Microscopía y Espectroscopía de efecto túnel de baja temperatura en condiciones de UHV:

Desarrollo de un sistema de 4K y estudio del impacto de defectos puntuales en grafeno



UNIVERSIDAD AÚTONOMA DE MADRID

Departamento de Física de la Materia Condensada



Tesis presentada para optar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas

Directores de Tesis Dr. José María Gómez-Rodríguez Dr. Iván Brihuega Álvarez

Madrid, Julio de 2011

A mis padres, Félix y Virtudes

Índice general de la Tesis

Introducción	
1. Microscopía de Efecto Túnel de Baja Temperatura	17
1.1 Fundamentos de la microscopía de efecto túnel	19
1.1.1 Teoría túnel	21
1.2 Espectroscopía Túnel	24
1.2.1 ¿Qué información se puede extraer de la espectroscopía túnel?	24
1.2.1.1 Estimación de la función de trabajo local de la muestra	24
1.2.1.2 Densidad local de estados de la muestra (LDOS)	25
1.2.1.2a Estructura electrónica en el régimen de túnel	
1.2.1.2b Estructura electrónica en el régimen de Fowler-Nordheim	
1.2.1.2c Régimen de contacto puntual	29
1.2.2 STS adquirida mediante detección sensible a la fase (PSD) con Lock-In	29
1.2.3 Espectroscopía de efecto túnel resuelta espacialmente	32
1.3 ¿Por qué baja temperatura?	35
1.4 Tendencias y perspectivas en el campo	40
1.5 Bibliografía	

2. Desarrollo de un microscopio de efecto túnel de baja temperatura en condiciones de UHV para la caracterización electrónica de nanoestructuras 47

2.1 Introducción	49
2.2 El sistema de ultra-alto-vacío	50
2.2.1 Cámara de preparación y análisis de limpieza de muestras	52
2.2.2 Cámara de LT-STM	56
2.2.2.1 Sistema criogénico del LT-STM	57
2.2.2.1a Cableado del UHV-STM para baja temperatura	60
2.2.2.1b Termometría de baja temperatura	60
2.2.2.1c Escudos de radiación térmica del STM	61
2.3 Microscopio de efecto túnel de baja temperatura	63
2.3.1 Estructura del UHV-LT-STM	63
2.3.2 Modos de operación del UHV-LT-STM	72
2.3.2.1 Adquisición de datos	72
2.3.2.2 Posición de anclaje térmico	73

2.3.2.3 Intercambio de puntas	74
2.4 Características de funcionamiento del UHV-LT-STM	75
2.4.1 Sistema antivibratorio	75
2.4.2 Aislamiento del ruido eléctrico	79
2.4.2.1 Filtrado de radiofrecuencias	80
2.4.2.2 Señales motrices XYZ	81
2.4.2 Resolución instrumental	82
2.5 Bibliografía	86
3. Defectos puntuales en sistemas de tipo grafeno	89
3.1 Introducción	91
3.2 Grafeno: Un material excepcional	93
3.2.1 Propiedades electrónicas y de transporte del grafeno	95
3.2.2 Desorden en grafeno	99
3.2.2.1 Defectos producidos por irradiación iónica en grafeno	101
3.2.3 Grafeno crecido sobre diferentes substratos: crecimiento y propiedades	102
3.2.3.1 Grafeno epitaxial sobre metales	103
3.2.3.2 Grafeno epitaxial sobre SiC	106
3.3 Vacantes atómicas en grafeno débilmente acoplado con el sustrato: Superficie de HOPG	109
3.3.1 Magnetismo en sistemas de tipo grafeno	109
3.3.1.1 Vacantes atómicas como origen del magnetismo en grafeno: Algunas predicci	ones
teóricas	111
3.3.2 HOPG: Caracterización estructural y electrónica mediante UHV-LT-STM	112
3.3.3 Creación y caracterización de vacantes atómicas en la superficie de HOPG	114
3.3.4 Estructura electrónica local de las monovacantes en HOPG	116
3.3.5 Interacción entre momentos magnéticos en la aproximación tight binding	120
3.4 Vacantes atómicas en grafeno débilmente acoplado a metales: Grafeno/Pt(111)	122
3.4.1 Grafeno/Pt(111): Caracterización estructural y electrónica	123
3.4.2 Creación de defectos puntuales en Grafeno/Pt(111)	126
3.4.2.1 Procesos de dispersión electrónica en grafeno/Pt(111)	128
3.4.2.2 Identificación de monovacantes atómicas en grafeno/Pt(111) mediante cálculo	s DFT
3.4.3 Estructura electrónica de las vacantes en grafeno/Pt(111)	129
3.4.3.1 Desaparición del magnetismo asociado a las vacantes en Grafeno/Pt(111)	133
3.4.3.2 DOS teórica para vacantes en Grafeno/Pt(111)	136
3.5 Otros defectos estructurales en grafeno: La divacante	137
∂	

	3.5.1 Identificación de divacantes en sistemas de tipo grafeno	. 137
	3.5.1.1 Cálculos de primeros principios para la divacante	. 140
	3.5.2 Estructura electrónica de la divacante en el sistema SiC(000-1)	. 141
	3.5.3 Interacción entre vacantes en cálculos DFT por condiciones periódicas de contorno	. 145
3.6	Conclusiones generales y perspectivas	. 147
3.7	Bibliografía	. 151

Apéndice: Propiedades superconductoras de nanopartículas de Pb y Sn 161

A.1 Introducción	
A.2 Nanopartículas superconductoras en BN/Rh(111)	
A.3 ¿Cómo de pequeño puede ser un superconductor? Criterio de Anderson	
A.4 Observación de efectos de capa en nanopartículas de Sn	
	175
A.5 Conclusiones	173
A.5 Conclusiones	
A.5 Conclusiones Conclusiones generales Publicaciones	

Introducción

Treinta años después de su invención, la microscopía de efecto túnel (STM, Scanning *Tunneling Microscopy*) continúa siendo una técnica experimental clave en el desarrollo tanto de la física de superficies como de la nanociencia en general. La posibilidad de visualizar en el espacio real todo tipo de nanoestructuras y estudiar sus propiedades con precisión atómica le confiere aún hoy una posición de privilegio en muchos ámbitos científicos. El demostrado potencial del STM ha dado lugar en estos años a un amplio desarrollo instrumental, fruto del cual ha surgido una nueva familia de microscopías, denominadas de proximidad. A día de hoy, esta nueva clase de microscopios resulta muy versátil y contribuye decisivamente en numerosos campos multidisciplinares, rasgo característico de la nanociencia. Uno de los avances más destacables en este desarrollo es la implementación de criogenia en la microscopía de proximidad en condiciones de ultra-alto-vacío (UHV, Ultra-High-Vacuum). El instrumento pionero en este sentido, el microscopio de efecto túnel de baja temperatura (4.2K) en UHV, abrió las puertas al estudio y caracterización de nanoestructuras con una resolución espacial y energética sin precedentes. Desde entonces, esta técnica ha sido ampliamente utilizada, alcanzándose grandes logros como son la manipulación atómica o la espectroscopía vibracional de moléculas individuales. A pesar del gran impulso dado por la comunidad científica a esta técnica experimental, cabe destacar que esta tecnología no se encontraba presente en España al inicio de la presente tesis.

Uno de los objetivos prioritarios durante el transcurso de mi tesis doctoral fue el desarrollo de un microscopio de efecto túnel de 4.2K en condiciones de UHV a partir de un diseño original tanto del microscopio como del resto del sistema. El diseño, construcción, ensamblaje y puesta a punto del equipo se llevó a cabo durante dos años y ocho meses, tiempo después del cual, el primer STM de baja temperatura (4.2K) en condiciones de UHV íntegramente desarrollado en España se encontraba completamente operativo. Gracias a este desarrollo instrumental, desde el punto científico, se han podido abordar diferentes temas actuales de interés para los cuales la aportación de la microscopía de efecto túnel de baja temperatura en condiciones de UHV es determinante. Gran parte del trabajo realizado durante la presente tesis se ha centrado en el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de defectos puntuales sobre diferentes sistemas de tipo grafeno, el último de los alótropos del carbono, sintetizado por primera vez en 2004. El grafeno posee numerosas propiedades excepcionales que lo han convertido recientemente en objeto de una revolución científica y tecnológica en los últimos años. Muchas de sus extraordinarias propiedades, algunas predichas hace décadas y otras recientemente descubiertas, hacen ahora factible el desarrollo de aplicaciones hasta ahora consideradas utópicas. En reconocimiento a la labor pionera en grafeno desencadenante de esta revolución, Andre Geim y Konstantin Novoselov fueron galardonados con el Premio Nobel de Física 2010.

Actualmente, uno de los campos de investigación abiertos en claro auge es el de la nanoestructuración en grafeno con defectos. Si bien los defectos estructurales en grafeno resultan ser los factores que limitan muchas de sus propiedades, especialmente debido a la naturaleza bidimensional del material, su presencia puede resultar beneficiosa bajo

determinadas circunstancias. La presencia controlada de un tipo de defectos particular en grafeno se propone como estrategia para funcionalizar el material y modificar a voluntad sus propiedades. Sin embargo, aún a día de hoy, ciertos aspectos básicos como el tipo de defectos puntuales más convenientes, su impacto particular sobre las diferentes propiedades del grafeno o la interacción que el grafeno funcionalizado presenta con otros materiales, permanecen sin ser suficientemente estudiados y/o comprendidos. El trabajo experimental llevado a cabo en grafeno durante esta tesis se ha centrado en el caso de los defectos de tipo vacante, tratando de aportar información que contribuya a un mejor entendimiento del papel de estos defectos en grafeno. En este sentido, la microscopía y espectroscopía de efecto túnel a 4.2K en condiciones de UHV es una herramienta única para estudiar estos defectos de forma individual y aislada con una gran resolución en energías.

Una parte fundamental de mi tesis doctoral la constituyen las estancias de investigación que he tenido la enorme suerte de poder realizar estos últimos años. En todas ellas el objetivo común fue familiarizarme con algún aspecto particular de la técnica que paralelamente estaba desarrollando en el *Laboratorio de Nuevas Microscopias* de Madrid. Sin duda, un desarrollo instrumental tan complejo necesita de una cierta preparación y experiencia previas. Además, estas estancias me permitieron trabajar temas de investigación como los aislantes topológicos o los superconductores cero-dimensionales. Los resultados referentes a este último tema se recogen como un apéndice en el presente manuscrito. La única razón por la que se separa del manuscrito principal y se trata como un apéndice es para distinguirlo de los resultados que se han obtenido en Madrid con el nuevo UHV-4K-STM desarrollado en la tesis.

Todos los trabajos aquí presentados han sido realizados en colaboración con diferentes grupos teóricos, con el fin de interpretar los diferentes resultados obtenidos. Si bien esta tesis tiene un carácter marcadamente experimental, en ella se incluyen buena parte de estos resultados teóricos sin los cuales los experimentos no podrían entenderse o dejarían de tener sentido. Toda falta de rigurosidad en el tratamiento teórico que pueda encontrarse a lo largo de la tesis ha de ser achacable a mí, y no a nuestros colegas teóricos que amablemente acceden a que sus resultados estén aquí reflejados.

El manuscrito de la tesis se divide en tres capítulos y un apéndice:

- En el primer capítulo se realiza una introducción a la microscopía y espectroscopía de efecto túnel, con especial énfasis en la técnica de baja temperatura en UHV. En primer lugar se describe el principio físico de funcionamiento así como algunos aspectos instrumentales básicos. Posteriormente se detalla la información extraíble mediante los distintos modos de medida en espectroscopía túnel y, por último, se discuten las ventajas de trabajar a 4.2K en condiciones de UHV.
- En el segundo capítulo se realiza una exhaustiva descripción del sistema experimental desarrollado íntegramente durante la tesis. Se comienza detallando el equipo de UHV y todas las partes que lo componen, incluyendo el sistema criogénico. A continuación se presenta el diseño del 4K-STM, explicándose cada una de sus partes y funcionalidades. Por último se repasan las características de funcionamiento logradas en el sistema

desarrollado, haciendo mención al exhaustivo trabajo realizado para eliminar las distintas fuentes de ruido mecánico y eléctrico.

- El tercer capítulo presenta los resultados obtenidos mediante UHV-STM/STS de baja temperatura, en combinación con diferentes cálculos teóricos, en relación al impacto que las vacantes atómicas artificialmente introducidas en sistemas de tipo grafeno tienen sobre sus propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas. Se analiza en todos los casos la influencia del substrato sobre las modificaciones que las vacantes monoatómicas inducen en el grafeno, pudiendo establecerse una comparativa directa entre el caso de la superficie de grafito y el grafeno epitaxial crecido sobre Pt(111). Por último, se describen los principales resultados encontrados para la caracterización de la divacante atómica, otro defecto de tipo vacante artificialmente introducido en los sistemas estudiados y observado por primera vez con STM.
- El apéndice de la tesis se reserva para describir algunos de los resultados experimentales obtenidos durante las estancias de investigación antes comentadas. Por su afinidad con el resto de la tesis, se ha restringido el contenido del mismo al estudio de las propiedades superconductoras de partículas de Pb y Sn en el límite cero dimensional mediante STM/STS en UHV para temperaturas de 1K. Tras una breve descripción de las propiedades del substrato y del método de crecimiento de las nanopartículas, se estudia el tamaño mínimo para los cuales estos materiales pueden ser superconductores. A continuación se analizan los mecanismos de destrucción de la superconductividad debidos a la reducida dimensionalidad de estos sistemas y se describe la primera demostración experimental de la existencia de efectos de capa en superconductores nanométricos.

Capítulo 1

Microscopía de Efecto Túnel de Baja Temperatura



Dendritic Snowflake, Fotografía: Kenneth Libbrecht (National Geographic Society)

1.1 Fundamentos de la microscopía de efecto túnel

El funcionamiento de un microscopio de efecto túnel (STM, Scanning Tunneling Microscope) es sorprendentemente simple. Cuando dos electrodos metálicos o semiconductores quedan separados por un medio dieléctrico y se establece una diferencia de potencial entre ellos, existe una probabilidad no nula de que electrones atraviesen la barrera de potencial dieléctrica. El resultado es la formación de una corriente entre electrodos cuya magnitud será función principalmente tanto de la altura de la barrera como de la separación entre los mismos. Este fenómeno de naturaleza mecanocuántica se conoce como efecto túnel cuyo desarrollo experimental se remonta a la década de los 60 con las conocidas uniones túnel metal-aislante-metal. En los albores del transporte túnel, el medio dieléctrico más comúnmente usado entre electrodos planos eran capas delgadas de óxidos aislantes (típicamente SiO₂) con espesores no mayores de 10nm. Estas capas se caracterizaban por ser amorfas y rugosas con la consiguiente heterogeneidad de la distancia en la barrera túnel entre electrodos. Una alternativa a estas capas aislantes era usar el vacío como medio dieléctrico, si bien los problemas de vibraciones mecánicas no lo hicieron posible hasta 1971[Young '71, Young '72, Giaever '74]. El aparato instrumental usado por Young et al. para medir las primeras curvas corriente/voltaje (I/V) en vacío sobre una superficie de platino, utilizaba como electrodo opuesto una punta afilada en su extremo que contaba con elementos piezoeléctricos para su posicionamiento tanto vertical como horizontal. Una década después, Gerd Binning y Heinrich Rohrer lograban un esquema experimental lo suficientemente estable que no sólo les permitió demostrar la dependencia exponencial de la barrera túnel, sino que demostraban su uso como microscopio mostrando las primeras imágenes de una superficie con resolución atómica [Binnig '82, Binnig '83]. En 1986, G. Binning y H. Rohrer fueron galardonados con el Premio Nobel de Física por la invención del microscopio de efecto túnel.

El esquema experimental de un STM se ilustra en la figura 1.1a. Mediante un juego de cerámicas piezoeléctricas se consigue acercar una punta metálica a la superficie de la muestra o viceversa a distancias de nanómetros. Para distancias de aproximadamente 1nm y tras aplicar una diferencia de potencial V_b entre la punta y la muestra, se establece una corriente entre ambos electrodos por efecto túnel. Estos mismos elementos piezoeléctricos u otros similares serán los que bajo deformaciones controladas consigan el barrido horizontal de la punta en el plano XY paralelo a la superficie así como el control de la distancia punta-muestra en Z. La corriente túnel, convenientemente transformada a una señal de voltaje mediante un transductor eléctrico, será el parámetro que hará posible la adquisición de imágenes de topografía de la superficie en cualquiera de los dos modos habituales de medida (figura 1.1b). En el modo más habitual de adquisición, llamado modo de corriente constante, se varía la distancia punta-muestra en cada punto de topografía iterativamente hasta hacer coincidir la corriente túnel registrada con un valor de referencia previamente fijado. De esta forma, mediante el uso de un algoritmo de retroalimentación PID, se consigue mantener una corriente túnel It común a todos los puntos de la imagen y la información topográfica se obtiene de una matriz de valores de alturas $\mathbf{Z}=Z_{x,y}(I_t, V_b)$.



Figura 1.1: **Microscopía de efecto túnel** - a) Esquema de un microscopio de efecto túnel y diagrama de operación del mismo con sus elementos principales. En la parte inferior derecha se representa este mismo esquema a escala atómica donde tiene lugar el proceso túnel. b) Modos de operación en STM para la obtención de imágenes topográficas.

Existe otro método alternativo de adquisición de imágenes, denominado *modo de altura constante*, donde simplemente se registra el valor de la corriente túnel en cada punto de la imagen para un valor único y determinado de la distancia punta-muestra. El mapa I=I_{x,y}(Z, V_b) proporcionará en este caso la información topográfica. Este último método cuenta con la ventaja de ser más rápido que el de corriente constante ya que no depende de un lazo de retroalimentación pudiendo accederse así a ciertos fenómenos dinámicos de gran velocidad como la difusión atómica en superficies. Sin embargo, este método es mucho menos usado en la práctica ya que está restringido a regiones de la superficie planas cuya corrugación no debe superar la distancia punta-muestra en túnel (z) que, como ya se ha mencionado, se encuentra en torno al nanómetro. Además, este método requiere de una alta estabilidad en el microscopio para mantener la barrera túnel constante lo cual no en todos los tipos de STM es alcanzable.

La resolución de un STM debe permitir la visualización de átomos en la superficie, lo cual equivale a valores en la resolución espacial menores que 0.1Å en la dirección vertical Z y de menores que 1Å en las direcciones XY laterales. Esta altísima resolución espacial que caracteriza a estos microscopios tiene su origen en la particular dependencia de la corriente túnel con la separación punta-muestra. Como se expondrá en detalle en el siguiente apartado, la probabilidad de transmisión de un electrón a través de la barrera túnel decae

exponencialmente con la distancia punta-muestra. Por tanto, variaciones muy pequeñas de z dan lugar a grandes variaciones en la corriente túnel, típicamente de un orden de magnitud por cada angstrom. Esta característica, además de otorgarle al STM una extraordinaria resolución vertical, es la responsable de la resolución lateral ya que gran parte (se estima que el 90%) de la corriente túnel entre punta y muestra quedará concentrada en el último átomo de la punta que será también el más cercano a la superficie. Por último, cabe destacar que para alcanzar dichos niveles de resolución en un STM, así como unas condiciones óptimas para realizar espectroscopía túnel, es deseable que los niveles tolerables de ruido mecánico y/o eléctrico no sean mayores a 1pm en el gap túnel o 10pm en la dirección de barrido. Tanto en el apartado 1.3 de este capítulo como en el capítulo 2 de la tesis se describirán las fuentes de ruido en un STM así como los métodos para minimizarlos.

1.1.1 Teoría túnel

Como ha quedado patente en la sección anterior, el microscopio de efecto túnel basa su funcionamiento en la corriente túnel establecida entre punta y muestra para un voltaje V_b aplicado entre ambos. Esta corriente electrónica permite obtener la información topográfica de superficies metálicas o semiconductoras y, como se verá posteriormente, también es clave para espectroscopía túnel (STS, *Scanning Tunneling Spectroscopy*). Así pues, entender tanto los mecanismos de formación de esta corriente como las magnitudes físicas que intervienen en ella resulta fundamental para una correcta interpretación de datos de STM/STS. Paralelamente al progreso experimental del transporte túnel, se desarrollaron diferentes aproximaciones teóricas a fin de obtener una expresión realista de la corriente túnel con la que explicar diferentes fenómenos hasta entonces observados. En esta sección se repasan brevemente algunas de estas aproximaciones que, en particular, tratan el problema específico de una superficie y una punta metálica nanométrica como electrodos. Sin embargo, merece la pena comenzar describiendo el mecanismo fundamental mecanocuántico que rige el funcionamiento del STM, el efecto túnel.

Según los principios de la mecánica cuántica, una partícula de energía E que incide hacia una barrera de potencial V (V>E) tendrá una probabilidad no nula de atravesarla. Este resultado es conocido como efecto túnel y es exclusivo de la mecánica cuántica ya que un tratamiento clásico del problema hace la barrera impenetrable para la partícula incidente. Así pues, considerando una barrera rectangular unidimensional de altura V y anchura z (ver fig.2a) y resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo obtenemos la función de onda en las tres regiones y por tanto el coeficiente de transmisión de la barrera T que es

$$T = \frac{1}{1 + (k^2 + \chi^2)^2 / (4k^2 \chi^2) \cdot senh^2(\chi z)}$$
(1.1)

siendo k el vector de onda, m la masa y $\chi = \sqrt{2m(V - E)}/\hbar$. Expresión que se simplifica si consideramos el límite de alta atenuación donde $\kappa z \gg 1$, siendo entonces



Figura 1.2: Transmisión a través de una barrera de potencial - a) Diagrama unidimensional de energías de la unión túnel. El electrón incide por la región I, atraviesa la barrera (II) por efecto túnel y mantiene una amplitud de la función de onda no nula en la región III. b) Representación 3D de la probabilidad de transmisión T de la barrera túnel como función de su anchura (z) y de la energía de la partícula (E). Para parámetros típicos de túnel (z~5Å, V~4eV) la transmisión es del orden de ~10⁻⁵.

$$T \approx \frac{16k^2\chi^2}{(k^2 + \chi^2)^2} e^{-2\chi z}$$
(1.2)

expresión en la ya que queda reflejado el factor exponencial con la separación z que domina el proceso túnel así como la altura efectiva de la barrera túnel con respecto a la energía de la partícula. En la figura 1.2b se representa la probabilidad de transmisión de túnel como función de estos dos parámetros.

Una primera aproximación realista al proceso túnel en un STM fue desarrollada por Tersoff y Hamann [Tersoff '83, Tersoff '85] en el marco del formalismo de Bardeen, según el cual la probabilidad de transición túnel entre dos estados inicial χ_{μ} y final ψ_{v} viene dada por el elemento de matriz

$$M_{\mu\nu} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int_{\mathcal{S}} d\vec{\mathcal{S}} (\psi_{\mu}^* \nabla \chi_{\nu} - \chi_{\nu} \nabla \psi_{\mu}^*) \qquad (1.3)$$

cuya integral ha de ser evaluada sobre una superficie S situada en el *gap* túnel [Bardeen '61]. Haciendo uso de este resultado, una expresión analítica de la corriente túnel I puede ser obtenida mediante un cálculo perturbativo a primer orden

$$I = \left(\frac{2\pi e}{\hbar}\right) \cdot \sum_{\mu\nu} \{f(E_{\mu})[1 - f(E_{\nu} + eV)] - f(E_{\nu} + eV)[1 - f(E_{\mu})]\} \cdot |M_{\mu\nu}|^{2} \cdot \delta(E_{\nu} - E_{\mu})$$
(1.4)

donde f(E) es la función de distribución de Fermi-Dirac, V el voltaje aplicado entre punta y muestra. Esta expresión de la corriente túnel da cuenta únicamente de procesos elásticos e involucra funciones de onda tanto de la muestra como de la punta, a menudo desconocidas. Así, la aproximación desarrollada por Tersoff y Hamann considera una punta de simetría esférica donde la función de onda de la punta era un orbital de tipo s. Además, si se considera el límite de bajas temperaturas y bajos voltajes, la expresión anterior se simplifica quedando

$$I \propto eV\rho_T(E_F) \sum_{\mu} \left[\left| \chi_{\mu}(\vec{r}) \right|^2 \delta(E_{\mu} - E_F) \right] = eV\rho_T(E_F) \cdot LDOS(\vec{r}, E)$$
(1.5)

siendo $\rho_T(E_F)$ la densidad de estados electrónicos de la punta al nivel de Fermi y LDOS (*Local Density of States*) la densidad de estados de la muestra espacialmente resuelta en \vec{r} a

una energía dada. En definitiva, las imágenes de topografía de un STM tomadas a bajos voltajes en modo de corriente constante reflejan, bajo las aproximaciones de Tersoff-Hamann, isosuperficies de densidad de estados de la muestra al nivel de Fermi.

La aproximación de Tersoff-Hamann es sin embargo insuficiente en muchos casos para describir un experimento real de STM ya que a menudo se emplean voltajes comparables a la altura de la barrera y la simetría de la función de onda de la punta no es simplemente de tipo s. Un formalismo aún más general que contempla todos estos condicionantes fue desarrollado por Selloni *et al.* [Selloni '85, Lang '86]. La corriente túnel resultante en este caso se expresa como

$$I(\vec{r}, V) \propto \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \rho_T(E - eV) \rho_S(\vec{r}, E) T(\vec{r}, E, eV)$$
(1.6)

donde nuevamente $\rho_T(E_F)$ es la densidad de estados asociada a los estados de la punta en E_F . El factor T representa la probabilidad de transmisión electrónica que puede aproximarse por

$$T(\vec{r}, E, eV) \simeq \exp\left(-2z\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\bar{\phi} - E)}\right)$$
 (1.7)

expresión que refleja el decaimiento habitual del vacío ahora también dependiente de una barrera de potencial promedio

$$\overline{\phi} = \frac{1}{2}(\phi_T + \phi_S + eV) \qquad (1.8)$$

dependiente del voltaje bias V aplicado y del momento k del electrón paralelo a la superficie (m es la masa del electrón). Φ_T y Φ_S son las funciones de trabajo de la punta y la muestra respectivamente en la expresión (1.8) (ver fig.1.3). De la expresión (1.6) se deduce que un STM es esencialmente sensible a la estructura electrónica tanto de la superficie como de la punta; esto es importante recalcarlo ya que es crucial a la hora de interpretar datos de topografía donde la estructura aparente de la superficie puede no tener correspondencia con la LDOS de la muestra.

En general, la interpretación de datos de microscopía y espectroscopía túnel se encuentra sujeta a la comprensión de los diversos fenómenos y variables que intervienen en la corriente túnel así como de las condiciones en las que ésta se adquiere.



Figura 1.3: El proceso túnel - Diagrama unidimensional de energías que ilustra el proceso túnel en un STM donde se detallan las energías involucradas. En rojo se representan los estados ocupados tanto de la punta como de la muestra junto con una densidad de estados ficticia para cada uno. Como se puede observar, los electrones atravesarán la barrera túnel en una ventana de energías eV, en este caso representado, desde la punta a la muestra. Los formalismos anteriormente comentados son aproximaciones a cualquier problema real en STM y por tanto han de ser complementados por lo general con el fin de reproducirlo teóricamente y entenderlo. Como ejemplo baste citar algunas de las limitaciones de estos modelos donde, por ejemplo, no se contempla la posibilidad de túnel inelástico o ni siquiera la expresión de la corriente túnel para voltajes mayores que la altura de la barrera. A día de hoy existen elaborados formalismos teóricos que junto con la capacidad actual del cálculo computacional son de gran ayuda en la comprensión de muchos fenómenos físicos accesibles con STM, al realizar simulaciones de la corriente túnel considerando el sistema punta-muestra [Hofer '03, Paz '05, Paz '06].

1.2 Espectroscopía Túnel

La espectroscopía en física hace referencia al estudio de la estructura de la materia, luz o su interacción mutua analizado desde un punto de vista energético. En este sentido y como trataremos a continuación, el STM es también una potente técnica para estudiar la estructura electrónica de estados de la muestra cercanos a la energía de Fermi debido a la dependencia de la corriente túnel con el voltaje aplicado. La espectroscopía túnel (STS) cuenta con dos ventajas fundamentales que la hacen realmente versátil y única frente a otras técnicas de espectroscopía en superficies. En primer lugar, se trata de una técnica local, no promediada sobre una determinada área como es el caso de gran parte de las técnicas de superficie. La información espectroscópica se adquiere en el espacio real con resolución atómica, haciendo posible el estudio de STS de un único átomo o molécula aislada sobre la superficie. Por otra parte, el STM tiene acceso tanto a estados electrónicos ocupados como a vacíos de la superficie y por tanto es posible el estudio simultáneo de las bandas de valencia y de conducción en la muestra; a diferencia de, por ejemplo, la fotoemisión directa o inversa donde únicamente se puede acceder a una de las regiones del espectro electrónico.

Con el fin de conocer la información espectroscópica que podemos obtener acerca de la superficie mediante STS acudimos a la expresión (1.6) de la corriente túnel donde se observa que son tres las variables accesibles experimentalmente; la propia corriente túnel I, el voltaje V y el gap túnel z. Las magnitudes físicas medibles con dichos parámetros experimentales mediante STM así como los métodos de obtención de datos de STS se detallan en el siguiente apartado.

1.2.1 ¿Qué información se puede extraer de la espectroscopía túnel?

1.2.1.1 Estimación de la función de trabajo local de la muestra

Para conocer la función de trabajo Φ de la muestra con STM se registra la corriente túnel como función de la variación en la distancia z entre punta y muestra. Si el desplazamiento Δz de la punta es notablemente inferior que las distancias punta-muestra habituales en túnel, que se encuentran en torno a los 10Å ($\Delta z << z \sim 10$ Å), podemos suponer que la densidad de estados de la muestra apenas varía y, por tanto, la corriente túnel sólo dependerá en (1.6) del factor de transmisión T siendo entonces

$$I \propto T(z, E, eV) \propto exp\left(-\frac{2\sqrt{m}}{\hbar}z\sqrt{(\Phi_T + \Phi_S) + eV - E}\right)$$
(1.9)

si además se realiza la curva para valores del voltaje bias mucho más pequeños que las funciones de trabajo típicas en los metales (~4-5eV), (1.9) se simplifica como

$$I \propto exp\left(-\frac{2\sqrt{m}}{\hbar}z\sqrt{(\Phi_T + \Phi_S)}\right) \tag{1.10}$$

expresión de la corriente túnel de la que se puede obtener un valor promedio de las funciones de trabajo de punta y muestra,

$$\widetilde{\Phi} = \frac{(\Phi_T + \Phi_S)}{2} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{d\ln I}{dz}\right)^2 \tag{1.11}$$

En la figura 1.4 se muestra como ejemplo la estimación de la función de trabajo para el sistema grafeno/Pt(111) realizada durante el transcurso de la presente tesis doctoral. El valor obtenido de 4.8eV se encuentra en un excelente acuerdo con cálculos teóricos y experimentos previos [Giovannetti '08].



Figura 1.4: Medida experimental de la función de trabajo - Curva Ln(I) vs Z adquirida durante la presente tesis en el sistema grafeno/Pt(111) a 6K en una aproximación de 1Å hacia la superficie. El ajuste lineal de la curva refleja el carácter exponencial de la corriente túnel y arroja una función de trabajo promedio de 4.7eV. Asumiendo una función de trabajo para la punta igual a la del W (4.55eV), la de la muestra es por tanto 4.8eV, en buen acuerdo con Giovanetti *et al* [Giovanetti 08]. En (b) se muestra la curva I/Z original.

1.2.1.2 Densidad local de estados de la muestra (LDOS)

Como ya se ha avanzado anteriormente, la dependencia de la corriente túnel con el voltaje aplicado entre punta y muestra no tiene un comportamiento óhmico. De los formalismos descritos en el apartado 1.1.1 se deduce que esto se debe a la importante contribución que las LDOS de punta y muestra tienen sobre la conductancia en una unión túnel tipo STM. Así pues, la corriente túnel, bajo ciertas condiciones, servirá para conocer la estructura electrónica local de la muestra en torno al nivel de Fermi. En este sentido, para interpretar concretamente la información que aporta la conductancia, es conveniente distinguir dos regímenes de transporte distintos en STM, determinados en último término por la barrera túnel y el voltaje aplicado.

1.2.1.2a Estructura electrónica en el régimen de túnel

Para valores de voltaje $|V| < \tilde{\Phi}/e$ los electrones inyectados desde la punta a la muestra o viceversa atraviesan elásticamente la barrera de potencial por efecto túnel, contribuyendo íntegramente a la corriente túnel los estados accesibles de los electrodos involucrados. Para estudiar la estructura electrónica en la superficie con STS se recurre a la conductancia diferencial que se define como la derivada de la corriente túnel I respecto al voltaje V (dI/dV). A partir de la expresión (1.6) de la corriente túnel desarrollada por Selloni *et al*, la conductancia diferencial será

$$G = \frac{\partial I(\vec{r}, V)}{\partial V} \propto \rho_T(E_F) \rho_S(\vec{r}, E + eV) T(\vec{r}, E_F + eV, eV) + + \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \rho_S(E) \frac{\partial \rho_T(\vec{r}, E)}{\partial V} T(\vec{r}, E, eV) + + \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \rho_T(E - eV) \rho_S(\vec{r}, E) \frac{\partial T(\vec{r}, E, eV)}{\partial V}$$
(1.12)

expresión que se simplifica considerando una densidad de estados para la punta ρ_T y una probabilidad de transmisión electrónica T aproximadamente constantes en el intervalo de energías eV. En ese caso los dos últimos términos se anulan quedando simplemente

$$G = \frac{\partial I}{\partial V} \propto \rho_T(E_F) \rho_S(\vec{r}, E + eV) T(\vec{r}, E_F + eV, eV)$$
(1.13)

por lo que la conductancia diferencial G será, en buena aproximación, proporcional a la densidad de estados de la muestra en un punto \vec{r} sobre la superficie. Además, una de las ventajas más importantes del STM es la posibilidad de resolver espacialmente la conductancia sobre la superficie simplemente moviendo la punta en el plano XY. Este importante modo espectroscópico del STM se detalla en el apartado 1.2.3 del manuscrito.

Las curvas de conductancia diferencial dI/dV se pueden obtener en STS de dos modos distintos; por diferenciación numérica a partir de una curva I/V o empleando la técnica de detección sensible a la fase (PSD) fase mediante lock-in que será descrita en el apartado 1.2.2. Para realizar una curva I/V se registra la corriente túnel I mientras se realiza una rampa de potencial en el intervalo de energías deseado, habiendo desconectado el lazo de realimentación previamente. En la figura 1.5 se muestra un ejemplo de cómo la estructura electrónica de la superficie se refleja en los espectros de STS. La superficie Au(111) presenta una banda de superficie de dispersión parabólica (fig 1.5a) que es detectada mediante STS como un cambio en la pendiente de una curva I/V, hecho que resulta más notorio en la propia curva dI/dV (fig 1.5b). El descenso de la conductancia diferencial que exhibe el espectro desde el fondo de la banda (-0.5eV) hacia la energía de Fermi se debe a la dependencia inversamente proporcional de la probabilidad de transmisión túnel T con el momento del electrón paralelo a la superficie.

Por último, como ejemplo de curva dI/dV se ha escogido a propósito una en la que, a pesar de quedar reflejado el estado de superficie del Au(111), también presenta otras características

no esperables en la DOS como la que se indica en la figura 1.5b mediante una flecha azul. Como ya se ha advertido, para llegar a la expresión (1.13) se ha despreciado la contribución de la estructura electrónica de la punta (segundo término en 1.12) en la conductancia diferencial. Sin embargo, experimentalmente se demuestra que la DOS de la punta está siempre presente en mayor o menor medida en un espectro de STS como es probablemente el caso del espectro mostrado. Ésta suele ser una fuente de artificios experimentales que hacen muy delicada y compleja la interpretación de datos de espectroscopía túnel.



Figura 1.5: **Conductancia diferencial con STM -** a) Proyección de la estructura de bandas en la dirección TM donde el estado de superficie dispersa de forma parabólica en el L-gap de las bandas de volumen [Reinert'01]. A la derecha se representa la DOS del estado tipo Shockley (naranja). b) Curva dI/dV adquirida en Au(111) a 6K durante esta tesis. El incremento de señal en -0.5V corresponde al onset del estado de superficie. La flecha azul señala un artificio de la punta. En el interior de la figura se muestra la curva I/V original.

1.2.1.2b Estructura electrónica en el régimen de Fowler-Nordheim

Mediante un simple diagrama energético unidimensional que describe el proceso túnel se advierte que cuando el voltaje aplicado V entre electrodos en una unión túnel excede típicamente la altura de la barrera de la superficie receptora, los electrones que la atraviesan elásticamente por encima del nivel de vacío (E_v) no traspasan la separación punta-muestra únicamente por efecto túnel ya que la forma de la barrera es entonces triangular y no trapezoidal. Existirá por tanto una región entre la punta y la muestra en la que la energía del electrón será superior al potencial y podrá albergar estados electrónicos resonantes bajo ciertas condiciones. La presencia de un electrón en esta región cercana a la superficie de un metal o semiconductor, redistribuye la carga en el sólido e induce un potencial atractivo que decae perpendicular a la superficie siguiendo el potencial colombiano $\sim 1/z$. Paralelamente, si el metal presenta una alta reflectividad electrónica en la superficie o en el caso ideal, un gap de volumen en torno a E_v, las cargas no podrán decaer a estados de volumen de la muestra y por tanto quedarán atrapadas en estas regiones de vacío. Este confinamiento electrónico da lugar a una serie infinita de estados cuánticos localizados espacialmente sobre la superficie denominados resonancias de emisión de campo (FER's, Field Emission Resonances) para el caso particular del STM. Estos estados se caracterizan por tener tiempos de vida medios mayores que los de volumen de energías comparables debido al escaso solape de sus funciones de onda asociadas con el cristal [Echenique '02].



Figura 1.6: Resonancias de emisión de campo - a) Diagrama de energías para el régimen de emisión de campo en el que se muestra la formación de sucesivas resonancias en la región de confinamiento entre el potencial imagen (azul) y el GAP o barrera de alta reflectividad en la muestra. b) Curvas dI/dV y Z/V adquiridas simultáneamente sobre la superficie de grafeno/Pt(111) a 6K. Parámetros It = 1nA, $V_{mod} = 10mV$, f = 2.3kHz.

