07]. Sin embargo, esto sólo es cierto para unas condiciones muy bien definidas de la punta del STM, generalmente difíciles de conseguir. En general se puede concluir que las posiciones en energía de las resonancias y el valor absoluto del potencial de superficie están fuertemente condicionados por la estructura de la punta del STM [Pascual '07].



En el estudio realizado mediante FERs por W. Feng *et al.* [Feng '11] sobre el sistema gr/Ru(0001), se afirma que, para resonancias de orden superior a  $n=2$ , se observa un aumento de la diferencia en energía entre las resonancias del mismo orden medidas en las distintas zonas del moiré con el orden de las mismas. Este comportamiento es explicado como resultado de la formación de un dipolo eléctrico debido a la distribución no homogénea de la carga en la superficie, deduciendo una diferencia de potencial de superficie entre ambas regiones del orden de 0.10 eV. Experimentos de PAX sobre gr/Ru(0001) demuestran una variación del potencial de superficie a lo largo del moiré, obteniendo que las zonas altas presentan un valor de potencial de superficie 0.25 eV mayor que las zonas bajas [Brugger '09].



**Figura 5.5: Relación entre la posición en energía de las FER's y su orden:** (a) y (b) muestran dos series de espectros de FERs resueltos espacialmente a lo largo de la celda unidad del sistema gr/Ru(0001) usando un mismo valor de corriente túnel (100 pA), pero dos puntas diferentes. En (b) y (c) se ha representado el ajuste de las posiciones en energía de las resonancias (eje vertical) frente al orden de las mismas (eje horizontal) mediante la ecuación de Gundlach [5.8] para los espectros mostrados en (a) y (b), respectivamente. Con puntos azules (rojos) se han representado los valores tomados sobre las zonas altas (bajas) del moiré. En las gráficas interiores se ha representado, para cada par de medidas (a) y (b), el valor de la diferencia en energía entre resonancias del mismo orden en las zonas altas (A) y bajas (B),  $E_n(A) - E_n(B)$ , frente al orden,  $n$ , de las resonancias.

En nuestro caso, además de una diferencia de energía no constante entre picos del mismo orden, hemos obtenido espectros en los cuales este desplazamiento en energía ocurre en la dirección opuesta a la diferencia en el potencial de superficie entre las dos regiones del moiré, es decir, las resonancias medidas en las zonas bajas presentan siempre energías mayores que las medidas sobre las zonas altas. En el caso del espectro representado en la figura 5.5 (a) se observa un desplazamiento en energía de las FERs del mismo orden que es nulo o que va en la misma dirección que el cambio en el valor del potencial de superficie al moverse de la parte alta a la parte baja del moiré. Por el contrario, los datos mostrados en la figura 5.5 (c) presentan un desplazamiento en energía contrario a la variación de potencial de superficie. Esto se puede ver muy bien en los recuadros dentro de los paneles (c) y (d) de la figura 5.5, donde se muestra la diferencia en energía de las resonancias,  $E_n(A) - E_n(B)$ , frente al orden de las mismas. Esto último es la demostración experimental de que la posición relativa en energía de una FER no es suficiente para determinar cambios en el potencial de superficie.

De acuerdo con la ecuación [5.8], cuando el campo eléctrico,  $F$ , es constante, es posible estudiar la diferencia de potencial de superficie entre las dos regiones de la celda unidad. Esta variación vendrá dada por la diferencia entre los valores del corte con el eje de energía obtenidos de los ajustes realizados para cada espectro de resonancias. Sin embargo, como ya se ha discutido antes, la obtención de un valor absoluto del potencial de superficie mediante FERs no es posible, ya que la posición en energía de las resonancias está fuertemente condicionada por las características de la unión túnel. En la representación las figuras 5.5 (c) y (d), se puede observar que las posiciones en energía de las FERs presentan una dependencia lineal para las curvas medidas con ambas puntas, independientemente de que, como en el espectro 5.5 (b), las posiciones relativas en energía de las FERs del mismo orden pueden estar invertidas respecto a la variación en el potencial de superficie. Sin embargo, a pesar de este comportamiento, en ambos espectros se observa que los cortes con el eje de energía en las zonas altas y bajas son diferentes, dando una diferencia del orden de  $0.15 \pm 0.15$  eV en el potencial de superficie entre ambas regiones de la celda unidad. Como puede observarse, a pesar de que la tendencia en el potencial de superficie, mayor en las zonas altas, se reproduce en ambos espectros, los márgenes de error del ajuste lineal, en el mejor de los casos, son del orden del valor obtenido como diferencia del potencial de superficie en este sistema. De acuerdo con esto, a pesar de que la aproximación de oscilaciones de Gundlach ilustra de un modo sencillo el comportamiento de las FERs en una unión túnel, presenta una incertidumbre alta en la estimación de una diferencia en el potencial de superficie, básicamente debido a la falta de control sobre la forma final de la punta del STM, que a su vez influye en el campo eléctrico entre la punta y la muestra (apartado 5.3.1.1). Además, como ya se ha comentado, en los espectros de espectroscopia de efecto túnel en régimen de emisión de campo en el sistema gr/Ru(0001), se aprecian dos pendientes distintas en las curvas  $z(V)$  (figura 5.3). Esta característica, cuyo origen se discutirá en los apartados siguientes, supone una restricción a la hora de aplicar la aproximación de la barrera túnel a una barrera trapezoidal, ya que cada una de estas pendientes representa, a su vez, un campo eléctrico promedio distinto en la unión túnel.

Aunque, en principio, toda la información acerca de estos estados está contenida en un espectro  $z(V)$ , debido a que las medidas de los espectros se han realizado con el

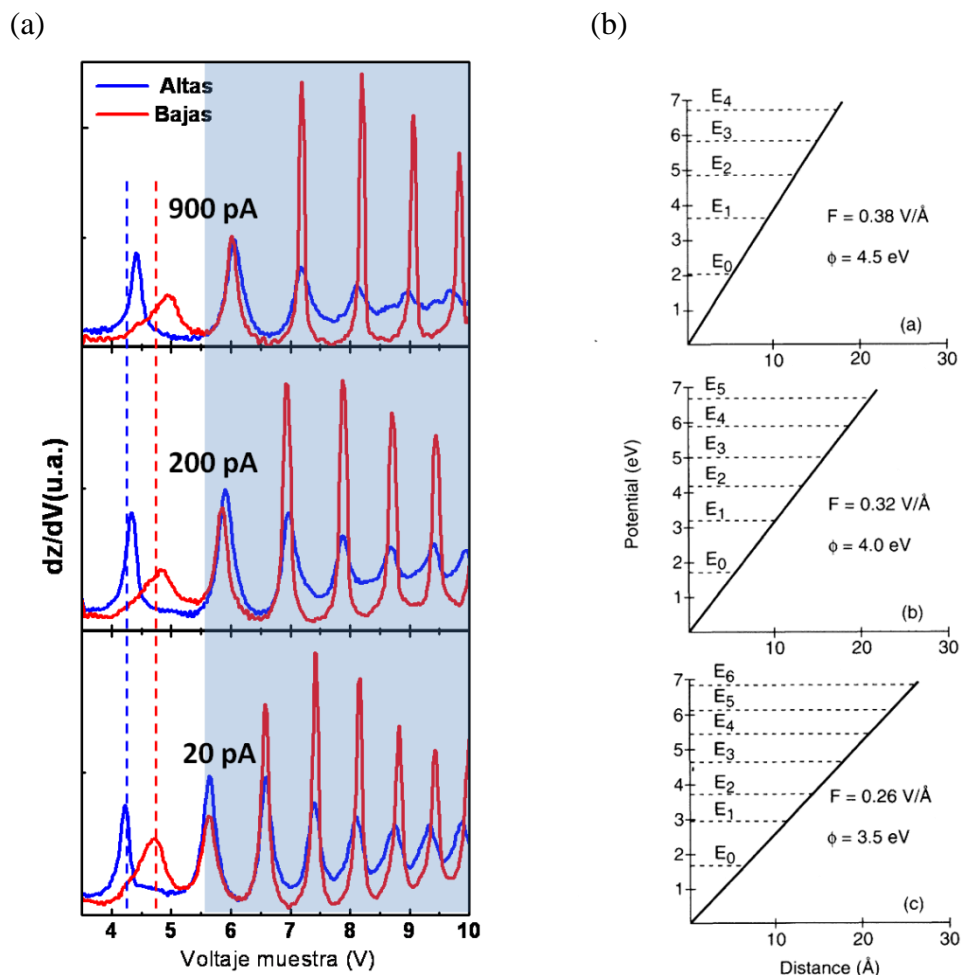
circuito de retroalimentación conectado, las anchuras de las resonancias mostradas dependerán de la velocidad de respuesta del mismo. Debe mencionarse en este punto que existe la posibilidad de medir simultáneamente a los espectros  $z(V)$  mostrados curvas  $dI/dV$  frente al voltaje. En este caso, la posición de la máxima pendiente en las curvas  $z(V)$  coincidirá con el voltaje al que aparecen los picos en el espectro  $dI/dV-V$  con el circuito de retroalimentación conectado. Sin embargo, si bien en ambas curvas se obtiene información de la interacción entre los electrones y la superficie en la dirección perpendicular a la muestra, en cuanto a posibles estudios sobre los tiempos de vida media de los estados no resultan completamente equivalentes. Por una parte, en el caso de las curvas  $z(V)$ , la señal túnel pasa a través del circuito de retroalimentación, que hará que la distancia punta-muestra aumente para mantener la corriente constante. En esta situación, la anchura los escalones  $y$ , por tanto, de los picos que representan su derivada, dependerá de la velocidad de respuesta del circuito de retroalimentación y no podrá ser interpretada como una medida de los tiempos de vida media de los electrones en estos estados. Por otra parte, al medir curvas  $dI/dV$ , se introduce una modulación  $ac$  en el voltaje, con una frecuencia mucho mayor que la del circuito de retroalimentación. Así, en este caso, la anchura de los picos dependerá de la amplitud de la modulación  $ac$  introducida en el voltaje.