Las resonancias de emisión de campo inducidas por la punta son detectables mediante espectroscopía túnel [Binning '85, Becker '85, Jung '95, Caamano '99, Bobrov '01] y de hecho son los estados dominantes en el rango V > Φ /e en el espectro electrónico de buena parte de sistemas. Sin embargo, en la interpretación de las FER's observables con STM hay que tener en cuenta la interacción electroestática entre la punta y la muestra que da lugar a un desplazamiento de los estados hacia energías mayores, efecto que se conoce como Stark-Shift y que ha sido ampliamente estudiado [Binning '85, Crampin '05a, Dougherty '07]. Existen dos métodos de obtener información de estos estados mediante STS. El primero de ellos consiste simplemente en la adquisición de una curva dI/dV para energías correspondientes a estados vacíos y por encima de la función de trabajo de la superficie. Al alcanzar el nivel de Fermi de la punta cada uno de los estados resonantes en la rampa de voltaje se abrirá un nuevo canal de conducción que se reflejará en un aumento de la conductancia diferencial. La detección de FER's mediante este método no suele usarse ya que presenta el inconveniente de que al mantener la distancia punta-muestra Z constante, para voltajes altos el campo eléctrico generado en el extremo final de la punta puede desorber material de la punta contaminando así la muestra a la vez que cambia la DOS de la punta durante el experimento. A fin de evitar estos problemas, frecuentemente se recurre en STS a la adquisición de curvas Z/V en las que se registra la altura de la punta (realmente V_Z) para cada valor de voltaje de la rampa aplicada, mientras se mantiene activo el circuito de retroalimentación. La corriente túnel se mantendrá por tanto constante durante toda la rampa de voltaje para lo cual la punta se alejará de la superficie a medida que se aumente el potencial, manteniendo de esta forma el campo eléctrico del apéndice de la punta aproximadamente constante. Una ventaja adicional de este método es que las curvas Z/V aportan información relacionada con la localización espacial relativa de estos estados en la dirección perpendicular a la superficie, si bien su interpretación no es trivial ni directa. Durante la adquisición de estas curvas Z/V se pueden detectar paralelamente las FER's mediante la conductancia diferencial dI/dV ya que, si bien la corriente túnel debe mantenerse constante, ésta presentará pequeñas variaciones debido a la tolerancia en la respuesta del circuito de retroalimentación, saltos en G fácilmente detectables por derivación numérica o por lock-in. La figura 1.6 muestra un ejemplo de un Z/V y un dI/dV adquiridos simultáneamente manteniendo el campo eléctrico entre punta y muestra constante en donde se puede apreciar la detección de más de 30 estados de potencial imagen.

1.2.1.2c Régimen de contacto puntual

El último de los regímenes de transporte accesibles al STM es el denominado régimen de contacto. Si bien en esta tesis no se presentarán resultados experimentales en este régimen, merece sin duda ser mencionado por la gran importancia que el STM tiene en esta área de estudio del transporte electrónico. La espectroscopía de contacto puntual tiene su origen en los experimentos de uniones túnel cortocircuitadas, para las cuales la conductancia G=I/V mostraba un comportamiento no lineal, a diferencia de lo que cabría esperar de la ley de Ohm para constricciones macroscópicas [Yanson '74, Jansen '77]. A partir de estos experimentos, la espectroscopía de contacto se constituyó como un fructífera técnica de la que obtener información sobre la cuantización de la conductancia o acerca de la interacción electrónica con diversos tipos de excitaciones (fonones, magnones...) en el contacto nanométrico. Posteriormente, la aparición del STM supuso un claro avance en este campo por diversas razones. En primer lugar, la únión metal-metal es única y realmente controlable en altura z con la punta, lo que permite un estudio de la región de transición de túnel al contacto[Kröger '09]. Además, la región de contacto puntual en STM puede ser tan estrecha como un único átomo, lo cual hace de esta técnica la herramienta más adecuada para observar fenómenos de cuantización de la conductancia en sistemas metálicos[Dürig '90, Pascual '93, Pascual '95, Scheer '98], materiales cuya longitud de onda de Fermi es por lo general inferior a 1nm. Así pues, a día de hoy la espectroscopía de contacto con STM permite el estudio del transporte balístico electrónico a través de átomos o moléculas individuales[Yazdani '96, Moresco '01, Néel '07], contactos que pueden ser visualizados además antes y después de los experimentos.

1.2.2 STS adquirida mediante detección sensible a la fase (PSD) con Lock-In

Como ya se ha señalado anteriormente, la señal de conductancia diferencial G=dI/dV en STS puede ser adquirida experimentalmente por diferenciación numérica de una curva I/V o bien mediante la técnica denominada de lock-in que se describe en este apartado. Este modo de medida permite detectar variaciones en G muy pequeñas mediante una modulación AC de la corriente túnel a una frecuencia determinada ω que será inducida desde el voltaje bias. Además, el lock-in cuenta con la ventaja de sintonizar únicamente la señal de frecuencia ω de interés suprimiendo otras frecuencias provenientes del ruido que suelen acompañar a la señal que, en este caso, es la corriente túnel.

Para realizar una curva dI/dV con esta técnica se hace necesario superponer a la componente continua del voltaje entre punta y muestra V una componente alterna sinusoidal de amplitud B y frecuencia ω constantes,

$$V_r = B\cos(\omega_0 t) \qquad (1.14)$$

Si ω se encuentra por encima de la frecuencia de respuesta del circuito de retroalimentación o éste simplemente se encuentra desconectado, la corriente túnel quedará igualmente modulada y tras convertirse a una señal de voltaje en el preamplificador,

$$V_{I} = V_{DC} + A_{\omega_{0}} \cos(\omega_{0}t) + \sum_{i} Q_{i} \cos(\omega_{i}t)$$
(1.15)

donde V_{DC} es la componente continua de la señal, $A_{\omega_0}(V)$ la amplitud de la respuesta y el tercer término recoge otras frecuencias provenientes del ruido en la corriente túnel. Estas dos señales $V_r y V_I$ constituyen las señales de entrada del lock-in a partir las cuales se devolverá un voltaje continuo de salida V_{out} proporcional a la conductancia diferencial para una energía E=eV. Para esto, tras filtrar la señal I_V con un filtro pasabanda, se multiplican ambas señales siendo entonces la señal de salida

$$V_{PSD} = A_{\omega_0} B \cos(\delta) + A_{\omega_0} B \cos(2\omega_0 t + \delta)$$
(1.16)

con δ un desfase arbitrario introducido en V_r entre las dos señales de entrada. Finalmente, si V_{PSD} pasa por un filtro pasabaja que elimine la parte oscilatoria (segundo término) y se escoge δ =0 para maximizar la señal, queda una señal de salida $V_{out} = A_{\omega_0}(V) \cdot B$ simplemente proporcional a la amplitud A_{ω_0} de la respuesta de la corriente túnel a la excitación del bias. Una curva dI/dV adquirida mediante lock-in se compondrá por tanto de la amplitud $A_{\omega_0}(V)$ para cada punto de V en el intervalo de energías escogido previamente. El hecho de que efectivamente A_{ω_0} es proporcional a dI/dV puede demostrarse fácilmente desarrollando I_T en series de Taylor

$$I(V_{DC} + B\cos(\omega_0 t)) = I(V_{DC}) + \frac{dI(V_{DC})}{dV}B\cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2!}\frac{d^2I(V_{DC})}{dV^2}B^2\cos^3(\omega_0 t) + \cdots$$
(1.17)

donde la amplitud de la señal con frecuencia ω_0 puede hacerse corresponder con A en (1.15) y viene dada por

$$A_{\omega_0} = \frac{dI(V_{DC})}{dV}B + \frac{1}{8}\frac{d^3I(V_{DC})}{dV^3}B^3 + \cdots$$
(1.18)

Si la modulación es lo suficientemente pequeña (en práctica ~1mV), A_{ω_0} es simplemente proporcional a dI/dV y también por tanto a la DOS. La figura 1.7 esquematiza el proceso de detección sensible a la fase (figura 1.7a) descrito e ilustra el efecto de la modulación en una curva I/V (figura1.7b).

Por último, es importante señalar que la resolución energética en una curva dI/dV vendrá determinada, entre otros factores como la temperatura (ver apartado 1.3) o el ruido eléctrico (ver capítulo 2), por la amplitud B de la señal de excitación V_r . La señal de salida del lock-in es proporcional no sólo a la amplitud de respuesta A del sistema sino también a la amplitud B, por lo que aumentar esta última para conseguir una mayor señal tiene como contrapartida integrar la conductancia diferencial en un intervalo de energías mayor. Se puede demostrar fácilmente que el ensanchamiento de G instrumental debido a la modulación es aproximadamente $1.7 \cdot B$ [Crampin '05b]. Generalmente, con el fin de evitar este ensanchamiento, se suele recurrir a tiempos de promediado mayores en la respuesta del

demodulador (PSD) así como a más altas frecuencias de modulación en lugar de aumentar la amplitud de salida mediante la modulación. Esto sin embargo exige una estabilidad mayor en la distancia punta-muestra durante la medida de cada punto dI/dV (recuérdese que el circuito de retroalimentación se encuentra desconectado en una curva I/V). En la figura 1.7c se demuestra experimentalmente el efecto del ensanchamiento instrumental debido a la modulación del lock-in. En el ejemplo mostrado, el espectro superconductor del Pb queda claramente atenuado al aumentar la modulación, lo cual equivaldría a trabajar a una temperatura mayor que 1.5K. En el apéndice A de esta tesis, se presenta un trabajo acerca de las propiedades superconductoras de partículas cero-dimensionales para el que se realizan ajustes a este tipo de espectros, quedando patente la necesidad de minimizar el ensanchamiento instrumental para una correcta interpretación de los datos experimentales. Otra fuente de ensanchamiento a tener en cuenta proviene del ruido eléctrico, especialmente de las altas frecuencias (RF) cuyo efecto es similar a una modulación adicional. La eliminación de RF en un sistema experimental se detalla en el siguiente capítulo.



Figura 1.7: Técnica Lock-In - a) Esquema de funcionamiento de un Lock-In en el que se muestran la corriente túnel modulada (V₁ en negro) y la modulación de referencia (V_r en rojo) como señales de entrada al circuito. Tras ser multiplicadas por el demodulador (PSD) la señal de salida final es un voltaje DC proporcional a la DOS. b) Curva I/V ficticia que relaciona las amplitudes de las señales involucradas con un incremento de la conductancia . A la derecha se muestra los distintos valores de salida V_{out} frente al voltaje, curva que se encuentra relacionada con la LDOS. c) Ensanchamiento instrumental debido a la modulación en espectros superconductores normalizados adquiridos consecutivamente en un mismo cluster de Pb a1.5K.

1.2.3 Espectroscopía de efecto túnel resuelta espacialmente

La espectroscopía túnel hasta aquí descrita se basa en la realización de curvas de las que se extrae una determinada información en un punto determinado de la superficie. Sin embargo, la mayor ventaja del STM es precisamente la capacidad de resolver este tipo de información espectroscópica en el espacio real con resolución atómica sobre un área determinada de la muestra. De esta forma, desde el punto de vista del transporte electrónico se pueden estudiar, por ejemplo, la localización de determinados estados o características particulares del espectro electrónico así como su extensión espacial. Existen principalmente dos tipos de medidas espectroscópicas con resolución espacial, los mapas de conductancia y los llamados CITS (*Current Imaging Tunneling Spectroscopy*).

De forma general, un CITS se compone de una colección de curvas de una variable de interés como función de otra variable independiente adquiridas en una región muestreada con NxN píxeles en el plano XY sobre la superficie. En cada píxel, además de la topografía se adquiere por tanto una curva de espectroscopía. En STS la variable independiente es la mayor parte de las veces el voltaje V. Al tomar cada una de estas curvas, la rampa de voltaje se realiza en P pasos discretos equidistantes dentro del intervalo de energías requerido. En cada uno de estos P valores del voltaje se pueden registrar simultáneamente una o varias variables como pueden ser la corriente túnel o la señal de lock-in proporcional a la DOS en caso de estar modulando. Una vez adquiridas las curvas en los N² píxeles se obtienen P mapas espaciales (tantos como puntos en el muestreo de la curva) de corriente $I_{x,y}(V)$ que también pueden derivarse numéricamente para obtener (dI/dV)x.y(V) o P mapas de conductancia diferencial con lock-in $(dI/dV)_{x,v}(V)$, cada uno a una energía determinada dentro del intervalo de V. El tiempo de adquisición de un CITS se encuentra entre una y varias horas, si bien depende de diferentes parámetros como el número de puntos P por curva, el tiempo de adquisición de cada punto de la curva o el número N^2 de curvas en la matriz de topografía. Existe un método alternativo para obtener un mapa de conductancia a un voltaje único registrando simplemente el valor de salida del lock-in proporcional a la conductancia en cada punto de topografía al tomar una imagen de STM. Este método exige el uso de lock-in y sólo aporta información para una energía si bien proporciona una información similar a los mapas dI/dV extraídos mediante un CITS en un tiempo mucho más moderado. En particular, este método suele usarse para obtener una resolución tanto en espacio real como en el recíproco inalcanzable con un CITS ya que requerirían un tiempo inabordable experimentalmente. En el siguiente capítulo de la tesis se presentarán numerosos datos de STS resuelta espacialmente en sistemas de tipo grafeno con el fin de investigar la extensión espacial de estados localizados presentes en defectos puntuales y los patrones de interferencia electrónica de estos sistemas [Ugeda '10].

Un sistema modelo con el que ilustrar la relación entre la estructura electrónica y los mapas de conductancia es el Au(111), que tiene un estado de superficie en el que los electrones son prácticamente libres en el plano paralelo a la superficie (figura 1.5a). La dispersión electrónica de este estado es por lo tanto parabólica e isótropa para vectores de onda paralelos al plano. La presencia de este estado en un *gap* de volumen lo hace particularmente visible en una curva dI/dV (ver fig.1.5b). En la figura 1.8a se muestran mapas

de conductancia diferencial realizados a 6K sobre una misma región de Au(111) equidistantes en energía a partir del fondo de la banda para este sistema (-488meV) [Reinert '01, Nechaev '09]. En la imagen de topografía adquirida a -450mV se aprecia la reconstrucción $22x\sqrt{3}$ conocida como *herringbone* en ambas terrazas. El primero de los mapas de conductancia, medido a -450mV, revela una modulación de la densidad electrónica inducida por la reconstrucción que crea un potencial periódico para los electrones del estado de superficie [Chen '98, Burgi '02]. Esta modulación es todavía visible en un intervalo de 100mV hacia E_F como queda patente en el siguiente mapa a -350mV. Para el resto de energías, los electrones del estado de superficie no sienten dicho potencial y únicamente dispersan en presencia de defectos en la superficie como adsorbatos o escalones. Estos fenómenos de dispersión elástica en el plano de la superficie se reflejan en los mapas dI/dV en la formación de ondas estacionarias como producto de la interferencia coherente de las funciones de onda de los electrones cuasi-libres del estado de superficie. Las periodicidades de estas ondas estacionarias analizadas mediante transformadas de Fourier (FFT) de los mapas dI/dV aportan información directa del espacio recíproco a través del vector de scattering

$$\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i \tag{1.19}$$

con \vec{k}_r y \vec{k}_i los vectores de onda incidente y reflejada. En la figura 1.8b se muestran los contornos FFT de cada mapa de conductancia en los que se observa claramente una periodicidad única, caracterizada por una circunferencia de radio $2\pi/q$ dependiente de la energía eV. El valor de q en cada caso se corresponde con el proceso de dispersión más privilegiado que en este caso es la retrodispersión ($\vec{k}_r = -\vec{k}_i$) por lo que $|\vec{q}| = \vec{k}_r - \vec{k}_i = 2k$. De esta forma, a partir de los vectores \vec{q} podemos reconstruir la dispersión de las bandas involucradas en la dinámica electrónica de la superficie; en este caso el estado tipo Shockley del Au(111). Como se puede observar en la parte derecha de la figura 1.8b, los resultados de STS se muestran superpuestos a los de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES).

En definitiva, la espectroscopía túnel resuelta espacialmente tiene una importancia crucial para el estudio de la estructura electrónica de superficies y nanoestructuras, ya que resuelve espacialmente la DOS a una energía determinada a diferencia de las imágenes de STM donde la DOS en cada punto es el resultado de la contribución de los estados electrónicos desde E_F hasta eV.



Figura 1.8: STS resuelta espacialmente: Mapas de conductancia - a) Mapas de conductancia adquiridos con lock-in a distintas energías sobre la misma región. Parámetros: $I_t = 1nA$, $V_{mod} = 10mV$, f = 2.3kHz. Abajo en escala de grises se muestra la imagen de topografía de la región (30nm x 30 nm, V= -450mV). b) Izq: FFT de cada mapa dI/dV en los que se observa evolución del anillo de radio q=2kn. Der: Representación de los datos de STS extraídos de las FFT en comparación con la dispersión del estado de superficie polarizado en espín observada mediante fotoemisión [Nechaev '09].

1.3 ¿Por qué baja temperatura?

La implementación de temperaturas criogénicas en sistemas de ultra alto vacío (UHV, Ultra High Vacuum) y en particular en la microscopía de efecto túnel trae consigo una complejidad instrumental notable así como un considerable aumento del coste de los equipos. Desde el punto de vista instrumental, uno de los principales desafíos que se presenta ante un diseño experimental que combine las técnicas de ultra alto vacío y baja temperatura es la elección de los materiales. Los materiales aptos para criogenia que, por lo general, suelen presentar unas características muy determinadas de acuerdo a un uso específico (por ejemplo, una alta conductividad térmica a baja temperatura y/o un bajo coeficiente de dilatación), han de combinar simultáneamente una baja presión de vapor a temperatura ambiente para hacerlos compatibles con UHV. Como resultado, todos estos condicionantes restringen el número de materiales apropiados para estos fines a unos pocos elementos, aleaciones o materiales orgánicos. Una descripción detallada de los materiales utilizados en la construcción del UHV-LT-STM se realiza en el capítulo 2 de la presente tesis. Paralelamente, otro de los principales retos que presenta la baja temperatura en un diseño es el aislamiento térmico del aparato experimental. Una correcta termalización del sistema a una temperatura cercana a la del líquido refrigerante resulta indispensable para garantizar un correcto funcionamiento de nuestro equipo experimental así como para minimizar el consumo de refrigerante.

Para el caso particular de la microscopía de efecto túnel, la introducción de la criogenia en un esquema experimental plantea también numerosos problemas instrumentales. Debido a la exigente condición de estabilidad mecánica de estos microscopios, el aislamiento antivibratorio del STM respecto del resto del sistema resulta una cuestión primordial en cualquier diseño instrumental. Es bien sabido que los criostatos son una fuente importante de ruido mecánico debido principalmente a la evaporación del líquido refrigerante (generalmente N_2 y ^{3,4}He líquido) o a su paso por el dedo frío en el caso de los criostatos de flujo continuo. Así pues, el desacoplo mecánico del microscopio ha de ser compatible en su diseño con un acoplo térmico que asegure la termalización del sistema. Desde el primer microscopio de baja temperatura a 4K desarrollado por Donald Eigler en la segunda mitad de la década de los 80, se pueden encontrar una gran variedad de diseños en la literatura que usan métodos de enfriamiento tanto pasivos como activos. En los diseños de enfriamiento pasivos la cabeza del STM se encuentra en contacto mecánico con un punto frío (dedo frío) del criostato a una temperatura determinada y una vez termalizada se desacopla mecánicamente alguna etapa que contiene el escáner y la muestra. Finalmente, si el STM se encuentra convenientemente aislado de pérdidas por conducción y radiación, éste se mantendrá a dicha temperatura. Este tipo de enfriamiento es el habitual en un 4K-STM, incluyendo el que se describe en la presente tesis. No obstante, una de las principales desventajas de este tipo de enfriamiento es la dificultad para operar en un amplio intervalo de temperaturas. Por contra, los diseños que incorporan enfriamientos denominados activos se caracterizan por ser más versátiles en temperatura. Buena parte de estos diseños incorporan trenzas metálicas flexibles que actúan como intercambiadores de calor entre el criostato y el STM, minimizando a la vez la transmisión de vibraciones mecánicas propia de los sistemas de criogenia. Los microscopios de temperatura variable con estos esquemas de funcionamiento suelen tener limitada la

temperatura mínima de trabajo por encima de los 10K y a menudo únicamente se varía la temperatura de la muestra, lo cual, como veremos a continuación, limita las ventajas de estos sistemas.

No obstante, a pesar de las dificultades instrumentales hasta ahora descritas en relación a la criogenia aplicada a la microscopía de efecto túnel en UHV, ésta es una técnica que ha experimentado un notable crecimiento y desarrollo en las dos últimas décadas. Esto es así debido a las numerosas e importantes ventajas que la baja temperatura confiere al STM. A continuación se detallan las principales características de operación de este tipo de microscopios:

• Estabilidad mecánica:

El fenómeno de la dilatación térmica de los materiales, tan relevante en la vida cotidiana, tiene también un efecto importante en la microscopía de efecto túnel. Desde un punto de vista microscópico, el parámetro de red promedio en una red cristalina de cualquier material es función de las frecuencias fonónicas presentes a una temperatura dada. Así pues, el volumen macroscópico ocupado por el material variará para cada temperatura [Ashcroft '76]. En un STM convencional, ligeros cambios de temperatura en las piezas que componen el microscopio dan lugar a un desplazamiento relativo entre la punta y la muestra tanto en la dirección vertical como en la paralela a ésta. Este efecto se conoce como deriva térmica y condiciona los modos de medida tanto en topografía como en espectroscopía túnel. La deriva térmica en el plano paralelo a la superficie conlleva problemas de distorsión en las imágenes de STM así como desplazamientos indeseados de la punta fuera de la zona nanométrica de interés. No obstante, la deriva perpendicular a la superficie resulta aún más crítica debido a la dependencia exponencial de la corriente túnel con la separación punta-muestra descrita en el apartado 1.1.1. Se puede estimar fácilmente que una deriva térmica vertical de 1Å en rango túnel requeriría de una estabilidad en temperatura en el STM de aproximadamente 0.1mK. Aún así, la corriente túnel variaría en, aproximadamente, un orden de magnitud por efecto de dicha deriva, variación inaceptable en medidas de topografía y, especialmente, de espectroscopía túnel.

Con el fin de minimizar la deriva térmica en un STM, se recurre a diseños que compensen las dilataciones/contracciones de las diferentes partes del microscopio. Un conocido ejemplo es el microscopio de tipo beetle/besocke [Besocke '87, Frohn '89] cuya simetría y reducido tamaño le confiere una alta estabilidad mecánica. Diseños posteriores, optimizados mediante cálculos de elementos finitos para el comportamiento térmico del STM, han permitido alcanzar excelentes niveles de estabilidad en microscopios de temperatura variable [Kuipers '95]. Paralelamente, una correcta elección de los materiales de las distintas piezas del STM es igualmente importante para conseguir unos niveles de deriva térmica tolerables. Por lo general, suelen escogerse materiales de bajo coeficiente de dilatación térmica así como coeficientes similares entre distintos materiales.

Los niveles de deriva térmica habituales en un STM convencional son del orden de 1Å/min (SPM 150 Aarhus, Specs GmbH), razón por la cual se suele obtener información de topografía mediante el método de corriente constante donde un algoritmo de
retroalimentación varía la distancia punta-muestra para mantener la corriente túnel constante. En cuanto a la deriva térmica paralela a la superficie, actualmente existen sofisticados métodos de software de compensación en tiempo real que permiten mantener la punta sobre la misma área de medida de forma permanente [Gómez-Rodríguez '96, Brihuega '05, Horcas '07].

No obstante, a pesar de los avances conseguidos para evitar la deriva térmica en las microscopías de proximidad, es la criogenia la técnica que ha constituido una revolución al respecto. Como se ha comentado anteriormente, el origen de la deriva térmica se encuentra en ligeros cambios de temperatura en las distintas piezas que componen el microscopio. Así pues, al someter el sistema experimental a una termalización a temperaturas criogénicas se consigue que todas las piezas que lo componen queden a la misma temperatura sin apenas experimentar cambios en su tamaño. A nivel microscópico, esto se traduce en un desplazamiento punta-muestra en torno a 1Å/h para un instrumento correctamente anclado térmicamente al punto frío del criostato y debidamente aislado de pérdidas térmicas. La altísima estabilidad mecánica de este tipo de microscopios hace posible el control de la materia a escala atómica como demostró el grupo de D.M. Eigler en IBM (Almaden, EEUU), primeros desarrolladores de un STM de baja temperatura (4K) [Eigler '90]. La posibilidad de manipular átomos individuales con la punta de un STM ha permitido acceder al estudio de nuevos fenómenos físicos mediante la construcción de nanoestructuras artificiales [Crommie '93, Manoharan '00, Braun '02]. Igualmente, innumerables propiedades físicas/ químicas tanto de átomos como de moléculas individuales han podido ser exploradas mediante LT-SPM (Low Temperature-Scanning Probe Microscopy) mediante técnicas de espectroscopía túnel y de fuerzas a baja temperatura [Stipe '98, Repp '04, Heinrich '04, Ternes '08]. La figura 1.9 recoge dos experimentos que demuestran el nivel de precisión alcanzable con este tipo de microscopios gracias a su estabilidad instrumental.

Por último, cabe destacar que el conocido efecto de no linealidad de respuesta en las cerámicas piezoeléctricas que componen los dispositivos de barrido quedan también reducidos a baja temperatura.



Figura 1.9: **Manipulación y caracterización con precisión atómica** - a) Corral cuántico elíptico realizado mediante manipulación atómica con 36 átomos de Co en Cu(111) para la demostración del *espejismo cuántico* [Manoharan'00]. b) Espectroscopía túnel y de fuerzas realizada simultáneamente sobre un átomo de Co (izquierda) y una molécula de CO derecha [Ternes '08].

Concretamente, la histéresis y el *creep* piezoeléctricos son los fenómenos que más contribuyen a esta no linealidad, si bien son fuertemente dependientes de la temperatura, disminuyendo su repercusión al bajar la temperatura [Pohl '86, Vieira '86, Vieira '87].

Alta resolución energética en STS:

Como se comentó en el apartado anterior dedicado a la espectroscopía túnel, la información de la estructura electrónica local se obtiene por lo general mediante el registro de la magnitud de la corriente túnel en función del voltaje V aplicado entre punta y muestra en un punto dado sobre la superficie. Concretamente, la conductividad diferencial (dI/dV), proporcional a la convolución de la DOS de la punta y la muestra, puede proporcionar valiosa información no sólo acerca de la localización energética de estados electrónicos de interés, sino también acerca de todas aquellas características físicas reflejadas en la anchura en energía de estos estados. Como ejemplos de este hecho, baste citar el tiempo de vida medio electrónico en estados de superficie o la temperatura Kondo en una resonancia Abrikosov-Suhl [Hewson '93, Crampin '05b].

Sin embargo, para extraer correctamente toda la información que brinda la conductancia diferencial de túnel, se hace necesario tener en cuenta el efecto que el ensanchamiento térmico tiene en el proceso túnel. Si atendemos a la expresión para la corriente túnel según el formalismo de Tersoff-Hamann que se dedujo en el apartado 1.1.1:

$$I = \left(\frac{2\pi e}{\hbar}\right) \cdot \sum_{\mu\nu} f\left(E_{\mu}\right) \cdot \left[1 - f\left(E_{\nu} + eV\right)\right] \cdot \left|M_{\mu\nu}\right|^{2} \cdot \delta\left(E_{\mu} - E_{\nu}\right)$$
(1.20)

donde

$$f(E) = \frac{1}{1 + exp\left[\frac{E - E_F}{k_B T}\right]}$$
(1.21)

es la función de distribución de Fermi-Dirac que resulta ser dependiente de la temperatura. Así pues, la conductancia diferencial que se obtiene en una curva dI/dV será proporcional a la LDOS de punta y muestra en convolución con la derivada de la distribución de Fermi-Dirac,

$$\frac{f'(E)}{f'(E=E_F)} = \frac{4 \cdot e^{E/k_B T}}{\left[1 + e^{E/k_B T}\right]^2} \qquad (1.22)$$

cuya FWHM $\approx 3.5k_BT$ (ver figura 1.10a). Este ensanchamiento térmico a 4.2K es aproximadamente 1.3mV. En la figura 1.10b se ilustra el efecto del ensanchamiento térmico a distintas temperaturas sobre un hipotético estado electrónico de anchura 0.4meV.



Figura 1.10: Influencia de la temperatura en la resolución de STS - a) Derivada de la función de distribución de Fermi-Dirac que interviene en el ensanchamiento térmico en STS. La anchura de la función a media altura es 3.5kT. b) Ensanchamiento de un estado simulado mediante una función lorentziana de anchura media 0.4meV para distintas temperaturas. Interior: Esquema de una unión túnel con el ensanchamiento térmico en punta y muestra.

• Ausencia de difusión térmica y limpieza extrema (criobombeo):

A temperaturas criogénicas cercanas a 4K, la mayoría de los procesos de difusión térmicos en superficies se encuentran desactivados [Seebauer '95, Repp '03]. La ausencia de difusión de átomos o moléculas sobre la superficie evita fluctuaciones en la corriente túnel permitiendo además abordar el estudio de adsorbatos individuales a escala atómica. La inmovilidad de gran parte de las especies químicas a 4K unida a la extraordinaria estabilidad de la posición y distancia punta-muestra anteriormente comentadas posibilitan la realización de manipulaciones atómicas o espectroscopía túnel de alta resolución espacial [Stipe '98, Fernandez-Torrente '08].

Otra ventaja adicional a 4.2K relacionada con los procesos desactivados térmicamente se refiere a la extrema baja presión existente en instrumentos termalizados a estas temperaturas. Esto se debe a la nula desorción de átomos o moléculas de las superficies tanto del criostato como del STM a 4.2K que garantizan una limpieza de las superficies bajo estudio durante un tiempo de semanas sin necesidad de volver a prepararlas. Se estima que la presión residual a 4K de estos sistemas alcanza los 10⁻¹⁴Torr, aproximadamente tres órdenes de magnitud por debajo de las presiones habituales de un sistema de UHV sin criobombeo.

• Nuevos fenómenos físicos:

Aparte de las ya comentadas ventajas de trabajar a temperaturas criogénicas, es obvio que existen un sinfín de nuevos fenómenos físicos sólo accesibles a baja temperatura. En 1908 el físico holandés H. Kammerlingh Onnes consiguió la licuefacción del ⁴He y tan sólo 3 años después alcanzó uno de los mayores hitos de la física de la materia condensada del siglo XX, el descubrimiento del fenómeno de la superconductividad [Onnes '11]. Desde entonces y hasta nuestros días, son innumerables los nuevos campos de investigación que se han abierto gracias a la técnica de bajas temperaturas. Para dar una idea de la dimensión del avance que ha supuesto la criogenia en la física moderna, baste reseñar que hasta nueve premios nobeles han sido concedidos en el último siglo directamente relacionados con fenómenos de baja

temperatura. Por citar algunos de ellos, la superconductividad (1913, 1972, 1973, 1987, 2003), la superfluidez (1996, 2003) o el condensado de Bose-Einstein (2001).

Para las microscopías de proximidad, la irrupción de la baja temperatura a partir de comienzos de la década de los 90, ha supuesto igualmente una revolución en cuanto a los fenómenos a estudiar en superficie. Mención especial merecen aquellos fenómenos de bajas temperaturas en sistemas de reducida dimensionalidad, donde el STM se muestra como una herramienta particularmente potente. El estudio de transiciones de fase estructurales, electrónicas o magnéticas en sistemas bidimensionales o unidimensionales constituyen un buen ejemplo donde el LT-STM puede acceder al estado fundamental del sistema a baja temperatura. En referencia a nuevos fenómenos físicos sólo accesibles a baja temperatura, en el apéndice A de la presente tesis se describe un experimento en el que se estudian las propiedades superconductoras de nanopartículas 0D individuales a temperaturas del orden de 1K [Bose '10, Brihuega '11].

1.4 Tendencias y perspectivas en el campo

A la conclusión de la presente tesis doctoral se habrán cumplido veinte años de la primera demostración experimental del funcionamiento de un STM de baja temperatura en UHV [Eigler '90]. Desde entonces, el enorme potencial de la técnica ha dado lugar a numerosos desarrollos instrumentales que han hecho del STM una técnica de gran versatilidad para muy diversos campos de investigación en la física y química modernas. Así, respecto a la temperatura, a día de hoy ya existen sistemas de UHV que albergan microscopios que operan en rangos inferiores a 100mK. De forma comercial ya se encuentran disponibles sistemas por debajo de 1K, habitualmente denominados SubK-STM, cuya aplicación se centra principalmente en la espectroscopía de alta resolución. Igualmente, la implementación de magnetismo mediante la aplicación con la baja temperatura en sistemas de UHV. Sin embargo, todos estos sistemas continúan siendo muy costosos y requieren de un alto grado de especialización para su manejo; de hecho al inicio de esta tesis no existía ningún UHV-4K-STM en España y a día de hoy sigue siendo el único equipo de desarrollo propio.

Dos aplicaciones del STM ampliamente desarrolladas en los últimos años y en general ligadas a sistemas de UHV son la microscopía de efecto túnel polarizada en spin (SP-STM/STS, *Spin Polarized-STM/STS*) y la excitación/emisión fotónica con STM (*PSTM, Photon-STM*). La primera de estas técnicas descansa sobre una característica que no contemplan los formalismos teóricos anteriormente descritos; el spin del electrón. Para materiales paramagnéticos esta aproximación está justificada ya que la densidad electrónica no depende del spin. Sin embargo, en sistemas anti/ferromagnéticos existirá un desbalance de ocupación en la distinta densidad de estados de cada spin que se reflejará en la corriente túnel si la punta se encuentra también magnetizada. En una unión túnel magnética, la conductancia dependerá de la orientación relativa entre las magnetizaciones de ambos electrodos. Así, una punta de STM magnetizada en una dirección particular será sensible a diferentes dominios

magnéticos a escala nanométrica y, en último término, al momento magnético de un átomo individual [Wiesendanger '09]. La otra técnica arriba mencionada, en la que se combina el STM criogénico con métodos ópticos de excitación de la unión túnel por radiación y/o detección de la luminiscencia, ha experimentado un fuerte impulso recientemente gracias a la posibilidad de realizar espectroscopía óptica molecular con una resolución sin precedentes en el campo [Nazin '03].

Por último, cabe mencionar que de la familia de microscopías de proximidad a la que el STM pertenece, la microscopía de fuerzas atómicas (AFM, *Atomic Force Microscopy*) ha adquirido un protagonismo sustancial equiparable al STM para estudios a la escala atómica. Pese a ser inicialmente concebido con una resolución menor a la del STM, integrado en un sistema de UHV y operado en el modo dinámico de modulación en frecuencias se puede obtener resolución atómica de forma rutinaria en todo tipo de superficies, también aislantes. Además, estos sistemas a baja temperatura proporcionan a día de hoy una resolución espectroscópica extraordinaria en fuerzas (~10pN) compatible con medidas simultáneas de corriente túnel. La integración de este tipo de sistemas de UHV que combinen medidas de STM y AFM a la escala atómica es actualmente uno de los retos principales de la comunidad de las microscopías de proximidad, si bien es seguro que proporcionarán infinidad de asombrosos resultados como los ya publicados al respecto [Ternes '08, Gross '09]. El Laboratorio de Nuevas Microscopías se encuentra actualmente desarrollando un sistema de estas características (UHV-LT-AFM/STM) de diseño propio [Nicoara] que se encontrará plenamente operativo próximamente.

1.5 Bibliografía

[Ashcroft '76] N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, "Solid state physics" (Brooks/Cole, Cornell University, 1976).

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

[Becker '85] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, and B. S. Swartzentruber," *Electron interferometry at crystal surfaces*", **Physical Review Letters** 55, 987 (1985).

[Besocke '87] K. Besocke,"An easily operable scanning tunneling microscope", Surface Science 181, 145 (1987).

[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).

[Binnig '82] G. Binnig, H. Rohrer, C. H. Gerber, and E. Weibel,"*Tunneling through a controllable vacuum gap*", **Applied Physics Letters** 40, 178 (1982).

[Binning '85] G. Binning et al.,"*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 (London)** 413, 616 (2001).

[Bose '10] S. Bose *et al.*,"*Observation of shell effects in superconducting nanoparticles of Sn*", **Nature Materials** 9, 550 (2010).

[Braun '02] K. F. Braun, and K. H. Rieder,"*Engineering electronic lifetimes in artificial atomic structures*", **Physical Review Letters** 88, 096801 (2002).

[Brihuega '05] I. Brihuega, O. Custance, R. Pérez, and J. M. Gómez-Rodríguez,"*Intrinsic character of the (3x3) to (root 3x root 3) phase transition in Pb/Si(111)*",**Physical Review Letters** 94, 046101 (2005).

[Brihuega '11] I. Brihuega et al.,"Direct observation of thermal fluctuations in single, isolated superconducting Pb nanoparticles",http://arxiv.org/abs/0904.0354 (2011).

[Burgi '02] L. Burgi, H. Brune, and K. Kern,"*Imaging of electron potential landscapes on Au*(111)",**Physical Review Letters** 89, 176801 (2002).

[Caamano '99] A. J. Caamano et al.,"Field emission interferometry with the scanning tunneling microscope", Surface Science Letters 426, 420 (1999).

[Crampin '05a] S. Crampin,"*Lifetimes of stark-shifted image states*",**Physical Review Letters** 95, 046801 (2005a).

[Crampin '05b] S. Crampin *et al.*,"*Resonator design for use in scanning tunneling spectroscopy studies of surface electron lifetimes*", **Physical Review B** 72, 035443 (2005b).

[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).

[Chen '98] W. Chen, V. Madhavan, T. Jamneala, and M. F. Crommie," *Scanning tunneling microscopy observation of an electronic superlattice at the surface of clean gold*", **Physical Review Letters** 80, 1469 (1998).

[Dougherty '07] E. R. Dougherty *et al.*,"*Tunneling spectroscopy of Stark-shifted image potential states on Cu and Au surfaces*",**Pysical Review B** 76, 125428 (2007).

[Dürig '90] U. Dürig, O. Züger, and D. W. Pohl," *Observation of metallic adhesion using the scanning tunneling microscope*", **Physical Review Letters** 65, 349 (1990).

[Echenique '02] P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. Chulkov, and V. M. Silkin," *Image-potential-induced states at metal surfaces*", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 126, 163 (2002).

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

[Fernandez-Torrente '08] I. Fernandez-Torrente, K. J. Franke, and J. I. Pascual," *Vibrational Kondo Effect in Pure Organic Charge-Transfer Assemblies*", **Physical Review Letters** 101, 217203 (2008).

[Frohn '89] J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke, and M. Teske," *Coarse tip distance adjustment and positioner for a scanning tunneling microscope*", **Review of Scientific Instruments** 60, 1200 (1989).

[Giaever '74] I. Giaever,"Review of Modern Physics 46, 245 (1974).

[Giovannetti '08] G. Giovannetti et al.,"Doping graphene with metal contacts", Physical Review Letters 101, 026803 (2008).

[Gómez-Rodríguez '96] J. M. Gómez-Rodríguez et al.,"*Real-time observation of the dynamics of single Pb atoms on Si*(111)-(7x7) by scanning tunneling microscopy", **Physical Review Letters** 76, 799 (1996).

[Gross '09] L. Gross et al.,"The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy", Science 325, 1110 (2009).

[Heinrich '04] A. J. Heinrich, J. A. Gupta, C. P. Lutz, and D. M. Eigler," *Single-atom spin-flip spectroscopy*", Science 306, 466 (2004).

[Hewson '93] A. C. Hewson, "*The Kondo problem to heavy fermions*" (Cambridge University press, Cambridge, 1993).

[Hofer '03] W. A. Hofer, A. S. Foster, and A. L. Shluger," *Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale*", **Reviews of Modern Physics** 75, 1287 (2003).

[Horcas '07] I. Horcas *et al.*,"*WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*",**Review of Scientific Instruments** 78, 013705 (2007).

[Jansen '77] A. G. M. Jansen, F. M. Mueller, and P. Wyder, "Direct measurement of electron-phonon coupling $\alpha^2 F(\omega)$ using point contacts: Noble metals", Physical Review B 16, 1325 (1977).

[Jung '95] T. Jung, Y. W. Mo, and F. J. Himpsel,"*Identification of Metals in Scanning Tunneling Microscopy via Image States*", Physical Review Letters 74, 1641 (1995).

[Kröger '09] J. Kröger *et al.*,"*Single-atom contacts with a scanning tunnelling microscope*", New Journal of Physics 11, 125006 (2009).

[Kuipers '95] L. Kuipers *et al.*,"*Design and performance of a high-temperature, high-speed scanning tunneling microscope*",**Review of Scientific Instruments** 66, 4557 (1995).