Esto hará que no sea posible cuantificar los tiempos de vida media de los estados con este método de medida [Bürgi '99] [Pascual '07]. Sin embargo, cualitativamente, es posible deducir que éstos serán mayores en las zonas bajas, donde el ancho de la resonancia es menor y el decaimiento en la intensidad de la serie de FERs a medida que aumenta el voltaje es mucho menos acusado. En el caso de las zonas altas, en contra de la tendencia de la anchura de los estados imagen con  $n^{-3}$ , se observa un ensanchamiento de los picos a medida que el voltaje aumenta. Esto se puede entender si consideramos que al aumentar el voltaje nos acercamos al borde superior del *gap* direccional del Ru(0001) y, por lo tanto, las FERs comienzan a solapar con los estados electrónicos del rutenio, disminuyendo así sus tiempos de vida y obteniendo resonancias más anchas [Smith '87]. Este argumento puede deducirse de la expresión [5.5], donde se había definido el defecto cuántico,  $a$ , para introducir el efecto de la variación de  $\varphi_C$  a lo largo del *gap*, es decir, la interacción de los estados imagen con el potencial cristalino. Por el contrario, la existencia de una concentración de carga en la región de vacío de la capa de grafeno en las zonas bajas podría suponer un apantallamiento efectivo para los electrones, presentando tiempos de vida mayores en estas regiones al disminuir su probabilidad de penetración en el sólido.

### 5.3.1.1 Dependencia del espectro de FER's con el campo eléctrico

En este apartado se estudiará la dependencia del espectro de FERs medido en el sistema gr/Ru(0001) con el campo eléctrico en la unión túnel. Para ello se han tomado diferentes secuencias de espectros variando la corriente de estabilización, pero utilizando la misma punta. La figura 5.6 (a) muestra la derivada numérica de 3 pares de curvas  $z(V)$  individuales medidas a 77 K consecutivamente con 900, 200 y 20 pA sobre las dos regiones de la celda unidad del patrón de moiré. Para excluir variaciones en los espectros

de esta secuencia debidos a cambios en la geometría de la punta se han repetido los espectros sistemáticamente varias veces alternando la corriente túnel de una curva a la siguiente.



**Figura 5.6: Efecto del campo eléctrico en la unión túnel en el espectro de FERS:** (a) Curvas  $dz/dV$ -V adquiridas con diferentes corrientes y una misma punta. En estas condiciones, un aumento en la corriente túnel supondrá una distancia punta-muestra menor y, por tanto, un campo eléctrico en la unión túnel mayor. (b) Soluciones a la ecuación de Schrödinger para un pozo de potencial triangular infinito con diferentes anchuras [Kubby '93]. La posición en energía de los estados,  $E_n$ , se representa mediante líneas horizontales discontinuas. Trasladando este comportamiento al espectro de resonancias de emisión de campo, cuando el campo eléctrico entre la punta y la muestra es mayor, pozo de potencial más estrecho, las resonancias se moverán hacia energías mayores y presentarán una separación entre órdenes consecutivos mayor que en el caso de un pozo de potencial más ancho (campo menor). Este comportamiento se observa en la secuencia de espectros en (a) con la corriente.

La primera característica que se observa en esta secuencia de curvas es el aumento del número de resonancias obtenidas en el espectro a medida que la corriente túnel disminuye. En la figura 5.6 (b) se puede observar la variación en la energía de las FERS en función del campo eléctrico entre la punta y la muestra. Así, a medida que aumenta el

campo eléctrico en la unión túnel (por aumento de la corriente o disminución de la distancia entre la punta y la muestra), la pendiente de la barrera de potencial triangular será mayor. En esta situación, la separación en energía entre los estados formados en el pozo de potencial aumenta y, por tanto, disminuye el número de resonancias dentro de un mismo intervalo de voltaje [Kubby '93] [Pascual '07]. Si tenemos en cuenta la geometría de la punta del STM, cuando ésta es afilada, el campo eléctrico es más intenso en el extremo de la punta, resultando más fácil extraer electrones y, por tanto, mayor la distancia la distancia entre la punta y la muestra. Esto último hará que, para un voltaje y una corriente dados, el campo eléctrico entre la punta y la muestra disminuya, ensanchándose el pozo de potencial que representa la barrera túnel y aumentando el número de resonancias posibles dentro del mismo rango de energía.

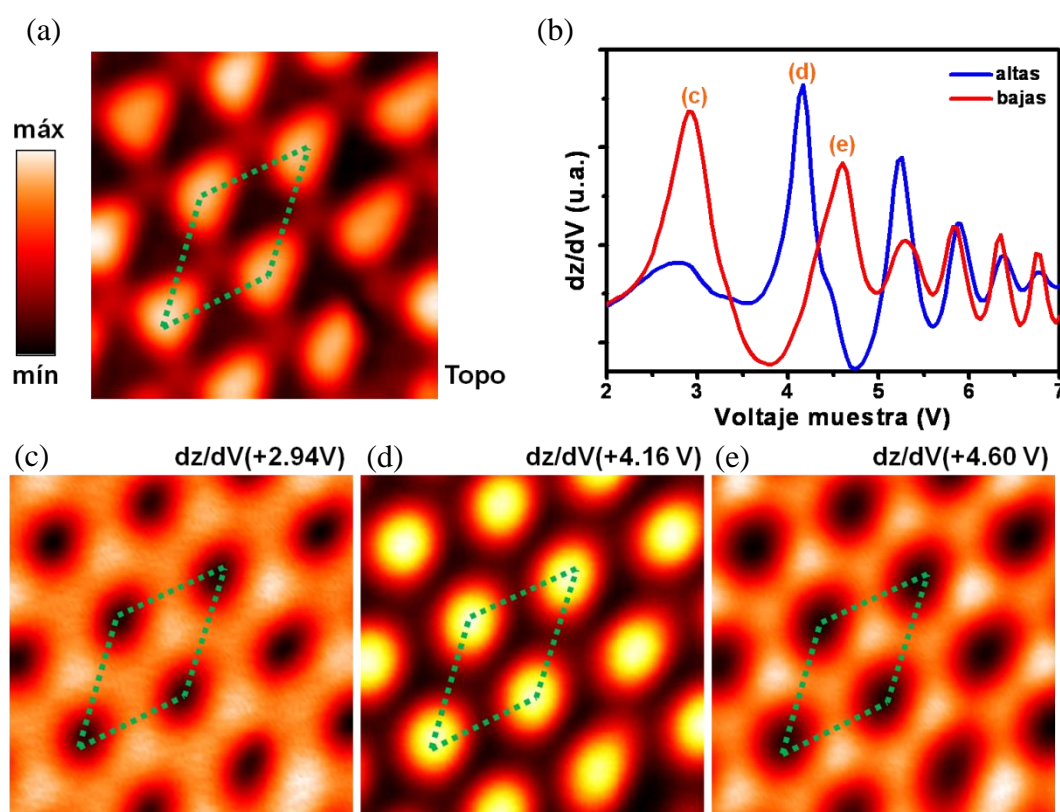
La segunda de las características del espectro de resonancias en función del campo eléctrico atañe al aumento en la magnitud del corrimiento en energía de la primera FERs medida en las zonas bajas respecto a la medida en las zonas altas, siendo más acusado este desplazamiento cuanto mayor es la corriente. Una explicación a este comportamiento se discutirá en el apartado 5.3.2.2, presentando la influencia del campo eléctrico en la posición en energía de la primera resonancia a partir de un modelo teórico de ondas planas.

### 5.3.1.2 Distribución espacial de las resonancias de emisión de campo

En los apartados anteriores se han presentado los promedios de diferentes curvas  $z(V)$  sobre las zonas altas y bajas del moiré que forma el sistema gr/Ru(0001). Con el fin de estudiar la distribución espacial con resolución subnanométrica de las estructuras observadas en los espectros, se han medido, simultáneamente a la imagen de topografía y en cada uno de los puntos de la misma, una curva  $z(V)$  y/o su derivada  $dz/dV-V$  mediante lock-in. En la figura 5.7 (a) se muestra una imagen de topografía de tamaño lateral de  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ , tomada utilizando una corriente de 300 pA y un voltaje entre la punta y la muestra de 0.5 V sobre una monocapa de grafeno crecido sobre Ru(0001). Las medidas se realizaron a 4.5 K para reducir al máximo la distorsión debida a la deriva térmica, así como para aumentar la estabilidad de la unión túnel en las medidas en régimen de emisión de campo. En la gráfica de la figura 5.7 (b) se representan dos espectros tomados en las zonas altas y las zonas bajas sobre esta imagen de topografía. En las figuras 5.7 (c), (d) y (e) se muestran los mapas  $dz/dV$  obtenidos a los voltajes correspondientes al estado a +3 V y la primera resonancia medida en las zonas altas y bajas del moiré, a +4.16 V y +4.60 V, respectivamente, indicados con las mismas letras en el espectro de la figura 5.7 (b). Los mapas  $dz/dV$  y los espectros mostrados han sido medidos mediante lock-in (voltaje de modulación  $V_{pp} = 56 \text{ mV}$  y frecuencia 715 Hz) simultáneamente con la imagen de topografía (figura 5.7 (a)). A modo de referencia se ha representado la celda unidad con líneas verdes discontinuas considerando los mismos puntos sobre todas las imágenes.

En el mapa  $dz/dV$  a +2.94 V de la figura 5.7 (c) se puede observar que el estado a +3 eV presenta una distribución espacial asociada a las zonas bajas, donde existe una

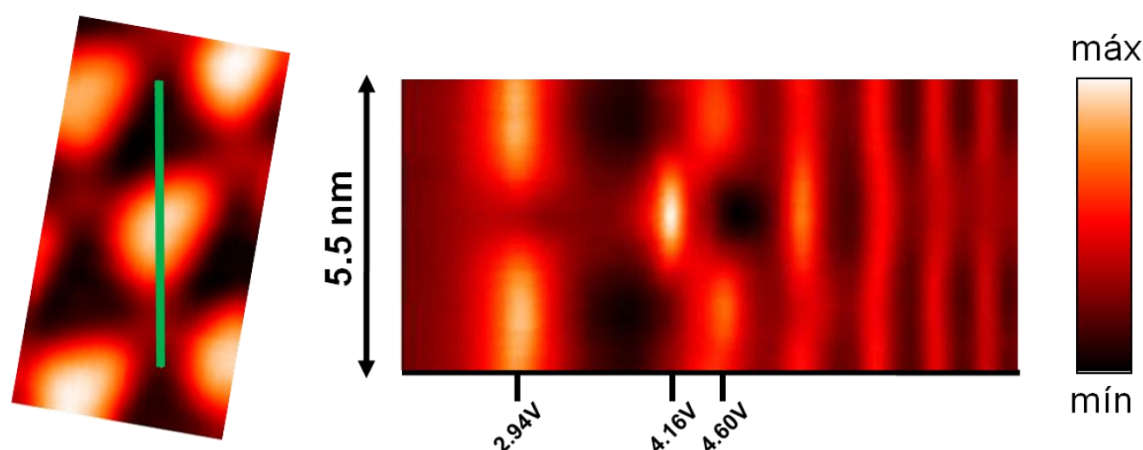
interacción química fuerte entre el grafeno y el Ru(0001). Por el contrario, en el mapa  $dz/dV$  tomado a +4.16 V (figura 5.7 (d)), valor correspondiente al voltaje al que aparece la primera resonancia de emisión de campo en los espectros medidos sobre las zonas altas en la gráfica de la figura 5.7 (b), se deduce que la intensidad de esta estructura se encuentra estrictamente confinada en las regiones altas del moiré. En la figura 5.7 (e) se muestra el mapa  $dz/dV$  a +4.60 V, donde se puede ver que esta resonancia, señalada con la letra (e) en la gráfica de la figura 5.7 (b), se localiza en las zonas bajas.



**Figura 5.7: Localización espacial de las FERs y el estado de intercara en gr/Ru(0001):** (a) Imagen de STM ( $10 \times 10 \text{ nm}^2$ ,  $V_m = +0.5 \text{ V}$ ;  $I_t = 300 \text{ pA}$ ) en una monocapa de gr/Ru(0001) a 4.5 K sobre la cual se ha medido en cada punto del mallado un curva  $dz/dV$ -V mediante lock-in. (b) Curvas  $dz/dV$ -V tomadas simultáneamente a la imagen de topografía (a) correspondientes al espectro de las zonas altas (azul) y bajas (roja). En los paneles (c), (d) y (e) se muestran los mapas  $dz/dV$  tomados simultáneamente con la imagen de topografía (a) a los voltajes de los picos señalados con las mismas letras en la gráfica del panel (b). Se observa que la distribución espacial de los picos a +2.94 y +4.60 V tiene lugar en las zonas bajas del moiré, mientras que la estructura a +4.16 V se localiza en las zonas altas de la superestructura.

Se pueden apreciar en la distribución espacial de estos picos dos características. La primera es una pequeña modulación en la intensidad en los mapas medidos a +2.94 V y +4.60 V, correspondientes a los picos localizados en las zonas bajas. Esta modulación, también observable en las imágenes de topografía, ha sido discutida en el apartado 3.2.2, proponiendo como origen de la misma la diferencia en la secuencia de apilamiento entre el grafeno y las primeras capas de Ru (*hcp* o *fcc*) en las zonas bajas de la superestructura del moiré. La segunda característica es una variación en la intensidad de forma

concéntrica en torno al centro de la zona alta. Esto es debido a que la frontera entre las zonas altas del moiré, donde la distancia entre el grafeno y el rutenio es mayor, y las zonas bajas, donde la distancia grafeno-Ru es menor, no es abrupta. Como se demostrará en el apartado 5.3.2.1, la distancia C-Ru juega un factor determinante en la posición en energía de los estados descritos en los párrafos anteriores. En la figura 5.8 se muestra la posición en energía de los distintos estados electrónicos a lo largo del perfil tomado sobre la celda unidad de la imagen de topografía que se presenta a la izquierda, en la cual se ha tomado en cada pixel una curva  $dz/dV$ - $V$  mediante lock-in. Como se puede observar en la representación en color (derecha) de estas curvas  $dz/dV$ - $V$  tomadas a lo largo del perfil, la diferencia entre los voltajes a los cuales aparecen las FERs de orden  $n=1$  en las zonas altas y en las zonas bajas no es una transición abrupta, sino gradual desde el valor +4.16 V medido en el centro de las zonas altas hasta el valor de +4.60 V medido en el centro de la semicelda en las zonas bajas, desplazándose el pico en energía a medida que nos movemos desde la parte baja del moiré hasta la parte alta y viceversa.



**Figura 5.8: Evolución espacial en energía de la primera FER a lo largo de la celda unidad:** A la izquierda se muestra una imagen de STM de la superficie de gr/Ru(0001) ( $4.2 \times 7.7 \text{ nm}^2$ ;  $V_m = +0.5 \text{ V}$ ;  $I_t = 300 \text{ pA}$ ) sobre la cual se ha tomado simultáneamente una curva  $dz/dV$ - $V$  mediante lock-in en cada uno de los puntos del mallado de  $42 \times 77$  puntos. Las zonas más brillantes corresponden a las zonas altas del moiré. A la derecha se muestra una representación en color de las curvas  $dz/dV$ - $V$  tomadas a lo largo del perfil trazado en la figura de topografía. Se puede observar que la transición del valor de energía de una resonancia en las zonas altas al valor de la resonancia del mismo orden en las zonas bajas se produce de un modo continuo.

### 5.3.2 Descripción teórica de las FERs en gr/Ru(0001)

De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos en el sistema gr/Ru(0001), la estructura electrónica y el potencial de superficie se ven modulados debido a la periodicidad espacial de la interacción entre el grafeno y el rutenio. La variación del potencial de superficie a escala local en el grafeno ha sido estudiada a través de las resonancias de emisión de campo, además de en gr/Ru(0001) [Zhang '10] [Borca '10a] [Feng '11], en otros sistemas donde el grafeno tiene una interacción química fuerte con el metal, como es el caso del Rh(111) [Wang '10] o en SiC(0001) [Yang '08] [Bose

'10]. También se han utilizado las resonancias de emisión de campo para determinar la influencia de átomos de Co intercalados entre una monocapa de grafeno y una superficie de Pt(111) en las propiedades electrónicas del grafeno [Gyamfi '12].

Como ya se ha comentado en el capítulo anterior, a pesar de que algunas de las propiedades electrónicas del gr/Ru(0001) se pueden describir mediante un modelo sencillo de Tigth-Binding [Vázquez de Parga '08], esta descripción no resulta adecuada para estudiar la estructura de bandas del cristal tridimensional incluyendo el sustrato de rutenio. Por este motivo, la estrategia adoptada por el grupo teórico de Andrés Arnau, del Centro de Física de Materiales CSIC del País Vasco, y Daniel Sánchez Portal, del Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Química del País Vasco, para estudiar la interacción C-Ru con la distancia entre el grafeno y el rutenio ha sido el uso de cálculos teóricos de primeros principios basados en DFT mediante el uso del código SIESTA [Soler '02], obteniendo así una descripción explícita de la estructura electrónica y atómica del sustrato. Se ha realizado, además, un segundo estudio teórico para conocer el efecto del campo eléctrico entre la punta y la muestra sobre la distribución de carga y la posición en energía de las FERs. En este último caso se ha reemplazado el sustrato por un potencial efectivo generado a partir de ondas planas y pseudopotenciales [Borca '10b].