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

[Manoharan '00] H. C. Manoharan, C. P. Lutz, and D. M. Eigler," *Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure*", Nature 403, 512 (2000).

[Moresco '01] F. Moresco *et al.*,"*Conformational changes of single molecules induced by scanning tunneling microscopy manipulation: A route to molecular switching*",**Physical Review Letters** 86, 672 (2001).

[Nazin '03] G. V. Nazin, X. H. Qiu, and W. Ho,"*Atomic engineering of photon emission with a scanning tunneling microscope*", **Physical Review Letters** 90, 216110 (2003).

[Nechaev '09] I. A. Nechaev *et al.*,"*Hole dynamics in a two-dimensional spin-orbit coupled electron system: Theoretical and experimental study of the Au(111) surface state*",**Physical Review B** 80, 113402 (2009).

[Néel '07] N. Néel et al.,"Controlled contact to a C-60 molecule", Physical Review Letters 98, 065502 (2007).

[Nicoara] N. Nicoara et al.," Design of a Low Temperature-UHV Atomic Force Microscope", Sin publicar.

[Onnes '11] H. K. Onnes,"*The resistance of pure mercury at helium temperatures*", Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden 12, 120 (1911).

[Pascual '93] J. I. Pascual et al.,"Quantum Contact in Gold Nanostructures by Scanning-Tunneling-Microscopy", Physical Review Letters 71, 1852 (1993).

[Pascual '95] J. I. Pascual et al.,"Properties of Metallic Nanowires - from Conductance Quantization to Localization", Science 267, 1793 (1995).

[Paz '05] O. Paz, I. Brihuega, J. M. Gomez-Rodriguez, and J. M. Soler,"*Tip and surface determination from experiments and simulations of scanning tunneling microscopy and spectroscopy*", Physical Review Letters 94, 056103 (2005).

[Paz '06] O. Paz, and J. M. Soler," *Efficient and reliable method for the simulation of scanning tunneling images and spectra with local basis sets*", **Physica Status Solidi B-Basic Research** 243, 1080 (2006).

[Pohl '86] D. W. Pohl,"Some criteria in scanning tunneling microscopy", **IBM Journal of Research and development** 30, 417 (1986).

[Reinert '01] F. Reinert *et al.*,"*Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy*",**Physical Review B** 63, 115415 (2001).

[Repp '04] J. Repp, G. Meyer, F. E. Olsson, and M. Persson," *Controlling the charge state of individual gold adatoms*", **Science** 305, 493 (2004).

[Repp '03] J. Repp, G. Meyer, K. H. Rieder, and P. Hyldgaard," *Site determination and thermally assisted tunneling in homogenous nucleation*", **Physical Review Letters** 91, 206102 (2003).

[Scheer '98] E. Scheer *et al.*,"*The signature of chemical valence in the electrical conduction through a singleatom contact*",**Nature** 394, 154 (1998).

[Seebauer '95] E. G. Seebauer, and C. E. Allen,"*Estimating Surface-Diffusion Coefficients*",**Progress in Surface Science** 49, 265 (1995).

[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).

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

[Ternes '08] M. Ternes et al.,"The force needed to move an atom on a surface", Science 319, 1066 (2008).

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

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

[Ugeda '10] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, and J. M. Gomez-Rodriguez," *Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism*", Physical Review Letters 104, 096804 (2010).

[Vieira '86] S. Vieira," *The behavior and calibration of some piezoelectric ceramics used in the STM*", **IBM** Journal of Research and development 30, 553 (1986).

[Vieira '87] S. Vieira, M. A. Ramos, and R. Villar," *Piezoelectric behavior of several ceramic materials at low-temperatures*", Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers 26, 1711 (1987).

[Wiesendanger '09] R. Wiesendanger," *Spin mapping at the nanoscale and atomic scale*", **Reviews of Modern Physics** 81, 1495 (2009).

[Yanson '74] I. K. Yanson,"*Non linear effects in electric-conductivity of point junctions and electron-phonon interaction in normal metals*",**Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki** 66, 1035 (1974).

[Yazdani '96] A. Yazdani, D. M. Eigler, and N. D. Lang," Off-resonance conduction through atomic wires", Science 272, 1921 (1996).

[Young '71] R. Young, J. Ward, and F. Scire," *Observation of Metal-Vacuum-Metal Tunneling, Field emission, and the Transition Region*", Physical Review Letters 27, 922 (1971).

[Young '72] R. Young, J. Ward, and F. Scire,"*Topografiner - Instrument for measuring surface microtopography*", **Review of Scientific Instruments** 43, 999 (1972).

Capítulo 2

Desarrollo de un microscopio de efecto túnel de baja temperatura en condiciones de UHV para la caracterización electrónica de nanoestructuras



"La ciencia rivaliza con la mitología en milagros" R. W. Emerson

2.1 Introducción

En este segundo capítulo se realiza una exhaustiva descripción del sistema experimental desarrollado y posteriormente utilizado en el transcurso de mi tesis doctoral. Este desarrollo instrumental, que incluye un diseño original tanto de la cabeza del LT-STM como del propio sistema de UHV que lo contiene y de buena parte de sus facilidades, es fruto de un ambicioso proyecto que se inició a finales de 2005 en el *Laboratorio de Nuevas Microscopías*. A partir de entonces, bajo la supervisión del Dr. José María Gómez Rodríguez, me dediqué por completo al desarrollo instrumental de un sistema cuya tecnología aún no se encontraba disponible en España. En diciembre de 2008, tras cerca de tres años de empeño, el primer STM de baja temperatura (4.2K) en condiciones de UHV íntegramente desarrollado en España se encontraba plenamente operativo.

Las razones para llevar a cabo este proyecto y que justifican una inversión económica y de tiempo tan importante son múltiples. En primer lugar bastaría hacer referencia al capítulo anterior en el cual se describen las ventajas de contar con este tipo de microscopios. Así, el estudio de las propiedades electrónicas mediante STS de alta resolución de átomos, moléculas individuales o nanoestructuras creadas artificialmente es, por ejemplo, algo únicamente accesible mediante UHV-LT-STM. En particular, como se verá en el siguiente capítulo, en los experimentos realizados con este nuevo sistema en defectos puntuales en sistemas de tipo grafeno se hace imprescindible el uso de esta técnica. Igualmente, este tipo de instrumental debe poder contribuir y ser complementario a la investigación que se desarrolla en un grupo como el Laboratorio de Nuevas Microscopías que ya cuenta con dos STM de temperatura variable y varios AFM que operan en distintos ambientes como el aire, líquidos o alto vacío. Por último, la experiencia instrumental adquirida en este UHV-LT-STM ha facilitado y contribuido al desarrollo de sistemas posteriores de mayor complejidad como es el caso del UHV-LT-NC-AFM, actualmente en su fase final de construcción.

La consecución de este proyecto es fruto de la contribución de numerosas personas y grupos de trabajo que se han visto involucrados en buena medida en el desarrollo instrumental. Así, la construcción de las piezas tanto del LT-STM como de buena parte del resto del sistema han sido realizadas en los Servicios generales de apoyo a la investigación experimental (SEGAINVEX) pertenecientes a la Universidad Autónoma de Madrid. Otra parte importante en la construcción de piezas del sistema, la adecuación del lugar de instalación del mismo así como el permanente apoyo logístico se debe al servicio técnico del departamento de Física de la Materia Condensada. La electrónica de control del STM y la implementación en el hardware/software de características exclusivas para STM/STS de baja temperatura es obra de Nanotec Electrónica S.L [Horcas '07]. Por último, hemos contado durante todo el desarrollo del apoyo de grupos de notoria experiencia en este campo como es el del Dr. Óscar Custance (NIMS, Japón) y el Prof. José Ignacio Pascual (Freie Univ. Berlín, Alemania).

El presente capítulo se divide en tres secciones. Primero se describe el sistema de UHV, las partes que lo componen y se especifican los distintos útiles instrumentales contenidos así como su disposición en éste. Posteriormente se explica en detalle el diseño propio que se ha realizado del microscopio de efecto túnel a baja temperatura en UHV y se comentan los distintos movimientos que configuran su operación. El último apartado del capítulo se reserva a las características técnicas de funcionamiento del LT-STM en el sistema de UHV en relación a su resolución experimental. Se describen los mecanismos de aislamiento del ruido tanto mecánico como eléctrico. Finalmente se muestran algunos experimentos que prueban su resolución de acuerdo con las características esperables a baja temperatura. En este capítulo se ha tratado de describir el sistema experimental en gran detalle, quizá más del que se requiere de cara a una tesis doctoral. Sin embargo, gran parte del manuscrito está ciertamente pensado para que sirva de manual de referencia para futuros estudiantes de doctorado que deseen familiarizarse con el sistema.

2.2 El sistema de ultra-alto-vacío

La descripción del UHV-LT-STM en este capítulo se hará de modo inverso al seguido durante el proceso de diseño. Inicialmente se diseñó la cabeza del microscopio (apartado 2.2), seguidamente se diseñaron las especificaciones que el criostato debía tener para albergar dicha cabeza y finalmente el resto de la campana de vacío, incluyendo todas las facilidades necesarias para asistir la operación del microscopio de baja temperatura. Si bien todas estas etapas aún resultaron ser interdependientes, de esta forma resultaba más sencillo solventar cualquier error o eventualidad en el diseño así como contar con la cabeza con antelación para realizar pruebas al aire. El sistema completo fue desarrollado mediante el programa de diseño asistido Autocad 3D/2D [Autodesk].

En la figura 2.1 se muestran dos vistas diferentes del equipo completo donde se indican sus partes fundamentales. La cámara de vacío, un único cuerpo cilíndrico de acero inoxidable (tipos 304L y 316L) con pulido interno de erosión para UHV, se subdivide en dos cámaras independientes mediante una válvula de guillotina de 4" (100mm) de diámetro, soldada al cuerpo y situada aproximadamente en el centro. Ambas subcámaras cuentan con un sistema de bombeo propio mediante bombas iónicas que las hace independientes una vez se han alcanzado condiciones de UHV. La campana de UHV fue construida por VAB Vakuum-Anlagenbau GmbH de acuerdo al diseño realizado por nosotros para el sistema. Una de las subcámaras contiene principalmente el criostato de LHe y el LT-STM (naranja en fig. 2.1) y la otra está destinada a la preparación de muestras y puntas en condiciones de UHV (amarillo en fig. 2.1). Ambas cámaras se describirán con detalle en los apartados siguientes. La transferencia de muestras y puntas entre las dos cámaras se realiza mediante una pinza criogénica de diseño propio unida a un manipulador de VAB (azul en fig. 2.1a) que será descrita en el apartado 2.2.1. Para el intercambio de material entre el aire y la campana vacío se ha dotado al sistema de una precámara de UHV junto a la cámara de preparación y conectada a ésta mediante una barra comercial de translación. Esta precámara, conectada a un sistema de bombeo auxiliar, permite introducir o sacar muestras, evaporadores o puntas sin necesidad de romper el vacío en las cámaras principales de UHV. Este sistema de bombeo auxiliar, compuesto por una bomba turbomolecular (Varian V-301) asistida por una bomba seca primaria (Varian TriScroll 300), se encuentra ensamblado a la cámara de preparación y es el encargado de bombear el sistema completo hasta alcanzar condiciones de UHV.



Figura 2.1: Sistema de UHV - a) Vista superior del sistema de UHV que alberga el LT-STM. En código de colores se representa cada una de las partes fundamentales del sistema. b) Perspectiva oblicua 3D del sistema en el que se destacan algunas de las partes principales, en particular la disposición de las bombas de vacío y el criostato al que se encuentra anclado térmicamente el microscopio. c) Fotografía del UHV-LT-STM plenamente operativo en la actualidad.

Las presiones residuales estacionarias en ambas cámaras tras someter al sistema a un proceso de horneo a temperaturas cercanas a 200°C son inferiores a $1 \cdot 10^{-10}$ Torr. Adicionalmente, el sistema cuenta en la bomba iónica de la cámara de preparación con una sublimadora de Ti y un panel criogénico con los que se pueden reducir en un factor 2 las presiones de partida en UHV. Mención aparte merece la cámara de STM cuyas presiones dejan de ser medibles en caso de estar el criostato a 4.2K; ya que entonces éste actúa como una bomba criogénica adicional. Se estima que entonces las presiones son inferiores a $1 \cdot 10^{-13}$ Torr.

El equipo, cuyo peso se encuentra cercano a una tonelada, descansa sobre una instalación de aluminio que, a su vez, apoya sobre cuatro patas neumáticas que constituyen la primera etapa pasiva de aislamiento antivibratorio del sistema. Durante la etapa de diseño se ha procurado que el centro de gravedad del sistema quedara lo más centrado y bajo posible respecto al suelo con el fin de optimizar su estabilidad. El amortiguamiento pasivo mediante este tipo de patas neumáticas se detalla en la sección 2.4.1 del presente capítulo.

2.2.1 Cámara de preparación y análisis de limpieza de muestras

La parte principal de la cámara de preparación de muestras es un cilindro de diámetro 320mm y 420mm de longitud en cuyo eje se encuentran los puntos focales de gran parte de las bridas disponibles y que contienen, como veremos, los diversos útiles de UHV. La función principal de la cámara es la limpieza y preparación de las muestras en condiciones de UHV donde se pueden realizar desde crecimientos epitaxiales hasta depositar en la superficie átomos o especies moleculares en un rango de temperaturas para la muestra desde 40K a 300K. Además, la cámara se encuentra acondicionada para la preparación y manipulación de puntas de STM. Por último, como ya se ha comentado, el intercambio de muestras, evaporadores y/o de puntas se realiza en la precámara que se encuentra anexa a esta cámara principal de preparación. Dicha versatilidad exige de un sistema de vacío como el que se esquematiza en la figura 2.2.



Figura 2.2: Ultra-Alto-Vacío - Representación esquemática del sistema de vacío completo.

El bombeo común de todas las partes que componen la cámara de preparación es una bomba turbomolecular con la que se puede alcanzar UHV independientemente en la precámara y en las cámaras principales, así como alto vacío (HV) en la línea de gases destinada al crecimiento epitaxial y en el engranaje de giro del criomanipulador. Todas estas líneas de vacío se encuentran convenientemente separadas unas de otras mediante distintas válvulas para poder operar de forma independiente. Adicionalmente, la cámara de preparación cuenta con una bomba iónica de gran potencia (Varian, Vaclon plus Star Cell, 410l/s) que realiza las labores de vacío sin generar vibraciones mecánicas en el sistema que impedirían un correcto funcionamiento del STM. Como ya se ha comentado, la presión residual típica estacionaria de la campana con esta bomba iónica se sitúa por debajo de los $1 \cdot 10^{-10}$ Torr, presión que puede reducirse con el uso de la sublimadora de titanio y el panel criogénico de LN₂.

La figura 2.3 muestra una representación 3D de la campana de preparación con los elementos que la componen a la vista. A continuación se describen brevemente cada uno de estos componentes:

• <u>Calentador. Evaporador. Preparador de puntas</u>: Todos ellos situados en una brida de 8" en la parte inferior de la campana de preparación. En el puerto central de dicha brida (2 en figura 2.3d) se encuentra un calentador por bombardeo electrónico. Orientados hacia el punto focal al que pertenece el calentador y donde se sitúa la muestra durante el calentamiento se encuentran también un cañón de iones comercial (a 22° con respecto a la parte superior de la muestra) y una ventana (a 180° con respecto a la parte superior de la muestra) desde donde se controla la temperatura de la muestra mediante un pirómetro en un rango de temperaturas de 580°C hasta 3000°C. En el puerto izquierdo (1 en figura 2.3d) se sitúa un evaporador intercambiable para materiales de bajo punto de fusión y a la derecha una placa de alto voltaje (HV) para la limpieza de puntas mediante emisión de campo (3 en figura 2.3d). El evaporador cuenta con un *shutter* movido por un manipulador rotacional que incorpora un termopar de tipo K para la estimación de la temperatura de la muestra (no visible en fig.2.3). Para la construcción de estos componentes se han utilizado materiales de baja presión de vapor y alto punto de fusión como el molibdeno o el tántalo. Una descripción completa de estos componentes se puede encontrar en la tesis del Dr. Óscar Custance [Custance '02].

• <u>Manipulación vertical</u>: En la parte superior izquierda de la campana de preparación hay disponible una pinza guiada por un manipulador de translación de recorrido 10 cm que permite la manipulación vertical, principalmente de puntas, al ser transferidas entre portapuntas para su posterior limpieza o intercambio en el STM. En las figuras 2.3.a y 2.3.b se muestran los portapuntas de Molibdeno usados en el sistema. Esta pinza también resulta de gran utilidad para controlar los tapones con los que se realizan exfoliaciones in situ de materiales como grafito.

• <u>Difracción de electrones de baja energía (LEED/AUGER)</u>: Con el fin comprobar la calidad de la limpieza de las superficies sin necesidad de hacer un experimento de túnel se puede recurrir a dos técnicas muy conocidas en la ciencia de superficies como son el LEED (*Low Energy Electron Diffration*) y la espectroscopía Auger.



Ambas técnicas pueden aunarse en un mismo dispositivo como el que cuenta la cámara de preparación (Omicron Specta-LEED). Los patrones de difracción obtenidos mediante LEED aportan información acerca de las distintas periodicidades de las primeras capas atómicas y por tanto dan cuenta del grado de limpieza de una muestra así como del punto de crecimiento o las fases existentes al depositar adsorbatos sobre la superficie durante la preparación de una muestra. La técnica Auger, a su vez, cuenta con la ventaja de tener sensibilidad química a los elementos presentes sobre la superficie y es igualmente útil en el proceso de caracterización superficial. Los experimentos tanto de LEED como de Auger en la cámara de preparación se pueden realizar en un amplio rango de temperaturas en la muestra (40K-300K) gracias al manipulador criogénico que sostiene la muestra durante la adquisición de datos y que se describe a continuación.

• <u>Pinza criogénica de transferencia horizontal</u>: Con el fin de conectar las cámaras de preparación y STM y poder realizar todo tipo de operaciones y transferencias en las cámaras, se ha instalado en la cámara de preparación (ver fig.2.3d) un manipulador de translación Z (60cm) y rotación (360°) con libertad en los ejes XY perpendiculares al movimiento (±25mm). Integrado a este manipulador se encuentra un criostato de flujo continuo cuyo dedo frío está situado en el extremo del mismo y con el que se pueden alcanzar temperaturas de hasta 5K refrigerando con ⁴LHe. La temperatura de este dedo frío se puede leer mediante un sensor de temperatura del tipo resistencia de platino (PT100) atornillado en su extremo. Todo el conjunto hasta aquí descrito ha sido adquirido a VAB Vakuum-Anlagenbau GmbH.

Unido al dedo frío en el extremo del manipulador se encuentra una pinza de transferencia de diseño propio (fig. 2.4) compatible con los portamuestras, portapuntas o evaporadores del sistema (figs. 2.3a-c). La pinza, realizada enteramente en molibdeno, tiene un mecanismo de apertura y cierre asistido simplemente por un movimiento auxiliar de traslación del manipulador (*tilt*) y un muelle. De las dos lengüetas de la pinza, una es fija y la otra móvil (en morado y rojo respectivamente en la figura 2.4a).



Figura 2.4: Criomanipulador - a) Pinza de transferencia montada en el extremo del criostato de flujo continuo. b) Esquema eléctrico de la pinza. Las partes mostradas en rojo se encuentran eléctricamente aisladas del resto del sistema (gris) de tal manera que a la muestra se le pueda aplicar una tensión a voluntad. En azul se aprecian los zafiros usados para el aislamiento eléctrico. c) Fotografía de la pinza en el sistema de UHV sosteniendo una muestra mientras es calentada por bombardeo electrónico.

Mediante una varilla guiada por el *tilt* se puede hacer rotar la parte móvil de tal manera que la pinza cierra; por el contrario, cuando se retira la varilla actúa un muelle estirado que al restituirse abre la pinza. Al encontrarse mecánicamente acoplado al dedo frío del criostato, la pinza en su extremo alcanza temperaturas mínimas de 40K, lo cual es particularmente útil tanto para poder hacer LEED/Auger de muestras a baja temperatura como para tener la posibilidad de estudiar entidades aisladas sobre superficies con STM; los átomos o moléculas producto de la evaporación, al adsorberse sobre superficies a muy bajas temperaturas, quedan inactivos térmicamente evitando así su difusión y la consiguiente nucleación superficial. En la figura 2.4a se muestra un esquema de la pinza acoplada al criostato del manipulador traslacional.

Una de las características fundamentales con las que debía contar la pinza era la posibilidad de aplicar distintos voltajes al extremo de la pinza, en particular alto voltaje (hasta 2kV) para el calentamiento por bombardeo electrónico o tierra para realizar experimentos de LEED/Auger. Así pues, la pinza debía estar aislada eléctricamente del resto del manipulador y por tanto del resto del sistema. Este condicionante constituía un reto en el diseño de la pinza ya que el aislamiento eléctrico debía ser compatible con un excelente acoplo mecánico entre la pinza y el dedo frío del manipulador que asegurase una correcta termalización a baja temperatura. Para solventar este problema, la unión entre la pinza y una pieza complementaria al dedo frío que ya está al potencial de la campana (tierra) se realiza mediante tres cilindros de zafiro de diámetro 6mm y dispuestos longitudinalmente a 120°. El zafiro, material compatible con UHV, se caracteriza por ser un material dieléctrico con una excelente conductividad térmica a baja temperatura (5kW/m·K a 50K) y muy pobre a altas ya desde temperatura ambiente (<40W/m·K). Esta mala conductividad térmica del zafiro a altas temperaturas previene además de un excesivo calentamiento del manipulador durante la preparación de muestras, evitando la consecuente desgasificación y empeoramiento de la presión de la cámara de UHV. Recuérdese que, por ejemplo, la preparación de superficies de silicio requiere de calentamientos cercanos a 1200°C y para la de metales como el wolframio, temperaturas cercanas a 2000°C. Por último, con el fin de evitar la metalización de los zafiros,

éstos se protegen mediante una carcasa de Mo cilíndrica en todo su recorrido (pieza azul en fig. 2.4a). En la figura 2.4b se muestran en rojo las piezas de la pinza que quedan aisladas eléctricamente del resto del sistema, apreciándose en su interior los zafiros que actúan como separadores. La temperatura de la pinza se puede medir mediante un termopar de tipo K soldado a la lengüeta fija.

• <u>Precámara de UHV</u>: Como ya se ha comentado al inicio de este apartado, la campana de preparación cuenta con una pequeña cámara anexa separada por una válvula de guillotina en la que se puede alcanzar un vacío independiente. En su interior se encuentra un parking de dos plazas para la transferencia de muestras, crisoles de evaporación, exfoliadores, carruseles de puntas etc. Una barra traslacional (Modelo CTLT 40/400 de Meca 2000) sostiene en su extremo este parking y lo transfiere desde la precámara hasta la cámara de preparación y viceversa donde la pinza criogénica recoge o deja el material a transferir. En la figura 2.1 se representan los distintos componentes de la precámara en color verde.

• <u>Línea de gases</u>: El sistema cuenta con una línea de gases de alto vacío en conexión directa con varios puertos de la cámara de preparación cuya entrada queda regulada con gran precisión por distintas válvulas de fugas. Las botellas de gas son intercambiables en la línea y actualmente tiene capacidad para cuatro gases distintos. En un sistema de UHV la presencia de una línea de gases permite la limpieza de muestras mediante bombardeo iónico así como la preparación *in situ* y en condiciones de UHV de complejas muestras en superficie como es el caso del grafeno epitaxial sobre distintos substratos [Wintterlin '09] o de capas aislantes ultradelgadas de nitruro de boro [Corso '04]. Asimismo, ésta resulta de gran utilidad para la adsorción de especies atómicas o moleculares en fase gas sobre superficies (ver adsorción de hidrógeno atómico sobre HOPG en el capítulo 3) o para lograr la formación de nanoestructuras mediante modos de crecimiento asistidos por intercaras (*Buffer layer-assisted growth*) [Bose '10], método que se describe en el apéndice de la presente tesis.

• <u>Espectrómetro de masas cuadrupolar (QMS)</u>: Por último, con el fin de comprobar la composición química residual en UHV y de calibrar el evaporador, la cámara de preparación cuenta con un QMS con un intervalo de barrido desde 1uma a 200uma (Balzers QMS 200).

2.2.2 Cámara de LT-STM

La cámara de STM, situada en el cuerpo principal cilíndrico del sistema de UHV tras la cámara de preparación, alberga principalmente el criostato de baño de ⁴LHe donde se encuentra el microscopio de baja temperatura. En la figura 2.5 se puede apreciar la disposición del criostato y el STM respecto al resto de la cámara. La descripción completa del sistema de criogenia se realiza en el siguiente apartado. Como se puede observar en la figura 2.5, la cámara dispone, al igual que en la campana de preparación, de una bomba iónica para mantener condiciones de UHV sin vibraciones mecánicas durante la operación del STM (Varian, Vaclon plus Star Cell, 150l/s). Como ya se ha comentado anteriormente, si bien la presión residual de esta cámara es similar a la de preparación con el criostato a temperatura ambiente, a baja temperatura las presiones que se alcanzan son del orden de $1 \cdot 10^{-13}$ Torr

gracias al criobombeo. Estas excelentes presiones constituyen una de las ventajas principales en este tipo de sistemas donde las muestras quedan libres de contaminantes en la superficie durante largo tiempo (ver apartado 1.3). Por esta razón, la cámara de STM cuenta con un parking para almacenar muestras, puntas y evaporadores. Se encuentra situado entre el STM y la cámara de preparación y consta de dos discos de 7cm de diámetro, cada uno de los cuales dispone de cinco plazas. En la parte superior y situado sobre el eje de rotación del parking, existe una plaza adicional donde se orientan los portamuestras antes de ser introducidos al microscopio [Custance '02]. El parking se encuentra montado sobre un manipulador rotacional integrado a su vez en un manipulador traslacional de 50mm de recorrido necesarios tanto para acceder a los tres niveles con la pinza como para permitir el paso de ésta al interior del LT-STM. Adicionalmente la cámara de STM cuenta con dos manipuladores de traslación, uno vertical y otro horizontal, para el manejo del microscopio y el cambio de puntas respectivamente. La labor exacta de estos manipuladores en el funcionamiento del STM se detallará seguidamente junto con la descripción de la cabeza del LT-STM.

Figura 2.5: Cámara de STM Esquema general 3D de la cámara de STM en la que se indican los principales componentes en su interior. El criostato, situado en la vertical, alberga en su parte inferior el LT-STM en el interior de los escudos térmicos a 77K y 4.2K. El parking de tres niveles, situado entre el STM y la cámara de preparación, puede almacenar hasta once elementos en condiciones de UHV. En esta parte de la campana se encuentran también dos manipuladores, uno vertical para la fijación del STM y uno horizontal con una pinza para el intercambio de puntas en el microscopio.



2.2.2.1 Sistema criogénico del LT-STM

La termalización del STM a temperaturas criogénicas, concretamente a 4.2K, se realiza mediante un criostato de baño de ⁴LHe construido por Cryovac GmbH &Co KG y de diseño conjunto acorde a las especificaciones propias del sistema. El esquema general del criostato y del STM se ilustra en la figura 2.6a donde se ha realizado un corte de 90° para revelar las partes internas del sistema. El criostato consta en su parte interna de un tanque cilíndrico de ⁴LHe con una capacidad de 11L aproximadamente, cuyo llenado y posterior salida del gas exhausto se realiza por la parte superior. La base inferior de este tanque es un disco cilíndrico de Cu de superficie pulida y bañada en Au que actúa de punto de intercambio de calor (o punto frío) con el STM. El microscopio se encuentra fuertemente atornillado de su parte superior a este disco de manera que por simple contacto mecánico éste termaliza igualmente a

4.2K, con ayuda de escudos de radiación térmica que se describirán más adelante. Rodeando al tanque de helio, se encuentra una chaqueta cilíndrica de LN_2 (22L) que minimiza el consumo de helio al reducirse la potencia emitida por radiación desde el exterior. Según la Ley de Stefan-Boltzmann,

$$P_r = \varepsilon A \sigma (T_{ext}^4 - T_c^4) \qquad (2.1)$$

esta potencia P_r será proporcional a la cuarta potencia de la temperatura T_{ext} que rodea al cuerpo. Además, ε es la emisividad del material, A el área del cuerpo, T_c su temperatura y σ la constante de Stefan-Boltzmann. De esta manera, al encontrarse el tanque de LHe rodeado a 77K y no directamente expuesto a temperatura ambiente (300K) el poder radiativo que calienta las partes más frías se reduce en un factor (300/77)⁴~230. Además, el diseño del criostato usado en este sistema incorpora una etapa intermedia entre ambos tanques. Se trata de un escudo adicional situado en la parte superior que aprovecha la capacidad calorífica del helio gas saliente para enfriarse hasta los 20K y que minimiza aún más el impacto por radiación en el LHe. Todos estos tanques y escudos quedan igualmente protegidos por un disco situado en la parte alta del tubo de salida del helio que termaliza a temperaturas cercanas a 40-50K. Todos estos elementos en el interior del criostato están realizados en aluminio con las superficies pulidas a espejo, aumentando así la reflectividad y por lo tanto reduciendo la absorción por radiación. Igualmente, el espaciado entre todos los elementos del criostato es el vacío (UHV) de la cámara de STM de modo que las pérdidas por convección son nulas. Finalmente, la carcasa exterior del criostato está realizada en acero inoxidable (304L) compatible con UHV con una brida conflat de 12" en su parte inferior para acoplarlo al resto de la cámara. El consumo estacionario de helio en nuestro sistema en posición de medida debido a pérdidas residuales es de 0.17 l/h. Este consumo permite, dada la capacidad del tanque, mantener el STM termalizado a 6K y midiendo cerca de 60h continuadas siempre que haya LN₂ en la chaqueta externa. Este último tanque ha de rellenarse cada 48h. La temperatura de equilibrio del beetle es de 5.4K, algo menor que la de resto del STM, debido principalmente a su pequeña masa que queda rápidamente enfriada por los 16 cables de 40µm de las señales.



2.2.2.1a Cableado del UHV-STM para baja temperatura

La parte superior del criostato (ver figura 2.6a) cuenta con 8 puertos *miniconflat* cuyos usos quedan reflejados en la figura 2.6b desde una vista superior. Tres de estos puertos quedan reservados para manipuladores rotacionales (R) en cuyo giro abren o cierran los *shutters* de los escudos térmicos del STM necesarios para manipular en su interior (apartado 2.2.2.1b). El resto de los puertos cuenta con distintos tipos de pasamuros para la entrada/salida de señales eléctricas del STM. La entrada de señales eléctricas al microscopio para el movimiento de los sectores piezoeléctricos del STM se realiza mediantes dos pasamuros multipin de 10 entradas cada uno (S_{IN}). El voltaje bias (V_B) tiene reservado su propio puerto de entrada mediante un BNC adaptado a brida miniconflat. Para las señales de salida se usan los otros dos pasamuros restantes. Uno de ellos con puerto también multipin (10) para las señales provenientes de los sensores de temperatura y el otro con un BNC de tierra flotante para la salida de la corriente túnel.

El cableado que conecta las señales eléctricas de la cabeza del LT-STM con estos pasamuros se realiza a través del interior del criostato y es clave para una correcta termalización del microscopio ya que éstos pueden ser fuente de transmisión de calor. La potencia calorífica transmitida a través de los cables viene dada por la ley de Fourier

$$\dot{Q} = \pi r^2 \kappa(T) \frac{\Delta T}{L} \qquad (2.2)$$

donde r es el radio del cable, $\kappa(T)$ la conductividad térmica del material del que está compuesto el cable y $\Delta T/L$ el gradiente de temperatura entre los extremos del mismo a lo largo de una longitud L. Así pues, con el fin de minimizar la transferencia de calor al STM se suele recurrir a cables delgados, largos y de un material de baja conductividad térmica en el intervalo de temperaturas más amplio posible. Para el presente caso se han usado en la mayor parte de las señales 2.5m de cable de acero inoxidable trenzado de 0.1mm de diámetro recubierto de teflón y blindado (Createc GmbH). La conductividad térmica del acero inoxidable es de $15W/m \cdot K$ a temperatura ambiente (RT) y disminuye con la temperatura hasta los 0.2W/m·K a 4.2K. Adicionalmente, todos los cables han sido convenientemente anclados térmicamente en distintos puntos a lo largo del criostato desde RT a baja temperatura para reducir gradualmente el gradiente de temperaturas a lo largo del recorrido y asegurar así una correcta termalización de los mismos a 4.2K cerca del STM. Dos excepciones en el cableado son el cable de corriente túnel y el del voltaje de muestra para los cuales se ha usado cable de AgCu aislado y blindado y nuevamente aislado exteriormente con teflón. El diámetro total del cable es de 0.4mm. Se ha escogido este tipo de cable por tener una bajísima resistencia y capacidad eléctricas así como para poder disponer de un blindaje independiente para estas dos señales.

2.2.2.1b Termometría de baja temperatura

Para el control de la temperatura en distintos puntos del sistema se han utilizado diodos de silicio de la clase DT-670A-SD de la compañía Lakeshore Cryotronics. Los sensores de temperatura tipo diodo basan su funcionamiento en la fuerte dependencia con la temperatura que tiene la caída de tensión en una unión p-n polarizada en inversa para una excitación en

corriente constante. Los diodos usados en este caso tienen un amplio intervalo de operación de 1.5K a 500K con una curva de funcionamiento estándar como la mostrada en la figura 2.7a. Estos sensores se caracterizan por ser particularmente sensibles a bajas temperaturas (1K-30K), lo cual los hace especialmente recomendables para criogenia. Esta clase de diodos no calibrados presentan una tolerancia en todo el intervalo de funcionamiento de 0.2K. Otras ventajas, que lo hacen especialmente útil en un sistema como éste son su pequeño tamaño, peso (37mg) y compatibilidad con UHV. La temperatura se puede medir simultáneamente con este tipo de diodos en tres puntos distintos del sistema: en la base superior fija (medida aproximada de la temperatura del dedo frío), en la parte móvil a 5mm de la muestra (temperatura aproximada de la muestra: 4.2K acoplado, 6K al medir) y en la base del escáner de medida (temperatura aproximada de la punta: 4.2K acoplado y 5.4K al medir).



Figura 2.7: **Termometría** - a) Curva estándar Voltaje vs Temperatura para un diodo de Si tipo DT-670 como los usados en el UHV-LT-STM b) Curva de sensibilidad (dV/dT) del diodo en el intervalo de funcionamiento del sensor. Ambas curvas han sido obtenidas de http://www.lakeshore.com/temp/sen/sd670_po.html.

2.2.2.1c Escudos de radiación térmica del STM

Del mismo modo que ocurría en el interior del criostato donde, para evitar un calentamiento excesivo del tanque de LHe, se recurría al uso de varios escudos térmicos que minimizaban la absorción por radiación, el microscopio (al que también me referiré como STM) dispone igualmente de los suyos propios dentro de la cámara de UHV para poder alcanzar una correcta termalización a 4.2K. El sistema cuenta con dos escudos rectangulares concéntricos termalizados a 4.2K y 77K que encierran el STM bajo el punto frío del criostato (ver figura 2.8a). Ambos escudos están realizados en aluminio de superficies pulidas a espejo. El escudo interior a 4.2K se encuentra atornillado al dedo frío de LHe al igual que lo hace el microscopio, y el externo de 77K a la parte inferior de la chaqueta de LN₂. En la figura 2.6a se esquematiza la posición de éstos una vez integrados en el criostato. La fotografía de la figura 2.8a muestra la parte inferior del sistema criogénico en la que se aprecia el tanque de helio líquido con el dedo frío en su parte inferior al que el STM se encuentra atornillado.



Figura 2.8: Escudos térmicos - a) Parte inferior del criostato sin la chaqueta exterior de LN_2 en la que se aprecia el tanque de LHe, el dedo frío y el STM protegido por el escudo interno. b) y c) Parte frontal de los escudos. El mecanismo de apertura/cierre de los shutter de entrada/salida queda ilustrado con el shutter frontal. Una flecha azul señala el cable que, enganchado al shutter, se tensa desde la parte superior del criostato para abrir y dar acceso al STM. Al destensar el cable de acero inoxidable, un par de muelles de extensión (señalados con flechas verdes) recuperan la posición original de la puerta y cierra de nuevo.

Los escudos térmicos, de desarrollo conjunto con Cryovac, cuentan con tres trampillas móviles (o *shutters*) para facilitar la operación del microscopio desde el exterior. El mecanismo de funcionamiento de apertura/cierre de estos *shutters* es muy simple. Como se puede observar en las figuras 2.8b y c, cada uno de los *shutters* exteriores (LN₂) de acceso tiene enganchado un cable de acero inoxidable que se encuentra conectado en su otro extremo a un manipulador de rotación situado en la parte superior del criostato. Al rotar el manipulador se enrolla el cable y el *shutter* se desliza por los carriles-guía dando acceso al STM. Para volver a cerrar el acceso, se libera el manipulador y dos muelles de extensión mueven el portón y desenrollan el cable al recuperar su longitud natural. Según este diseño, los portones de LHe son esclavos de los exteriores mediante pestañas de tal modo que son arrastrados en la apertura. Nótese en la figura 2.8 que los *shutters* corredizos se encuentran

conectados al escudo mediante trenzas de Cu móviles, lo que asegura un correcto anclaje térmico de todas sus partes. Por último, existen en estos escudos dos ventanas circulares para mirar el interior del STM, principalmente la muestra y el escáner. Las ventanas, de un diámetro de 28mm, se encuentran realizadas en un vidrio denominado KG1, un material tranparente en el rango del visible (T~0.9) con una abrupta caída en la transmisión óptica (T) a ambos lados del espectro electromagnético. Una de las ventanas es visible en la figura 2.8a donde se deja ver una pequeña parte del STM.

2.3 Microscopio de efecto túnel de baja temperatura

A continuación se describe el microscopio de baja temperatura (LT-STM) cuyo diseño es original y se ha realizado igualmente en el transcurso de la presente tesis doctoral. En la descripción del LT-STM se prestará especial atención a las partes fundamentales que lo componen así como a su función en el microscopio. Se detallarán los distintos materiales utilizados en las numerosas piezas que componen el microscopio; téngase en cuenta que los materiales usados en este tipo de sistemas han de ser, por un lado, compatibles con ultra-altovacío, pero también tener, por lo general, una buena conductividad térmica así como una conductividad eléctrica determinada. Estos condicionantes restringen en gran medida el número de materiales posibles por lo que una detallada reseña se hace necesaria.

Una vez descrito el LT-STM, se explica cada una de las configuraciones de operación del microscopio que son la posición de enfriamiento, de cambio de puntas y de adquisición de datos. Adicionalmente se describirán los movimientos que se realizan en el STM gracias a una serie de manipuladores externos situados en la cámara de STM.

2.3.1 Estructura del UHV-LT-STM

Tal y como se apuntó al comienzo del capítulo, éste se ha tratado de escribir con gran detalle con el fin de ser útil a futuros estudiantes. Sin embargo, esto requiere de un nivel de detalle y completitud descriptiva que sin duda hace más compleja su lectura. Este es el caso de esta sección en la que se describen las distintas partes que conforman el STM. Debido a la complejidad de las mismas, su lectura sólo se recomienda en caso de querer profundizar en el diseño del mismo. No obstante, se ha reservado el siguiente apartado para realizar una descripción más ilustrativa de estas partes al explicar las distintas posiciones de operación y movimientos del STM.