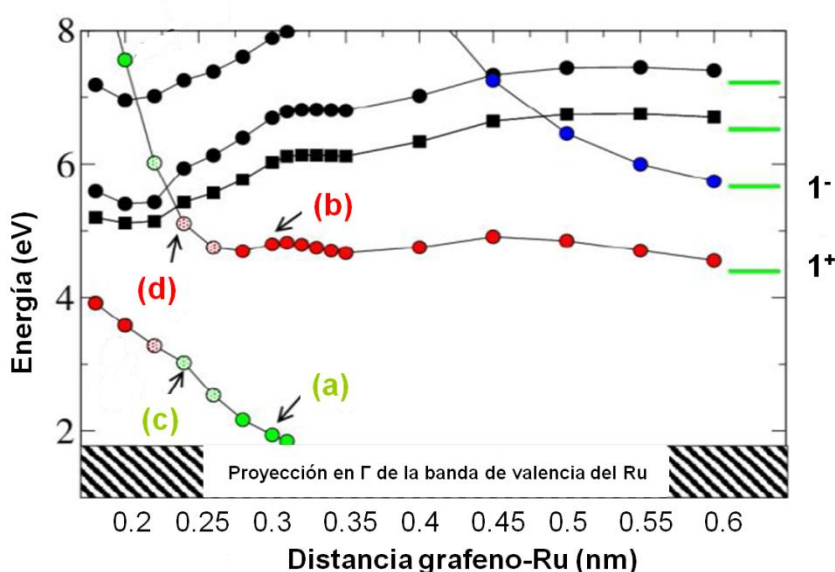
### 5.3.2.1 Origen de las FERs observadas en el sistema gr/Ru(0001)

La importancia de una descripción correcta de la forma del potencial cristalino en la representación de los estados imagen de un sistema es fundamental, no sólo para obtener su posición en energía, sino también debido a la influencia de este potencial de superficie sobre los tiempos de vida media de las resonancias medidas, tal y como se ha discutido al final del apartado 5.3.1. En el caso de una capa de grafeno aislada, Silkin *et al.* [Silkin '09] han calculado las funciones de onda de los estados imagen de orden bajo, prediciendo la existencia de una serie doble de estados Rydberg para este sistema bidimensional. En el caso de un cristal tridimensional, debido a que sólo hay región de vacío en una de las caras de la superficie, existe únicamente una serie de estados Rydberg. La notación utilizada a lo largo de este apartado ha sido tomada de la anterior referencia, donde los signos “+” y “-“ hacen referencia a la paridad par o impar de la función de onda de estos estados, respectivamente, y  $n$  corresponde al número de nodos de la misma a cada lado del grafeno.

La estructura de bandas y, en particular, la descripción de las zonas prohibidas de energía en el sustrato son cruciales para representar correctamente los estados imagen. Esto obliga a la utilización de un gran número de capas del sustrato, que, unido al enorme tamaño y complejidad de la celda unidad del grafeno en Ru(0001), demanda un cálculo extremadamente costoso para reproducir el sistema. Por esta razón, la estrategia adoptada en este caso ha sido expandir el parámetro de red del grafeno (0.245 nm) hasta coincidir con el del Ru (0.27 nm) y utilizar así una estructura conmensurada (1x1) entre estas dos redes. Como cabe esperar, la estructura de bandas del grafeno dependerá del parámetro de red en el plano. Sin embargo, si bien los cambios observados suponen



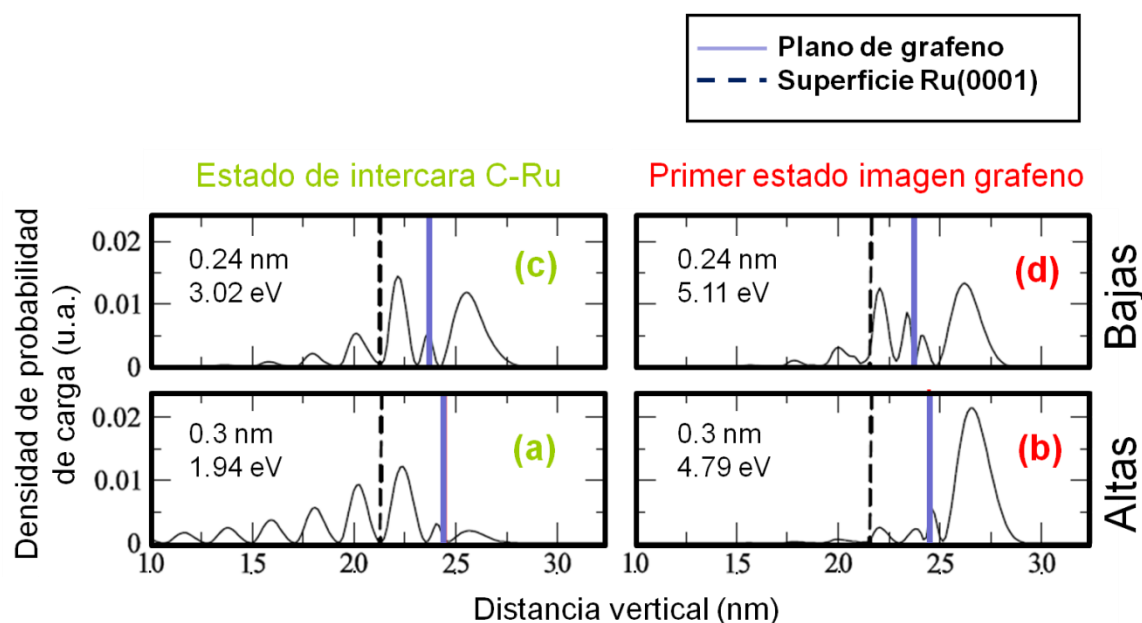
desplazamientos pequeños en la energía de determinadas bandas, la topología de éstas no se ve afectada. Esto permite el uso del grafeno estirado en el estudio cualitativo del comportamiento de la densidad de estados del sistema gr/Ru(0001) con la distancia entre el grafeno y el rutenio, así como con el registro atómico respecto al sustrato. En los cálculos se ha utilizado un mallado simétrico de 23 capas de Ru con una capa de grafeno estirado sobre ambas superficies, usando, tal como se ha explicado, una celda (1x1). No se aprecia, en este caso, una diferencia significativa en la variación en la posición en energía en función de la distancia C-Ru para los diferentes registros. Por tanto, en este manuscrito sólo se mostrarán los resultados para el caso *hcp-top* (de acuerdo con la nomenclatura descrita en la figura 3.4), centrando la discusión en el efecto de la distancia entre el grafeno y la superficie de rutenio sobre la estructura de bandas del sistema.



**Figura 5.9: Evolución en energía de los estados imagen con la distancia grafeno-Ru:** Evolución en energía (relativa al nivel de Fermi) de los estados desocupados en  $\bar{\Gamma}$ , es decir, en el *gap* que presenta el Ru(0001) en este punto, al aproximar la capa de grafeno aislado y expandido hacia la superficie de Ru(0001). Los datos representados son los obtenidos para un registro *hcp-top*, no mostrando dependencia significativa en la evolución para el resto de registros. Las líneas verdes horizontales a la derecha de la gráfica indican la posición en energía de los dos estados imagen primeros para el caso de un grafeno aislado pero estirado y han sido nombrados de acuerdo con la nomenclatura expuesta en el texto. A distancias grafeno-Ru por debajo de 0.3 nm se puede observar que, por efecto de confinamiento, el estado  $1^+$  (puntos rojos) y la resonancia de superficie del Ru(0001) (puntos verdes), que aumenta en energía introduciéndose en el *gap*, comienzan a hibridar.

Una vez determinada la posición en energía de los dos primeros estados imagen ( $1^+$  y  $1^-$ ) para el caso de un grafeno aislado y estirado (líneas verdes horizontales en la gráfica de la figura 5.9), se ha estudiado la evolución en energía de los estados desocupados en  $\bar{\Gamma}$  en el rango de energía que comprende el *gap* que presenta el Ru(0001) en este punto ([Sánchez-Portal '10], figura 4.4 (d)), al variar la distancia entre el grafeno y el rutenio. En la gráfica de la figura 5.9 se representa la variación en energía de estos

estados desocupados del grafeno en función de la distancia de esta capa de grafeno a la superficie de Ru(0001) para un registro *hcp-top*. A distancias superiores a 0.4 nm, el principal efecto del metal es romper la simetría entre las dos superficies del grafeno aislado, así como el confinamiento de los estados imagen debido a la presencia del *gap* en el Ru(0001). Como resultado, el estado  $1^-$  desaparece como tal estado imagen por la presencia de la superficie del metal, moviéndose a energías fuera del rango explorable en nuestros experimentos mediante STM (puntos azules en la figura 5.9). Por el contrario, el estado  $1^+$  mantiene su carácter de estado imagen y permanece constante en energía para distancias grafeno-Ru mayores a 0.3 nm (puntos rojos en la figura 5.9).