El cuerpo del microscopio tiene 25cm de altura y una simetría cilíndrica de 12cm de diámetro. Consta de cuatro partes fundamentales, cuya disposición en el conjunto del STM se puede apreciar claramente en la figura 2.9. Éstas son:

• <u>Escáner STM</u>: El escáner de barrido elegido para este STM es de tipo Beetle/Besocke invertido. Este tipo de escáner es conocido por su alta estabilidad mecánica y excelente compensación frente a dilataciones debido a su pequeño tamaño y simetría radial. En este caso, el beetle se compone de una base cilíndrica de 22mm de diámetro y 6mm de altura

realizada en molibdeno, teniendo así el mismo coeficiente de dilatación que el portamuestras. De esta manera, al tener además un diámetro, simetría y peso similares a éste, se minimiza un posible efecto de deriva térmica relativo entre punta y muestra. La base de Mo contiene cuatro tubos piezoeléctricos de longitud 12mm y diámetro externo 3.2mm (Staveley Sensors Inc. EBL). Tres de ellos, dispuestos en un triángulo equilátero, se encuentran sectorizados en cuatro sectores; dos para cada dirección del plano XY. Gracias a la sectorización de los tubos piezoeléctricos externos y mediante una adecuada combinación de voltajes a estos sectores, se consigue tanto el barrido XY del STM, como su aproximación a distancias túnel mediante un movimiento inercial [Pohl '88] de rotación a lo largo de una rampa situada en el portamuestras. Para facilitar este movimiento inercial, cada unos de los piezoeléctricos externos tiene en su extremo una bola de zafiro de 3mm de diámetro. Todas las señales necesarias para estos movimientos (14 en total) llegan al escáner mediante cables de cobre aislado de 40µm de diámetro, lo cual facilita su movimiento y minimiza la transmisión de vibraciones mecánicas. Para una detallada descripción de los principios de funcionamiento de un escáner tipo Besocke tanto estándar como invertido se recomienda consultar [Besocke '87] así como la tesis del Dr. Óscar Custance [Custance '02].

En el centro del triángulo formado por los tubos exteriores se encuentra el cuarto de los elementos piezoeléctricos. Éste, sin sectorizar, contiene la punta en su extremo y realiza el desplazamiento en la dirección perpendicular a la superficie (Z). La punta, que es intercambiable, queda encajada en el interior de un tubo de longitud 10mm y diámetro interno 0.3mm que se encuentra pegado a una pieza de zafiro en el extremo del tubo piezoeléctrico Z. Así, mientras que por uno de los extremos del tubo asoma la punta, por el otro extremo, situado en el interior del piezo, se encuentra soldado un cable de Cu aislado de 40µm de diámetro que transporta la corriente túnel. Este cable tiene una longitud aproximada de 8cm y se encuentra blindado en todo su recorrido hasta su unión con otro cable más grueso (apartado 2.2.2.1a) que, ya fuera de la cabeza del STM, recorre el criostato hasta llegar al pasamuros superior. La cabeza cuenta también con tres barritas de zafiro dispuestas a 120° que sirven para levantarla del portamuestras mediante una canastilla que se describirá a continuación. La temperatura del escáner puede medirse mediante un diodo de Si situado en la base. Como se puede apreciar en la figura 2.9, el escáner descansa en posición de medida sobre la parte superior del portamuestras que contiene tres rampas y la punta queda apuntando hacia abajo frente a la superficie cristalina de la muestra. El lugar donde se sitúa la muestra (color morado en la figura 2.9) así como el sistema de movimiento vertical del escáner (denominado ascensor, en azul) conforman en conjunto la parte móvil de la cabeza del STM. A continuación se describen cada una de sus partes.



Figura 2.9: **4K-STM** – a) Esquema 3D de la cabeza del STM en donde cada color representa cada una de las partes principales del microscopio. El STM se ha representado con un corte longitudinal a lo largo de uno de sus diámetros para hacer visible las partes internas. b) Detalle 3D del escáner beetle invertido.

Estructura móvil: El cuerpo central móvil del STM se encuentra representado en morado en el esquema de la figura 2.9. La función principal de éste es sostener y unir todas aquellas partes móviles del microscopio, es decir, el propio escáner y el ascensor que lo contiene. Sin embargo, esta pieza en sí misma es más compleja dada su funcionalidad. La pieza está realizada a partir de un único bloque de cobre libre de oxígeno de alta conductividad térmica (OFHC Cu, Oxygen Free High Conductivity Copper) y pulida en sus superficies, posteriormente recubiertas con 7µm de oro por métodos electroquímicos compatibles con UHV (ver figura 2.10a). La figura 2.10b muestra un esquema con las partes principales de dicha estructura. En la parte superior de la base, cuya superficie es plana, se encuentra atornillado un atril de acomodo para el portamuestras que cuenta con dos pestañas de sujeción para éste así como un diodo de Si para la lectura de la temperatura lo más cerca posible de la muestra. Este receptáculo está aislado eléctricamente de la base mediante un cilindro de zafiro pulido por ambas caras que se encuentra entre ambas piezas. De esta manera, sólo a esta pieza se le aplica el voltaje de polarización que finalmente llega a la muestra. La base, al igual que el resto del conjunto móvil, se encuentra en contacto eléctrico con la malla de blindaje del cable de corriente túnel. Este hecho tiene una importante ventaja ya que puede emplearse para saber si el STM se encuentra desacoplado mecánicamente del resto del sistema: Dado que la corriente túnel tiene una tierra independiente de la campana, una vez descolgado el STM en posición de medida si no existe ningún contacto mecánico con el resto del sistema, éste también debe estar eléctricamente aislado con lo que la resistencia entre el potencial de la campana (tierra) y el blindaje de la corriente túnel, que será igualmente el de la estructura móvil, ha de ser infinita. Esto resulta de gran ayuda para evitar la transmisión de vibraciones mecánicas desde el exterior al escáner y la muestra.



Figura 2.10: **Estructura móvil del LT-STM** - a) Fotografía de la estructura móvil junto con la canastilla y el escáner beetle en la parte superior durante el montaje. b) Esquema 3D de la base móvil(color) junto con el resto de partes móviles en gris.

En la parte superior de la estructura móvil y concéntrica al atril del portamuestras, hay una segunda superficie plana en forma de anillo por dónde se realiza el contacto mecánico con la estructura fija (marrón en figura 2.9) y que servirá de zona de intercambio de calor para la parte móvil al enfriar el sistema. En esta parte se encuentran también los tres enganches de altura regulable para los muelles que sustentan toda la plataforma móvil en el modo de medida (ver apartado 2.3.2, modos de operación). La forma cónica entre estas dos superficies planas así como la de las piezas de teflón de los enganches, sirve para conseguir un autocentrado de la estructura al ser acoplado a la parte fija. Téngase en cuenta que todos los movimientos del STM se realizan por lo general sin visibilidad debido a la presencia de los escudos térmicos y mediante simples manipuladores de traslación y/o rotación, por lo que estas guías resultan imprescindibles en el diseño.

La parte inferior de la base móvil está rematada por 16 pestañas de Cu dispuestas radialmente con una separación constante de 5mm. Estas pestañas forman parte del último mecanismo de amortiguación del LT-STM, que se basa en la formación de corrientes de Foucault (*eddy currents*) en su superficie por efecto de la variación de flujo magnético que proporcionan unos imanes intercalados entre ellas. Esta última etapa de amortiguamiento será convenientemente tratada en el apartado 2.4.1 de la presente tesis. En el interior hueco de la estructura móvil se aloja parte del denominado ascensor que, como veremos, será donde actúen los manipuladores para el anclaje del STM. Con este mismo propósito se han realizado tres aperturas simétricas en el cuerpo central de la estructura móvil, una de las cuales es visible en la fotografía de la figura 2.10a.

Cabe destacar la presencia de un diodo zener (BZY93C75) en la parte inferior de la base con el que se puede aumentar la temperatura de la muestra para operar de un modo similar a un STM de temperatura variable [Petersen '01]. La potencia disipada por el diodo al paso de una corriente calienta el STM, por lo que su temperatura final será proporcional a ésta. El diodo usado es compatible con UHV y ofrece la ventaja de proporcionar una considerable potencia a bajas corrientes si es polarizado en inversa, región en la cual su tensión umbral es de 75V. Por último, el sistema se encuentra provisto de tres anclajes de sujeción para la colocación de trenzas que faciliten una termalización adicional del STM para alcanzar la mínima temperatura posible en el menor tiempo posible una vez desacoplado de la parte fija. Sin embargo, actualmente el STM opera sin necesidad de trenzas ya que alcanza una temperatura de 6K una vez desacoplado en un tiempo razonable de 5-6 horas, evitando así añadir una posible fuente de transmisión de vibraciones. Es esperable, sin embargo, que estas trenzas fueran necesarias en caso de intentar disminuir aún más la temperatura (T < 2K) mediante el bombeo del ⁴He gas en el tanque interno. Tanto el diodo zener como las sujeciones para las trenzas se encuentran convenientemente aislados eléctricamente de la base.

• <u>Ascensor</u>: Para un correcto funcionamiento de la cabeza del LT-STM se hace necesario que tanto el intercambio de muestras como de puntas sea sencillo y rápido. Además, todas las piezas del microscopio han de encontrarse en un excelente contacto térmico con el dedo frío del criostato para alcanzar una correcta y rápida termalización a 4.2K.



Figura 2.11: Ascensor en el LT-STM - a) Representación del ascensor en Autocad 3D donde se señalan las partes principales que lo componen. b) Mecanismo del movimiento vertical del ascensor respecto a la base móvil. La compresión gradual de los muelles (morado) eleva toda la estructura, incluido el escáner que inicialmente descansa sobre el portamuestras.

Con estos fines se ha diseñado esta estructura adicional que se encuentra integrada con la base móvil (ver figuras 2.9 y 2.10b) y que, por su movimiento relativo a ésta, se asimila a un ascensor para el escáner. Como se puede observar en la figura 2.11a, el esqueleto del ascensor está constituido por tres barras verticales en cuyo interior descansa el beetle con sus barras externas de zafiro apoyadas sobre una canastilla de Cu. Esta canastilla tiene una triple hélice tallada y pulida en la parte superior de tal manera que el beetle se sitúe en la misma posición siempre que se recoja con ésta al elevarse el ascensor. En la parte superior del ascensor se sitúan los pines de BeCu a donde llegan las señales necesarias para el movimiento del escáner mediante cables de Cu de 40µm desde la estructura fija. Estos pines se encuentran dispuestos radialmente alrededor de un anillo de alúmina (Al₂O₃), un material dieléctrico de alta conductividad térmica a baja temperatura y compatible con UHV. Por su parte, el cable de corriente túnel, recorre en sentido ascendente la parte superior del ascensor convenientemente blindado como se indica en la figura 2.11a.

En la parte inferior del ascensor se sitúa un complejo juego de piezas gracias al cual se puede operar en la cabeza del microscopio mediante un manipulador exterior que combina los movimientos de traslación y rotación. Las partes fundamentales de este conjunto son, en primer lugar, una pieza de acero inoxidable de simetría cilíndrica y de forma cónica en su parte inferior cuya función es recibir el empuje vertical del manipulador cilíndrico complementario para mover el ascensor. Su forma cónica permite corregir ligeras desviaciones entre el STM y el cilindro del manipulador de manera que siempre encajen correctamente ambas partes. La forma interior de esta pieza se aprecia en la figura 2.9. Acoplada a esta pieza y, por tanto, situado también en la parte inferior del ascensor, se encuentra un cilindro central de bronce fosforoso (tipo C-311 90/10) al que hay atornilladas tres barras a 120°. Todo este conjunto puede rotar libremente respecto a la pieza de acero inoxidable desplazando así las barras a través de las aperturas de la estructura móvil. Como se verá a continuación, la estructura fija cuenta con tres enganches inmóviles en forma de "J" donde pueden quedar sujetas las varillas. En este caso el resultado será el anclaje de toda la

parte móvil a la estructura fija, configuración de enfriamiento de la cabeza que será descrita en el próximo apartado.

Con todo, las piezas clave del ascensor son los muelles de compresión situados en la parte interior y concéntricos a las barritas del esqueleto (en morado en la figura 2.11). Este juego de muelles se encuentra comprimido (ΔL) respecto de su longitud natural (L) cualquiera que sea la posición del ascensor. Hacen tope en sus extremos un anillo de Cu pulido del ascensor por abajo y la parte inferior de la base móvil por arriba. Así pues, la configuración de toda la parte móvil sin la acción de ningún manipulador será la mostrada a la izquierda en la figura 2.11b. Simplemente con una compresión inicial del 10% en los muelles se consigue que el tope intermedio del ascensor ejerza una fuerza suficiente contra la base móvil, de modo que ambas partes se encuentren rígidamente acopladas. Además, en esta configuración, el escáner queda libre sobre el portamuestras sin que pueda tocar la canastilla al medir. Finalmente, si con el manipulador traslacional empujamos el ascensor desde la pieza inferior, los muelles se comprimirán hasta un 50% mientras se levanta el beetle hasta 30mm respecto de la muestra, configuración que permite el intercambio de muestras o la fijación del escáner para el intercambio de puntas (derecha en figura 2.11b). Este incremento en la fuerza restauradora de los muelles al levantar el ascensor tiene dos importantes ventajas: por una parte, ésta será igual a la presión de contacto entre las superficies de contacto de la estructura móvil y la fija, asegurando un excelente contacto mecánico y por tanto una óptima conductividad térmica al enfriar. Para mantener esta configuración las varillas del ascensor deben estar situadas en las piezas en "J" de manera que bloqueen una relajación de los muelles en ausencia del manipulador al enfriar. Otra importante ventaja de esta fuerza restauradora acumulada en los muelles es que evita atascos en el recorrido del ascensor a su vuelta a la posición más relajada. La fricción entre dos superficies se incrementa notablemente en UHV y suele ser causa de muchos problemas en este tipo de sistemas. En este sentido, dado que la base móvil es de Cu, las varillas del ascensor que recorren su interior (verde en la figura 2.11) se han elegido de acero inoxidable para minimizar la fricción.

• Estructura fija: Todas las piezas que componen esta estructura se encuentran rígidamente acopladas entre sí y en contacto mecánico con la parte inferior del criostato, el denominado dedo frío, donde se produce el intercambio calorífico que termaliza el STM a 4.2K. El esqueleto de esta estructura está realizado en OFHC de superficies pulidas y recubiertas de Au y se compone principalmente de tres plataformas en forma de disco unidas por tres barras dispuestas a 120°. La figura 2.12 muestra un detallado esquema de Autocad 3D en el que se muestran todos los componentes de la estructura fija del STM. Desde la plataforma superior se atornilla el STM al dedo frío. Ésta se encuentra pulida "a espejo" para minimizar la rugosidad y asegurar un adecuado contacto mecánico. En la parte inferior de esta plataforma se encuentran tres conectores de alúmina que albergan los pines de BeCu y que conectan con los cables provenientes del criostato. A partir de este punto, la continuidad de las señales se realiza mediante cables de Cu de 40µm de diámetro (incluido recubrimiento de kapton) para minimizar la transmisión de vibraciones a la parte móvil que alberga el conjunto escáner-muestra. Tras los conectores, todos los cables de 40µm pasan entre dos planchas de zafiro que actúan como última etapa de anclaje térmico a 4.2K.



Figura 2.12: **Estructura rígida en el LT-STM** - Estructura fija del LT-STM en contacto con el dedo frío del criostato. El cuerpo central lo componen tres plataformas de Cu: superior, central e inferior unidas mediante tres barras de cobre. El resto de componentes de la estructura fija están indicados en la figura.

A esta parte inferior de la plataforma también se encuentra acoplado en un mismo conjunto un segundo cilindro de apantallamiento de Cu para el cable de corriente túnel y tres varillas con pequeños muelles en sus extremos que fijan el escáner y permiten el cambio de puntas. A su vez, otros tres muelles de acero inoxidable que sustentan la estructura móvil cuando está desacoplada, se encuentran enganchados en su parte superior a este disco como puede observarse en la figura 2.12. La temperatura de esta plataforma y por tanto la de la parte inferior del tanque de LHe puede medirse gracias a un diodo de Si pegado a ésta.

La plataforma central de la estructura fija sirve como tope a la parte móvil en su movimiento vertical y permite, por tanto, la fijación de la base para la subida del ascensor y del beetle. Además, sobre esta plataforma se encuentran los ganchos en forma de "J" a donde se ancla la parte móvil para enfriar. La parte inferior de la plataforma central tiene forma cónica complementaria a la estructura móvil para asegurar su centrado. En la parte inferior de la estructura se encuentra el sistema de 16 imanes de Sm₂Co₁₇ (IBS Magnet, Berlín) que, intercalados entre las pestañas de la base móvil, forman el freno magnético por inducción de corrientes de Foucault (ver sección 2.4.1). Los imanes se encuentran pegados radialmente a la base de Cu e imanados en el mismo sentido a lo largo de su cara más estrecha. El campo remanente de los imanes es de aproximadamente 1T y son particularmente apropiados para sistemas de UHV al ser compatibles y con una temperatura de Curie de aproximadamente 350°C.

Para concluir esta sección, se incluye en la figura 2.13 una fotografía reciente del LT-STM donde se podrán observar con todo detalle las distintas partes que lo componen y que han sido descritas anteriormente.



Figura 2.13: LT-STM - Fotografía del LT-STM en la actualidad.

2.3.2 Modos de operación del UHV-LT-STM

Como ya se ha adelantado en el apartado precedente, el microscopio de baja temperatura desarrollado en esta tesis contiene partes móviles de modo que se puedan realizar operaciones fundamentales como son el enfriamiento y termalización a 4.2K, intercambio de puntas y muestras y, por supuesto, la adquisición de datos. Todas estas configuraciones deben ser posibles con movimientos simples de traslación o rotación asistidos por manipuladores de UHV que son controlados desde el exterior de la cámara de STM. El objetivo de este apartado es mostrar de la forma más sencilla y clara posible cada una de las posiciones de operación del LT-STM explicando los movimientos necesarios a realizar.

2.3.2.1 Adquisición de datos

Para la adquisición de datos con STM se hace necesario un bajo nivel de ruido mecánico proveniente del exterior. En este sentido, vibraciones mecánicas del edificio, acústicas o simplemente el burbujeo de los líquidos refrigerantes del criostato pueden dar lugar a niveles de ruido inaceptables en un STM. Una estrategia ampliamente utilizada en diseños de este tipo de microscopios consiste en desacoplar el escáner de barrido y la muestra del resto del sistema instrumental durante la medida de modo que las vibraciones mecánicas no se trasmitan hasta éstos, afectando así a la separación punta-muestra. La forma más eficaz y sencilla de desacoplar el conjunto punta-muestra es colgándolo de muelles de extensión procurando que no exista contacto mecánico en la posición de equilibrio que será también la de medida. En el presente caso, la estructura móvil que contiene la muestra (morado en figura 2.14) y el ascensor forman un conjunto rígido y solidario que, junto con el beetle, son las partes que quedan libres, siendo sólo sostenidos por los tres muelles de extensión que parten de lo alto del STM. En esta posición de equilibrio para los muelles, todo este conjunto queda separado verticalmente una distancia d de la plataforma intermedia sin contacto alguno con el resto del sistema. Esta distancia d es dependiente de la temperatura debido a la dilatación térmica lineal de los muelles y de su constante elástica k a través del módulo de Young. Por esta razón, el espaciado entre las plataformas intermedia y el sistema de imanes inferior debe ser tal que permita todas las posiciones de equilibrio entre baja temperatura (4.2K) y temperatura ambiente. Por último, cabe destacar que, en esta posición, los muelles de compresión situados en las barras del ascensor están comprimidos aproximadamente un 10% y las varillas de la pieza giratoria están fuera de las piezas en "J" en la parte baja del STM. En resumen, en esta configuración de medida la única fuente de transmisión de vibraciones son los muelles (que actúan sin embargo como etapa de amortiguación) y los cables de las señales eléctricas, si bien éstos son de 40µm para minimizar este efecto.
Posición de adquisición de datos



Figura 2.14: LT-STM midiendo - a) LT-STM en posición de adquisición de datos. Toda la estructura móvil está desacoplada mecánicamente de la parte fija al criostato y únicamente queda sustentadas por tres muelles de extensión. La base móvil se encuentra entonces separada una distancia d de la plataforma. Nótese que el beetle (naranja) descansa únicamente sobre el portamuetras donde es libre de rotar para realizar el acercamiento inercial. Por su parte, las varillas de anclaje se encuentra en la parte baja de la parte móvil fuera de sus ganchos fijos.

2.3.2.2 Posición de anclaje térmico

La posición de anclaje del STM se consigue simplemente haciendo descansar las tres varillas de la pieza rotatoria del ascensor sobre los enganches fijos en forma de "J" (ver figura 2.15a). En esta posición, los muelles del ascensor se encuentran fuertemente comprimidos y la fuerza restauradora se transmite finalmente al contacto entre la plataforma fija intermedia y la estructura móvil, logrando así un excelente contacto térmico, lo que contribuye a una correcta y rápida termalización del STM. El mecanismo mediante el cual se realiza el anclaje del STM se ilustra en la figura 2.15b.

Como ya se adelantó en la sección precedente, la manipulación del STM se lleva a cabo en la parte inferior del ascensor. Una vez abierto el *shutter* de paso situado en la parte inferior de los escudos térmicos, un tubo de acero inoxidable unido a un manipulador traslacional de 150mm de recorrido es el encargado de desplazar verticalmente la estructura móvil una vez está acoplado a la pieza de acero inoxidable cónica del ascensor. Cuando la plataforma intermedia y la estructura móvil están en contacto, un desplazamiento del cilindro hacia arriba, eleva el ascensor y el beetle conjuntamente. Concéntrica y solidaria al cilindro se encuentra una barrita en forma de "T" controlada con un manipulador rotacional gracias a la cual se pueden hacer girar las varillas hasta dejarlas sobre los enganches en "J". El STM se encontrará entonces anclado y se podrá retirar el manipulador y cerrar el *shutter* horizontal de paso, quedando encerrado el STM y en disposición de termalizarse a baja temperatura. El tiempo de enfriamiento del sistema desde temperatura ambiente a 4.2K en esta configuración es aproximadamente de 4 horas. Ésta será igualmente la configuración de intercambio de muestras ya que el escáner se encuentra ahora alejado de la muestra. Para desanclar la parte

móvil y volver, por ejemplo, a una configuración de adquisición de datos, basta con realizar la operación inversa.



Figura 2.15: **Enganches del LT-STM** - a) Posición de anclaje de la estructura móvil a la parte fija. Esta configuración es la usada para termalizar el microscopio a 4.2K ya que todas las piezas se encuentran en contacto mecánico. b) Mecanismo de anclaje/desanclaje mediante la combinación de movimientos de traslación y rotación.

2.3.2.3 Intercambio de puntas

Para realizar un intercambio de puntas sólo es necesario empujar ligeramente el ascensor partiendo de la posición de anclaje. De esta manera la parte superior de la base del escáner quedará bloqueada mediante tres muelles situados en el extremo de tres varillas fijas a 120° colocadas en la plataforma superior de la estructura fija y descritas en el apartado 2.3.1 (ver figuras 2.12 y 2.13). El intercambio de la punta se realiza con una pinza montada sobre un manipulador traslacional/rotacional micrométrico con *tilt*. Mediante *shutters* verticales en los escudos la pinza accede al interior del STM, pudiéndose visualizar la operación de cambio a través de una de las ventanas. La entrada principal del STM por donde tiene acceso la pinza criogénica servirá para la introducción de puntas nuevas. Obviamente, durante la operación de cambio de cambio de puntas y debido a las aperturas de distintos *shutters* y al acceso de manipuladores a temperatura ambiente, la temperatura de todo el sistema se incrementa y se hace necesaria una nueva termalización a 4.2K durante aproximadamente 2h. La figura 2.16 esquematiza el proceso de cambio de puntas mostrando el bloqueo del escáner de forma detallada.



Figura 2.16: **Cambio de puntas** - Mecanismo de intercambio de puntas. Una vez bloqueado el escáner por los muelles fijos se puede intercambiar la punta fácilmente con ayuda de una pinza exterior. La nueva punta y el cestillo para depositar la antigua es introducida por la pinza criogénica desde la cámara de preparación.

2.4 Características de funcionamiento del UHV-LT-STM

En este último apartado del capítulo se analiza el funcionamiento del LT-STM hasta ahora descrito una vez integrado en el sistema de UHV. Se mostrarán los resultados obtenidos en diferentes experimentos con el fin de demostrar su excelente resolución topográfica y espectroscópica tanto a baja temperatura (6K) como a temperatura ambiente. Para alcanzar tales resoluciones se hizo necesario previamente minimizar todas las fuentes de ruido que pueden afectar a este tipo de sistemas y que son, principalmente, las vibraciones mecánicas y el ruido eléctrico. El presente apartado comienza, por tanto, con una detallada descripción del sistema de amortiguamiento del microscopio, si bien algunas de las etapas ya se han adelantado en la descripción de la cabeza del STM. Seguidamente se explican las precauciones tomadas en relación a la presencia de ruidos en las señales eléctricas que, cómo se verá, pueden llegar a jugar un papel crucial en la resolución final del STM.

2.4.1 Sistema antivibratorio

Las vibraciones mecánicas son, por lo general, la principal limitación en la resolución topográfica y espectroscópica de un STM. Su tratamiento constituye, por tanto, el principal reto técnico para conseguir un correcto funcionamiento del mismo. Como ya se comentó en la introducción, tuvieron que pasar varios años en el desarrollo de las uniones túnel para que se pudiera utilizar el vacío como medio dieléctrico, debido precisamente a las vibraciones que afectaban a la separación túnel. Un agravante a todo el espectro de frecuencias que puede afectar a un STM son las frecuencias de resonancia intrínsecas del sistema experimental; a estas frecuencias la respuesta vibracional del sistema será la amplificación de la perturbación externa, lo cual irá en claro detrimento de la resolución. Es bien sabido que un diseño compacto y rígido del STM minimiza estos problemas al desplazar las frecuencias propias del sistema a altas frecuencias (~kHz) [Behler '97], para las cuales, como veremos, no existen apenas excitaciones mecánicas externas.

Las principales fuentes de ruido mecánico son las vibraciones del edificio donde se encuentran instalados los sistemas así como el ruido acústico. Para obtener en STM una resolución vertical de 1pm y, por tanto, una estabilidad en la corriente túnel dentro del 1%, posibilitando entonces medidas tan sensibles como las de espectroscopía vibracional (IETS, *Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy*) [Stipe '98], se hace necesaria una estabilidad subpicométrica, lo cual es seis órdenes de magnitud inferior a las amplitudes típicas de vibración del suelo $(0.1\mu m - 1\mu m)$. Así pues, para alcanzar dicha estabilidad entre la punta y la superficie serán necesarias una o varias etapas de amortiguación pasivas y/o activas. La efectividad de una de estas etapas de amortiguación puede entenderse mediante la transmisión *t* que, definida como el cociente entre las amplitudes de la excitación tras la amortiguación y la original a una frecuencia determinada *v*, puede modelizarse con la siguiente expresión

$$t(v) = [((v/v_R)^2 - 1)^2 + (v/v_R)^2/Q^2]^{-1/2}$$
(2.3)

siendo v_R la frecuencia de resonancia de la etapa de amortiguación y Q su factor de calidad [Pohl '86]. En la figura 2.17a se representa la transmisión para dos etapas de amortiguación con distinta frecuencia de resonancia en el intervalo de frecuencias 0.1Hz-10KHz. Como se puede deducir de estas curvas, la transmisión t de un sistema de amortiguación tiene tres regiones de funcionamiento claramente diferenciadas. Para excitaciones de frecuencias por debajo de v_R la amortiguación no tiene efecto alguno y las vibraciones se transmiten íntegramente. Por encima de la frecuencia de resonancia, las vibraciones quedan sin embargo rápidamente atenuadas. Por último, alrededor de la frecuencia propia del amortiguador, la amplitud de la excitación transmitida es mayor que la inicial y, por tanto, éste actúa como amplificador de las perturbaciones externas.

A la luz del comportamiento de la transmisión, parece conveniente usar sistemas de amortiguación pasivos con una frecuencia de resonancia lo más baja posible. Además, se suelen utilizar varias etapas de amortiguación en serie con distintas frecuencias de resonancia, de tal manera que una posible amplificación en una primera etapa quede posteriormente atenuada. En la figura 2.17b, se muestra un ejemplo que ilustra este hecho. En ella se muestra la amplitud transmitida de una excitación de amplitud inicial A=1 (cian) tras una primera etapa de amortiguación (verde) y tras una segunda amortiguación (morado). Véase como la primera resonancia a 7Hz queda atenuada en aproximadamente un orden de magnitud tras la segunda etapa de amortiguación y el sistema final queda amortiguado desde los 3Hz. En este tipo de sistemas de amortiguamiento múltiple hay que procurar, sin embargo, que no coincidan las frecuencias de resonancias de las distintas etapas de amortiguación y queden altamente amplificadas. Todo el comportamiento hasta aquí descrito es más apropiado para los sistemas de amortiguación pasivos ya que los activos no tienen una frecuencia de resonancia bien definida, si bien no son atenuantes a altas frecuencias.

El presente sistema cuenta con tres etapas de amortiguación pasiva hasta llegar a la unión punta-muestra. En primer lugar, todo el sistema de UHV se sustenta sobre cuatro estabilizadores neumáticos (Newport I-2000-428) con una transmisibilidad vertical de resonancia cercana a 1Hz a plena carga (3600Kg) según especificaciones.



Figura 2.17: Transmisión de vibraciones - Transmisión de dos etapas de amortiguación de distinta frecuencia de resonancia (v_R) de acuerdo a la expresión 2.3. Nótese que la respuesta de ambas etapas entorno a v_R es la amplificación de la perturbación. b) Amortiguación en serie de una misma excitación de amplitud A=1 (cian). Tras la primera de las etapas de amortiguación (v_R =7Hz) se eliminan las altas frecuencias (verde) y tras la segunda etapa (v_R =2Hz) se reduce el efecto amplificador de la frecuencia de resonancia de la primera(morado).

El efecto amortiguador de esta primera etapa queda reflejado en la figura 2.18 donde se presentan los datos de desplazamiento vertical adquiridos mediante un acelerómetro comercial (HWL-3D-VA). Las frecuencias de vibración típicas de un edificio se encuentran entre 2Hz y 100Hz, como bien refleja la transformada de Fourier de las vibraciones registradas en el suelo del laboratorio donde se encuentra el STM (negro en figura 2.18a). La amplitud pico-pico de estas vibraciones en este intervalo de frecuencias es de 0.1µm. Por su parte, el espectro vibracional tomado sobre la estructura del equipo que descansa sobre los amortiguadores neumáticos (rojo) denota una clara atenuación a todas las frecuencias salvo por debajo de 3Hz donde se amplifica toda perturbación. Ésta es, pues, la frecuencia de resonancia del sistema de amortiguamiento, por lo que sólo las vibraciones de más alta frecuencia serán atenuadas por esta primera etapa. Como se puede ver en la figura 2.18b, la curva de transmisión resultante de dividir ambas curvas, queda satisfactoriamente descrita por la expresión 2.3 en los tres intervalos de interés.

La amplitud transmitida al sistema de UHV tras la primera etapa pasiva de amortiguación es de aproximadamente 10nm a partir de los 10Hz, según los datos obtenidos con el acelerómetro. Si bien esta amplitud representa una mejora de un orden de magnitud respecto a las vibraciones del edificio, éstas son aún claramente inaceptables para un STM. Por esta razón, buena parte de los diseños conocidos de un STM, incluido éste, presentan una etapa adicional de amortiguamiento en la cabeza del microscopio, generalmente basada en muelles de extensión.

Como ya se ha descrito en el apartado 2.3.2.1 en el presente microscopio, durante la toma de datos, tanto el escáner como la muestra se encuentran sobre una estructura móvil que cuelga exclusivamente de la plataforma superior mediante tres muelles de acero inoxidable.



Figura 2.18: **Medida de las vibraciones mecánicas** -a) Espectro de resonancias de baja frecuencia del suelo del sistema (negro) y de la estructura que lo soporta sobre la primera etapa de amortiguación neumática (rojo). b) Transmisión de los soportes neumáticos en el sistema en el intervalo 0.1Hz-40Hz adquirido a partir de los espectros anteriores. En el interior de la gráfica se muestran las especificaciones técnicas de la compañía (Newport).

Este sistema de muelles representa en sí la segunda etapa de amortiguación, actuando como un elemento pasivo cuya frecuencia de resonancia v_R disminuirá proporcionalmente a la elongación final (Δx) del muelle ($v_R = \sqrt{g/4\pi^2 \cdot \Delta X}$). En este caso, la elongación es de aproximadamente 9.5cm lo cual sitúa a la frecuencia de resonancia por debajo de 1.7Hz.

La última de las etapas de amortiguación del STM la constituye el freno magnético situado entre la estructura móvil y la estructura fija. Todo movimiento ocurrido en la estructura colgante que contiene la punta y la muestra, dará lugar a una variación del flujo magnético perpendicular a las pestañas metálicas induciéndose en éstas, de acuerdo a la Ley de Faraday, una corriente eléctrica que se opondrá al movimiento inicial. Este tipo de amortiguamiento permite además disminuir la amplitud de las vibraciones a la frecuencia de resonancia de los muelles. Tras estas dos etapas de amortiguación internas en el STM, las vibraciones se estima que queden reducidas hasta amplitudes del orden de 1Å, lo cual seguiría constituyendo un problema si se transmitieran íntegras a la distancia punta-muestra. Vibraciones de 1Å en amplitud harían oscilar la corriente túnel cerca de un orden de magnitud. En este punto, la atenuación hasta amplitudes admisibles se debe a la rigidez del diseño, en este caso, de la parte móvil. Un diseño rígido permite que tanto punta como muestra oscilen solidariamente hasta frecuencias de excitación de kHz y por tanto la transmisión a bajas frecuencias sea casi nula. Esto da lugar finalmente a oscilaciones punta-muestra sub-picométricas, rango en el cual un STM puede operar obteniendo una excelente resolución. El nivel de vibraciones en la unión punta-muestra de la cabeza del STM se puede obtener a partir de la corriente túnel, usando el beetle a modo de acelerómetro. La figura 2.19 muestra los resultados obtenidos para el presente STM. Si se desconecta el lazo de realimentación durante un tiempo determinado y se registra la corriente túnel, se pueden obtener las oscilaciones de la unión punta-muestra conociendo la función de trabajo (expresiones 1.10 y 1.11 del capítulo 1). En el experimento mostrado en la figura 2.19 se muestran dichos desplazamientos para un intervalo de tiempo de 8s con una unión túnel *limpia* ($\Phi \approx 5.3$ eV) a 6K.

Como se puede observar, las inestabilidades del gap túnel son inferiores al picómetro con unas componentes predominantes de alta frecuencia (ver figura 2.19b) respecto a la contribución de baja frecuencia 0.1Hz-100Hz, amortiguadas de forma efectiva por las etapas anteriores. Estas altas frecuencias están bien caracterizadas en un beetle invertido y provienen de armónicos de bajas frecuencias, modos propios del escáner y de frecuencias de contacto (*rattling resonances*) [Behler '97]. En el apartado siguiente se comprobará que esta limitación en la resolución es efectivamente de naturaleza mecánica y no eléctrica inducida por las señales de entrada al escáner. En cualquier caso, oscilaciones punta-muestra dentro de 1pm representan cambios en la conductancia de no más de un 2%, algo que sin duda permite medidas de STS que requieren una alta sensibilidad.



Figura 2.19: **Vibraciones mecánicas en la unión túnel** - a) Desplazamiento punta-muestra a distancia de túnel de la cabeza del STM a baja temperatura donde se puede comprobar la estabilidad del LT-STM a escala picométrica. Parámetros de adquisición: Feedback OFF, T = 6K, función de trabajo = 5.3eV. b) Transformada de Fourier de la corriente túnel en el intervalo 0.1Hz-1.3kHz. La mayor contribución del ruido proviene de altas frecuencias intrínsecas al STM.

2.4.2 Aislamiento del ruido eléctrico

Los problemas que en un STM tienen su origen en las señales eléctricas son numerosos, pudiendo ser el factor limitante de la resolución e incluso causar movimientos erráticos del escáner, así como dar lugar a lecturas incorrectas de ciertos parámetros experimentales como la temperatura en el interior del mismo. En este sentido, una de las primeras tareas que se realizaron en el sistema fue suministrar una tierra eléctrica bien definida y limpia a todo el equipo. Esta tierra es común a todo el sistema, incluidas electrónicas, ordenadores y estantes metálicos, para lo cual se optó por una configuración tipo estrella en la que se evitan los bucles de tierra. Esta configuración se caracteriza por tener un punto de referencia desde el que el resto de las partes toma tierra. En nuestro caso, este punto es una plancha metálica de Cu donde hay soldadas varias trenzas de cobre planas que dan tierra a otros puntos. Especial cuidado se ha tomado en conseguir bajas resistencias ($R \sim 1\Omega$) entre cualquier punto del sistema y el punto de referencia de modo que se asegure una tierra única y común.

Por su parte, el cableado del STM también se encuentra blindado en todo su recorrido y en contacto con la tierra del sistema. Esto es fundamental para evitar problemas de inducción electromagnética mutua o efecto antena de alta frecuencia (RF) proveniente del exterior, especialmente en el cable del voltaje de muestra (ver sección 2.4.2.1). Las señales XY de los sectores piezoeléctricos recorren el interior del sistema de UHV trenzadas en parejas (\pm X, \pm Y), las señales Z, voltaje de polarización y, por supuesto, corriente túnel, se encuentran individualmente blindadas. Además, la cámara de UHV actúa como blindaje adicional para todas las señales (jaula de Faraday).

2.4.2.1 Filtrado de radiofrecuencias

Como ya se ha apuntado en el capítulo anterior, la resolución energética en STS es directamente proporcional a la amplitud de la componente AC del voltaje de polarización que se aplica a la unión túnel. Así pues, es deseable que esta amplitud sea lo más pequeña posible tanto al emplear el lock-in, ésta debe quedar únicamente determinada por la modulación añadida, como al usar derivación numérica, ya que en ambos casos las radiofrecuencias inducidas en el cable entrante del voltaje bias pueden tener una amplitud superior a la modulación añadida o al ensanchamiento intrínseco debido a la temperatura (1.8mV a 6K). Por tanto, para alcanzar una resolución en STS sólo posible a estas temperaturas, resulta indispensable tratar esta señal de modo que su amplitud sea inferior a 1mV. A continuación se presenta el desarrollo instrumental realizado en el UHV-LT-STM en referencia al filtrado de radiofrecuencias.