**Figura 5.10: Densidad de probabilidad de carga en función de la distancia grafeno-Ru:** Densidad de probabilidad de carga del estado de intercara (panel izquierdo) y del estado  $1^+$  del grafeno (panel derecho) en función de la distancia grafeno-Ru. En los paneles inferiores (superiores) se representan estos valores para una distancia de 0.3 nm (0.24 nm), equivalente a las zonas altas (bajas) del moiré. La línea negra discontinua representa la posición de la superficie de Ru(0001), mientras que la línea violeta continua indica la posición de la capa de grafeno. En cada uno de los paneles se indica en eV la energía a la cual aparece el estado referido, correspondiéndose con los estados indicados mediante las mismas letras (a), (b), (c) y (d) en la figura 5.9.

Si continuamos aproximando la capa de grafeno hacia la superficie de rutenio, en torno a los 0.3 nm comienzan a ser observables los primeros rasgos de confinamiento en los estados electrónicos del Ru(0001). Con puntos verdes se representa en la figura 5.9 la resonancia de superficie que tiene el metal a una energía ligeramente por debajo del fondo del *gap* proyectado en el punto  $\bar{\Gamma}$ , cuyo origen es similar al del estado de superficie observado en la cara (111) de los metales nobles. Al reducir la distancia entre el grafeno y el Ru, la parte de esta resonancia que se extiende hacia el vacío es confinada por la capa de grafeno y se desplaza a energías más altas, introduciéndose en el *gap* y convirtiéndose

en un estado de superficie (punto (a) en la figura 5.9). Al mismo tiempo, el estado  $1^+$  comienza a sentir la interacción debida a la presencia de la superficie de Ru (punto (b) en la figura 5.9). Comparando la distribución de carga para la resonancia de superficie del rutenio y el primer estado imagen ( $1^+$ ) del grafeno (paneles (a) y (b), respectivamente, de la figura 5.10) para una distancia entre el grafeno y el Ru de 0.3 nm, observamos que la resonancia de superficie del rutenio muestra toda su densidad de carga en la intercara, no siendo, por tanto, accesible a las medidas realizadas mediante STM. Por el contrario, la densidad de probabilidad del primer estado imagen del grafeno se distribuye en la región de vacío, fuera de la capa de grafeno, tal como corresponde a un estado imagen. Esta situación representa lo que ocurre en las zonas altas del patrón del moiré.

Reduciendo la distancia gr-Ru a 0.24 nm aumenta la hibridación (puntos (c) y (d) en la figura 5.9) entre el estado de superficie derivado de la estructura electrónica del Ru y el primer estado imagen del grafeno. Esta distancia gr-Ru representa las zonas bajas del moiré [Sutter '09]. Este estado de intercara, de acuerdo con los resultados discutidos en el capítulo 4, tiene su densidad de carga electrónica distribuida fuera de la capa de grafeno exclusivamente en las zonas bajas. En el panel (c) de la figura 5.10 se aprecia que el estado de intercara aparece en torno a los 3 eV por encima del nivel de Fermi, observándose además un considerable aumento en la distribución de carga en el exterior de la capa de grafeno. En el caso del primer estado imagen de grafeno lo que se observa es un movimiento a energías mayores del orden 0.32 eV. Además, su distribución de carga (panel (d) de la figura 5.10) presenta un aumento notable de la densidad de probabilidad en la región entre el grafeno y el rutenio, distribuyendo su carga a ambos lados de la capa de grafeno con aproximadamente igual peso debido al confinamiento del estado en la intercara.

Si continuásemos aproximando la capa de grafeno a la superficie de rutenio la resonancia de superficie continuaría moviéndose hacia energías más altas hacia el interior del *gap* mientras que el estado  $1^+$  del grafeno, por efecto de la fuerte hibridación con el estado de intercara, se mueve en energía hasta valores por debajo de la función trabajo. Esta configuración supone un cruce de ambas bandas de energía. Dicho cruce está prohibido y se produce un cambio en el carácter de las bandas.

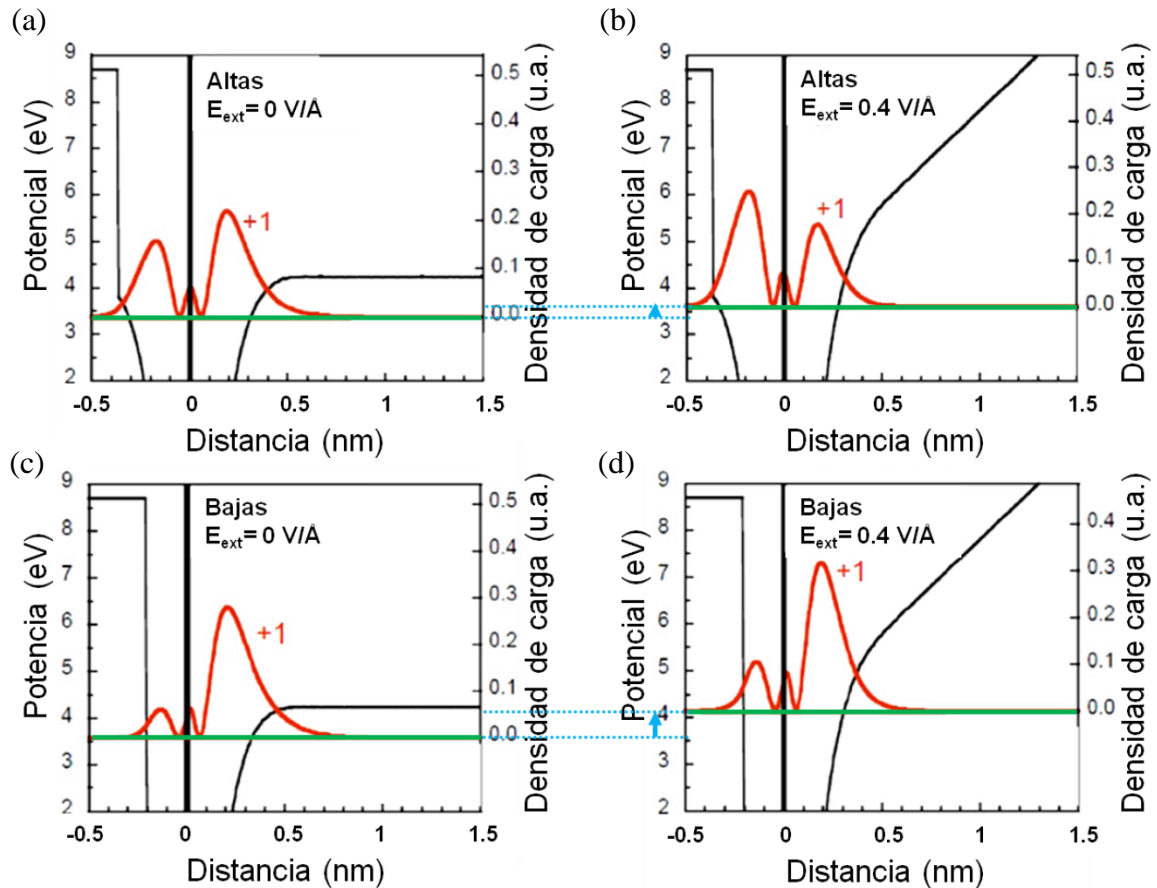
Sin embargo, a pesar de que este resultado teórico explica el movimiento hacia energías mayores del primer estado imagen al pasar de las partes altas del moiré a las partes bajas, no representa el valor del mismo obtenido experimentalmente. Así, si tenemos en cuenta la diferencia de potencial de superficie, 0.25 eV mayor en las zonas altas, según las medidas PAX [Brugger '09], se obtiene que la primera resonancia de campo debería observarse en los espectros medidos aproximadamente a la misma energía en las partes altas y bajas del moiré. Como se demostrará a continuación, esta discrepancia queda justificada debido a la influencia del campo eléctrico en la posición en energía del estado  $1^+$ .

### 5.3.2.2 Dependencia de la posición en energía de los estados imagen del sistema gr/Ru(0001) con el campo eléctrico

De acuerdo con los resultados experimentales descritos en el apartado 5.3.1.1, el movimiento de la primera FERs hacia energías mayores con el aumento de la corriente túnel es más acusado en las zonas bajas que en las altas, de forma que la diferencia en el potencial de superficie entre las dos regiones del moiré no es capaz de compensar el efecto en la posición en energía del estado  $1^+$  debido a la interacción entre el grafeno y el Ru en las zonas bajas, tal como se ha comentado en el apartado anterior. Por otra parte, en los cálculos DFT presentados en el apartado anterior, a pesar de reproducir el comportamiento de la primera resonancia en los espectros medidos, la cola del potencial imagen no queda bien definida. De este modo, para entender la dependencia del movimiento en energía de la primera FER con el campo eléctrico se ha realizado un segundo conjunto de cálculos DFT basado en ondas planas y pseudopotenciales. En este modelo se ha representado el substrato a través de un potencial repulsivo para simular el efecto del *gap* en  $\bar{\Gamma}$  en el confinamiento de los estados imagen. La barrera de potencial triangular en la cual se confinan los estados viene dada en la región de vacío a través del potencial imagen al que se le ha incluido un término que describe el campo eléctrico en la unión túnel.