La forma más directa de abordar este problema consiste en estudiar, por una parte, el voltaje de polarización que proporciona la electrónica; su amplitud AC y estabilidad frente al tiempo. Por otra parte, será también importante conocer cuantitativamente la amplitud que las RF inducen en el interior del criostato. En la figura 2.20a se muestra la amplitud intrínseca del voltaje de muestra que proporciona la electrónica de control; ésta es aproximadamente de 500µV si bien se puede reducir mediante el uso de divisores de tensión previos a la entrada del criostato, en caso de hacerse necesario. Respecto a la estabilidad temporal de la señal, no se ha detectado ninguna inestabilidad destacable para periodos de una hora. Paralelamente, como se puede apreciar en la figura 2.20b, el cable que transmite el voltaje desde la entrada del criostato hasta la muestra está, en efecto, actuando como antena con una amplitud pp. de 5mV. Para detectar dicha amplitud se ha hecho uso de un osciloscopio con un ancho de banda de 100MHz (2GS/s). Esta contribución de alta frecuencia en el voltaje debida a la inducción RF da lugar a un ensanchamiento adicional indeseado en todo espectro I/V que equivaldría a un ensanchamiento térmico de 17K. Resulta obvia la importancia de esta posible fuente de

ensanchamiento en determinados casos como, por ejemplo, estimaciones de temperaturas Kondo, detección de estados magnéticos en átomos individuales o medidas del gap superconductor como las que se mostrarán en el apéndice de la tesis [Heinrich '04, Bose '10]. Para reducir la inducción de radiofrecuencias en el cable del voltaje de polarización resulta en primer lugar fundamental que tanto el blindaje del cable como el sistema de UHV se encuentren a tierra y blinden correctamente su recorrido. Otra fuente de inducción de RF en el interior del sistema son los propios cables del resto de señales; si éstos actúan igualmente como antena pueden inducir ruido al voltaje de muestra dentro ya del microscopio. Para evitar la inducción en el interior del STM, todas las señales eléctricas son filtradas en su entrada por la parte superior del criostato mediante filtros RC pasa baja con un filtro tipo π en lugar de un simple condensador. Estos filtros eliminan todo rizado en las señales proveniente de alta frecuencia, quedando el efecto de inducción al bias claramente reducido por debajo de 1mV como se puede apreciar en la figura 2.20b. La resolución del osciloscopio usado es de aproximadamente 0.5mV por lo que no se puede determinar con mayor precisión la mejora debida a los filtros RC(π). En definitiva, al encontrarse el posible ensanchamiento eléctrico residual por debajo del ensanchamiento debido a la temperatura mínima de operación de este microscopio (1.8mV a 6K), la resolución energética en STS quedará limitada únicamente por el efecto de la temperatura.



Figura 2.20: Ruido eléctrico - Voltaje de polarización DC proporcionado por la electrónica de control en su entrada al STM. La amplitud de ruido AC es de aproximadamente 0.5mV. b) Señal RF inducida en el cable del voltaje de polarización en el interior del microscopio con y sin filtros de radiofrecuencia en las señales entrantes. c) Voltaje DC aplicado al sector Z por la electrónica de amplificación Dulcinea (Nanotec. S.L).

2.4.2.2 Señales motrices XYZ

Un último aspecto a tener en cuenta en referencia a las señales eléctricas es la estabilidad de los voltajes proporcionados por el DSP/amplificador para el movimiento del escáner. Para este sistema, tanto el DSP (Digital Signal Processor) como la electrónica de amplificación de señales (Dulcinea) usados son comercializados por Nanotec Electrónica S.L [Horcas '07].

En la figura 2.20c se muestra como ejemplo la salida del voltaje Z (Vz) proporcionado por Dulcinea en función del tiempo. Este voltaje es el responsable de mantener la punta a una altura determinada respecto de la superficie, por lo que toda inestabilidad en Vz dará lugar a variaciones punta-muestra proporcionales a la calibración del sector Z. En el plano XY este ruido es cuatro veces mayor si bien menos crítico. Con el fin de evitar estos niveles de ruido, especialmente teniendo en mente experimentos de túnel inelástico así como medidas de AFM con piezoeléctricos mayores, se ha implementado en la electrónica de amplificación una tarjeta de *offsets* que elimina por completo toda inestabilidad, reduciendo así el ruido muy por debajo de 0.1mV. Así, en el caso del LT-STM, las fluctuaciones en la distancia punta-muestra por este motivo son inferiores a 0.1pm, lo cual no afecta en absoluto a medidas topográficas y tiene un efecto en la corriente túnel sensiblemente menor al 1%.

2.4.2 Resolución instrumental

Una vez optimizado el sistema respecto a ruidos de índole mecánica y eléctrica, tomando los cuidados anteriormente descritos, se procedió a comprobar el correcto funcionamiento del microscopio en UHV y baja temperatura así como a analizar su resolución, estabilidad y últimas capacidades mediante experimentos en superficies bien conocidas experimentalmente. Por esta razón se escogió como substrato de referencia el Au(111). Esta superficie se encuentra bien caracterizada mediante STM; presenta una conocida reconstrucción denominada *herringbone* con periodicidad $22x\sqrt{3}$ celdas unidad de la superficie original y es claramente visible mediante STM presentando una corrugación de 15-20pm [Perdereau '74, Van Hove '81, Barth '90]. La estructura electrónica de esta orientación (111) del Au fue descrita en el capítulo anterior, donde ya se presentaron datos adquiridos en Au(111) con el sistema experimental desarrollado en esta tesis. En particular, como ya se adelantó en el apartado 1.2.3, la estructura de bandas presenta un estado de superficie centrado en Γ de dispersión parabólica e isótropa detectable mediante STS con una anchura del inicio de la banda de aproximadamente 24meV [Kliewer '00].

En el panel 2.21 se muestran varias imágenes de STM en Au(111) adquiridas con el nuevo sistema en condiciones de UHV a 6K (figuras 2.21a y b). La superestructura $22x\sqrt{3}$ se observa claramente sobre la superficie donde además se obtuvo resolución atómica de forma rutinaria. A partir de estas imágenes se puede extraer información acerca del funcionamiento del STM. Por una parte, un perfil vertical paralelo a la reconstrucción como el morado en la figura 2.21b, da una medida del ruido intrínseco del STM ya que no debe existir ningún tipo de corrugación geométrica o electrónica. La corrugación observada en este caso es de aproximadamente 1pm, tal y como cabía esperar a partir del nivel de ruido mecánico del sistema analizado en la sección 2.4.1 y mostrado en la figura 2.19a. La calibración vertical del sistema se ha realizado a partir de los escalones monoatómicos del Au(111), dando lugar a una corrugación de la superestructura $22x\sqrt{3}$ de 16pm, de acuerdo con las medidas previamente comentadas de STM.

Otra de las características fundamentales de un 4K-STM debe ser su alta estabilidad espacial. Esta característica le confiere a estos sistemas la posibilidad de realizar STS de alta resolución sobre átomos o moléculas individuales durante tiempos de medida muy largos. Para comprobar la estabilidad del microscopio, simplemente se adquirieron imágenes de topografía a 6K de una región particular de la superficie de Au(111) durante 15 horas.



Figura 2.21: **Resolución topográfica y espectroscópica**- a) Resolución atómica en la reconstrucción *herringbone* del Au(111) adquirida a 6K. Parámetros: $10 \times 7.3 \text{nm}^2$, V = 250 mV, I_t=0.1 nA. b) Arriba: Imagen de Au(111) a 6K sin procesado alguno. Parámetros: $22 \times 22 \text{nm}^2$, V = -400 mV, I_t=1.5 nA. Abajo: El perfil paralelo a la reconstrucción (morado) da cuenta del ruido intrínseco del LT-STM que se encuentra en torno a 1pm. La corrugación típica de la reconstrucción *herringbone* en Au(111) es de 15pm taly como se muestra en el perfil perpendicular (naranja).c) Curva dI/dV adquirida sobre Au(111) a 6K.

Cuatro de las 160 imágenes que se adquirieron se muestran en la figura 2.22a. Durante este tiempo, el desplazamiento horizontal relativo entre punta y muestra fue de 2.1nm de una forma lineal, es decir, aproximadamente 1.5Å/h una vez termalizado, valores parejos a los declarados para sistemas comerciales [Createc, Omicron]. Este sistema cuenta además con la ventaja adicional de poder mantener el microscopio termalizado a 6K hasta 60h seguidas debido a la gran capacidad del tanque de LHe y a su bajo consumo, lo cual resulta muy conveniente en muchas situaciones.

Por otra parte, para ilustrar la estabilidad vertical del presente STM, se muestra en la figura 2.22b el comportamiento de la corriente túnel durante 40 minutos a 6K tras desconectar el lazo de realimentación. La amplitud total de la corriente túnel durante este tiempo es de casi 8pA, lo cual representa aproximadamente 3pm en 40 minutos (Φ_{exp} =4.7eV).

Respecto a la resolución energética del microscopio en STS a baja temperatura, en la figura 2.21c se muestra un espectro del estado de superficie adquirido en Au(111) a 6K. La anchura experimental de este estado medida a 6K resultó ser de 26 ± 2 meV, en buen acuerdo con medidas anteriormente publicadas a 4.6K [Kliewer '00].



Figura 2.22: **Estabilidad del LT-STM a 6K** a) Imágenes consecutivas adquiridas durante 15h sobre la misma región. La deriva térmica residual es de 1.5Å/h. Parámetros: $22 \times 22 \text{nm}^2$, V = 2000 mV, $I_t=0.1 \text{nA}$. b) Registro de la corriente túnel durante 40minutos con la alimentación desconectada.

Sin embargo, para conocer la resolución última del LT-STM, el estado de superficie del Au(111) no es el más conveniente ya que su anchura natural es de 18meV, siendo más ventajoso estudiar resonancias cuya anchura sea mucho menor que el resto de ensanchamientos inherentes a la medida. En el siguiente capítulo se mostrarán medidas de STS realizadas con este sistema para estudiar la estructura electrónica de defectos puntuales en sistemas de tipo grafeno. En estas medidas se muestran resonancias de anchuras FWHM de 5meV, lo cual viene a confirmar que el sistema se encuentra únicamente limitado térmicamente [Ugeda '10].

Para concluir este apartado se incluye una medida de STM/STS que aúna todas las ventajas de un UHV-LT-STM y que ha sido realizada con este microscopio durante la presente tesis. En la figura 2.23a se muestra una imagen topográfica de una monocapa de grafeno sobre el substrato 6H-SiC(0001) a 6K. Este tipo de grafeno epitaxial crece por desorción de Si superficial a altas temperaturas en condiciones de UHV [Forbeaux '98, Mallet '07]. La imagen, de 170 x 130 nm², adquirida con 4096puntos, tiene resolución atómica en cualquier zoom de la imagen (ver imagen insertada en la figura 2.23a). El tiempo total de adquisición de la imagen es de 40 minutos. A partir de estas imágenes tomadas para energías cercanas a E_F, se puede explorar la dinámica electrónica en el espacio recíproco mediante la transformada de Fourier (FFT). Debido a la alta resolución alcanzada en una amplia región de la superficie, la correspondiente FFT mostrada en la figura 2.23b da lugar a un detallado patrón de interferencias de las cuasipartículas integrado en 10mV en energías y un ensanche térmico de 1.8meV correspondiente a 6K. En las figuras 2.23c y d se muestran dos zooms de la FFT en la que se muestran dos conocidas características de este sistema; la ausencia de backscattering en el interior de los conos de Dirac debido al pseudo-spin del electrón (figura 2.2.4c) y la anisotropía topológica de la interferencia entre conos situado en K y K' [Brihuega '08a]. Nótese que en este caso resulta imprescindible la combinación de las técnicas de UHV y la baja temperatura en el STM.



Figura 2.23: **Espectroscopía túnel a 6K** - Imagen de topografía adquirida a 6K sobre la superficie 1MLgrafeno/SiC(0001). Se ha realizado un zoom matemático de la imagen en la que se puede apreciar la reconstrucción $(6\sqrt{3}x6\sqrt{3})R30^\circ$ del SiC así como resolución atómica en la capa de grafeno. b) 2D-FFT de la imagen de topografía donde se recuadran las principales características topológicas del espacio recíproco al nivel de Fermi. Éstas son, la ausencia de retrodispersión entre estados de cada cono de Dirac *-intravalley scattering-* (c) y las transiciones entre distintos conos -intervalley scattering- (d). e) Cálculo de la FFT de la LDOS al E_F para la monocapa de grafeno [Brihuega'08].

2.5 Bibliografía

[Autodesk] Autodesk, Website: "http://www.autodesk.es"

[Barth '90] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. J. Behm," *Scanning Tunneling Microscopy Observations on the Reconstructed Au*(111) Surface - Atomic-Structure, Long-Range Superstructure, Rotational Domains, and Surface-Defects", **Physical Review B** 42, 9307 (1990).

[Behler '97] S. Behler, M. K. Rose, D. F. Ogletree, and M. Salmeron,"*Method to characterize the vibrational response of a beetle type scanning tunneling microscope*",**Review of Scientific Instruments** 68, 124 (1997).

[Besocke '87] K. Besocke,"An easily operable scanning tunneling microscope", Surface Science 181, 145 (1987).

[Bose '10] S. Bose *et al.*,"*Observation of shell effects in superconducting nanoparticles of Sn*", **Nature Materials** 9, 550 (2010).

[Brihuega '08] I. Brihuega *et al.*,"*Quasiparticle Chirality in Epitaxial Graphene Probed at the Nanometer Scale*",**Physical Review Letters** 101, 206802 (2008).

[Corso '04] M. Corso et al., "Boron nitride nanomesh", Science 303, 217 (2004).

[Createc] Createc,"<u>http://www.createc.de/low-temperature-stm/"</u>.

[Custance '02] O. Custance, "Estudio de procesos dinámicos a nivel atómico en los sistemas Pb/Si(111) y Sn/Si(111) mediante microscopía de efecto túnel de temperatura variable", Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2002).

[Forbeaux '98] I. Forbeaux, J. M. Themlin, and J. M. Debever,"*Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC(0001): Interface formation through conduction-band electronic structure*",**Physical Review B** 58, 16396 (1998).

[Heinrich '04] A. J. Heinrich, J. A. Gupta, C. P. Lutz, and D. M. Eigler," *Single-atom spin-flip spectroscopy*", Science 306, 466 (2004).

[Horcas '07] I. Horcas *et al.*,"*WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*",**Review of Scientific Instruments** 78, 013705 (2007).

[Kliewer '00] I. Kliewer et al.," Dimensionality effects in the lifetime of surface states", Science 288, 1399 (2000).

[Mallet '07] P. Mallet *et al.*,"*Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by scanning-tunneling microscopy*",**Physical Review B** 76, 041403 (R) (2007).

[Omicron] Omicron," http://www.omicron.de/ltstm/".

[Perdereau '74] J. Perdereau, J. P. Biberian, and G. E. Rhead,"*Adsorption and surface alloying of lead monolayers on (111) and (110) faces of gold*", **Journal of Physics F-Metal Physics 4**, 798 (1974).

[Petersen '01] L. Petersen *et al.*,"A fast-scanning, low- and variable-temperature scanning tunneling microscope", **Review of Scientific Instruments** 72, 1438 (2001).

[Pohl '86] D. W. Pohl,"Some criteria in scanning tunneling microscopy", **IBM Journal of Research and development** 30, 417 (1986).

[Pohl '88] D. W. Pohl, and R. Moller,"*Tracking Tunneling Microscopy*",**Review of Scientific Instruments** 59, 840 (1988).

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

[Ugeda '10] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, and J. M. Gomez-Rodriguez,"*Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism*", Physical Review Letters 104, 096804 (2010).

[Van Hove '81] M. A. Van Hove et al.,"The surface reconstructions of the (100) crystal faces of iridium, platinum and gold: I. Experimental observations and possible structural models", Surface Science 103, 189 (1981).

[Wintterlin '09] J. Wintterlin, and M. L. Bocquet," *Graphene on metal surfaces*", **Surface Science** 603, 1841 (2009).

Capítulo 3

Defectos puntuales en sistemas de tipo grafeno



Toda investigación que se precie responde una pregunta y plantea otras dos

3.1 Introducción

El grafeno, una quimera teórica hasta el año 2004, es a día de hoy uno de los materiales más prometedores en la era de la nanotecnología. El último de los alótropos del carbono en sintetizarse, formado por una red bidimensional de átomos de carbono en coordinación sp², presenta unas extraordinarias propiedades físico-químicas que han logrado atraer en pocos años la atención, no sólo de la comunidad científica, sino también del sector industrial, consciente de sus innumerables potenciales aplicaciones. Estas excelentes propiedades, en muchos casos superlativas respecto a otros materiales de referencia, son consecuencia directa de la alta perfección de la red atómica que se encuentra en grafeno de forma natural. Sin embargo, la aparición de defectos estructurales o químicos en grafeno inherentes a los métodos de crecimiento, se han postulado recientemente como el factor limitante de todas estas propiedades. Así pues, si bien la presencia de desorden en grafeno puede deteriorar el rendimiento de éste en determinadas aplicaciones, también representa un método para variar sus propiedades y funcionalizarlo a conveniencia. En este sentido, un nuevo campo basado en la modificación del grafeno mediante defectos puntuales se está abriendo actualmente con el fin último de diversificar aún más sus posibles aplicaciones prácticas en un futuro cercano.

En este último capítulo de la tesis se aborda el estudio del impacto estructural y electrónico que los defectos puntuales, y en particular las vacantes atómicas, tienen sobre el grafeno. Para introducir estos defectos en la red atómica de grafeno, se ha recurrido a la irradiación iónica, uno de los métodos propuestos para la nanoestructuración de éste. Como veremos, este método genera principalmente vacantes mono- o diatómicas sobre la red de, grafeno, modificando profundamente sus propiedades estructurales y electrónicas, las cuales nos han sido accesibles experimentalmente y han sido el objeto central del trabajo que aquí se presenta. Una aportación fundamental de la técnica experimental con la que se ha trabajado en el transcurso de esta tesis, el UHV-LT-STM, es precisamente la posibilidad de caracterizar los defectos puntuales generados por irradiación iónica de forma individual y en diferentes sistemas de tipo grafeno. Además, el uso de baja temperatura nos permite estudiar la estructura electrónica local de las vacantes con gran detalle mientras que las condiciones de UHV proporcionan un entorno controlado de limpieza sobre las superficies que de otra forma habría hecho imposibles muchas de las conclusiones finales. Dado que todos los datos experimentales mostrados en este capítulo han sido adquiridos mediante el equipo instrumental presentado en el capítulo anterior, éste puede considerarse una prueba adicional del buen funcionamiento del microscopio por lo que se ha decidido limitar el procesado de datos a la resta de un plano y/o un suavizado para el caso de algunas imágenes, siendo los datos de espectroscopía originales sin ningún tratamiento.

El capítulo presenta tres trabajos originales en relación a las vacantes en sistemas de tipo grafeno. En primer lugar se describe la generación de defectos mediante irradiación iónica sobre la superficie de grafito y su identificación como vacantes monoatómicas, estudiándose posteriormente su estructura electrónica local mediante espectroscopía túnel a 6K. Como veremos, los datos de STS sobre las vacantes revelan la existencia de un estado localizado en el espectro electrónico situado al nivel de Fermi, algo que había sido predicho teóricamente

para grafeno, aunque nunca observado experimentalmente. Además, entre otras implicaciones, estos estados se encuentran relacionados con la aparición de momentos magnéticos locales que podrían ser el origen del magnetismo previamente observado en materiales irradiados basados en carbono. Para este trabajo se realizó una colaboración con el Prof. Francisco Guinea (ICMM-CSIC, Madrid) que nos permitió extender las predicciones teóricas ya existentes para grafeno al caso de grafito. El apilamiento del grafito y, en definitiva, la presencia de un substrato, modifica muy levemente las propiedades de la lámina superficial de grafeno y las principales predicciones teóricas para el grafeno ideal siguen siendo válidas tal y como muestran los experimentos. Aún así, incluso en este caso de interacción mínima, la presencia del substrato introduce leves pero interesantes modificaciones que podrían tener importantes consecuencias prácticas.

Posteriormente, en el apartado 3.4 se analizan las características estructurales y electrónicas de vacantes introducidas en grafeno crecido esta vez sobre un substrato metálico, la superficie de Pt(111). El sistema grafeno/Pt(111) sin defectos presenta una débil interacción entre el grafeno y el metal, por lo que las propiedades de la lámina de grafeno quedan esencialmente intactas. Sin embargo, nuestros resultados experimentales, en combinación con cálculos de primeros principios realizados por el grupo del Dr. Rubén Pérez (UAM, Madrid), demuestran que la presencia de las vacantes da lugar a un fuerte incremento de la interacción local grafeno-metal, lo cual induce importantes modificaciones estructurales y electrónicas. Los resultados obtenidos se contraponen al caso de las vacantes en grafito donde la presencia del substrato no es tan relevante. En particular, una importante consecuencia de este aumento de la interacción del grafeno modificado con el metal es la desaparición del posible momento magnético asociado a las vacantes, algo todavía posible en el caso del grafito. Se hace patente, por tanto, que el acoplamiento entre una lámina de grafeno perfecto y un determinado substrato puede ser muy diferente al acoplamiento entre ese mismo sustrato y una lámina de grafeno modificada, siendo necesario estudiar cada caso de una forma individual.

En la última parte del capítulo se presenta la caracterización estructural y electrónica de la divacante, un tipo de defecto particularmente relevante para las propiedades de transporte en sistemas de tipo grafeno, por lo que resulta de gran importancia poder estudiar de forma individual su impacto local en las propiedades estructurales y electrónicas de estos sistemas. La divacante es además otro defecto habitual en la irradiación iónica de baja energía en sistemas de tipo grafeno. Nuestros datos experimentales nos han permitido identificar divacantes en láminas de grafeno crecidas sobre diferentes substratos, si bien, para estudiar su estructura electrónica nos centraremos en la superficie de grafeno multicapa (4-5ML) crecido sobre SiC(000-1), ya que este sistema se considera una excelente aproximación experimental a la lámina de grafeno ideal. La caracterización de la divacante y su impacto en el grafeno se realizó en combinación con cálculos DFT realizados por el Profesor Félix Ynduráin (UAM, Madrid). Finalmente, se discutirán los efectos de interacción entre defectos en los cálculos, subrayando la importancia de la supercelda elegida para simular sistemas de grafeno nanoestructurado.

3.2 Grafeno: Un material excepcional

El grafeno es un material extraordinario en muchos aspectos, comenzando por su estructura. Compuesto únicamente por carbono, se encuentra dispuesto en una estructura laminar plana de un solo átomo de grosor y con un empaquetamiento cristalino de panal de abeja. Esta estructura hexagonal plana, mostrada en la figura 3.1a, es reflejo de la hibridación sp² del carbono donde cada átomo se une a sus tres primeros vecinos en el plano mediante el solape de orbitales atómicos sp² (orbitales grises en el esquema de la fig. 3.1a). El solape entre orbitales sp² da lugar a un enlace de tipo σ de naturaleza covalente, el más fuerte de los enlaces químicos. La red bidimensional de enlaces σ es la responsable de la cohesión en grafeno de así como de sus excepcionales propiedades mecánicas. Perpendicular a la red atómica y extendido sobre cada átomo lobularmente a ambos lados de la red, se encuentra el orbitales dentro de cada hexágono de la red es menor que en el caso σ aunque da lugar a una nube electrónica deslocalizada denominada banda π (figura 3.1b). Si bien esta última banda no participa significativamente en la unión estructural del grafeno, tendrá un papel muy importante en sus propiedades electrónicas como se verá en el apartado 3.2.1.

De la estructura del grafeno destaca principalmente su reducida dimensionalidad. Históricamente se ha argumentado que los cristales bidimensionales no debían ser termodinámicamente estables y por tanto no podrían existir en la naturaleza [Peierls '35, Landau '37, Mermin '68], siendo las fluctuaciones térmicas las responsables de favorecer un crecimiento tridimensional. Por esta razón, hasta la irrupción del grafeno, las estructuras bidimensionales sólo pudieron ser estudiadas sobre las superficies de ciertos materiales, normalmente crecidas epitaxialmente sobre monocristales. Finalmente, en el año 2004 el grupo de A. K. Geim logró aislar una monocapa de grafito mediante exfoliación mecánica, tratándose pues de la primera realización de un material bidimensional [*1, Novoselov '04, Novoselov '05b, Geim '07]. El método de obtención resultaba sencillo y reproducible, con un procedimiento directo para discriminar entre monocapa y multicapa en el que con un simple microscopio óptico, al depositarse las láminas de grafeno sobre un substrato dieléctrico (SiO₂) de determinado grosor se producen fenómenos de interferencia que lo hacen visible, con una intensidad proporcional al número de capas existentes en cada región [Blake '07]. Este logro abría por tanto las puertas al estudio experimental de un gran número de propiedades en materiales estrictamente 2D, algo hasta entonces reservado a la teoría [Novoselov '05b]. El grafeno, a pesar de ser la forma más básica de todos los alótropos del carbono, ha sido el último en ser obtenido. El grafito natural, compuesto por un apilamiento tridimensional de capas de grafeno, representa su forma 3D (para una descripción más detallada del grafito, ver sección 3.3). Formas alótropas de reducida dimensionalidad como los fulerenos (0D) o los nanotubos de carbono (1D) habían sido previamente sintetizados y exhaustivamente estudiados hasta la actualidad [Kroto '85, Iijima '91]. El grafeno, pese a haber sido obtenido sólo recientemente, ha logrado rápidamente la atención no sólo de gran parte de la comunidad científica debido a sus extraordinarias propiedades, sino también del sector industrial donde, en menos de una década de intensa investigación, ya se vislumbran las primeras aplicaciones reales. Como consecuencia de la revolución que ha supuesto el grafeno tanto desde el punto

de vista fundamental como práctico, el Premio Nobel de Física 2010 ha sido otorgado a Andre Geim y Konstantin Novoselov como pioneros en el campo. A continuación se describen de forma resumida algunas de las propiedades más sobresalientes del grafeno, excluyendo las propiedades electrónicas que merecen capítulo aparte por su gran importancia y afinidad con los trabajos originales que serán presentados en la tesis.

El grafeno es un material bidimensional, por lo que, además, se trata del material más delgado posible. Esta simple característica ya lo distingue de otros materiales utilizados actualmente en diferentes aplicaciones que únicamente conservan sus propiedades en volumen, algo que plantea problemas de cara a la miniaturización de dispositivos. Su reducida dimensionalidad lo hace transparente, si bien se trata de un material ópticamente activo. La absorción óptica del grafeno en el rango del visible es independiente de la frecuencia y adquiere un valor de $\pi \alpha = 2.3\%$, siendo α la constante de estructura fina. Esta absorción es estrictamente proporcional al número de capas de grafeno en una lámina por lo que un simple análisis comparativo de la intensidad lumínica fuente y la transmitida de las distintas regiones a través de un microscopio óptico permite desvelar el número de capas en cada zona [Nair '08, Mak '08].

Al contrario de lo que cabría esperar para un material tan extraordinariamente fino, el grafeno es el material más duro conocido hasta ahora junto con el diamante. La naturaleza covalente de los enlaces que conforman su estructura dota al material de una rigidez sin precedentes, habiéndose medido valores del módulo de Young de hasta 1TPa mediante nanoindentación de membranas de grafeno suspendidas, valor cinco veces mayor que el del acero [Lee '08, Gomez-Navarro '08]. Además, la respuesta elástica en grafeno no es lineal, comportando una pérdida de dureza para grandes tensiones así como un aumento de la misma bajo compresiones. A la sobresaliente dureza del grafeno hay que unirle otra propiedad mecánica de gran utilidad, su alta flexibilidad. El grafeno puede doblarse o estirarse fácilmente en su régimen elástico, basten como prueba de ello la existencia de los nanotubos de carbono o los fulerenos. Todas estas propiedades mecánicas hacen del grafeno un firme candidato a formar parte de futuros dispositivos electromecánicos, como por ejemplo resonadores en el rango de las microondas, sensores ultrasensibles de fuerza o masa o soportes de sustentación de material biológico. Una de las aplicaciones existente hoy en día en este sentido se encuentra en el campo de la microscopía electrónica de transmisión, donde membranas micrométricas de grafeno son usadas como sustrato de soporte [Lee '09].

Respecto a las propiedades térmicas del grafeno, éste destaca igualmente por su altísima conductividad térmica. A temperatura ambiente el valor de la conductividad térmica es de 5300W/m·K, muy superior al del diamante (900-2000W/m·K) y al de la plata en más de un orden de magnitud [Balandin '08]. Además, la conductividad térmica del grafeno también resulta ser muy superior a la observada en los nanotubos de carbono (3000W/m·K, [Kim '01]). Así pues, la alta conductividad calorífica que comparten todos los alótropos del carbono, y en particular el grafeno, los hace materiales de gran importancia desde el punto de vista disipativo en circuitos de alta densidad y tamaño nanométrico.



Figura 3.1: Grafeno: El alótropo 2D del carbono - a) Estructura atómica del grafeno. La celda unidad queda representada en rojo junto con el parámetro de red. El recuadro derecho ilustra la direccionalidad de los orbitales híbridos sp². b) Distribución espacial de las bandas electrónicas σ y π en un anillo de tipo benceno, unidad estructural del grafeno. (http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Benzene_Representations-numbers.svg). c) Grafeno, la forma elemental de todos los alótropos del carbono. Imagen extraída de la referencia [Geim '07].

Para concluir, merece la pena destacar la pasividad química del grafeno en relación a muchas otras superficies más reactivas de materiales metálicos, semiconductores o aislantes. Esto permite, desde un punto de vista experimental, exponer al aire superficies de grafeno crecidas en UHV, transportarlas y volver a ser recuperadas y estudiadas nuevamente en vacío sin haber perdido muchas de sus propiedades debido a la presencia extrínseca de contaminantes. Es lógico por tanto pensar que el grafeno podrá tener un gran campo de aplicaciones en dispositivos que operen en condiciones ambiente. A pesar de la débil reactividad química del grafeno, éste puede ser funcionalizado sobre sus dos superficies con el objeto de modificar alguna de sus propiedades. Así, en los últimos años se han propuesto y realizado nuevos derivados del grafeno como el grafano (*graphane*) o el fluorografeno, compuestos de hidrógeno y flúor respectivamente, que enlazan en ambos casos saturando los enlaces π del grafeno [Elias '09, Nair '10].

3.2.1 Propiedades electrónicas y de transporte del grafeno

Un buen punto de partida para entender las insólitas propiedades electrónicas del grafeno es su estructura de bandas. En la figura 3.2a se muestra la dispersión electrónica obtenida para el grafeno mediante cálculos *Ab initio* en la aproximación GGA. Los cálculos son gentileza del Prof. Félix Ynduráin y los detalles del mismo pueden consultarse en [Ynduráin '11a]. Como se puede observar en la gráfica, las bandas resultantes tienen su origen en los orbitales σ (negro) o de tipo π (rojo), de acuerdo al tipo de hibridación sp² que tiene lugar en grafeno y que se adelantó previamente. Las bandas de tipo π están desacopladas de las σ en el espectro electrónico y se encuentran mucho más cerca del nivel de Fermi al participar más débilmente en el enlace. Así pues, serán las bandas π y π^* las únicas relevantes desde el punto de vista del transporte electrónico. Tal y como resulta del cálculo, para el caso de grafeno neutro, el nivel de Fermi coincide en energías con el punto en el que se encuentran las bandas de conducción (π^*) y valencia (π), denominado punto de neutralidad o punto de Dirac. Una descripción similar de las bandas π puede realizarse mediante una simple aproximación *tight binding* (TB) o de ligaduras fuertes. El marco teórico usual en un modelo TB para el grafeno comprende únicamente los orbitales atómicos $2p_z$ con interacción, generalmente, a primeros y segundos vecinos. La estructura de panal de abeja del grafeno puede entenderse como dos subredes hexagonales (A y B) interconectadas donde la celda unidad contiene 2 átomos equivalentes de cada una de ellas (en rojo y verde en la figura 3.2b). Así, el hamiltoniano TB expresado en segunda cuantización resulta [Castro Neto '09]:

$$H = -t \sum_{\langle \langle i,j \rangle \rangle,\sigma} \left(a^{\dagger}_{\sigma,i} b_{\sigma,j} + h.c \right) - t' \sum_{\langle \langle i,j \rangle \rangle,\sigma} \left(a^{\dagger}_{\sigma,i} a_{\sigma,j} + b^{\dagger}_{\sigma,i} b_{\sigma,j} + h.c \right)$$
(3.1)

siendo $a(a^+)$ y $b(b^+)$ los operadores de destrucción (creación) en las subredes A y B respectivamente, σ el spin del electrón y t y t' los parámetros de *hopping* a primeros y segundos vecinos. h.c representa la parte hermítica conjugada del hamiltoniano. Las bandas de energía derivadas del Hamiltoniano son [Wallace '47]

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\vec{k})} - f(\vec{k})$$
 (3.2)

con

$$f(\vec{k}) = 2\cos(\sqrt{3}k_ya) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_ya\right)\cos\left(\frac{3}{2}k_xa\right)$$
(3.3)

donde en función del signo se obtendrá la banda enlazante π (-) o antienlazante π^* (+). a = 1.42Å es la distancia interatómica en grafeno. En la figura 3.2b se representan estas bandas a lo largo de direcciones de alta simetría de la zona de Brillouin. Una representación 3D más visual se muestra en la figura 3.2c obtenido de la referencia [Katsnelson '07]. Como se puede observar, la aproximación TB reproduce fielmente la dispersión de las bandas π obtenidas previamente con DFT (*Density Functional Theory*), especialmente para vectores de onda k próximos a los puntos K y K'. Afortunadamente, será en esta región de donde se extraigan gran parte de las propiedades de interés del grafeno. Realizando una traslación del origen del espacio recíproco a un punto K, las bandas en (3.2) pueden expresarse como función de un nuevo vector de onda $\vec{q} = \vec{K} - \vec{k}$, tal que

$$E_{\pm}(\vec{q}) \approx \pm v_F |q| + O[(q/K)^2]$$
 (3.4)

siendo $v_F = 3ta/2 \approx 10^6$ m/s la velocidad de Fermi. Nótese que para energías cercanas al punto de Dirac, el segundo término en (3.4) puede despreciarse quedando finalmente

$$E_{\pm}(\vec{q}) \approx \pm v_F |q| \qquad (3.5)$$

Este resultado tiene importantes implicaciones. El grafeno es un semiconductor de gap nulo cuyas bandas de valencia y conducción presentan una dispersión lineal en torno al punto de

neutralidad. Esto implica que la velocidad de los electrones es constante, independiente de k, al igual que ocurre en el caso de partículas relativistas descritas por la ecuación de Dirac, por lo que su comportamiento es el de fermiones relativistas o de Dirac de masa cero. En este caso, la velocidad de Fermi de los electrones en grafeno es 300 veces inferior a la velocidad de la luz, c. Esta descripción relativista de electrones en un medio material abre las puertas al estudio de fenómenos propios de la electrodinámica cuántica (QED) accesibles midiendo las propiedades electrónicas del grafeno.

Sin embargo, es importante resaltar que muchas de las propiedades excepcionales del grafeno no provienen de su dispersión lineal en las cercanías del nivel de Fermi, sino de la existencia de un número cuántico adicional que los define y que es de gran importancia a la hora de entender la dinámica electrónica en grafeno, el pseudospin. Brevemente, debido a la presencia de las dos diferentes subredes en grafeno, la función de onda electrónica cuenta con dos componentes (espinor) que definen la contribución relativa de cada una de ellas en la descripción de la cuasipartícula. Esto hace necesario definir un índice que, en analogía con el spin real de una partícula, determine la pertenencia de la partícula a una u otra subred. Este índice discreto de dos componentes se denomina pseudospin y su tratamiento mecanocuántico es equivalente al de partículas de spin 1/2. Para caracterizar el pseudospin de una partícula se recurre a un operador asociado a un observable denominado helicidad (o quiralidad) que se define como la proyección del momento \vec{q} a lo largo de la dirección del pseudospin. En grafeno, la dirección del pseudospin de las cuasipartículas es paralela a su momento para los electrones y antiparalela para los huecos y por tanto, la quiralidad de los electrones (huecos) resultará positiva (negativa). Tal y como se observa en la figura 3.2c donde se muestra un zoom del cono de Dirac en el que se ha representado mediante flechas la dirección del pseudospin de las cuasipartículas en grafeno, básicamente la quiralidad expresa el hecho de que en grafeno un electrón con momento q está interconectado con un hueco de momento -qya que ambos tienen su origen en la misma subred de átomos de carbono.





Figura 3.2: Estructura de bandas del grafeno a) Estructura de bandas del grafeno obtenida mediante cálculos DFT/GGA en la que además se muestra la DOS y b) Cálculo tight binding. c) Dispersión de las bandas de valencia y conducción. Ambas bandas conectan únicamente en los puntos K y K' de la zona de Brillouin (punto de Dirac) [Katsnelson`07]. c) Cono de Dirac en el que se representa la distinta helicidad de electrones y huecos.

La primera confirmación experimental de la forma cónica y simétrica del espectro electrónico en grafeno en torno al nivel de Fermi vino dada por la observación del efecto campo ambipolar en grafeno y multicapas de grafeno [Novoselov '04]. En el año 2004, Novoselov et al, lograron realizar un transistor de efecto campo con el grafeno como región activa. La concentración de portadores de carga en el grafeno podía ser controlada por medio del voltaje de puerta (V_G), alcanzando valores de 10^{13} cm⁻². Medidas de la resistividad del grafeno en estos dispositivos mostraban una forma simétrica como la que se enseña en la figura 3.3a, con un máximo en la resistividad asociado al paso de E_F por el punto de Dirac y un rápido decaimiento indicativo de una alta movilidad de las cargas. En estos experimentos se encontraron movilidades electrónicas de hasta 15000 cm²/Vs a temperatura ambiente, si bien resultaban ser poco dependientes de la temperatura. Este comportamiento de las cargas es indicativo de una propagación balística de los electrones en grafeno con unos recorridos libres medios de micras [Novoselov '04]. Por último, la observación del efecto campo ambipolar en grafeno trajo consigo la constatación de una propiedad intrínseca a un sistema de fermiones de Dirac y que da lugar a un comportamiento realmente inesperado de los portadores de carga en el punto de neutralidad de carga. De acuerdo con la estructura de bandas, la conductividad del grafeno debe ir decreciendo a medida que el nivel de Fermi se aproxima al punto de Dirac, hasta anularse en este punto donde la densidad de portadores tiende a cero. Sin embargo, la conductividad σ únicamente decae en el punto de neutralidad hasta un valor de $4e^2/h$, siendo e^2/h el cuanto de conductancia. El factor cuatro proviene de la degeneración de spin y de valle (K y K'). Este valor resulta, además, ser independiente de la movilidad electrónica que presentaran las muestras (ver figura 3.3b) [Novoselov '04, Novoselov '05a]. La explicación a este comportamiento aún hoy se encuentra a debate, si bien este efecto había sido predicho anteriormente aunque arrojando un valor mínimo de la conductancia no observado de $4e^2/\pi h$ [Abrahams '79, Ziegler '98].

Por último, cabe destacar un fenómeno observado experimentalmente y que da prueba de la naturaleza relativista y quiral de las cuasipartículas en grafeno, la existencia de un efecto Hall cuántico (QHE) anómalo denominado QHE semi-entero [Novoselov '05a, Zhang '05]. En presencia de un campo magnético, los electrones confinados en un plano experimentan una fuerza de Lorentz que los fuerza a moverse en órbitas cerradas. De acuerdo con la mecánica cuántica, el perímetro de las órbitas habrá de tener un número entero de longitudes de onda de De Broglie. Con este condicionante, el espectro de energías queda discretizado en los denominados niveles de Landau. Para el caso de fermiones de Dirac de masa cero, el espectro de energías para la monocapa de grafeno es [Gusynin '05]:

$$E_{\nu\sigma} = \pm \sqrt{2eB\hbar v_F^2(\nu + 1/2 \pm 1/2)}$$
(3.6)

con B la magnitud del campo magnético, e la carga del electrón, v = 1,2,3... un número cuántico y el término $\pm 1/2$ relacionado con la quiralidad de las cuasipartículas. De acuerdo con la expresión anterior, y a diferencia del efecto Hall cuántico entero observado en sistemas 2D convencionales, debe existir un estado de Landau a E = 0, es decir, en el punto de Dirac. Como se puede observar en la figura 3.3c extraída de [Novoselov '05a], éste es el caso.



Figura 3.3: Electrones de Dirac en grafeno - a) Efecto ambipolar de campo en un transistor con el grafeno como región activa. En la parte superior se muestra un esquema de este tipo de transistores usados para medir las propiedades electrónicas del grafeno. b) La resistividad máxima en grafeno adquiere un valor de $h/4e^2$, independientemente de la movilidad electrónica. Ésta es una propiedad intrínseca del grafeno. c) Efecto Hall cuántico entero anómalo observado en grafeno. Las imágenes han sido extraídas de [Geim '07] en (a) y [Novoselov '05] en (b) y (c).

Además, la conductividad es proporcional a la densidad de portadores, mostrando la conductividad Hall σ_{xy} una cuantización fraccionaria proporcional al cuanto de conductancia, de acuerdo con la teoría para el caso relativista. Además, el efecto Hall cuántico entero en grafeno ha sido observado a temperatura ambiente, prueba adicional de un comportamiento relativista de las cuasipartículas [Novoselov '07]. El efecto Hall cuántico es un efecto que tiene lugar a una escala macroscópica por lo que el hecho de haber sido observado en grafeno da buena cuenta de la perfección de los cristales de grafeno donde apenas sufren dispersión las partículas (compatible con el transporte balístico observado) y de las extraordinarias propiedades de las cargas, como su insensibilidad a barreras de energía prohibida [Katsnelson '06].

Todas las propiedades hasta aquí descritas, así como muchas otras no incluidas en este pequeño resumen, hacen sin duda del grafeno el material más prometedor para ser integrado en numerosos dispositivos cuánticos. De hecho, las aplicaciones que basadas en sus propiedades electrónicas son las que, a día de hoy, se encuentran más avanzadas. Por ejemplo, la tecnología de los transistores basados en grafeno ha alcanzado ya regímenes de trabajo superiores a los 155GHz en regiones activas de pocos nanómetros [Duan '10, Lin '10, Lin '11].

3.2.2 Desorden en grafeno

En el apartado 3.2 se han descrito algunas de las propiedades más sobresalientes del grafeno, muchas de las cuales son consecuencia directa de la calidad de la red cristalina del grafeno. La dureza y rigidez de los enlaces covalentes σ que forman la red hace que raramente puedan encontrarse defectos de tamaño atómico en la red, algo habitual en muchos otros materiales. Desde el punto de vista de las propiedades electrónicas, esta es la razón por la que el transporte en grafeno es de tipo balístico, incluso a temperatura ambiente, y pueden

observarse fenómenos como el efecto Hall cuántico entero [Novoselov '04, Zhang '05, Novoselov '05a]. En cualquier caso, existen muchas otras fuentes de desorden a las cuales el grafeno no es inmune y por supuesto afectan a sus propiedades.

El grafeno es un material bidimensional por lo que su estructura está sujeta a distorsiones ya sea por fluctuaciones térmicas o por interacción con el sustrato sobre el que se asienta o crece. Así, es conocido que el grafeno depositado sobre superficies con cierta corrugación como el SiO₂ queda ligeramente curvado, generándose un potencial electroestático heterogéneo proporcional al cuadrado de la curvatura local en el que los electrones sufren dispersión [Kim '08, Martin '08, Zhang '09]. En el caso de grafeno crecido epitaxialmente sobre metales monocristalinos, es habitual encontrar una corrugación espacial modulada bidimensionalmente debido a la diferencia en los parámetros de red del grafeno y de la superficie, formándose lo que se conoce habitualmente como patrones de moiré. Además, las fronteras entre dominios y las dislocaciones son un tipo de defecto unidimensional frecuente en grafeno, en buena medida inherente a los métodos de crecimiento existentes. En este sentido, sobre el grafeno suelen depositarse átomos o moléculas provenientes del proceso de síntesis o simplemente por las condiciones ambiente a las que se expone. Este tipo de defectos cero dimensionales suelen comportarse como donores/aceptores de carga al grafeno o puntos de dispersión electrónica, limitando en cualquier caso algunas de sus propiedades.

En los últimos años, fruto del conocimiento adquirido en relación al papel de los defectos en grafeno y previamente en nanotubos de carbono, se está desarrollando un nuevo campo de investigación que trata de ampliar las funcionalidades de estos sistemas para futuras aplicaciones. La idea principal es la de introducir defectos de forma nanoestructurada en grafeno para modificar alguna de sus propiedades a voluntad y hacerlo específico para un cierto uso [Krasheninnikov '07, Lusk '08]. Por lo general, los defectos de tamaño atómico son los más adecuados para nanoestructurar el grafeno, sugiriéndose en la literatura principalmente como unidades básicas adátomos, defectos Stone-Wales (SW) [Stone '86] o vacantes atómicas. Estos dos últimos tipos de defectos pueden crearse artificialmente en grafeno mediante bombardeo electrónico o iónico y son visibles con microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía de efecto túnel (STM), resultando, por tanto, dos técnicas muy adecuadas para estudiar sus propiedades estructurales, y en particular el STM también las electrónicas [Kelly '96, Hashimoto '04, Ugeda '10, Ugeda '11]. Desde el punto de vista teórico, el impacto de este tipo de defectos en grafeno ha sido ampliamente estudiado. Así, se ha predicho, por ejemplo, la apertura de un gap electrónico en grafeno con defectos SW [Peng '08] o se ha tratado de explicar la aparición de magnetismo en estos sistemas irradiados [Pereira '06, Amara '07, Yazyev '07, Palacios '08]. Sin embargo, aún hoy existen pocos trabajos experimentales que cubran este campo, estudiándose además generalmente el impacto promedio de una serie heterogénea de defectos en relación a las nuevas propiedades de este tipo de grafeno.

Esta tesis procura, por tanto, solventar esta limitación. Los trabajos aquí presentados tratan de analizar de forma individual el impacto estructural, electrónico y magnético de los distintos tipos de defectos presentes en grafeno desordenado. La microscopía/espectroscopía de efecto túnel a baja temperatura en condiciones de UHV es una herramienta ideal para tales

propósitos. El método usado para introducir defectos puntuales en los distintos sistemas de tipo grafeno estudiados fue la irradiación con iones de Ar^+ de baja energía (140eV) en UHV. En el siguiente apartado se describe brevemente el tipo de defectos que se crean bajo estas condiciones experimentales.

3.2.2.1 Defectos producidos por irradiación iónica en grafeno

La irradiación iónica es uno de los métodos más utilizados para introducir desorden tanto en la superficie como en el volumen de los materiales. Además, el uso de haces de iones focalizados (FIB, Focused Ion Beam) se ha propuesto en los últimos años como herramienta para crear defectos en grafeno con una alta resolución espacial e incluso como modo de romperlo y cortarlo a voluntad. Sin embargo, un uso eficiente de haces de iones en grafeno hace necesario entender los mecanismos de producción del daño a escala microscópica en grafeno así como conocer el tipo de defectos que se crean en las muestras. Con este fin, Lehtinen et al, realizaron recientemente simulaciones de dinámica molecular combinadas con cálculos DFT en los que se determinan las probabilidades de crear ciertos tipos de defectos en función del tipo de ión, su energía y el ángulo de incidencia [Lehtinen '11]. La figura 3.4 recoge parte de estos resultados para el caso concreto del Argón. La probabilidad de formación de cada uno de los posibles defectos en grafeno viene dado para un intervalo de energías desde 30eV-10keV, y desde incidencia normal (0°) hasta rasante (90°). Para la irradiación de todas las muestras en la presente tesis se siguieron los mismos parámetros experimentales: Iones de Ar⁺ de energía 140eV con un ángulo de incidencia de 20° con la muestra a temperatura ambiente y en UHV. La densidad de colisiones iónicas por unidad de tiempo sobre la muestra fue de $1.6 \cdot 10^{11} \text{Ar}^{+}/\text{s} \cdot \text{cm}^{2}$, durante tiempos de 5-20s. Calentamiento posterior de la muestra a 600°C durante 2-4min. Como se puede observar en la figura 3.4, bajo dichas condiciones y de acuerdo con la simulación, la probabilidad de crear un defecto con cada ión de Ar⁺ es de aproximadamente 0.8, siendo en su mayoría monovacantes atómicas y divacantes. Esta alta efectividad en el bombardeo se encuentra en buen acuerdo con nuestras estimaciones para todos los sistemas bombardeados que arrojan una relación defectos/colisiones de entre 0.5-1, dependiendo del sistema. Así pues, ésta y otras evidencias experimentales que se comentarán más adelante, aseguran que los defectos creados por irradiación en los trabajos que aquí se presentan son de tipo vacante.

Por último, la densidad de colisiones (D_{col}) se ha estimado mediante la expresión

$$D_{col} = 2.2 \cdot 10^{19} \cdot \lambda \cdot t \cdot I_{Ar^+} \quad (Ar^+/cm^2) \quad (3.7)$$

siendo λ el porcentaje de corriente de iones que recae sobre la muestra respecto de la corriente total. En nuestro caso, para poder conseguir de forma controlada una muy baja densidad de defectos sobre la superficie se ha reducido de forma importante el valor de λ , habiéndose estimado mediante métodos numéricos que para nuestro sistema es $\lambda \sim 0.05$. Además, *t* es el tiempo de irradiación e I_{Ar}^{+} la corriente de iones promedio. En particular, está corriente fue en todos los experimentos de $I_{Ar}^{+} = 0.15 \mu$ A por lo que la densidad de colisiones para un tiempo *t* queda

$$D_{col} = 1.6 \cdot 10^{11} \cdot t \tag{3.8}$$

101

lo que para los tiempos típicamente usados en esta tesis como 10s, correspondería con un impacto por cada 18nm² o por cada 700 átomos de carbono.



Figura 3.4: Creación de defectos mediante irradiación iónica - Tabla extraída de [Lehtinen '11] en la que se analiza la probabilidad de producir distintos tipos de defectos por irradiación con iones de Ar⁺ en función del ángulo de incidencia y de la energía de ión incidente. La cruz morada indica la probabilidad para nuestros parámetros experimentales.

3.2.3 Grafeno crecido sobre diferentes substratos: crecimiento y propiedades

Como ya se ha señalado anteriormente, al ser un material bidimensional, buena parte de los experimentos realizados en grafeno suelen realizarse con éste sobre la superficie de un substrato determinado. Es habitual depositarlo sobre substratos aislantes como el óxido de silicio (SiO₂), en especial para medidas de transporte electrónico. Sin embargo, existen varios modos de crecimiento en los que el substrato juega un papel muy importante en la formación del grafeno, más allá de actuar como mero soporte. Estos métodos son la segregación y la descomposición química en fase vapor (CVD, Chemical Vapor Deposition). El método de segregación química ha sido realizado con éxito en numerosos metales (Ni, Co, Rh, Ru, Pd, Ir o Pt) [May '69, Shelton '74, Isett '76, Castner '78, Hamilton '80, Oshima '97, N'Diaye '06, de Parga '08, Otero '10] así como en carburo de silicio (SiC) [Berger '06b, Ohta '06]. En el caso de los metales, se aprovecha el carbono residual contaminante de las muestras y, mediante calentamientos a altas temperaturas, éste difunde a la superficie monocristalina donde se forma el grafeno. Para el caso de las dos orientaciones del SiC, el calentamiento da lugar a una sublimación preferencial de átomos de Si y al crecimiento simultáneo de planos de grafeno debido a un exceso de carbono. Este método cuenta con la ventaja de poder crecer varias capas de grafeno, si bien la presencia de carbono en el volumen ha de ser significativa. Por otra parte, en el crecimiento epitaxial de grafeno por CVD, el substrato actúa como catalizador de moléculas ricas en carbono, típicamente etileno (C₂H₄), aunque se han utilizado muchas otras moléculas. Estas moléculas se descomponen sobre la superficie del substrato que se mantiene caliente, quedando únicamente el carbono que posteriormente nuclea formando grafeno. Este método permite crecer típicamente una capa, independientemente de la exposición molecular o el tiempo de calentamiento. Recientemente, se ha conseguido sintetizar grafeno por CVD y técnicas similares en metales nobles como el Cu y el Au [Zhao '10, Martínez-Galera '11b]. Otra posibilidad es estudiar el grafeno en un sistema donde existe de forma natural: la superficie de HOPG.

A continuación se resumen brevemente las características del grafeno sobre distintos substratos, tales como la superficie de HOPG y grafeno crecido epitaxialmente tanto en SiC como en metales, haciendo especial énfasis en el caso del Pt(111). Se describirán sus propiedades estructurales y electrónicas en función de su interacción con el substrato.

3.2.3.1 Grafeno epitaxial sobre metales

Los diversos métodos de síntesis de grafeno sobre metales son la base actual para una producción a escala industrial, facilitando su uso en todo tipo de dispositivos tecnológicos [Bae '10]. Una de las características clave para la industria en este tipo de grafeno epitaxial es su crecimiento continuo sobre los metales mono/policristalinos, pese a las irregularidades que las superficies de éstos puedan presentar. De esta forma se alcanzan láminas de grafeno de tamaño macroscópico que pueden ser fácilmente separados del metal mediante procesos de disolución electrolítica. Desde el punto de vista de la investigación básica, el crecimiento de grafeno sobre metales representa igualmente un método sencillo y reproducible para obtener grafeno de alta calidad donde estudiar todo tipo de propiedades, en particular su estructura electrónica. No obstante, esta aproximación para estudiar grafeno presenta simultáneamente ciertas ventajas y desventajas. Las excepcionales propiedades del grafeno bidimensional pueden verse afectadas debido a la interacción con el metal, siendo la estructura electrónica particularmente sensible a dicha interacción. Además, como ya se ha destacado anteriormente, los fenómenos de curvatura del grafeno inducidos por el substrato también influyen en las propiedades electrónicas y de transporte en grafeno [Martin '08, Zhang '09]. Sin embargo, el estudio de los sistemas grafeno/metal aporta valiosa información acerca del comportamiento del grafeno en relación a su entorno local, algo de gran importancia a la hora de integrarlo en cualquier aplicación realista. En este apartado se ofrece una perspectiva general de la morfología del grafeno sobre distintos substratos metálicos monocristalinos así como de sus propiedades electrónicas. Se dedica especial énfasis al caso del Pt(111), substrato sobre el cual se han realizado algunos de los experimentos de la tesis (ver sección 3.4).

El crecimiento de grafeno crecido epitaxialmente sobre diversos metales de transición se conoce desde hace décadas, aunque ha sido en los últimos años cuando se ha profundizado en el estudio de sus propiedades [Wintterlin '09]. Respecto a la estructura geométrica de este tipo de grafeno epitaxial, en la gran mayoría de casos el grafeno presenta una superperiodicidad superficial caracterizada por una modulación perpendicular a la superficie del metal, de típicamente decenas de picómetros. La aparición de esta corrugación puede entenderse en términos de la distinta red atómica del grafeno y de la superficie del metal. En la figura 3.5a se muestran a la izquierda dos áreas iguales con distintas redes atómicas, la del grafeno y el empaquetamiento hexagonal del Pt(111). Puede observarse que la simple superposición de ambas redes forma una superperiodicidad entre ambas redes. Si además se rota una respecto de la otra, la periodicidad de esta nueva superestructura varía como función del ángulo relativo a. Estos patrones son conocidos como patrones de moiré y son un efecto habitual en la vida cotidiana (ver figura 3.5b). En grafeno epitaxial y a escala microscópica, este fenómeno de superposición es equivalente. El distinto parámetro de red de ambas estructuras y el ángulo entre ellas hace que cada átomo de carbono dentro de cada celda del moiré tenga un entorno químico distinto, lo cual finalmente se traduce en una distinta interacción de cada

átomo con el metal. El resultado final es una modulación estructural y electrónica periódica que dependerá en último término del tipo de interacción con el metal. Los moirés en grafeno/metales pueden ser fácilmente identificados con STM (ver imágenes en figura 3.5c), si bien las contribuciones geométrica y electrónica deben ser ponderadas con ayuda de cálculos DFT u otras técnicas experimentales [N'Diaye '06, Borca '10a, Ugeda '11, Stradi '11]. Estas modulaciones o moirés se presentan en grafeno sobre distintas orientaciones en los metales de transición con la salvedad del Ni(111), donde ambas redes tienen un parámetro de red muy similar (2.46Å y 2.49Å) y el grafeno se acomoda en una 1x1. Además, para cada sistema pueden coexistir varias superestructuras estables, como es el caso del Grafeno/Pt(111) [Merino '11].

Las propiedades electrónicas del grafeno epitaxial sobre metales son igualmente dependientes del grado de interacción con el substrato por lo que cada caso es particular. Sin embargo, es posible clasificar a estos sistemas en dos grupos bien diferenciados: los sistemas de interacción fuerte con el substrato donde el grafeno queda quimisorbido, típicamente en Ru, Ni y Rh, y sistemas donde no existe una interacción química apreciable entre los átomos del metal y el grafeno queda simplemente fisisorbido (Pt, Ir, Al, Cu y Au). Una evidencia experimental de este comportamiento se extrae del estudio del nivel profundo C_{1S} mediante fotoemisión en distintos sistemas grafeno/metal. La figura 3.6a extraída de [Preobrajenski '08] muestra distintos espectros de fotoemisión a emisión normal en un intervalo de energías que recoge el nivel C_{1S} del grafeno. En el caso del Pt(111) e Ir(111) éste presenta un único pico al igual que el espectro de referencia (HOPG) y simplemente queda desplazado ligeramente en energías.



Figura 3.5: Estructura de grafeno epitaxial sobre metales: Moirés - a) Formación de un moiré por superposición de redes de distinta naturaleza y por rotación relativa. b) Ejemplo macroscópico de Moiré en Sevilla. Pasarela con rejillas. c) Moirés en grafeno epitaxial sobre metales, Pt(111) e Ir(111). En ambas imágenes se aprecia la red de grafeno y la superperiodicidad del moiré. En la parte superior se indica el parámetro de red del moiré así como el ángulo formado entre las redes. Parámetros: $G/Pt(I_t = 1nA, V = +75mV, T= 6K)$.

Esto es indicativo de un único entorno químico para los átomos de carbono sobre la superficie, sugiriendo que la capa de grafeno debe quedar muy débilmente acoplada al substrato. Para el caso de los metales de transición 5d, Rh y Ru, la situación es bien distinta. El nivel 1s ahora presenta en ambos casos dos picos aproximadamente separados 0.6eV. Este desdoblamiento puede asociarse a nuevos enlaces del carbono en la superficie, presumiblemente con los átomos del metal debido a una fuerte interacción. Obviamente, este escenario debe tener un efecto en la estructura de bandas del grafeno absorbido sobre el metal. Mientras que para sistemas débilmente interactuantes como G/Pt(111) y G/Ir(111) se ha observado que el efecto en las bandas de tipo π se limita fundamentalmente a una ligera transferencia de carga que desplaza el punto de Dirac fuera del nivel de Fermi [Giovannetti '08, Pletikosic '09, Sutter '09b], la fuerte interacción grafeno-metal en otros sistemas provoca no sólo desplazamientos electroestáticos de las bandas sino la deformación o desaparición de las características bandas π del grafeno debido a la hibridación con estados d del metal. En la figura 3.6b se muestra la estructura de bandas medida con ARPES para una monocapa de grafeno en dos metales contrapuestos, el Pt(111) y el Ru(0001). Si bien el grafeno en platino conserva prácticamente intactas sus bandas σ y π,π^* salvo por un desplazamiento de 0.3V hacia estados vacíos (ver figura 3.6c) [Sutter '09b], la banda π en rutenio queda desplazada 2.6eV por debajo de E_F y la banda π^* queda totalmente hibridada con estados 5d del metal [Brugger '09, Sutter '09a]. Un comportamiento muy similar al rutenio ha sido observado experimentalmente para el caso del Ni(111) [Nagashima '94]. Por último, como ya se ha mencionado anteriormente, la formación de moirés en grafeno tiene también un impacto en su estructura electrónica. La aparición de una nueva periodicidad en grafeno da lugar, por ejemplo, a la apertura de gaps electrónicos como se ha demostrado para el caso del Ir(111) [Pletikosic '09, Rusponi '10]. En este sentido, el STM es una herramienta única para estudiar de forma local las variaciones de la estructura electrónica del grafeno en las distintas regiones de un mismo moiré [de Parga '08, Borca '10b].



Figura 3.6: Estructura electrónica de grafeno epitaxial en metales - a) Espectros de fotoemisión de niveles profundos (C_{1S}) realizados en distintos sistemas de tipo grafeno. En sistemas en los que existe una fuerte interacción con el substrato el entorno químico del C no es único. b) Estructura de bandas obtenida por ARPES en grafeno fuertemente acoplado con el substrato (G/Ru(0001))y débilmente acoplado (G/Pt(111)) donde quedan preservada las bandas del grafeno 2D. c) Dispersión lineal de las bandas π en G/Pt(111) en torno al punto K. Imágenes extraídas de a) [Preobrajenski '08], b) [Sutter '09a; Sutter '09b] y c) [Sutter '09b].

3.2.3.2 Grafeno epitaxial sobre SiC

Otro de los métodos más prometedores para la obtención a gran escala de grafeno de una calidad excepcional, preservando las características del grafeno aislado, es la grafitización de las superficies de carburo de silicio. Este método puede realizarse indistintamente a partir de los dos tipos de cristales de SiC con estructura de tipo *wurzita* o hexagonal, denominados 4H-SiC y 6H-SiC. Además, debido a la naturaleza polar de estos cristales, éstos cuentan con dos superficies de orientaciones cristalográficas distintas. La superficie 4H(6H)SiC(0001) se conoce como la *cara silicio* y la opuesta 4H(6H)SiC(000-1) como *cara carbono*. Los índices que caracterizan las dos orientaciones se refieren al volumen truncado de SiC. Si bien los procedimientos de grafitización resultan similares para ambas orientaciones, tanto el comportamiento muy distinto. A continuación se resumen algunas de las principales características de este tipo de grafeno para ambas orientaciones de crecimiento ya que serán objeto de estudio en la caracterización de divacantes (apartado 3.5).

• SiC(0001): La preparación de capas de grafeno en la orientación silicio se realiza mediante la desorción térmica de Si a alta temperatura. Las superficies suelen ser previamente tratadas en atmósferas de O₂ o H₂ y posteriormente calentadas entre 1200-1450°C durante varios minutos. Bajo estas condiciones se produce la formación de capas de grafeno por sublimación del Si. La temperatura y en menor medida el tiempo de calentamiento son los factores que determinan el número de capas que finalmente crecen, consiguiéndose con gran precisión entre 1-5 monocapas (ver estructura en la figura 3.7a) [Berger '06b, Berger '06a]. En esta orientación, la primera capa de grafeno se encuentra covalentemente enlazada con el substrato y formando parte de una reconstrucción $(6\sqrt{3}x6\sqrt{3})R30^{\circ}$ compuesta con el substrato [Varchon '07]. Esta primera capa de grafeno se encuentra altamente dopada; experimentos de ARPES constatan que debido a su interacción con el substrato por medio de los orbitales p_z, las bandas π pierden su característica dispersión lineal, quedando la reminiscencia de la banda π enlazante 2.6eV por debajo de E_F, abriéndose por tanto un gap [Emtsev '08]. Esta primera capa pasiva por tanto la superficie y su carácter semiconductor permite que las siguientes capas mantengan el carácter de grafeno aislado. Este es el caso de la siguiente capa de grafeno para la cual la estructura de bandas queda intacta, salvo por un dopaje de electrones de 0.45eV y un posible gap en torno al punto de Dirac de 0.2eV inducido por la simetría impuesta por el substrato [Bostwick '07, Zhou '07]. No obstante, sobre esta capa se ha demostrado recientemente la dispersión lineal de las cargas así como su naturaleza quiral, algo propio de los fermiones de Dirac en grafeno aislado [Rutter '07, Brihuega '08a]. El crecimiento de capas sucesivas se caracteriza por seguir un apilamiento de tipo Bernal AB como en el caso del grafito, modificándose la simetría de la red atómica con respecto a la monocapa. La estructura electrónica de la bicapa, por ejemplo, refleja este hecho. Dado que la celda unidad en la bicapa contiene cuatro átomos, en su estructura de bandas han de aparecer dos bandas $\pi y \pi^*$ adicionales así como la apertura de un gap electrónico en torno a E_D [McCann '06]. Medidas de fotoemisión resuelto en ángulo confirman esta situación [Ohta '06, Zhou '07]. Además, a pesar de que las cuasipartículas en la bicapa siguen manteniendo su naturaleza quiral, las bandas π dispersan parabólicamente cerca del punto de Dirac y por tanto la masa efectiva de las cuasipartículas es finita. En las figuras 3.7a y b se muestran dos imágenes de STM de la monocapa y bicapa de grafeno en la fase silicio del SiC medidas en el transcurso de la presente tesis. Debido al apilamiento, mientras en la monocapa el STM resuelve todos los átomos de la red atómica *honeycomb*, en la bicapa una estructura hexagonal es la que predomina al igual que en la superficie de HOPG.



Figura 3.7: **Monocapa y bicapa de grafeno sobre SiC(0001)** - a) Estructura atómica de la bicapa de grafeno crecida en la cara silicio. b) Imagen de STM de 1ML-G/SiC(0001) donde se observa la estructura panal de abeja propia del grafeno así como la reconstrucción $(6\sqrt{3}x6\sqrt{3})R30^\circ$ del substrato. Intercalada se muestra la estructura de bandas para la monocapa cerca de E_D [Bostwick '07]. Parámetros: $6x6nm^2$, V = 50mV, I_T = 70pA, T = 6K. c) Imagen de STM de la bicapa. Debido al apilamiento con la primera capa no se observa la estructura panal de abeja sino una estructura hexagonal. Estructura de bandas extraída de [Ohta '06]. Parámetros: $6x6nm^2$, V = 388mV, I_T = 0.17nA, T = 6K.

• SiC(000-1): El proceso de grafitización en la cara carbono es similar al descrito para la cara silicio, en el cual el calentamiento de la muestra producía la formación de una o varias capas de grafeno. Sin embargo, para esta orientación el silicio tiene un ritmo de sublimación más rápido por lo que controlar el crecimiento es algo complejo. Generalmente para compensar la alta velocidad de grafitización se suele realizar la limpieza de las muestras mediante calentamiento a temperaturas de 850°C en una atmósfera de silicio. Posteriores calentamientos a 1150°C durante varios minutos dan lugar a la formación de varias capas de grafeno con una precisión de ± 1 ML [Hiebel '08, Varchon '08]. La superficie de SiC(000-1) presenta la coexistencia de las reconstrucciones 3x3 y $(2x2)_C$ sobre las que crecen los posteriores planos de grafeno. Estudios de LEED/STM acerca de la primera etapa de crecimiento confirman que, a diferencia de la cara silicio, la primera capa de grafeno presenta ya un desorden rotacional en la absorción sobre ambas reconstrucciones [Hiebel '08]. Este hecho indica que la interacción del substrato con la primera capa de grafeno debe ser mucho más débil en esta orientación que en la fase Si. Concretamente, cálculos ab initio realizados para 1ML-grafeno sobre la fase (2x2)_C revelan que la propia reconstrucción pasiva la superficie mediante adátomos de Si, preservando la dispersión lineal propia del grafeno ya desde la primera capa [Magaud '09]. Como consecuencia de esta débil interacción y a diferencia de la orientación SiC(0001), donde la primera capa de grafeno imponía la orientación y la secuencia de apilamiento posterior, las capas sucesivas en la cara carbono crecen rotadas unas con respecto a las otras. Este desorden rotacional tiene una importante consecuencia para las propiedades electrónicas ya que se ha predicho teóricamente que la rotación entre planos atómicos da lugar a un desacoplamiento electrónico de las capas de grafeno, preservándose en todas ellas la estructura electrónica en las cercanías del punto de Dirac, salvo por la velocidad de Fermi que resulta ser dependiente del ángulo de rotación [Hass '08. de Laissardiere '10]. Medidas posteriores de magnetotransporte v magnetotransmisión (IR) han confirmado un comportamiento muy similar de la multicapa de la fase carbono al del grafeno aislado [Berger '06b, Sadowski '06]. Una confirmación adicional de este desacoplamiento efectivo entre capas de grafeno lo proporcionan medidas de ARPES y SXRD (Soft X-Ray Diffraction) en las que se han observado los conos de Dirac sin perturbar para multicapas de grafeno crecidas sobre esta orientación (ver figura 3.8) [Sprinkle '09]. En la parte central de la figura 3.8 se muestra la morfología general de las muestras de 4-5ML-grafeno/SiC(000-1) con las que se trabajó durante la presente tesis. Como se puede observar, los dominios de grafeno mediante crecimiento en UHV son típicamente de 100nm, a diferencia de otras técnicas no UHV con las que se consiguen una morfología más uniforme. Debido a la rotación entre capas de grafeno, la última capa suele presentar uno o varios patrones de moiré a los que el STM es sensible. Dos de estos moirés con resolución atómica y distinta periodicidad se muestran en la figura 3.8.



Figura 3.8: Grafeno multicapa en SiC(000-1) – La imagen de STM central es representativa de la morfología de un crecimiento multicapa en la orientación carbono con métodos de UHV. El panel intercalado muestra el cono de Dirac propio de estas muestras mediante fotoemisión [Sprinkle '09]. Parámetros: $320x320nm^2$, V = -220mV, I_T = 0.2nA, T = 6K. En los laterales se muestran dos imágenes de STM con resolución atómica con dos patrones de interferencia producto del apilamiento de las capas inferiores. Parámetros: (Izq.) $10x10nm^2$, V = -250mV, I_T = 0.37nA, T = 6K. (Der) $10x10nm^2$, V = 200mV, I_T = 0.5nA, T = 6K.
3.3 Vacantes atómicas en grafeno débilmente acoplado con el sustrato: Superficie de HOPG

En las últimas décadas, buena parte de las propiedades físico-químicas de todos los alótropos del carbono han sido intensamente estudiadas y, por lo general, a día de hoy se encuentran bien caracterizadas y comprendidas. Sin embargo, una de las propiedades más asombrosas y prometedoras observadas experimentalmente en estos sistemas continúa siendo un misterio para la comunidad científica: la aparición de magnetismo en este tipo de materiales basados en carbono. Este inesperado comportamiento ferromagnético ha despertado un gran interés para tratar de explicar el origen de la señal magnética y posteriormente explotarlo dadas sus innumerables potenciales aplicaciones. A día de hoy, desde el punto de vista teórico, los defectos de tamaño atómico y en particular las vacantes atómicas se han propuesto como responsables del magnetismo, aparte de modificar profundamente las propiedades electrónicas y de transporte de estos sistemas.

En este apartado, se presentan los principales resultados que hemos obtenido abordando esta cuestión mediante el uso de la microscopía de efecto túnel a baja temperatura. Nuestro punto de partida fue la introducción artificial de vacantes atómicas en la superficie de grafito, una capa de grafeno débilmente acoplada a las capas inferiores, para caracterizarlas estructuralmente y estudiar sus propiedades electrónicas de forma individual. De acuerdo con numerosas predicciones ya existentes para vacantes en grafeno, los resultados de espectroscopía túnel revelan la presencia de una resonancia electrónica localizada en E_F asociada a las vacantes. Estos nuevos estados electrónicos implican una drástica reducción de la movilidad electrónica y favorecen la formación de un momento magnético local alrededor de las vacantes. Además, nuestros cálculos *tight binding* extendidos a grafito confirman la existencia de la resonancia y reproducen la no equivalencia en la intensidad de la LDOS observada en STS para los dos tipos de vacantes individuales existentes. Finalmente, siguiendo el marco teórico previo y de acuerdo con nuestras observaciones, proponemos la posible existencia de un estado fundamental ferrimagnético macroscópico para este tipo de sistemas [Ugeda '10].

3.3.1 Magnetismo en sistemas de tipo grafeno

Todos los materiales magnéticos contienen en su composición al menos algún elemento de transición de los grupos d (L = 2) o f (L =3). En particular, los únicos elementos ferromagnéticos a temperatura ambiente son el hierro (Fe), el cobalto (Co) y el níquel (Ni) pertenecientes al grupo 3d y el gadolinio (Gd) en el 4f. Por debajo de temperatura ambiente, el resto de tierras raras de la serie 4f muestra un orden bien ferromagnético o antiferromagnético a muy bajas temperaturas, al igual que ocurre con el vanadio (V) o el cromo (Cr) de la serie 3d que son antiferromagnéticos en su estado fundamental. De los miles de compuestos conocidos por tener un estado fundamental ferromagnético, apenas una docena son materiales de uso práctico por poseer temperaturas de Curie muy inferiores a temperatura ambiente. En los últimos años, un nuevo elemento ha sido sugerido para ser añadido a esta reducida lista de

materiales magnéticos a temperatura ambiente: el carbono. Si bien desde el punto de vista aplicado se ha generado un gran interés, este hecho también ha atraído a buena parte de la comunidad científica debido a la simple razón de que el carbono no debería ser magnético; en su estado atómico, el momento angular (\vec{L}) y el spin (\vec{S}) de los seis electrones que lo componen se cancelan dando lugar a un momento magnético nulo. Además, en todas sus formas sólidas, el carbono tiende a hibridar formando fuertes enlaces covalentes, contribuyendo así a la degeneración electrónica en contra del magnetismo [Coey '04].

Las primeras evidencias experimentales de magnetismo en compuestos formados por elementos del grupo 2p (C, N y O) se remontan a 1991 cuando se observó orden magnético en cristales orgánicos de 4-nitrofenil nitronil nitróxido (C13H16N3O4) [Takahashi '91] y en el complejo de transferencia del C_{60} (TDAE- C_{60}) [Allemand '91, Narymbetov '00] para temperaturas de 0.6K y 17K, respectivamente. A partir de entonces un gran número de compuestos orgánicos similares fueron examinados en este sentido. En todos los casos las temperaturas de Curie, temperatura por debajo de la cual existe orden magnético de largo alcance, no sobrepasaban los pocos grados Kelvin. Una década después de estos primeros experimentos, el grupo de Pablo Esquinazi (Univ. Leipzig, Alemania) publicó pruebas de ferromagnetismo muy por encima de temperatura ambiente (T_{C} ~500K) en cristales de C₆₀ romboédrico a alta presión mientras investigaban un posible estado superconductor en estos polímeros (ver figura 3.9a) [Makarova '01]. Paralelamente, y a modo de refuerzo de estas observaciones, se anunciaba la aparición de un meteorito formado principalmente por grafito con un alto carácter ferromagnético sólo explicable de ser éste magnético [Coey '02]. Sin embargo, todos estos resultados experimentales resultaron en todo momento muy controvertidos debido principalmente a la pobre reproducibilidad de los resultados, lo cual inducía a pensar en las impurezas magnéticas intrínsecas en las muestras como responsables de la señal magnética [Makarova '06]. Sin embargo, apenas dos años después de esta primera evidencia experimental de Makarova et al, este mismo grupo logró inducir orden magnético en grafito (HOPG) estable a temperatura ambiente tras bombardearlo con protones de muy alta energía (2.25MeV) [Esquinazi '03, Han '03]. Las razones por las que la irradiación podría dar lugar a orden magnético en HOPG estaban relacionadas con una mezcla de átomos de C hibridados en sus formas sp² y sp³, lo cual se había predicho que daría lugar a una alta magnetización [Ovchinnikov '88]. Las técnicas utilizadas para demostrar el carácter ferromagnético de estas muestras fueron principalmente la magnetometría SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) y la microscopía de fuerzas magnéticas, MFM. En la figura 3.9 se muestran algunas de la curvas de histéresis de estas medidas tanto para el caso del polímero C_{60} como para el HOPG irradiado.

Desde la aparición de estos experimentos, se ha producido un notable incremento en el número de grupos centrados en este campo con el fin de entender el origen de este magnetismo no convencional en sistemas de carbono, en particular en grafeno y grafito. Desde el punto de vista teórico, muchos elementos presentes en estos sistemas han sido propuestos como la razón del magnetismo: las impurezas magnéticas intrínsecas en las muestras, fronteras de grano, bordes o escalones atómicos, átomos intersticiales de hidrógeno y carbono (producto de la irradiación), vacantes de tamaño atómico en la red hexagonal del

grafeno, etc. Por desgracia, pocos experimentos han podido aportar información acerca de la contribución al magnetismo de cada uno de estos candidatos de forma individual, ya que gran parte de las técnicas promedian sobre una colección heterogénea de defectos por lo que no se puede discriminar entre el efecto de cada uno de ellos. Aún así, medidas recientes de SQUID combinadas con simulaciones SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) han permitido estimar la influencia real de vacantes y adátomos en el magnetismo de sistemas irradiados [Ramos '10]. También recientemente, medidas locales de MFM sobre los escalones atómicos de grafito han revelado un contraste magnético a lo largo de éstos [Cervenka '09]; contraste que, sin embargo, experimentos similares en combinación con KPFM (*Kelvin Probe Force Microscopy*) han demostrado que tiene un origen electrostático [Martínez-Martín '10]. Como ya se ha advertido anteriormente, el trabajo que se presenta en este apartado de la tesis se ha centrado en las modificaciones que las vacantes atómicas generan en las propiedades de sistemas de tipo grafeno. Por esta razón, a continuación se realiza un breve repaso al ingente trabajo teórico existente en relación a las propiedades locales de este tipo de defectos en estos sistemas.



Figura 3.9: Magnetismo en carbono - a) Curvas de magnetización tomadas en cristales de fulerenos a 300K y a 10K [Makarova '01]. b) Aparición de ferromagnetismo en HOPG irradiado. Las curvas de histéresis indican un claro orden magnético al introducir desorden en grafito mediante bombardeo con protones de 2.25MeV [Esquinazi '03].

3.3.1.1 Vacantes atómicas como origen del magnetismo en grafeno: Algunas predicciones teóricas

En los últimos años, un gran número de defectos han sido analizados teóricamente con el fin de dar explicación al magnetismo observado en estos sistemas de carbono. En particular, las vacantes atómicas y los bordes en grafeno están tomando un creciente protagonismo al respecto tras haberse predicho la formación de momentos magnéticos locales asociados a éstos. El origen en ambos casos parece ser común: la aparición de estados localizados debido a un desbalance en el número de átomos en una subred y otra en una red bipartita como es la de grafeno [Inui '94]. En el marco de este formalismo y de acuerdo al teorema de Lieb, para el caso de una monovacante se espera la aparición de un solo estado localizado en el punto de Dirac con un spin total asociado S=1/2.

La descripción teórica más simple para grafeno es un modelo *tight binding* en la aproximación Hubbard de campo medio. Este modelo recoge únicamente los electrones de

tipo π y extiende las soluciones de una partícula incluyendo la repulsión de Coulomb en una misma posición atómica. Los cálculos TB realizados con esta descripción para la vacante predicen, efectivamente, la aparición de un estado localizado en E_D alrededor de ésta [Vozmediano '05, Palacios '08]. Dado que para grafeno neutro (no dopado) el punto de Dirac y el nivel de Fermi coinciden, en ausencia de interacción coulombiana, la resonancia debe encontrarse en E_F degenerada en spin, estando parcialmente ocupada por un electrón de spin desapareado ¹/₂. La polarización de esta banda y la consecuente aparición de un momento magnético local viene dada por la interacción local electrón-electrón mediada por la repulsión de Coulomb U (U es el parámetro TB que describe esta interacción). Para un valor finito de U, se rompe la degeneración de spin, quedando una sub-banda totalmente ocupada y la otra, por encima de E_E desocupada. Posteriores cálculos *tight binding* incluyendo acoplamiento electrónico a segundos vecinos han demostrado que la ruptura de la simetría electrón-hueco provoca el desplazamiento de esta banda fuera del punto de neutralidad de carga, ensanchando además la resonancia en energías [Pereira '06]. Sin embargo, los cálculos basados en el funcional de la densidad para estos sistemas reproducen fielmente las predicciones teóricas de los cálculos TB-Hubbard por lo que no parece que estos términos sean muy relevantes [Yazyev '07]. Recientemente se han extendido los cálculos TB al caso de la bicapa, confirmándose la presencia de estos estados localizados para ambas subredes [Castro '10]. Por último, cabe destacar que pese a la unanimidad de los trabajos teóricos publicados en referencia a la estructura electrónica local de las vacantes, el momento magnético asociado a éstas continúa siendo un aspecto muy discutido ya que parece estar estrechamente relacionado con la reconstrucción final de la red. Al final del apartado 3.3.4 se repasan estos valores y se comenta brevemente el origen de tales discrepancias.