En los dos paneles de la izquierda de la figura 5.11 se muestra la posición en energía (línea verde horizontal) y la densidad de carga (curva roja) del estado imagen  $1^+$  del grafeno sin campo eléctrico externo aplicado, para las distancias grafeno-Ru correspondientes a las zonas altas (figura 5.11 (a)) y a las zonas bajas (figura 5.11 (c)). Por simple comparación de estos dos paneles se deduce un cambio drástico en la distribución de carga al modificar la distancia entre el grafeno y el rutenio. Para el caso de las zonas altas, se observa una distribución equilibrada de la densidad de carga entre la intercara grafeno-rutenio y la zona de vacío, apareciendo el estado  $1^+$  en torno a 3.4 eV. Al reducir la distancia, simulando la situación para las zonas donde existe una interacción más fuerte entre el grafeno y el metal, obtenemos que la densidad de carga se desplaza hacia la región de vacío, al mismo tiempo que se mueve unos 0.2 eV hacia energías mayores. Por tanto, en las zonas bajas, donde la función de trabajo es menor, el primer estado imagen del grafeno aparece a una energía mayor. Este resultado de la posición en energía de la primera FER es cualitativamente comparable con el obtenido mediante el código SIESTA y discutido en el apartado anterior. Además, en el cálculo mediante ondas planas, también se observa un desplazamiento de la densidad de carga de la intercara hacia la región de vacío en las zonas bajas, lo que hará el estado  $1^+$  más sensible al campo eléctrico externo en las zonas bajas que en las altas del moiré. Al aplicar un campo eléctrico de 0.4 V/Å (figuras 5.11 (b) y (d)) se observa que el estado imagen se desplaza hacia energías mayores tanto en las zonas altas como en las bajas, de acuerdo con la variación en la posición en energía de los estados de un pozo de potencial triangular con la anchura del mismo descrita en la figura 5.6. Este movimiento se ha indicado en la figura 5.11 mediante líneas horizontales azules, representando mediante flechas azules la magnitud y dirección del mismo. Cuando la distancia entre el grafeno y el rutenio corresponde a las zonas bajas, este desplazamiento por efecto Stark debido al campo eléctrico sube el primer estado imagen 0.5 eV en energía respecto a la situación sin campo externo aplicado. Este movimiento en las zonas altas es mucho menor, de tan sólo

0.1 eV, ya que el principal efecto del campo eléctrico en estas zonas es desplazar parte de la probabilidad en la región de vacío a la intercara entre el grafeno y el rutenio, tal como puede verse en la figura 5.11 (b). Por tanto, el efecto del campo eléctrico sobre la inversión en energía en la primera FER mostrado por este modelo de ondas planas representa la tendencia descrita en la figura 5.6 (a), donde la separación en energía de la primera resonancia en las zonas bajas y las zonas altas aumenta con la corriente túnel.



**Figura 5.11: Efecto del campo eléctrico en la unión túnel sobre el estado  $1^+$ :** En los dos paneles de la izquierda se muestra la posición en energía (línea verde horizontal) y la densidad de carga del estado imagen  $1^+$  del grafeno (curva roja) sin campo eléctrico externo aplicado para las distancias grafeno-Ru correspondientes a las zonas altas (a) y a las zonas bajas (c). En los paneles de la derecha se presenta la posición en energía (línea verde horizontal) y la densidad de carga del estado imagen  $1^+$  del grafeno (curva roja) al aplicar un campo eléctrico de 0.4 V/Å. La posición de la capa de grafeno (línea negra vertical) se ha tomado como origen en la distancia,  $d=0$  nm.

## 5.4 Conclusiones

- En este capítulo se han presentado las medidas mediante espectroscopia túnel en régimen de emisión de campo en el sistema gr/Ru(0001). Se ha discutido la posición en energía de las resonancias de emisión de campo en las partes altas y bajas del patrón de moiré, relacionando dicha posición en energía con las variaciones del potencial de superficie en el sistema gr/Ru(0001).
- Debido a la modulación espacial de la interacción del grafeno con el rutenio a lo largo de la celda unidad del moiré se pueden distinguir zonas con menor distancia C-Ru (zonas bajas) y zonas con mayor distancia C-Ru (zonas altas). La función de trabajo local es menor en las zonas bajas que en las zonas altas. Sin embargo, debido a la interacción con el sustrato, el comportamiento de la primera resonancia de emisión de campo, estado  $1^+$ , no sigue esta tendencia y se desdobra en dos sub bandas: la banda de mayor energía, menos localizada, se distribuye en las zonas bajas y la de menor energía se localiza en las zonas altas, dando lugar a una estructura periódica de puntos cuánticos.
- En las zonas bajas, el estado  $1^+$  se encuentra más extendido hacia el vacío y será, por tanto, más sensible al campo eléctrico entre la punta del STM y la muestra. Este hecho produce un desplazamiento del estado  $1^+$  hacia energías mayores que será más acusado en las zonas bajas que en las altas.
- La combinación del efecto de campo eléctrico en la unión túnel y el confinamiento del estado  $1^+$  debido al rutenio es más fuerte que la diferencia en el potencial de superficie entre las zonas altas y las bajas. Estos dos factores compiten en direcciones opuestas en energía, no siendo posible en el caso de la primera resonancia compensar la variación en el potencial de superficie, menor en las zonas bajas. Este hecho producirá un desdoblamiento en energía del estado  $1^+$  con su banda de menor energía localizada en las zonas altas.
- Además, de acuerdo con la descripción del estado de intercara discutido en el capítulo 4, se ha demostrado su origen como resultado de la hibridación entre la resonancia de superficie a estados desocupados del Ru(0001) con la componente del primer estado imagen localizada en las zonas bajas del patrón de moiré.

## 5.5 Bibliografía

[Barja '10] 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 **46**, 8198 (2010).

[Bausells '86] J. Bausells, P. M. Echenique and F. Flores, *Effective masses and lifetimes of image states at metal surfaces*, Surface Science **178**, 268 (1986).

[Binnig '85] G. Binnig, K. H. Frank, H. Fuchs, N. García, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan and A. R. Williams, *Tunneling spectroscopy and inverse photoemission: image and field states*, Physical Review Letters **55**, 991 (1985).

[Bobrov '01] K. Bobrov, A. J. Mayne and G. Dujardin, *Atomic-scale imaging of insulating diamond through resonant electron injection*, Nature **413**, 616 (2001).

[Borca '10a] 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 (2010a).

[Borca '10b] B. Borca, S. Barja, M. Garnica, D. Sánchez-Portal, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, C. F. Hermanns, J. J. Hinarejos, A. L. Vázquez de Parga, A. Arnau, P. M. Echenique and R. Miranda, *Potential Energy Landscape for Hot Electrons in Periodically Nanostructured Graphene*, Physical Review Letters **105**, 036804 (2010b).

[Bose '10] S. Bose, V. M. Silkin, R. Ohmann, I. Brihuega, L. Vitali, C. H. Michaelis, P. Mallet, J. Y. Veuillen, M. A. Schneider, E. V. Chulkov, P. M. Echenique and K. Kern, *Image potential states as a quantum probe of graphene interfaces*, New Journal of Physics **12**, 023028 (2010).

[Brugger '09] T. Brugger, S. Günther, B. Wang, J. H. Dil, M.-L. Bocquet, J. Osterwalder, J. Winterlin and T. Greber, *Comparison of electronic structure and template function of single-layer graphene and a hexagonal boron nitride nanomesh on Ru(0001)*, Physical Review B **79**, 045407 (2009).

[Bürgi '99] L. Bürgi, O. Jeandupeux, H. Brune and K. Kern, *Probing hot-electron dynamics at surfaces with a cold scanning tunneling microscope*, Physical Review Letters **82**, 4516 (1999).

[Cole '69] M. W. Cole and M. H. Cohen, *Image potential induced surface bands in insulators*, Physical Review Letters **23**, 1238 (1969).

[Dose '84] V. Dose, W. Altmann, A. Goldmann, U. Kolac and J. Rogozik, *Image potential states observed by inverse photoemission*, Physical Review Letters **52**, 1919 (1984).

[Echenique '78] P. M. Echenique and J. B. Pendry, *The existence and detection of Rydberg states at surfaces*, Journal of Physics C-Solid State Physics **11**, 2065 (1978).

[Echenique '85] P. M. Echenique, F. Flores and F. Sols, *Lifetime of image surface states*, Physical Review Letters **55**, 2348 (1985).