3.3.2 HOPG: Caracterización estructural y electrónica mediante UHV-LT-STM

El sistema elegido para estudiar experimentalmente el impacto de las vacantes atómicas en grafeno fue la superficie de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, *Highly Oriented Pyrolitic Graphite*). Tal y como se verá a continuación, ambos sistemas comparten muchas de sus propiedades por lo que nuestros resultados en HOPG podrán ser fácilmente extrapolados al caso del grafeno aislado. El grafito se compone estructuralmente de planos de grafeno separados 3.35Å y dispuestos en un apilamiento Bernal AB (ver figura 3.10a). La superficie del grafito es pues un plano de grafeno con la misma estructura panal de abeja que la del grafeno aislado con el mismo parámetro de red (2.46Å). Sin embargo, como consecuencia del apilamiento AB, en este último plano de grafeno existirán dos tipos de átomos con un distinto entorno químico; en el esquema de la figura 3.10a se han etiquetado como átomos α (en rojo) y átomos β (azules) para un anillo hexagonal. Mientras que los átomos de tipo α tienen el orbital p_z parcialmente saturado debido a la presencia de un átomo vecino en el plano de grafeno inferior, los átomos β no tienen dicho vecino y el orbital permanece intacto. Todas estas características estructurales de la superficie de HOPG que lo diferencian del grafeno tienen reflejo en su estructura electrónica a pesar de que la interacción entre capas es de tipo

Van der Waals. Si bien la estructura de bandas del HOPG presenta muchas similitudes respecto a la del grafeno debido a éste débil acoplamiento entre capas, el espectro de excitaciones presenta ciertas diferencias para energías cercanas a E_F . La figura 3.10b muestra la estructura de bandas alrededor del nivel de Fermi calculada mediante un cálculo *tight binding* extendido para el grafito [Partoens '06]. La principal diferencia es la aparición de una nueva banda (E3 en la figura) degenerada a lo largo de KH y que produce un solape entre las bandas de valencia y conducción de aproximadamente 42meV (ver detalle en el zoom derecho de la figura 3.10b). El origen de esta banda se encuentra en la interacción entre capas consecutivas así como en el solape de las bandas σ y π . Así pues, a diferencia del grafeno, el grafito es un semimetal con una densidad de estados no nula en el punto de Dirac. Además, el acoplamiento entre capas hace que la dispersión de las bandas π ya no sea estrictamente lineal muy cerca de E_D por lo que las cuasipartículas tienen una masa efectiva finita.

La muestra de HOPG usada para este experimento era de la máxima calidad (ZYA) disponible en NT-MDT[NT-MDT]. Para conseguir una superficie limpia de contaminantes las muestras eran exfoliadas en la campana de preparación en condiciones de UHV. La exfoliación se realizaba presionando la muestra contra un tapón con celo a doble cara manejado con una pinza vertical dispuesta en la cámara. De esta manera se conseguían separar varias micras de grafito y obtener una superficie perfectamente limpia. Una vez realizada la exfoliación in situ a temperatura ambiente, se retiraba el tapón de la campana de UHV para evitar un deterioro de la presión residual (si bien durante los minutos que duraba la exfoliación, la presencia del celo no empeoraba significativamente la presión). Tras cada exfoliación y antes de irradiar las muestras en cada experimento, realizábamos la caracterización del substrato con STM para comprobar su limpieza. En la figura 3.10a se muestran dos imágenes de STM de la superficie de grafito a 6K tras la exfoliación. La morfología general de esta superficie queda representada en la imagen de gran tamaño de la izquierda (400x400nm²). La imagen de la derecha es una imagen con resolución atómica (2x2nm²) adquirida sobre una de las terrazas en la que se observan todos los átomos de la estructura atómica de panal de abeja de la última capa de grafeno. Sin embargo, debido a una mayor densidad de estados en E_F sobre los átomos β respecto a los α, éstos se observan más brillantes en las imágenes de STM (ver perfil en figura 3.10c) [Castro '10].

Por su parte, la estructura electrónica de la superficie de HOPG fue igualmente analizada mediante espectroscopía túnel a 6K. El espectro dI/dV de la figura 3.10d representa la conductancia diferencial habitual de la superficie en torno al nivel de Fermi. La curva dI/dV fue adquirida a 6K mediante lock-in con una modulación AC de 1mV a una frecuencia de 2.3kHz. Estas curvas serán tomadas como referencia al realizar espectroscopía túnel sobre las vacantes; se caracterizan por presentar un crecimiento lineal y monótono de la conductancia diferencial desde un mínimo que se encuentra al nivel de Fermi. Estas características se encuentran de acuerdo con la DOS que cabe esperar de la estructura de bandas calculada para este intervalo de energías ya que, por ejemplo, la dependencia lineal de la conductancia diferencial G=dI/dV con la energía es propia de una dispersión lineal de las bandas, siendo el punto de neutralidad de carga y el mínimo de conductividad coincidentes en E_F. Además, a

diferencia del caso del grafeno, la conductividad no tiende a anularse en E_F demostrando el carácter semimetálico que le confiere la banda E_3 del cálculo.



Figura 3.10: **Grafito** - a) Estructura atómica del grafito. En el plano superior de grafeno (superficie) se señalan los átomos no equivalentes de tipo α (rojo) y β (azul). b) Estructura de bandas para el grafito en volumen obtenidas con un cálculo tight binding [Partoens '06]. La parte derecha es un detalle del cálculo para energías cercanas al nivel de Fermi. c) Izquierda: Topografía típica de la superficie de HOPG tras exfoliarse en UHV. Parámetros: 400x400nm², V = 240mV, I_T = 92pA, T = 6K. Derecha: Imagen de la superficie de HOPG con resolución atómica en la que se distinguen todos los átomo de la red. Parámetros: $2x2nm^2$, V = 200mV, I_T = 0.5nA, T = 6K. El perfil inferior demuestra la distinta altura aparente de los átomos α y β . d) Curva dI/dV de la superficie de HOPG adquirida a 6K. Parámetros: It = 1nA, V_{mod} = 1mV, f = 2.3kHz.

3.3.3 Creación y caracterización de vacantes atómicas en la superficie de HOPG

El método empleado en este trabajo para generar artificialmente las vacantes atómicas en la superficie de HOPG fue la irradiación iónica de baja energía. Una vez comprobada la limpieza de la superficie de las muestras exfoliadas de HOPG, éstas eran bombardeadas en la cámara de preparación a temperatura ambiente con iones de argón con una energía de 140eV durante $5s \pm 1s$. Las muestras irradiadas eran posteriormente calentadas a 650°C durante algunos minutos antes de ser transferidas nuevamente al LT-STM. El efecto del bombardeo sobre la superficie de HOPG puede comprobarse en la imagen de STM de la figura 3.11a adquirida a 6K. Los defectos creados sobre la superficie se observan en STM como protuberancias rodeadas por un patrón de interferencia electrónico triangular extendido varios nanómetros a su alrededor con una periodicidad $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ (o R3) [Kelly '96].



Figura 3.11: **Vacantes en grafito -** a) Superficie de HOPG tras la irradiación en la que se observan dos tipos de vacantes (α , β). Parámetros: 51x51nm², V = 270mV, I_T = 1nA, T = 6K. Insertado en la imagen se muestra un esquema de la red una vacante de cada tipo. b) Representación 3D de una imagen de STM con una vacante aislada. c) Comparación entre cálculos DFT (Parte superior [Ynduráin '11b] e inferior [Yazyev '07]) y una imagen de STM. Parámetros: 10x10nm², V = 150mV, I_T = 0.5nA, T = 6K. d) Imágenes de STM simuladas mediante un cálculo TB extendido a la bicapa [Kelly '98].

Estas características en las imágenes de STM son independientes de los parámetros de túnel. Los defectos observados sobre la superficie de HOPG pueden ser fácilmente identificados como monovacantes atómicas por simple comparación con las diferentes imágenes de STM simuladas teóricamente mediante DFT o tight binding tanto para grafeno [Yazyev '07, Amara '07, Ynduráin '11b] como para la bicapa AB de grafeno [Kelly '96] (ver figuras 3.11c y d). Además, la proporción defectos/colisiones se ha estimado en ~ 0.6 ± 0.2 para este sistema, valor cualitativamente comparable al 0.8 esperado por la teoría (ver apartado 3.2.2.1) [Lehtinen '11]. De acuerdo a su orientación triangular opuesta sobre la superficie, dos tipos de vacantes pueden distinguirse claramente en las imágenes de STM. Éstas corresponden a monovacantes en posiciones α y β , y pueden diferenciarse unívocamente por dos razones. Primeramente, la orientación del patrón triangular de la vacante con respecto a la red atómica determina la subred en la que se encuentra ésta, por lo que basta con obtener una imagen con resolución atómica cerca de las vacantes para diferenciarlas. Además, el patrón de interferencia R3 decae más rápidamente en las monovacantes de tipo β que en las de tipo α , por lo que distinguirlas por comparación resulta sencillo (ver figura 3.11a). La estructura geométrica de las vacantes de acuerdo a los cálculos ab initio comprende una distorsión de Jahn-Teller inducida por la saturación de dos de los tres enlaces colgantes σ en el plano. El tercero de los enlaces queda por tanto sin saturar [Lehtinen '04, Yazyev '07].

3.3.4 Estructura electrónica local de las monovacantes en HOPG

En el apartado 3.3.1.1 se resumieron algunas de las predicciones teóricas más relevantes en relación a las modificaciones que las vacantes introducían en la estructura electrónica del grafeno. La aparición de un estado localizado en el punto de Dirac, coincidente en este caso con el nivel de Fermi, tiene importantes implicaciones como la formación de momentos magnéticos locales alrededor de las vacantes o la reducción de la movilidad electrónica en grafeno. Pese a las importantes consecuencias de estas predicciones, hasta ahora no se había conseguido comprobar experimentalmente estas singularidades en el espectro electrónico asociadas a la presencia de vacantes. En este sentido, el STM es una herramienta única ya que permite estudiar las vacantes de forma individual, de modo que el sistema experimental sea muy similar al modelo teórico.

Una vez caracterizadas las monovacantes sobre la superficie de HOPG, estudiamos su estructura electrónica alrededor del nivel de Fermi (±100mV) mediante la adquisición de curvas de conductancia diferencial a 6K. Para ello, al igual que para la caracterización electrónica del substrato, se usó la técnica de lock-in con una amplitud de la modulación de 0.5-1mV a una frecuencia de 2.3kHz. Como ya se advirtió en el capítulo 1, la punta en STS puede dar lugar a numerosos artefactos en las medidas de STS, por lo que únicamente se consideraron aquellos resultados que presentaban una LDOS estándar en HOPG (figura 3.10d) así como una función de trabajo de 4-5eV. El principal resultado de estos experimentos se encuentra en la figura 3.12a, en la que se muestran dos curvas dI/dV tomadas consecutivamente sobre HOPG y sobre una vacante. Mientras la curva dI/dV tomada sobre

HOPG alejado de la vacante presenta la típica forma en V de referencia, la conductancia diferencial sobre las vacantes de tipo α o β exhibe una pronunciada resonancia en este intervalo de energías centrada al nivel de Fermi (curva roja). La anchura de dicha resonancia es de aproximadamente 5mV, valor cercano al umbral del ensanchamiento intrínseco debido a la temperatura (1.8mV a 6K) y a la modulación (0.85mV-1.7mV).

La extensión espacial de la resonancia ha sido también investigada y, de acuerdo con los cálculos tigh binding previos para las vacantes, la función de onda (Ψ) asociada al estado localizado debería decaer como 1/r, presentando una modulación acorde a los procesos de dispersión electrónica a esta energía [Pereira '06, Castro '10]. Con este fin se registró la LDOS $(\propto dI/dV)$ como función de la distancia siguiendo perfiles de alta simetría sobre las vacantes. La figura 3.12b muestra uno de estos experimentos. La línea azul en la imagen de STM indica el camino seguido por la punta en 64 pasos, en cada uno de los cuales se tomó una curva I/V. El resultado queda ilustrado en el mapa de la derecha en el que el eje horizontal es distancia, el vertical el intervalo de energías explorado y el código de colores proporcional a la magnitud de la señal G=dI/dV. Como se puede observar, la resonancia, situada al nivel de Fermi, presenta una modulación de aproximadamente 4.2Å así como una extensión de varios nanómetros alrededor de la vacante. La modulación observada experimentalmente se corresponde con una periodicidad $\sqrt{3}$, de acuerdo con el módulo del vector de dispersión \vec{q} que conecta los valles K y K' en el punto de neutralidad de carga, y que recae en este caso en E_F. Con respecto a la extensión espacial observada de este estado electrónico, el decaimiento del máximo de la resonancia se representa en la gráfica de la figura 3.12b como función de la distancia. Esta disminución de la intensidad puede ajustarse a una función $1/r^2$, lo cual es consistente con un decaimiento 1/r ya que el STM es sensible a $|\Psi|^2$. En definitiva, los resultados de STS hasta aquí mostrados no sólo demuestran la existencia de un estado localizado al nivel de Fermi sino que confirman la validez de los modelos teóricos existentes en relación a las características fundamentales de la función de onda asociada.

La presencia de este estado localizado sobre las vacantes es un resultado fundamental que, si bien había sido anticipado por numerosos trabajos teóricos previos, nunca había sido comprobado experimentalmente. De acuerdo con la teoría antes presentada, estos estados electrónicos favorecen la formación de un momento magnético local alrededor de las monovacantes debido a su posición al nivel de Fermi y existencia de una repulsión electrónelectrón que polariza el spin del estado localizado.

Respecto a las propiedades de transporte, estos estados resultan ser la causa de dispersión electrónica dominante en grafeno y acarrean una fuerte reducción de la movilidad electrónica [Stauber '07]. Por último, cabe destacar que la presencia de las vacantes en la superficie aumenta considerablemente la reactividad química de ésta ya que queda sin saturar un enlace σ por cada vacante creada. Esto se debe a que este enlace no parece hibridar con estados del substrato, algo que sí ocurre, como veremos, en el caso del grafeno/Pt(111) donde el substrato es un metal.

Un aspecto importante a destacar es el excelente acuerdo entre los datos de STM/STS en grafito y las estructuras calculadas para la monocapa o la bicapa de grafeno. Este resultado se

debe al débil acoplamiento entre planos de grafeno, gobernado por una interacción de tipo Van der Waals. No obstante, conviene recordar que esta interacción es la responsable de las diferencias que presenta la estructura electrónica del grafito respecto a la del grafeno. Por esta razón, decidimos iniciar una colaboración con el Prof. Francisco Guinea de ICMM-CSIC (Madrid) a fin de extender las anteriores predicciones teóricas al caso del grafito. Para la parametrización de las bandas π se ha considerado el modelo de Slonczewski-Weiss-McClure [McClure '57, Slonczewski '58, Arovas '08]. Los parámetros tight binding incluyen por tanto procesos de *hopping* no sólo a primeros vecinos en el plano de grafeno sino también entre capas vecinas. En la figura 3.13a se indican los valores de estos parámetros TB así como el acoplamiento que representan cada uno de ellos en la red atómica. Para una descripción detallada del significado físico de cada uno de estos parámetros se recomienda consultar [Dresselhaus '02]. Finalmente, las vacantes atómicas en la primera capa de grafeno se modelizaron como una alta barrera de potencial en una determinada posición atómica (2000eV).



Figura 3.12: **STS en vacantes : Estados localizados -** a) Curvas dI/dV realizadas sobre una vacante (rojo) y sobre la superficie de HOPG como referencia (negro). La presencia de la vacante induce una estrecha resonancia centrada en E_F , resultado acorde a las predicciones teóricas. b) Extensión espacial del estado localizado. El mapa derecho es una representación en color de 64 curvas dI/dV tomadas a lo largo del perfil azul sobre una vacante en la imagen izquierda. La resonancia presenta una modulación R3 así como un decaimiento 1/r a partir del centro de la vacante, medido en STM como 1/r² (gráfica izquierda inferior).

El cálculo de la DOS local alrededor de las vacantes de tipo α (rojo) y β (azul) se muestra en la gráfica izquierda de la figura 3.13b. Tal y como se comentó anteriormente, nuestras medidas experimentales de STS mostraban que la resonancia está presente para ambos tipos de vacantes en el caso del grafito, y lo que la teoría nos indica es que los dos tipos de vacantes deberían presentar una intensidad muy distinta. Este resultado tiene como consecuencia una diferente magnitud del momento magnético asociado a las vacantes algo que, como se verá en el siguiente apartado, permite proponer la existencia de un estado macroscópico fundamental ferrimagnético para este sistema. Además, esta predicción teórica coincidía plenamente con nuestras medidas experimentales. En la gráfica derecha de la figura 3.13b se muestran dos curvas dI/dV realizadas consecutivamente sobre los dos tipos de vacantes junto con la correspondiente curva de control en una región limpia de HOPG. Como se puede apreciar, la resonancia en la vacante α presenta una mayor intensidad que la β , en perfecto acuerdo con nuestro cálculo *tight binding*.

La magnitud del momento magnético generado en las vacantes tanto para grafeno como para grafito sigue siendo objeto de debate a día de hoy. Los cálculos DFT realizados para la vacante en grafeno predicen la ruptura de la simetría local de la red debido a una distorsión de tipo Jahn-Teller inducida por una hibridación de dos de los orbitales σ formando un pentágono, quedando el tercero sin saturar con un electrón (S=1/2) y contribuyendo con $1\mu_B$ al momento magnético total en la vacante [Lehtinen '04, Yazyev '07]. No obstante, estos momentos magnéticos σ no son relevantes para el magnetismo en sistemas de tipo grafeno debido a que el acoplamiento entre ellos es, en cualquier caso, mínimo debido a la localización de estos estados. La única contribución relevante que podría explicar el magnetismo observado experimentalmente con altas temperaturas de Curie proviene de los orbitales π en torno a la vacante. La contribución de éstos se ha estimado con cálculos DFT desde 0.04 μ_B [Lehtinen '04] hasta 0.12 μ_B -0.53 μ_B en función de la concentración de vacantes [Yazyev '07]. Cabe destacar que este valor parece depender en gran medida de la interacción entre vacantes por lo que para los cálculos DFT es importante contar con una supercelda lo más grande posible. En el apartado 3.5.3 se discutirá la importancia de la supercelda en los cálculos referentes a la divacante en grafeno.



Figura 3.13: Vacantes en un modelo Tight Binding extendido - a) Parámetros Tight Binding para el grafito. [Partoens '06]. b) Comparación de la DOS teórica y experimental para los dos tipos de vacantes presentes en la superficie de grafito. La distinta intensidad de la resonancia implica una diferente magnitud del momento magnético asociado a éstas.

3.3.5 Interacción entre momentos magnéticos en la aproximación tight binding

Por último, se comentan brevemente dos aspectos derivados del cálculo TB referentes al acoplamiento del momento magnético generado por la vacante con los electrones π en grafeno así como los mecanismos de interacción entre momentos que, junto con los resultados experimentales comentados anteriormente, son compatibles con la formación de un momento magnético macroscópico en grafito.

• Apantallamiento efectivo del momento magnético

La interacción electrón-electrón viene descrita en el presente modelo TB por el hamiltoniano de interacción,

$$H_{e-e} = U \sum_{i} \left(n_{i,\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(n_{i,\downarrow} - \frac{1}{2} \right) + \sum_{ij} V(\vec{r}_{ij}) \left(n_i - \frac{1}{2} \right) \left(n_j - \frac{1}{2} \right)$$
(3.9)

donde el primer término tiene en cuenta la repulsión electrón-electrón sobre cada sitio de la red atómica y el segundo término da cuenta de esta interacción coulombiana de largo alcance. El primero de los términos previene de una doble ocupación del estado asociado a la vacante, dando lugar a la formación del momento magnético ya que el punto de neutralidad de carga, y por tanto la resonancia, recaen al nivel de Fermi. Así pues, suponiendo el problema de un spin definido $\frac{1}{2}$ interactuante con los estados extendidos π del grafeno, el hamiltoniano 3.9 describe un sistema Kondo de tipo ferromagnético debido a la ortogonalidad de la función de onda asociada a la resonancia con banda π con la que interactúa [Hentschel '07]. Igualmente, dado que la vacante se encuentra muy extendida espacialmente sobre muchos sitios i, el hamiltoniano efectivo (3.9) acopla el spin del electrón del estado localizado con muchos canales de la banda de conducción. En resumen, a diferencia de un problema Kondo habitual, la presencia de un momento magnético localizado en grafeno no da lugar a un apantallamiento oscilatorio antiferromagnético, sino que la nube Kondo tenderá a alinearse colectivamente en la dirección del momento magnético localizado. No obstante, este efecto es de esperar que no sea muy importante debido a la baja densidad de electrones en grafito al nivel de Fermi.

<u>Acoplamiento magnético entre vacantes: Estado fundamental ferrimagnético</u>

El orden magnético de largo alcance que hace posible la formación de un momento magnético neto macroscópico depende en último término del tipo de acoplamiento entre los momentos magnéticos individuales. En nuestro caso, las funciones de onda orbitales asociadas a los estados localizados se encuentran muy extendidas por lo que su solape será el tipo de acoplamiento dominante entre momentos magnéticos locales generados en las vacantes. Es bien conocido para el caso del grafeno que el tipo de interacción entre momentos magnéticos depende de las subredes que ocupan; mientras que momentos magnéticos magnéticos magnéticos de subredes opuestas tienen un acoplamiento antiferromagnético. Así, el

acoplamiento efectivo entre dos vacantes viene dado por el hamiltoniano (3.9) para dos estados 1 \rangle y 2 \rangle

$$H_{12} = -U\vec{S}_{1}\vec{S}_{2}\sum_{i} |\alpha_{1}^{i}|^{2} |\alpha_{2}^{i}|^{2} - \sum_{ij} V(\vec{r}_{ij}) \alpha_{1}^{i} \alpha_{1}^{j} \alpha_{2}^{i} \alpha_{2}^{j}$$
(3.10)

siendo \vec{S} el operador de spin y $\alpha_{1,2}^{i,j}$ términos proporcionales a la amplitud de la función de onda del estado en cada posición de la red. Asumiendo un decaimiento 1/r de la función de onda y dado que $V(\vec{r}_{12}) \cong e^2/r$, la expresión anterior puede expresarse como

$$H_{12} \approx -\left(U\frac{a^2}{d^2} + \frac{e^2}{d}\right)\vec{S}_1\vec{S}_2 = -J_{12}\vec{S}_1\vec{S}_2 \qquad (3.11)$$

donde a=1.4Å y d la distancia entre vacantes. Así pues, el acoplamiento entre un momento magnético y una magnetización promedio inducida por el resto, el acoplamiento J es

$$J \approx -Una^2 - e^2 \sqrt{n} \tag{3.12}$$

Con *n* la densidad de vacantes. Si, como en nuestro caso, la densidad de vacantes es baja, el acoplamiento se encuentra determinado por la contribución de largo alcance (segundo término en 3.12). En nuestros experimentos $n = 4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ por lo que la temperatura de Curie estimada para nuestro sistema es $T_C \sim J \approx 50K - 250K$, siendo ésta una temperatura muy dependiente de la concentración de vacantes.

Por último, para un conjunto de vacantes dispuestas al azar en una red de grafeno donde es esperable que haya el mismo número de defectos en una subred y en otra, el sistema tendría un comportamiento antiferromagnético y por tanto el momento magnético neto sería nulo. Sin embargo, para nuestro sistema en la superficie de HOPG, debido a la no equivalencia en la magnitud de los momentos magnéticos locales en una subred y en otra, aun existiendo el mismo número de vacantes en cada subred, el acoplamiento antiferromagnético quedará descompensado inhibiendo finalmente la frustración de un momento magnético neto macroscópico. Proponemos por tanto para este sistema un estado fundamental ferrimagnético a bajas temperaturas.

Otro de los mecanismos posibles de acoplamiento entre momentos magnéticos es el indirecto, mediado a través de los electrones de conducción del substrato, conocido como RKKY (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida*). Éste ha sido intensamente estudiado en los últimos años para el caso del grafeno. El tipo de interacción resultante entre momentos es igualmente dependiente de sus posiciones relativas en ambas subredes, resultando ser de tipo ferromagnético si están en la misma subred y antiferromagnético para el caso de subredes contrarias. La magnitud del acoplamiento decae como $1/r^3$ cerca de $E_D = E_F$ donde la interacción es únicamente ferromagnética [Vozmediano '05, Brey '07, Saremi '07]. No obstante, para este tipo de acoplamiento se estiman temperaturas de Curie de ~1K para concentraciones de vacantes similares por lo que parece ser muy débil en comparación con el magnetismo de Stoner antes presentado y que es compatible con el orden magnético de largo alcance a mayores temperaturas.

3.4 Vacantes atómicas en grafeno débilmente acoplado a metales: Grafeno/Pt(111)

En el apartado anterior se analizó el impacto estructural y electrónico de las vacantes generadas artificialmente en la superficie de grafito. Uno de los aspectos más relevantes del trabajo es el hecho de que los resultados experimentales reproducen fielmente la estructura electrónica predicha teóricamente para el grafeno aislado. En este caso, el substrato hace no equivalentes los átomos en la red de grafeno en la superficie y da lugar a dos tipos distintos de vacantes cuyos espectros electrónicos presentan sin embargo las mismas características cerca de E_F, resultado que también confirman nuestros cálculos TB realizados para grafito. En definitiva, en este sistema la presencia del substrato no parece alterar sustancialmente las características del grafeno desordenado, preservándose sus nuevas propiedades. A pesar del poco peso que el substrato tiene a la hora de interpretar los resultados de las vacantes en HOPG, hemos visto como, sin embargo, éste podría ser la clave para generar magnetismo macroscópico en estos sistemas.

El trabajo que se presenta a continuación se centra precisamente en la interacción entre el grafeno modificado y el substrato sobre el que se asienta que, como veremos, en ocasiones no es en absoluto despreciable[Ugeda '11]. Los nuevos campos emergentes en relación a la funcionalización del grafeno proponen numerosas modificaciones de sus propiedades que podrían ser de utilidad en un gran número de aplicaciones. Sin embargo, ¿bajo qué condiciones el grafeno funcionalizado mantiene estas propiedades? Entender en definitiva cómo quedan afectadas estas nuevas propiedades debido al entorno local del grafeno modificado es crucial antes de integrarlo en cualquier dispositivo. Un elemento clave en este sentido, máxime tratándose de un material 2D, es el grado de acoplamiento del grafeno con el substrato. Si bien esta interacción ha sido ampliamente estudiada para el caso del grafeno ideal sobre numerosas superficies, especialmente metálicas, tal y cómo se describió en el apartado 3.2.3, muy poco se conoce a día de hoy para el caso de grafeno funcionalizado. Teniendo como referencia el caso de las vacantes en grafito, este trabajo analiza la influencia que un substrato metálico tiene sobre grafeno funcionalizado. Como demostraremos, aún para el caso de un sistema grafeno/metal débilmente interactuante donde las propiedades del grafeno aislado quedan básicamente preservadas pese a la presencia del metal, las propiedades del grafeno nanoestructurado con defectos puntuales van a verse fuertemente afectadas.

El sistema estudiado es grafeno en el que se ha introducido una baja concentración de vacantes por irradiación iónica, siendo esta vez el substrato elegido la superficie de Pt(111), un metal al que el grafeno queda simplemente fisisorbido. Los experimentos de STM/STS a baja temperatura, en combinación con cálculos DFT realizados en colaboración con el grupo del Dr. Rubén Pérez, nos han permitido estudiar en detalle el impacto estructural, electrónico y magnético de las vacantes atómicas en este sistema. En primer lugar, los defectos observados tras la irradiación en grafeno/Pt(111) exhiben un complejo patrón de interferencia $\sqrt{3x}\sqrt{3}$ con un rápido decaimiento espacial, a diferencia del caso de las vacantes en HOPG. De hecho, para la identificación de estos defectos como vacantes se hace necesaria la comparación de las imágenes de STM con imágenes simuladas con métodos *ab initio*. Los

resultados de STS a baja temperatura muestran en este caso la existencia de una ancha resonancia desplazada hacia estados vacíos asociada a las vacantes. Debido a la reactividad en las cercanías de la vacante, aumenta el acoplamiento local del grafeno con el metal, lo cual explica el rápido decaimiento del estado localizado así como la desaparición del momento magnético asociado a éstas en grafeno aislado.

3.4.1 Grafeno/Pt(111): Caracterización estructural y electrónica

En el apartado 3.2.3.1 se describieron las propiedades del grafeno epitaxial crecido sobre metales, con especial énfasis en el sistema grafeno/Pt(111), en el cual hemos realizado el presente trabajo. Como ya se advirtió, este sistema es uno de los de menor interacción entre el grafeno y el metal. La capa de grafeno queda fisisorbida, quedando las bandas π prácticamente intactas salvo por una transferencia de carga hacia el metal que las desplaza cerca de 300mV de acuerdo con recientes predicciones teóricas [Giovannetti '08] y coincidente con posteriores datos de fotoemisión [Sutter '09b]. Debido a esta débil interacción, el grafeno presenta numerosas orientaciones de adsorción con respecto a la red atómica del Pt(111), dando lugar a distintos patrones de moiré coexistentes en la superficie [Enachescu '99, Merino '11].



Figura 3.14: **Grafeno/Pt(111)** – Imagen de STM de una región típica de grafeno/Pt(111) previa a la irradiación. En la región mostrada se observan dos superestructuras de Moiré con unas periodicidades 3x3 (amarillo) y ($\sqrt{21x}\sqrt{21}$)R11° (naranja) respecto a la red de grafeno. Parámetros: 18x11nm², V = +50mV, I_T = 1nA, T = 6K.

Para la preparación de la muestra se partió de un monocristal de platino en la orientación (111) de Mateck GmbH. Tras repetidos ciclos de bombardeo/calentamiento hasta lograr una superficie de Pt(111) limpia, se creció una monocapa completa de grafeno mediante descomposición de etileno gas $(2 \cdot 10^{-7} \text{Torr})$ durante 60s en la cámara de UHV, manteniendo la temperatura de la muestra por encima de los 1275K. Una descripción detallada del método de preparación puede consultarse en [Martínez-Galera '11a]. La figura 3.14 muestra una imagen de STM con resolución atómica adquirida a 6K sobre una región típica de la superficie de grafeno/Pt(111). En la imagen se distinguen dos moirés con diferente periodicidad: en el extremo superior izquierdo se aprecia el moiré $(\sqrt{21}\times\sqrt{21})R11^\circ$ y el resto de la imagen está ocupado por el moiré 3x3, ambas referidas a la red del grafeno. Si bien el primero de los moirés no había sido observado anteriormente aunque sí predicho teóricamente [Merino '11], la superperiodicidad 3x3 es la más habitual en este sistema y es sobre la que nos restringiremos el resto del trabajo, ya que los resultados experimentales son independientes del moiré. Este moiré 3x3 corresponde a una rotación de 19.1° de la capa de grafeno con respecto a la del Pt(111) con un desacuerdo paramétrico (misfit) del 0.60% [Enachescu '99]. Como se puede observar, las capas de grafeno así formadas presentan un alto grado de limpieza y orden estructural, siendo las fronteras entre dominios (ver imagen) los únicos defectos apreciables en la red junto con los pliegues (wrinkles) creados durante el crecimiento [N'Diaye '09].

La caracterización electrónica del substrato fue investigada en un intervalo de energías de ±1.5eV en torno a E_F mediante STS a 6K. Igualmente, la técnica usada para la adquisición de curvas dI/dV fue el lock-in con una modulación AC de 1mV a una frecuencia de 2.3kHz. En la figura 3.15a se muestra, junto con una imagen con resolución atómica del moiré 3x3, un espectro típico de conductancia diferencial tomado en una región limpia de dicha superficie. La curva dI/dV, proporcional a la LDOS, muestra, como característica más sobresaliente, un pronunciado mínimo a +300mV con un crecimiento aproximadamente lineal a partir de este punto. Experimentos recientes de STS sobre este mismo sistema encuentran tan sólo una ligera depresión a +200mV en puntos muy cercanos a pliegues del grafeno que los autores relacionan con el comienzo del estado de superficie del Pt(111) [Levy '10]. Bajo nuestra interpretación, este mínimo debe estar asociado a la posición del punto de Dirac en la superficie de grafeno/Pt(111). En primer lugar, el mínimo de la curva dI/dV a +300mV coincide con la posición de E_D encontrada en cálculos DFT y fotoemisión [Giovannetti '08, Sutter '09b]. Además, el citado incremento lineal de G=dI/dV en torno a +300mV es indicativo de la presencia de las bandas π en la DOS, al igual que ocurría en el caso del grafito (ver figura 3.10d).

Con el fin de comprender en profundidad el acoplamiento entre el grafeno y el metal, pudiendo así confirmar nuestra interpretación acerca de los resultados de espectroscopía túnel en relación a la posición del punto de Dirac, se estableció una colaboración con el grupo del Dr. Rubén Pérez que analizó las propiedades estructurales y geométricas del grafeno/Pt(111) mediante cálculos DFT usando el código VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) [Kresse '96].



Figura 3.15: Estructura electrónica en grafeno/Pt(111) – a) En la parte superior: Imagen con resolución atómica del moiré 3x3. Parámetros: $29x29Å^2$, V = +5mV, I_T = 0.29nA, T = 6K. En la parte inferior se muestra un espectro dI/dV adquirido en grafeno/Pt(111) limpio en el intervalo $\pm 1.5eV$. b) Imagen de STM simulada mediante DFT para el moiré 3x3 a una energía de $\pm 100mV$ (arriba). En la parte inferior se muestra la DOS proyectada en los estados *p* en el mismo intervalo de energía que la curva dI/dV experimental. c) Estructura de bandas calculadas para el moiré 3x3 de grafeno/Pt(111) (negro) a las que se ha superpuesto con un desplazamiento de $\pm 410mV$ las calculadas para grafeno (rojo).

Los cálculos fueron realizados usando el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [Perdew '96] corregido para incluir interacciones de Van der Waals [Grimme '06], pseudopotenciales PAW (Projector Augmented Waves) [Kresse '99] y un cut-off de ondas planas de 400eV. Para reproducir el moiré 3x3 en grafeno/Pt(111) se escogió una celda unidad del moiré en grafeno y cuatro capas atómicas de platino. La relajación estructural del sistema se permitió salvo en las dos últimas capas de Pt hasta converger a energías residuales de 10⁻⁶eV/átomo y fuerzas de 0.04eV/Å. La dispersión electrónica de bandas de la estructura 3x3 relajada se muestra en la figura 3.15c. De forma superpuesta, se han añadido las bandas calculadas para el grafeno aislado (en rojo) con un desplazamiento de +410meV para compararlas con las del grafeno en el moiré. Efectivamente, los cálculos sugieren que las bandas π no quedan afectadas por la interacción con el metal, salvo por un dopaje que sitúa el punto de Dirac en +410mV. Además, el cálculo de la DOS proyectada en los estados p del carbono (p-DOS) derivada de este espectro electrónico y que puede ser directamente comparado con las curvas dI/dV experimentales, se muestra en la parte inferior de la figura 3.15b. Esta p-DOS resultante captura las características fundamentales observadas experimentalmente, es decir, el mínimo situado en E_D y la forma de "V" tan característica en las cercanías de este punto. Estos resultados reafirman nuestra interpretación de los resultados de STS para el grafeno/Pt(111).

Así mismo, nuestros cálculos teóricos reproducen de forma satisfactoria las propiedades estructurales del sistema, lo que se ve reflejado en la obtención de una altura promedio de la capa de grafeno con respecto a la capa superior de Pt de 3.35Å, en muy buen acuerdo con resultados experimentales previos de LEED/LEEM que arrojan un valor de 3.30 Å [Sutter '09b]. Por tanto, a partir de la estructura relajada obtenida teóricamente para el cálculo de las bandas, se simularon también imágenes de STM con el fin de entender mejor el moiré 3x3 en

grafeno/Pt(111). Para evaluar la corriente túnel se siguió el formalismo de las funciones de Green usando el código OpenMX [Ozaki '03, Blanco '06] con una base simple-zeta de orbitales en la aproximación PBE para la energía de intercambio. La punta de STM fue simulada con un orbital dz^2 de un átomo de Pt y el número de puntos k utilizado para muestrear la primera zona de Brillouin fue de 2050 en este caso. El cálculo no incluye efectos de múltiple scattering debido al número de puntos k usados para converger la simulación. En la figura 3.15b se puede ver una de estas imágenes simuladas a +100mV. La imagen calculada reproduce la resolución atómica y el moiré observados experimentalmente, existiendo además un hecho que merece la pena ser comentado. En la estructura relajada para el moiré 3x3, la capa de grafeno tiene una corrugación geométrica debida al moiré de apenas 2pm, en contraposición con la corrugación experimental en las imágenes de STM que para éste varía entre los 20pm y 70pm, dependiendo del voltaje de muestra y de la corriente túnel. Las imágenes simuladas revelan que, sin embargo, el moiré que se observa en STM tiene un origen puramente electrónico ya que las partes más brillantes en la imagen corresponden a los átomos más cercanos al Pt. Así pues, de acuerdo al cálculo la contribución geométrica y electrónica en este caso se encuentran anticorrelacionadas.

3.4.2 Creación de defectos puntuales en Grafeno/Pt(111)

Una vez caracterizado el substrato mediante STM/STS en combinación con los cálculos DFT, pasamos a analizar el grafeno desordenado en presencia de un metal. La irradiación iónica de las muestras se realizó siguiendo los mismos parámetros que en el caso de las vacantes en HOPG, aunque para un tiempo algo mayor de 20s con el fin de obtener una concentración mayor de defectos. Las razones concretas para tener una mayor concentración se explicarán en el apartado 3.4.2.1. Tras el bombardeo iónico, la superficie de grafeno/Pt(111) presentaba una morfología como la que muestra la imagen de STM representativa de la figura 3.16a. En este caso, los defectos se muestran como protuberancias respecto al substrato al igual que en el caso del HOPG, aunque sin presentar una clara simetría tres. Además, el patrón de interferencia alrededor de cada uno de los defectos varía ligeramente según la posición que ocupe en el moiré, si bien comparten ciertas características comunes. En la figura 3.16b se muestran zooms matemáticos de la imagen anterior donde pueden apreciarse estas diferencias entre defectos. Otro hecho que lo diferencia del caso del grafito es el rápido decaimiento de la intensidad de este patrón R3xR3; en todos los casos, independientemente de la posición del defecto, la intensidad se extiende menos de 10Å desde el centro de la vacante. Recuérdese que tanto para el HOPG como para el SiC, sistemas ambos muy desacoplados del substrato, este patrón de interferencia suele extenderse 3-5nm alrededor de la vacante [Rutter '07, Ugeda '10]. Esta extensión se encuentra relacionada con el tiempo de vida medio de los electrones de las bandas π en grafeno, que naturalmente será proporcional al grado de acoplamiento con los estados del substrato. Así pues, las imágenes de STM de estos defectos en grafeno/Pt(111) son una primera indicación de una mayor interacción local del grafeno funcionalizado con el substrato.