- [Engstfeld '12] A. K. Engstfeld, H. E. Hoster, R. J. Behm, L. D. Roelofs, X. Liu, C.-Z. Wang, Y. Han and J. W. Evans, *Directed assembly of Ru nanoclusters on Ru(0001)-supported graphene: STM studies and atomistic modeling*, Physical Review B **86**, 085442 (2012).
- [Fauster '95] T. Fauster and W. Steinmann, *Photonic Probes of Surfaces* (Elsevier, Amsterdam, 1995), Vol. 2, pp. 347.
- [Feng '11] W. Feng, S. Lei, Q. Li and A. Zhao, *Periodically Modulated Electronic Properties of the Epitaxial Monolayer Graphene on Ru(0001)*, Journal of Physical Chemistry C **115**, 24858 (2011).
- [Fischer '93] R. Fischer, S. Schuppler, N. Fischer, T. Fauster and W. Steinmann, *Image states and local work function for Ag/Pd(111)*, Physical Review Letters **70**, 654 (1993).
- [Fowler '28] 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 (1928).
- [Gadzuk '93] J. W. Gadzuk, *Single-Atom Point-Source for Electrons - Field-Emission Resonance Tunneling in Scanning-Tunneling-Microscopy*, Physical Review B **47**, 12832 (1993).
- [Giesen '85] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess and W. Steinmann, *Two-photon photoemission via image-potential states*, Physical Review Letters **55**, 300 (1985).
- [Giesen '87] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, W. Steinmann and N. V. Smith, *Effective mass of image potential states*, Physical Review B **35**, 975 (1987).
- [Gundlach '66] K. H. Gundlach, *Zur berechnung des tunnelstroms durch eine trapezformige potentialstufe*, Solid-State Electronics **9**, 949 (1966).
- [Gyamfi '12] M. Gyamfi, T. Eelbo, M. Waśniowska and R. Wiesendanger, *Impact of intercalated cobalt on the electronic properties of graphene on Pt(111)*, Physical Review B **85**, 205434 (2012).
- [Herring '49] C. Herring and M. H. Nichols, *Thermionic Emission*, Reviews of Modern Physics **21**, 185 (1949).
- [Himpsel '82] F. J. Himpsel, K. Christmann, P. Heimann, D. E. Eastman and P. J. Feibelman, *Adsorbate band dispersions for C on Ru(0001)*, Surface Science **115**, L159 (1982).
- [Himpsel '91] F. J. Himpsel, *Image states at ferromagnetic surfaces: Fe(110), (100), (111) and Co(0001)*, Physical Review B **43**, 13394 (1991).
- [Himpsel '94] F. J. Himpsel and J. E. Ortega, *Edge State and Terrace State for Cu on W(331) and W(110)*, Physical Review B **50**, 4992 (1994).
- [Himpsel '07] F. J. Himpsel and I. Lindau, in *The Optics Encyclopedia* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007).
- [Höfer '97] U. Höfer, I. L. Shumay, C. Reuß, U. Thomann, W. Wallauer and T. Fauster, *Time-resolved coherent photoelectron spectroscopy of quantized electronic states on metal surfaces*, Science **277**, 1480 (1997).



- [Jason '67] A. J. Jason, *Field-Induced Resonance States at a Surface*, Physical Review **156**, 266 (1967).
- [Johnson '83] P. D. Johnson and N. V. Smith, *Image potential states and energy loss satellites in inverse photoemission spectra*, Physical Review B **27**, 2527 (1983).
- [Jung '95] T. Jung, Y. W. Mo and F. J. Himpsel, *Identification of metals in scanning tunneling microscopy via images states*, Physical Review Letters **74**, 1641 (1995).
- [Kevan '83] S. D. Kevan, *Evidence for a new broadening mechanism in angle-resolved photoemission from Cu(111)*, Physical Review Letters **50**, 526 (1983).
- [Kubby '93] J. A. Kubby and W. J. Greene, *Particle in a variable-size box: The influence of the tip in thin-film electron interferometry*, Physical Review B **48**, 11249 (1993).
- [Li '93] D. Li, P. A. Dowben, J. E. Ortega and F. J. Himpsel, *Experimental determination of the unoccupied bands of W(110)*, Physical Review B **47**, 12895 (1993).
- [Lin '07] C. L. Lin, S. M. Lu, W. B. Su, H. T. Shih, B. F. Wu, Y. D. Yao, C. S. Chang and T. T. Tsong, *Manifestation of work function difference in high order gundlach oscillation*, Physical Review Letters **99**, 216103 (2007).
- [McRae '79] E. G. McRae, *Electronic surface resonances of crystals*, Reviews of Modern Physics **51**, 541 (1979).
- [McRae '81] E. G. McRae and M. L. Kane, *Calculations on the effect of the surface potential barrier in LEED*, Surface Science **108**, 435 (1981).
- [Michel '88] E. G. Michel, J. E. Ortega, E. M. Oellig, M. C. Asensio, J. Ferron and R. Miranda, *Early stages of the alkali-metal-promoted oxidation of silicon*, Physical Review B **38**, 13399 (1988).
- [N'Diaye '06] A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman and T. Michely, *Two-dimensional Ir cluster lattice on a graphene moire on Ir(111)*, Physical Review Letters **97**, 215501 (2006).
- [Ortega '94] J. E. Ortega, F. J. Himpsel, R. Haight and D. R. Peale, *One-dimensional image state on stepped Cu(100)*, Physical Review B **49**, 13859 (1994).
- [Pascual '07] J. I. Pascual, C. Corriol, G. Ceballos, I. Aldazabal, H.-P. Rust, K. Horn, J. M. Pitarke, P. M. Echenique and A. Arnau, *Role of the electric field in surface electron dynamics above the vacuum level*, Physical Review B **75**, 165326 (2007).
- [Pendry '80] J. B. Pendry, *New probe for unoccupied bands at surfaces*, Physical Review Letters **45**, 1356 (1980).
- [Pivetta '05] M. Pivetta, F. Patthey, M. Stengel, A. Baldereschi and W. D. Schneider, *Local work function moire pattern on ultrathin ionic films: NaCl on Ag(100)*, Physical Review B **72**, 115404 (2005).
- [Rienks '05] E. D. L. Rienks, N. Nilius, H.-P. Rust and H.-J. Freund, *Surface potential of a polar oxide film: FeO on Pt(111)*, Physical Review B **71**, 241404 (2005).

[Ruffieux '09] P. Ruffieux, K. Ait-Mansour, A. Bendounan, R. Fasel, L. Patthey, P. Groning and O. Groning, *Mapping the electronic surface potential of nanostructured surfaces*, Physical Review Letters **102**, 086807 (2009).

[Sánchez-Portal '10] D. Sánchez-Portal, *Comunicación Privada*, (2010).

[Schär '03] S. Schär, R. Bennewitz, T. Eguchi, E. Gnecco, O. Pfeiffer, L. Nony and E. Meyer, *The Cu(1 0 0)-c(2x2) N structure studied by combined nc-AFM/STM*, Applied Surface Science **210**, 43 (2003).

[Schintke '01] S. Schintke, S. Messerli, M. Pivetta, F. Patthey, L. Libioulle, M. Stengel, A. De Vita and W.-D. Schneider, *Insulator at the ultrathin limit: MgO on Ag(001)*, Physical Review Letters **87**, 276801 (2001).

[Shockley '39] W. Shockley, *On the surface states associated with a periodic potential*, Physical Review **56**, 317 (1939).

[Silkin '09] V. M. Silkin, J. Zhao, F. Guinea, E. V. Chulkov, P. M. Echenique and H. Petek, *Image potential states in graphene*, Physical Review B **80**, 121408 (2009).

[Smith '87] N. V. Smith, *Image states, surface states and inverse photoemission*, Physica Scripta **T17**, 214 (1987).

[Soler '02] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón and D. Sánchez-Portal, *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*, Journal of Physics-Condensed Matter **14**, 2745 (2002).

[Sommer '64] W. T. Sommer, *Liquid helium as barrier to electrons*, Physical Review Letters **12**, 271 (1964).

[Starodub '12] E. Starodub, N. C. Bartelt and K. F. McCarty, *Viable thermionic emission from graphene-covered metals*, Applied Physics Letters **100**, 181604 (2012).

[Stepanow '11] S. Stepanow, A. Mugarza, G. Ceballos, P. Gambardella, I. Aldazabal, A. G. Borisov and A. Arnau, *Localization, splitting, and mixing of field emission resonances induced by alkali metal clusters on Cu(100)*, Physical Review B **83**, 115101 (2011).

[Stradi '12] 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).

[Straub '83] D. Straub, V. Dose and W. Altmann, *Investigation of intrinsic unoccupied surface states at GaP(110) by inverse photoemission*, Surface Science **133**, 9 (1983).

[Straub '86] D. Straub and F. J. Himpsel, *Spectroscopy of image potential states with inverse photoemission*, Physical Review B **33**, 2256 (1986).

[Sutter '09] 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 (2009).

[Tamm '32] I. Tamm, Phys. Z. Soviet Union **1**, 733 (1932).

[Uranga '93] M. E. Uranga, A. Rivacoba and P. M. Echenique, *Image states: Idea and theoretical development*, Progress in Surface Science **42**, 67 (1993).

[Vázquez de Parga '08] 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).

[Wandelt '88] K. Wandelt, K. Markert, P. Dole, A. Jablonskit and J. W. Niemantsverdriett, *Surface Characterization by Means of Photoemission of Adsorbed Xenon (PAX)*, Surface and interface analysis **12**, 15 (1988).

[Wang '10] B. Wang, M. Caffio, C. Bromley, H. Früchtel and R. Schaub, *Coupling Epitaxy, Chemical Bonding, and Work Function at the Local Scale in Transition Metal-Supported Graphene*, ACS Nano **4**, 5773 (2010).

[Yang '08] H. Yang, G. Baffou, A. J. Mayne, G. Comtet, G. Dujardin and Y. Kuk, *Topology and electron scattering properties of the electronic interfaces in epitaxial graphene probed by resonant tunneling spectroscopy*, Physical Review B **78**, 041408 (2008).

[Zhang '10] H. G. Zhang, H. Hu, Y. Pan, J. H. Mao, M. Gao, H. M. Guo, S. X. Du, T. Greber and H. J. Gao, *Graphene based quantum dots*, Journal of Physics-Condensed Matter **22**, 302001 (2010).

## Conclusiones generales

El principal reto de esta tesis ha sido tratar de entender cómo se ven modificadas las propiedades electrónicas y estructurales de una capa de grafeno debido a la interacción con el sustrato metálico sobre el cual es crecida. La motivación de este estudio tiene un doble carácter: por una parte, la necesidad de conocer y controlar las propiedades de los contactos grafeno-metal de cara a la aplicación de este material en dispositivos optoelectrónicos. Por otra parte, cuando el grafeno es crecido sobre metales, debido a la diferencia entre los parámetros de red del grafeno y el metal, se forma una superestructura de patrón de moiré. Esta característica puede originar una modulación estructural y/o electrónica de la superficie de grafeno, que junto con la baja reactividad de este material, abre las puertas a su uso como sustrato para un crecimiento estructurado de moléculas y agregados de átomos metélicos

Las principales conclusiones que se pueden extraer de los experimentos descritos en este manuscrito se resumen a continuación:

- Debido a la diferencia entre los parámetros de red del grafeno y el sustrato metálico tiene lugar la formación de una superestructura de patrón de moiré. La formación de la estructura de moiré es el resultado de la balance entre la deformación de la capa de grafeno para compensar la tensión debida a la diferencia entre los parámetros de red y las energías de enlace entre los átomos de carbono y el metal. En el caso del sistema gr/Ru(0001), tendrá lugar la formación de un único moiré, siendo éste aquél que maximiza el número de enlaces por celda unidad. Sin embargo, en el caso del sistema gr/Ir(111), la direccionalidad del enlace no juega un factor determinante, existiendo estructuras de moiré diferentes. En este caso, se ha visto que la cinética en el crecimiento del grafeno sobre el metal será clave en la formación de una u otra estructura de moiré.
- Debido a la modulación espacial de la interacción del grafeno con el rutenio a lo largo de la celda unidad del moiré se pueden distinguir zonas con menor distancia C-Ru (zonas bajas) y zonas con mayor distancia C-Ru (zonas altas).
- En el sistema gr/Ru(0001), la interacción química, modulada en intensidad a lo largo de la celda unidad, da lugar a una dependencia fuerte de la corrugación aparente de la

estructura de moiré con el voltaje aplicado a la unión túnel en las imágenes de topografía a corriente constante, llegando incluso a invertirse el contraste para voltajes por encima de +2.6 V.

- Los cálculos de DFT-D2 incluyendo la interacción de van der Waals demuestran una reducción de la corrugación de moiré del sistema gr/Ru(0001) de 0.1595 nm a 0.1195 Å. Estos cálculos reproducen el comportamiento de la corrugación con el voltaje en la unión túnel demostrado experimentalmente. Por tanto, la inclusión de la interacción de van der Waals en los cálculos DFT es un factor clave en el entendimiento de la geometría real del grafeno adsorbido en metales.
- Experimentos de microscopía y espectroscopia de efecto túnel a lo largo de la celda unidad del patrón de moiré del gr/Ru(0001) demuestran la existencia de un estado a +3 V localizado espacialmente en las zonas bajas del moiré. Cálculos DFT-D2 sugieren como origen de este estado una resonancia de superficie del Ru(0001) situada por debajo fondo del *gap* que tiene esta superficie en  $\bar{\Gamma}$ . Esta resonancia, por efecto del confinamiento debido a la capa de grafeno, aumenta en energía y se introduce en el *gap*, dando lugar a la formación de un estado en la intercara entre el grafeno y el Ru(0001) con su densidad electrónica distribuida fuera de la capa de grafeno y localizada sólo en las zonas bajas del moiré.
- Cuando el voltaje aplicado a la unión túnel coincida con la energía equivalente correspondiente al estado descrito en el punto anterior, ésta será la contribución predominante en la corriente túnel. Este hecho da lugar a la inversión de contraste observada en las imágenes de STM.
- El espectro electrónico del sistema gr/Ru(0001) presenta picos diferentes a energías próximas al nivel de Fermi. Estos estados, localizados espacialmente en las zonas altas, dan lugar a la formación de una estructura de puntos cuánticos con la periodicidad del moiré. Los cálculos DFT-D2 realizados sobre este sistema describen estos estados como estados de la superficie de Ru(0001) que sobreviven en las zonas altas del moiré, donde no se existe interacción química entre el grafeno y el metal.
- Cuando el voltaje aplicado en la unión túnel es mayor que la función trabajo promedio de la punta y la muestra, es posible acceder mediante espectroscopia de efecto túnel al espectro de resonancias de emisión de campo de la superficie. Estudiando la posición en energía de estas resonancias es posible obtener información sobre en el potencial de superficie con resolución espacial y energética únicas. La combinación de esta técnica con cálculos de primeros principios demuestra la existencia de una modulación del potencial de superficie del sistema gr/Ru(0001) debido a la modulación espacial de la interacción del grafeno con el Ru.
- En el sistema gr/Ru(0001), la función de trabajo local es menor en las zonas bajas que en las zonas altas. Sin embargo, debido a la interacción con el sustrato, el comportamiento de la primera resonancia de emisión de campo, estado  $1^+$ , no sigue esta tendencia y se desdobra en dos sub bandas: la banda de mayor energía, menos

localizada, se distribuye en las zonas bajas y la de menor energía se localiza en las zonas altas.

- En las zonas bajas, el estado  $1^+$  se encuentra más extendido hacia el vacío y será, por tanto, más sensible al campo eléctrico entre la punta del STM y la muestra. Este hecho produce un desplazamiento del estado  $1^+$  hacia energías mayores que será más acusado en las zonas bajas que en las altas.
- La combinación del efecto de campo eléctrico en la unión túnel y el confinamiento del estado  $1^+$  debido al rutenio es más fuerte que la diferencia en la función trabajo entre las zonas altas y las bajas. Estos dos factores compiten en direcciones opuestas en energía, no siendo posible en el caso de la primera resonancia compensar la variación en la función trabajo, menor en las zonas bajas. Este hecho producirá un desdoblamiento en energía del estado  $1^+$  con su banda de menor energía localizada en las zonas altas.

En resumen, en sistemas donde existe una interacción fuerte entre el grafeno y el metal sobre el cual es crecido, la presencia del metal determina fuertemente las propiedades estructurales (formación de moirés) y electrónicas (formación de estados electrónicos localizados espacialmente) de la capa de grafeno.



## Artículos publicados

1. *Periodically modulated geometric and electronic structure of graphene on Ru(0001)*  
B. Borca, S. Barja, M. Garnica, J. J. Hinarejos, A. L. Vázquez de Parga, R. Miranda and F. Guinea  
Semiconductor Science and Technology **25**, 034001 (2010)
2. *Potential energy landscape for hot electrons in periodically nanostructured graphene*  
B. Borca, S. Barja, M. Garnica, D. Sánchez-Portal, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, C. F. Hermanns, J. J. Hinarejos, A. L. Vázquez de Parga, A. Arnau, P. M. Echenique and R. Miranda  
Physical Review Letters **105**, 036804 (2010)
3. *Electronic and geometric corrugation of periodically rippled, self-nanostructured graphene epitaxially grown on Ru(0001)*  
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  
New Journal of Physics **12**, 093018 (2010)
4. *Borca et al. Reply*  
B. Borca, S. Barja, M. Garnica, D. Sánchez-Portal, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, C. F. Hermanns, J. J. Hinarejos, A. L. Vázquez de Parga, A. Arnau, P. M. Echenique and R. Miranda  
Physical Review Letters **105**, 219702 (2010)
5. *Self-organization of electron acceptor molecules on graphene*  
S. Barja, M. Garnica, J. J. Hinarejos, A. L. Vázquez de Parga, N. Martín and R. Miranda  
Chemical Communication **46**, 8198 (2010)
6. *Role of dispersion forces in the structure of graphene monolayers on Ru surfaces*  
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  
Physical Review Letters **106**, 186102 (2011)
7. *Electron localization in epitaxial graphene on Ru(0001) determined by moiré corrugation*  
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  
Physical Review B **85**, 121404 (2012)
8. *Highly reproducible low temperature scanning tunnelling microscopy and spectroscopy with in situ prepared tips*  
A. Castellanos-Gomez, G. Rubio-Bollinger, M. Garnica, S. Barja, A. L. Vázquez de Parga, R. Miranda and N. Agrait  
Ultramicroscopy **122**, 1 (2012)