Figura 3.16: Vacantes en grafeno/Pt(111) – a) Imagen de topografía típica en grafeno/Pt(111) tras la irradiación. Parámetros: $17x17nm^2$, V = -30mV, $I_T = 0.75nA$, T = 6K. b) Zooms matemáticos de la imagen anterior para ilustrar las diferentes formas de los defectos observados en STM.

3.4.2.1 Procesos de dispersión electrónica en grafeno/Pt(111)

Con el fin de demostrar que el complejo patrón de interferencia que se observa alrededor de los defectos creados en grafeno/Pt(111) corresponde a una periodicidad R3xR3, al igual que la observada en otros sistemas de tipo grafeno muy desacoplados, se analizaron las transformadas de Fourier (FFT, Fast Fourier Transform) de múltiples imágenes de grafeno/Pt(111) irradiado tomadas a energías muy cercanas a E_F, que en buena aproximación son una medida de la LDOS. Debido al rápido decaimiento observado en el patrón de interferencias, se hizo necesario aumentar el número de defectos (mayor tiempo de irradiación) sobre la superficie para así obtener una mayor señal en el espacio recíproco. Como ya se ha advertido anteriormente, tales patrones R3xR3 son consecuencia de la interferencia en procesos de dispersión elástica entre valles K y K' como se ilustra en el esquema de la figura 3.17a. En grafeno, la primera zona de Brillouin presenta para una energía cercana a E_D seis bolsas circulares en torno a los puntos K cuyo radio k dependerá de la distancia en energías a E_D. Para el caso del grafeno/Pt(111), de acuerdo con nuestros resultados de STS y de fotoemisión previos, el punto de Dirac se sitúa a +300mV respecto del nivel de Fermi. Si además, tal y como sugieren los resultados de ARPES, las bandas no se modifican, podemos tomar para la dispersión de éstas una velocidad de $\sim 10^6$ m/s y estimar fácilmente el valor del radio k para cada energía (ver figura 3.17a). En la figura 3.17b se muestra una 2D FFT obtenida a partir de una imagen de tamaño 80x80nm² adquirida a -50mV. Los seis puntos correspondientes a la periodicidad de mayor longitud de onda (morado) corresponden al moiré $2(\sqrt{21x}\sqrt{21})R11^\circ$. En la FFT se indica una de las regiones de periodicidad R3 en amarillo. Como se puede observar, alrededor de estas regiones se identifican unas características circulares muy similares a las que en SiC caracterizan la dispersión R3 (ver figura 2.19b en el capítulo anterior) [Brihuega '08a].



Figura 3.17: **Dispersión electrónica en grafeno/Pt(111)** – a) Contorno de Fermi en la primera zona de Brillouin donde se representa el vector de dispersión q entre valles y que da lugar al patrón de interferencia R3xR3 (arriba). En la parte inferior se esquematiza la estructura de bandas alrededor de E_F para este sistema y se compara con los datos de STS. b) FFT típica obtenida a partir de imágenes de topografía adquiridas al nivel de Fermi. Los arcos circulares alrededor de los puntos R3 son indicativos de una dispersión en un sistema poco acoplado y el radio obtenido 2k = 1nm⁻¹ es compatible con E_D = +300mV.

En la parte derecha de la figura 3.17b se muestra un zoom alrededor de uno de los puntos R3 así como el promedio radial angular que nos proporciona un valor de $k(E=-50mV) = 0.5 \pm 0.1 \text{ nm}^{-1}$, resultado que coincide con el esperado para grafeno aislado dopado +300mV. En resumen, si bien el rápido decaimiento del patrón de interferencias así como la presencia del moiré dificultan una clara visualización de la periodicidad R3 típica en grafeno en el espacio real, el análisis del q-espacio recíproco mediante FFT nos permite asegurar que ésta es efectivamente la periodicidad dominante.

3.4.2.2 Identificación de monovacantes atómicas en grafeno/Pt(111) mediante cálculos DFT

A diferencia del caso de la superficie de grafito, los defectos generados en grafeno/Pt(111) por irradiación a baja energía no pueden ser directamente identificados como vacantes a partir de imágenes de STM como las mostradas en la figura 3.16. No obstante, de acuerdo con la expresión 3.8, la densidad de colisiones en nuestro experimento fue de aproximadamente 3.3.10¹² cm⁻² y la concentración de defectos observada de 3.10¹². cm⁻². La efectividad resultante, ~0.9, se encuentra en buen acuerdo con las simulaciones de Lehtinen et al (ver apartado 3.2.2.1), por las que el defecto mayoritario debería ser la monovacante bajo nuestros parámetros de irradiación. Así pues, para desvelar la naturaleza de los defectos observados en este sistema y entender las modificaciones que comporta en el grafeno en presencia de un metal, se llevaron a cabo nuevos cálculos DFT incluyendo en el moiré 3x3 tanto vacantes individuales como átomos substitucionales de platino en la red de grafeno. La celda unidad utilizada en este caso comprende 2x2 celdas unidad del moiré 3x3, es decir, una supercelda 6x6 con 183 átomos. Los detalles del cálculo son iguales que para el caso del moiré (3x3)grafeno/Pt(111) salvo por el número de puntos k que fue de 440. A continuación se comentarán únicamente los resultados referentes a las vacantes individuales ya que son los que guardan relación con las observaciones experimentales.

Los cálculos se realizaron para distintas estructuras situando la vacante en diferentes posiciones en el moiré 3x3, prestando especial atención al entorno químico de la vacante, lo cual da lugar a tres tipos de sitios bien diferenciados respecto al Pt, sitios top, puente (bridge) y hueco (hollow). El mayor acuerdo con los experimentos corresponde a estructuras cuyas reconstrucciones son similares a la calculada para grafeno aislado y que corresponden a posiciones en top y puente. Para una capa de grafeno, la presencia de una vacante induce la formación de un nuevo enlace de tipo covalente aunque más débil entre dos de los tres átomos de carbono descoordinados, formando por tanto un pentágono en la red atómica. La distancia interatómica resultante de este enlace es 1.95Å (ver figura 3.18a). El tercero de los átomos queda descoordinado desplazándose fuera del plano de grafeno apenas 0.1Å. Sin embargo, para el caso del grafeno/Pt(111), la presencia del metal tiene una clara influencia en la estructura final del sistema. De acuerdo con los cálculos, la formación del nuevo enlace covalente entre los dos átomos de C y que forma un pentágono en la red se sigue produciendo, quedando igualmente en el plano de grafeno. Sin embargo, el tercero de los átomos de C descoordinado y sus primeros vecinos, establecen una interacción química con el metal, desplazándose hacia el platino de forma sustancial. En la figura 3.18b se muestra una estructura de tipo puente en la que se puede observar como el desplazamiento de estos átomos es de 1.4Å y 1Å, respectivamente. Además, la presencia de la vacante reduce la distancia promedio de la capa de grafeno con respecto al Pt en 0.08Å, lo que indica que la capa de grafeno previamente inerte ha aumentado de manera significativa su reactividad debido a la introducción de las vacantes.

Con el fin poder identificar los defectos puntuales producidos por irradiación como vacantes individuales, el grupo del Dr. Rubén Pérez realizó simulaciones de imágenes de STM partiendo de estructuras como la mostrada anteriormente. Salvo para el caso de vacantes de tipo hueco, donde los tres átomos de C enlazan con la superficie cambiando su hibridación a sp³, los otros dos tipos de vacantes presentan características comunes en las imágenes de STM y quedan bien representadas por la imagen simulada mostrada en la figura 3.18c. Esta imagen se ha calculado de la misma forma que para el moiré 3x3en el apartado 3.4.1 y la estructura atómica es de tipo bridge (ver figura 3.18b). Las monovacantes en estas posiciones se caracterizan por no mostrar una simetría tres sino dos-uno en las imágenes simuladas de STM, como la mostrada a +100mV. Todas ellas comparten un característico lóbulo brillante ovalado junto con una ligera depresión paralela que corresponden a las posiciones del nuevo enlace C-C y al átomo de C ligado al Pt, respectivamente. La imagen experimental mostrada en la figura 3.18c muestra una comparación excelente con la teoría, por lo que presumiblemente la vacante se encuentra exactamente en la misma posición del moiré que en la simulación. Como se puede concluir a partir de las imágenes experimentales de la figura 3.16, todos los defectos comparten estas características que recoge la teoría, si bien difieren ligeramente debido a la distinta posición en el moiré. Por último, cabe destacar que al igual que ocurre en las imágenes experimentales, en las imágenes simuladas también se aprecia un rápido decaimiento de la densidad de carga desde el centro de las vacantes. Sin embargo, en este caso la comparación únicamente puede ser cualitativa ya que la celda unidad 6x6 usada en el cálculo aún no es lo suficientemente grande como para evitar los efectos de interferencia entre celdas. En el siguiente apartado se analizarán en detalle estos efectos de borde para cálculos con defectos puntuales y se hará ver su importancia para el caso de la divacante.

En resumen, las simulaciones de STM mostradas nos han permitido identificar los defectos observados en la superficie de grafeno/Pt(111) como vacantes individuales así como entender el papel que juega el platino que, a diferencia del caso del grafito, parece ser mucho más relevante. Una importante consecuencia que se deriva de esta fuerte interacción es la pérdida del momento magnético asociado a las vacantes. De acuerdo con la teoría, las bandas resultantes para estas estructuras se encuentran totalmente degeneradas en spin por lo que las DOS calculadas no presentan desbalance de spin alguno. Además, como tendremos ocasión de comprobar a continuación con medidas de STS, la banda localizada de naturaleza π no degenerada en spin situada en E_F en grafeno aislado, queda ahora totalmente desplazada a estados vacíos por lo que pierde toda posibilidad de albergar un momento magnético. Algo similar ocurrirá para la polarización de la banda σ .



3.4.3 Estructura electrónica de las vacantes en grafeno/Pt(111)

A continuación se resumen los principales resultados de STS referentes a las propiedades electrónicas de las monovacantes individuales en grafeno sobre Pt(111). Dada la distorsión estructural en las vacantes debido a la presencia del metal, es de esperar que la estructura electrónica local asociada a éstas se vea igualmente afectada. Recordemos que para grafeno aislado, la generación de vacantes en la red da lugar a la aparición de estados localizados en $E_D = E_F$ que implican la formación de momentos magnéticos locales así como una drástica reducción de la movilidad de portadores de carga [Pereira '06, Stauber '07, Yazyev '08, Palacios '08]. Desde el punto de vista experimental, en el apartado 3.3 se demostró la presencia de estos estados para vacantes en la superficie de HOPG, por lo que toda modificación respecto a este comportamiento en el caso presente estará relacionada con el grado de acoplamiento del grafeno al substrato. Los principales resultados de espectroscopía túnel a 6K realizados sobre las vacantes se resumen en la figura 3.19. Para la adquisición de estos datos de STS se siguió el mismo procedimiento y se usaron los mismos parámetros que para la caracterización electrónica del substrato. En la figura 3.19a se muestra una curva dI/dV representativa adquirida sobre las vacantes (azul), junto con una curva de referencia tomada consecutivamente en el substrato limpio (rojo) cuya interpretación ya se discutió previamente. La densidad de estados sobre las vacantes, proporcional a la conductancia diferencial G = dI/dV, difiere principalmente de la del grafeno/Pt(111) limpio para estados vacíos, donde aparece una resonancia centrada en +500mV con una anchura de ~150mV. Esta resonancia se observa siempre para todas las vacantes a la misma energía, independientemente de su posición en el moiré, lo cual indica que la influencia del moiré no es muy significativa. La única diferencia sistemática encontrada en las curvas dI/dV y relacionada con la posición de las vacantes en el moiré fue la altura de la resonancia. En la figura 3.19b se muestran las curvas tomadas consecutivamente sobre cinco vacantes en las que se aprecia claramente la distinta intensidad de la resonancia alrededor de +500mV. Es importante destacar que todos los resultados obtenidos en STS fueron igualmente reproducidos para vacantes en otros moirés, usando también distintas corrientes túnel de control sin observar influencia alguna.

Por último, estudiamos la extensión espacial de la resonancia para este sistema que, como vimos anteriormente, en el caso del grafito supera los 3nm alrededor de la vacante por el débil acoplamiento con el substrato, haciéndolo muy similar al grafeno aislado. Con este fin, se adquirieron mapas de conductancia de regiones en las que hubiera varias vacantes en distintas posiciones dentro del moiré. En la figura 3.19c se muestra uno de ellos tomado en el máximo del pico, a +500mV, usando una modulación AC de 10mV a una frecuencia de 2.3kHz. La región explorada en este caso es de $15 \times 15 \text{ m}^2$, donde se han generado once vacantes monoatómicas. Nótese nuevamente la distinta intensidad de la señal para cada vacante y la numeración de cinco de ellas correspondientes a los espectros de la gráfica 3.19b. Como se puede observar para todas ellas, el estado localizado se extiende únicamente 0.6nm desde el centro de la vacante, mostrando un rápido decaimiento compatible con el observado en las imágenes de topografía. Como ya se ha advertido previamente, de acuerdo con la teoría, el origen de esta resonancia se encuentra en la banda π formada por efecto de la reconstrucción alrededor de la vacante. La DOS calculada para estas estructuras reproduce igualmente la existencia de esta resonancia para estados vacíos, si bien ésta se encuentra desplazada hacia energías similares al punto de Dirac (ver sección 3.4.3.2).



Figura 3.19: **STS en vacantes en grafeno/Pt(111)** – Curvas dI/dV realizadas a 6K sobre una vacante (azul) y sobre la superficie de grafeno/Pt(111) como referencia (rojo). (b) Espectros dI/dV tomados consecutivamente sobre distintas vacantes numeradas del 1-5. c) Mapa de conductancia adquirido +500mV sobre la región donde se tomaron las curvas anteriores. Nótese la distinta intensidad del pico así como el rápido decaimiento de la resonancia.

3.4.3.1 Desaparición del magnetismo asociado a las vacantes en Grafeno/Pt(111)

La mejor manera de entender la desaparición del momento magnético alrededor de las vacantes en el sistema grafeno/Pt(111) es la comparación con el caso de una vacante en grafeno ideal. Este desvanecimiento del magnetismo tiene lugar por la interacción de dos causas fundamentales: (1) el dopaje de la capa de grafeno inducida por el metal y (2) el ensanchamiento de los niveles asociados al defecto y la distorsión de la estructura de la vacante relacionada con la interacción grafeno-substrato. Como ya dijimos, de acuerdo a los cálculos previos, el estado fundamental de la vacante en grafeno ideal resulta magnético [Ma '04, Yazyev '07]. La geometría final atómica en las vacantes en grafeno aislando es aproximadamente plana, y el momento magnético asociado de ~1.5µB resulta de dos contribuciones: (i) el estado σ , de carácter sp² y fuertemente localizado sobre el átomo de C desapareado en la vacante, que contribuye con $1\mu_B$ y (ii) el estado π , asociado a los estados p_z normales al plano de grafeno y de naturaleza deslocalizada sobre los átomos de la subred opuesta a la de la vacante. Su contribución es de $0.5\mu_B$. Estos dos estados se muestran en la DOS resuelta en spin calculada para la vacante en grafeno aislado de la figura 3.20a. La contribución magnética del spin mayoritario π (azul) se encuentra parcialmente compensada por el estado π de spin minoritario (rojo) cerca de E_F, resultado en una contribución final de 0.5µ_B. Sin embargo, la vacante en grafeno aislado tiene un estado no magnético sólo +0.1eV por encima del estado fundamental. En este caso la geometría asociada a esta solución no es plana, con el átomo de C desapareado desplazado 0.5Å fuera del plano (ver figura 3.20e). La clave para entender la ausencia de un momento magnético en las vacantes puede encontrarse analizando una solución intermedia para la cual el átomo de C se ha desplazado 0.3Å (figura 3.20c). Este desplazamiento fuera del plano mezcla las bandas σ y π y, por tanto, cambia la hibridación de este átomo. Este efecto induce el ensanchamiento del estado σ original y fuerza al estado π de igual spin a desplazarse hacia el nivel de Fermi, cambiando finalmente la ocupación relativa de ambos picos π y reduciéndose así el momento magnético. En la estructura final relajada (figura 3.20e), ambos estados se encuentran completamente mezclados en un combinación enlazante-antienlazante y la configuración electrónica estable se corresponde a una doble ocupación del estado σ^* . El momento magnético neto es por tanto nulo.

El análisis anteriormente descrito para la vacante en grafeno sugiere afrontar el problema de la vacante en el sistema grafeno/Pt(111) en dos pasos: En primer lugar se ha tomado la estructura del estado fundamental del grafeno ideal, se ha depositado sobre la superficie de Pt(111) a la distancia de 3.3Å y se han calculado sus propiedades electrónicas y el momento magnético para dicha configuración. Posteriormente, se ha permitido al sistema relajar hacia su configuración de mínima energía, comprobándose simultáneamente la evolución del momento magnético. Los resultados para la primera estructura se muestran en la figura .30b. La interacción con el Pt ensancha todos los niveles σ y π encontrados para grafeno aislado. Sin embargo, esta configuración resulta magnética, aunque con un momento magnético reducido de $1.1\mu_B$. Esta reducción está relacionada con el efecto de dopaje debido al alineamiento del nivel de Fermi entre ambas superficies. Por su parte, los estados π del carbono quedan vacíos para ambos spines por lo que se pierde prácticamente su contribución

al momento magnético. La evolución del sistema al relajar se muestra en un paso intermedio (figura 3.20d) hasta llegar a la estructura optimizada (3.20f). Durante el proceso de relajación, el átomo de C desapareado se mueve fuera del plano de grafeno hacia el Pt en más de 1Å, reduciéndose así el momento magnético y finalizando en un estado fundamental no magnético. Si comparamos la DOS de las dos geometrías equivalentes en grafeno aislado y grafeno/Pt, se puede apreciar una estructura electrónica similar, aunque con las bandas σ y π significativamente ensanchadas en el último caso por la interacción del metal. La interacción que fuerza la relajación se produce entre el enlace colgante σ y los estados *d* del metal: la ganancia de energía por este nuevo enlace es mucho mayor que la diferencia de energías entre los estados magnéticos y no magnéticos de la vacante en grafeno aislado. En resumen, el carácter reactivo de la vacante es en último término responsable de la pérdida de magnetismo debido a la interacción con el substrato.



Figura 3.20: STS Desaparición del magnetismo en vacantes en grafeno/Pt(111) – Proyección de la DOS sobre los átomos de C para diferentes configuraciones atómicas de una vacante en grafeno a), c) y e), y para el mismo sistema en grafeno/Pt(111) en b), d) y f). En cada gráfica se indica el momento magnético resultante (m), el desplazamiento del átomo de C desapareado fuera del plano de grafeno (dz) y (σ , π) el carácter de los picos cercanos al nivel de Fermi, En las soluciones no magnéticas se han etiquetado con (*) las bandas con un carácter mixto. Las soluciones a) y f) corresponden al estado fundamental de ambos sistemas.

3.4.3.2 DOS teórica para vacantes en Grafeno/Pt(111)

En este último apartado se trata en mayor detalle la DOS de estados obtenida teóricamente y su comparación con el experimento. Como ya vimos, las curvas STS sobre las vacantes mostraban la existencia de una ancha resonancia en la LDOS para una energía de +500mV en estados vacíos. Como ya se ha adelantado en la sección anterior, el estado fundamental de una vacante en el sistema grafeno/Pt(111) cuenta con estados predominantemente de tipo π en este intervalo de energías (figura 3.20f). La figura 3.21 muestra la DOS proyectada sobre los átomos de carbono en torno a la vacante para estas energías en las que destaca una resonancia para estados vacíos con cierta estructura situada a +250mV. Para ilustrar el origen de esta característica del espectro electrónico se ha representado la p-DOS para: todos los átomos (negro), la subred A contraria a la que pertenece la vacante (azul), la subred B (verde) y los seis primeros vecinos en torno a ésta. De estos resultados se puede concluir que el peso de este estado recae principalmente sobre la subred contraria a la que aloja la vacante. Además, a distancias de los seis primeros vecinos se refleja ya la mitad de la intensidad del pico. A partir de las proyecciones calculadas de la LDOS sobre los orbitales atómicos de los átomos de C, se puede concluir que efectivamente la contribución mayoritaria al pico proviene de los orbitales p_z , y por tanto el pico observado experimentalmente puede ser asignado a una banda π deslocalizada sobre los átomos de la subred contraria a la vacante. Sin embargo, estos datos únicamente reproducen el pico experimental de forma cualitativa ya que ésta se encontraba centrada en +500mV y con una anchura aproximada de 150mV. Estas discrepancias entre teoría y experimento pueden ser debidas al efecto de interacción elástica y/o electrónica entre vacantes por la imposición de condiciones periódicas de contorno en el cálculo. Es muy posible que la celda 6x6 utilizada por limitaciones del cálculo no sea lo suficientemente grande para aislar las vacantes en el cálculo, afectando así a la posición y anchuras exactas de la resonancia. En el apartado 3.5.3 se discutirá este conocido fenómeno tomando como ejemplo la estructura electrónica de la divacante en grafeno. Pese a estas limitaciones, los cálculos aquí presentados son todavía válidos para apoyar las principales conclusiones del trabajo ya que el mecanismo que da lugar a la desaparición del momento magnético es muy local. Estas interacciones entre vacantes no parecen modificar ostensiblemente la distribución espacial de las funciones de onda asociadas a las vacantes, aunque resultan cruciales para determinar la posición y anchura de la DOS.

Figura 3.21: DOS teórica en la vacante en grafeno/Pt(111) – Proyección de la DOS (p-DOS) sobre los átomos de C en grafeno/Pt(111) para su estado fundamental. La p-DOS se encuentra sumada para: todos los átomos de C (negro), los seis primeros vecinos (rojo), todos los átomos de la subred A (azul) y todos los átomos de la subred B (verde). Para todos los casos la LDOS tiene un carácter p en el intervalo de energías mostrado.



3.5 Otros defectos estructurales en grafeno: La divacante

Como ya hemos tenido oportunidad de comprobar en los apartados precedentes, la presencia de defectos puntuales en grafeno trae consigo cambios sustanciales tanto en la red atómica del grafeno como en la topología de las bandas de baja energía cercanas a E_F, región que define muchas de las propiedades únicas del grafeno. En particular, el transporte electrónico en grafeno es ciertamente dependiente de la presencia de defectos intrínsecos y/o extrínsecos, siendo su factor limitante debido principalmente a impurezas cargadas [Adam '07, Tan '07] y centros puntuales de dispersión resonantes como son las vacantes [Titov '10, Wehling '10, Ni '10]. De hecho, simulaciones teóricas realizadas para diversos tipos de defectos apuntan a las vacantes como la contribución dominante en la disminución de la conductividad electrónica debido a la formación de los estados localizados aquí demostrados experimentalmente [Stauber '07]. Este extremo ha sido comprobado previamente en nanotubos de carbono cuya conductividad y régimen de transporte pudo ser controlado mediante irradiación iónica que introducía mono- y divacantes [Gomez-Navarro '05]. Además, en este estudio se señalaba que la divacante debería tener un mayor peso que las monovacantes en la conductividad. Así pues, dado el impacto que los defectos de tipo vacante tienen sobre las propiedades de transporte, éstos han sido sugeridos junto con los defectos Stone-Wales como potenciales unidades estructurales del grafeno artificialmente modificado. Ambos tipos de defectos pueden ser creados en grafeno por irradiación electrónica o iónica y visualizados de forma individual mediante HR-TEM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy) y STM. Si bien el STM resulta una técnica muy apropiada para estudiar la estructura electrónica de estos defectos y así entender el impacto particular que cada uno de ellos acarrea en grafeno, los únicos estudios experimentales acerca de su estructura electrónica se restringen a las monovacantes [Kelly '96, Ugeda '10, Ugeda '11].

El trabajo que se presenta en este apartado realiza una completa descripción de la divacante en grafeno, experimentalmente identificada en varios de los sistemas irradiados que se han estudiado en la presente tesis, y posteriormente caracterizada electrónicamente en la superficie de 4-5ML-grafeno/SiC(000-1) [Ugeda'11b]. Los diferentes resultados experimentales de STM/STS han sido comparados con cálculos DFT realizados por el Prof. Félix Ynduráin (UAM, Madrid), completando así la caracterización de este defecto. Se analizará en este caso el papel del substrato, en particular en referencia a la estructura electrónica de la divacante. Por último, se discutirá la interacción entre defectos inherentes a la simulación de materiales con defectos puntuales, tomando este sistema como ejemplo.

3.5.1 Identificación de divacantes en sistemas de tipo grafeno

Este trabajo tiene su origen en la identificación de un tipo de defecto común observado en varios de los sistemas de tipo grafeno irradiados con iones de Ar^+ de baja energía (140eV) en condiciones de UHV y que han sido estudiados en el transcurso de esta tesis. Los sistemas en los cuales se ha observado este defecto tras la irradiación y cuyas superficies han sido exploradas mediante imágenes de STM a baja temperatura (6K) son la monocapa y bicapa de

6H-SiC(0001), la superficie de HOPG y la última capa de grafeno en 4-5ML-SiC(000-1). Las muestras de grafeno epitaxial crecido sobre SiC han sido preparadas en el grupo del Prof. Jean-Yves Veuillen del Institute Néel (Grenoble, Francia) siguiendo los procedimientos descritos en [Mallet '07] y [Varchon '08] para SiC(0001) y SiC(000-1), respectivamente.

De entre los diversos defectos puntuales encontrados en estos sistemas, las imágenes de STM del panel 3.22a, muestran una estructura común a todos ellos. Todas las imágenes tienen el mismo tamaño (6x6nm²), orientación relativa a la red atómica de grafeno y están tomadas a polaridad positiva (estados vacíos). Las características principales de este defecto puntual en las imágenes de STM son una protuberancia rectangular central rodeada por un complejo patrón de interferencia electrónico con simetría especular. Al igual que en el caso de las monovacantes, la redistribución de carga observada alrededor de los defectos se induce debido principalmente a procesos de dispersión electrónica entre valles de periodicidad R3xR3. Esta modulación electrónica se encuentra extendida varios nanómetros alrededor de la vacante en las cuatro imágenes de la figura 3.22a, algo indicativo del débil acoplamiento del grafeno con el substrato en todos los sistemas. Por último, el eje largo de la vacante forma siempre un ángulo de 30° con los vectores de red del substrato. Esto será importante a la hora de discriminar entre posibles defectos a simular con métodos de primeros principios. La figura 3.22b muestra una imagen de STM de mayor tamaño en la que se observan dos divacantes (A y B) en la superficie de 4-5ML-grafeno/SiC(000-1), sistema sobre el que realizaremos la caracterización electrónica.

Un último aspecto que merece ser comentado se refiere a la proporción observada de este tipo de defectos. Anteriormente se apuntó que, de acuerdo a recientes simulaciones de dinámica molecular, los defectos más probables generados en grafeno por irradiación iónica a baja energía debían ser mayoritariamente las vacantes monoatómicas y, en menor proporción, las diatómicas [Lehtinen '11]. Aunque no se ha realizado ningún estudio estadístico al respecto y por lo tanto no cabe ningún análisis cuantitativo posible, sí que se han observado ciertas tendencias de relevancia, asumiendo que el defecto observado es en efecto una divacante, como se demostrará a continuación: Por ejemplo, mientras que en las superficies de 1ML-grafeno/SiC(0001) y 4-5ML-grafeno/SiC(000-1), sistemas sin un orden de apilamiento determinado, las divacantes fueron observadas asiduamente aunque en una proporción menor con respecto a otro tipo de defectos, sobre la superficie de HOPG únicamente se encontró una divacante (la mostrada en la figura 3.22a). Actualmente el origen de esta diferencia sigue siendo una incógnita para nosotros, aunque pensamos que puede deberse bien a una diferencia energética en la formación de una monovacante en las subredes α y β y/o a una menor barrera de difusión de las monovacantes en grafeno no apilado en procesos de coalescencia. Por último, cabe destacar que este tipo de defecto no fue identificado en grafeno/Pt(111).



Figura 3.22: La divacante en diferentes sistemas de tipo grafeno – a) 1ML-G/SiC(0001), (I=70 pA, V=+20 mV), 2ML-G/SiC(0001), (I=0.11 nA, V=+500 mV), G/SiC(000-1) (I=100 pA, V=+190 mV), y HOPG (I=0.8 nA, V=+500 mV). Todas las imágenes han sido tomadas a 6K y tienen un tamaño de 6x6 nm². b) Imagen de la superficie de 4-5ML de grafeno/SiC(000-1), sistema donde se ha realizado la caracterización electrónica de las divacantes (etiquetadas como A y B). Parámetros: $25x25nm^2$, I=0.1 nA, V=+280 mV, T = 6K. Los vectores de red de la última capa de grafeno se indican en verde en ambos paneles.

3.5.1.1 Cálculos de primeros principios para la divacante.

Dado que la contribución dominante en las imágenes de STM en grafeno con defectos es electrónica, la interpretación de las imágenes y la identificación unívoca de éstos hace necesario complementar los datos experimentales con cálculos teóricos. Así pues, con este fin, establecimos una colaboración con el Prof. Félix Ynduráin (UAM, Madrid), quién realizó las simulaciones de primeros principios con el código SIESTA [Soler '02] para estos sistemas. Los cálculos DFT se centraron primeramente en la divacante ya que ésta debería ser también un defecto frecuente en nuestro caso, como ya se ha comentado. Además, simulaciones previas de imágenes de STM realizadas con métodos tight binding para la divacante en grafeno indican una simetría especular similar a la aquí observada [Amara '07].

Las estructuras calculadas en este trabajo comprenden la divacante tanto en la monocapa de grafeno como en la bicapa (apilamiento AB) usando en ambos casos una supercelda de 12x12 celdas unidad de grafeno, lo más grande posible para evitar la interacción entre vacantes. Los cálculos se han realizado en la aproximación DFT-GGA con una base doble zeta polarizada (DZP) de orbitales, incluyendo las interacciones de van der Waals para el caso de la bicapa mediante el funcional desarrollado por Dion et al [Dion '04], e implementado en el código por Román-Pérez y el Prof. José María Soler [Kong '09, Roman-Perez '10]. El hecho de estudiar monocapa y bicapa nos permite investigar la posible influencia del substrato en este defecto, teniendo en cuenta la similitud observada experimentalmente en la divacante para todos los sistemas. En ambos casos, partiendo de una red en la que se han quitado dos átomos contiguos, la estructura relajada [*2] que se ha obtenido es la misma: ésta acomoda dos vacantes adyacentes mediante la formación de un octógono central y dos pentágonos en la red atómica (ver esquema de la figura 3.23a). De esta forma, todos los orbitales colgantes σ quedan nuevamente saturados, recuperándose así la hibridación sp² de la red. Este tipo de divacante es conocido por su estructura como (585) y ha sido observado en experimentos de microscopía electrónica en los que el haz de electrones los genera [Kotakoski '11]. De todas las configuraciones posibles para albergar dos vacantes atómicas en grafeno saturando todos los enlaces, la reconstrucción (585) es la única con simetría especular donde, además, uno de sus ejes de simetría tiene un ángulo de 30° con los vectores de la red de grafeno. Estas coincidencias con las imágenes experimentales hacen pensar que, efectivamente, el defecto observado coincide con una divacante con una reconstrucción (585). A fin de corroborar esta suposición, se han comparado isosuperficies de DOS en la aproximación de Tersoff-Hamann obtenidas a partir de las estructuras calculadas para monocapa y bicapa con las imágenes experimentales a ambas polaridades. La tabla comparativa se muestra en la figura 3.23c, donde las imágenes experimentales corresponden al sistema 4-5ML-SiC(000-1) y la orientación del defecto coincide con los esquemas de las figuras 3.23a y b. Como se puede observar, el acuerdo es excelente para ambas polaridades, siendo además prácticamente coincidentes las simulaciones para la monocapa y la bicapa, algo en consonancia con las similitudes de la divacante observadas experimentalmente entre sistemas de apilamiento AB (HOPG, 2ML-SiC(0001) y 1ML-SiC(0001)) y sin apilamiento definido (y 4-5ML-SiC(000-1).



Figura 3.23: Simulación DFT de las divacantes – a) Estructura relajada de la divacante en la que se aprecia la formación central de un octógono y dos pentágonos en la reconstrucción. b) La supercelda unidad utilizada para estos cálculos es una 12x12 con 286 átomos para la monocapa y 574 para la bicapa. c) Comparación entre imágenes de STM adquiridas a ambas polaridades (+200mV, -600mV) con imágenes en la aproximación Tersoff-Hamann de la estructura relajada (585) de la divacante en grafeno en la monocapa y la bicapa en un apilamiento AB.

3.5.2 Estructura electrónica de la divacante en el sistema SiC(000-1)

El estudio experimental de la estructura electrónica de la divacante se ha restringido al sistema 4-5ML-grafeno/SiC(000-1) donde la proporción de este tipo de defectos es muy superior con respecto al resto de sistemas. Además, como ya se comentó en la sección 3.2.3.2, debido al desorden rotacional entre planos este sistema preserva las propiedades electrónicas del grafeno ideal y por tanto constituye una aproximación experimental idónea para investigar la influencia de las divacantes en las propiedades del grafeno puro. La comparación entre los resultados experimentales que se mostrarán a continuación con los cálculos DFT realizados sobre distintos substratos, muestran que las divacantes comparten las principales características comunes en el espectro electrónico, aunque también indican la existencia de sutiles diferencias en el mismo debido a la influencia del diferente apilamiento estructural.

Para investigar la estructura electrónica de las divacantes se hizo necesario caracterizar en primer lugar el substrato mediante curvas dI/dV a 6K ya que éstas serán tomadas como referencia posteriormente. La curva de STS característica sobre la superficie de 4-5ML-SiC(0001) se muestra en la figura 3.24. Ésta exhibe la característica forma de V observada anteriormente para grafeno, recayendo el mínimo y por lo tanto el punto de Dirac al nivel de Fermi, de acuerdo con experimentos previos de fotoemisión [Sprinkle '09]. Nótese que en este caso, a diferencia de la conductividad diferencial en HOPG (la figura 3.10d), el mínimo en E_F tiende ahora a cero ya que la DOS debe anularse en E_D como es propio para el grafeno aislado. Por su parte, los resultados de espectroscopía túnel en referencia a la divacante quedan perfectamente ilustrados si atendemos a los espectros dI/dV tomados consecutivamente para las vacantes A y B de la figura 3.22b. Los dos defectos se encuentran rotados 120° y en posiciones no equivalentes dentro de la supercelda formada por el moiré superficial.



Figura 3.24: STS en 4-5ML-Grafeno/SiC(0001) – a) Imagen de STM de la superficie limpia de 4-5ML-Grafeno/SiC(000-1) antes de la irradiación. Parámetros: $60x60nm^2$, I=0.23 nA, V=+750 mV, T = 18K. b) Curva dI/dV típica de la superficie de 4-5ML-Grafeno/SiC(0001) adquirida a 6K. Nótese la característica forma de V con el mínimo en E_F coincidente con el punto de neutralidad de carga que tiende a anularse en analogía con el caso del grafeno ideal. Parámetros: V_{mod} = 1.5mV, f = 2.3kHz, corriente de control = 0.5nA.

Para ambos defectos la conductancia diferencial presenta una resonancia para estados vacíos, centrada aproximadamente en +175mV y con una anchura cercana a los 150mV (ver figuras 3.25a y b). Las resonancias tienen una rica estructura interna ya que se encuentran formadas por múltiples picos de distintas intensidades que además difieren entre divacantes. Esta estructura interna es absolutamente intrínseca a cada una de las vacantes no estando en ningún caso inducida por ruido experimental, tal y como lo muestra el hecho de que espectros medidos sobre la misma divacante, pero en días diferentes, sean absolutamente indistinguibles los unos de los otros. En la figura 3.25c se han representado conjuntamente ambas curvas para notar el hecho de que la posición exacta y la intensidad de cada uno de los picos en las divacantes A y B son distintas. Cabe resaltar que la superficie de 4-5ML-grafeno/SiC(000-1) en la que se encuentran estas divacantes presenta dos superperiodicidades: un primer moiré formado por las dos capas de grafeno superficiales con una periodicidad de ($\sqrt{109x}\sqrt{109}$)-R11°, y un segundo moiré todavía visible en la imagen de STM con una periodicidad de aproximadamente 8Å, proveniente de las capas inferiores.

Para entender en detalle nuestros datos de STS y en definitiva conocer el origen de la resonancia observada para la divacante en SiC, se calculó la estructura electrónica correspondiente a la divacante (585) en la monocapa de grafeno, en la bicapa con apilamiento AB y, por último, sobre una supercelda conmensurada que contuviese una rotación entre planos incluyendo, por tanto, el efecto del moiré. Las estructuras resultantes para ±1eV alrededor de E_F se muestran en las figuras 3.25d, e y f, respectivamente. La supercelda unidad utilizada para el cálculo en los dos primeros casos es una 12x12 y una $\sqrt{61x}\sqrt{61}$ en el moiré. Como se puede observar, en todos los casos la presencia del defecto induce la aparición de una banda sin apenas dispersión situada por encima del nivel de Fermi: esta nueva banda tiene una naturaleza similar a la observada al nivel de Fermi en las monovacantes en HOPG; la modificación local de la red de enlaces π alrededor de la vacantes da lugar a estos estados cuasi-localizados que, en este caso, quedan vacíos. El resto de las bandas pertenecen al

volumen de grafeno y únicamente se encuentran ligeramente perturbadas por efectos de tamaño finito de la celda usada en el cálculo, cuyo efecto es la apertura de gaps electrónicos en puntos de alta simetría en la zona de Brillouin. Nótese el doblado de bandas producido al incluir la segunda capa de grafeno en el cálculo. Estos cálculos son consistentes con los realizados anteriormente para la divacante (585) en grafeno en la aproximación LDA [Amara '07], aunque ambos difieren claramente de los realizados por Lherbier *et al*, mediante DFT-TB para este mismo defecto [Lherbier '11]

La densidad de estados (DOS) obtenida en cada uno de los sistemas se representa en la parte derecha de cada cálculo. La existencia de esta nueva banda da lugar a un incremento de la DOS en torno a una energía que depende del sistema simulado, aunque siempre se encuentra a estados vacíos, tal y como ocurre experimentalmente. En base a los resultados teóricos, la presencia de una segunda capa parece tener un efecto de dopaje, desplazando la resonancia hacia energías ligeramente mayores respecto del caso de la monocapa de grafeno (cuyo máximo está en +50mV), en buen acuerdo también con los resultados experimentales. La anchura de la resonancia teórica para todos los casos suele encontrarse aproximadamente en 100-150mV, algo menor que la experimental, máxime teniendo en cuenta que parte del ensanchamiento teórico se debe a la interacción entre divacantes así como al ensanchamiento utilizado para representar la DOS (25mV).

En relación a las propiedades magnéticas de las divacantes, de acuerdo a los cálculos éstas no parecen jugar ningún papel en el magnetismo en los sistemas de tipo grafeno, ya que no se genera ningún momento magnético local en torno a éstas. Por una parte, la relajación de la divacante a su estado fundamental implica la saturación de los cuatro enlaces σ iniciales, por lo que a diferencia de la monovacante, no queda ningún electrón desapareado que contribuya con 1µ_B. Por otra parte, los resultados de STS en combinación con los aquí presentados, revelan que el estado electrónico de naturaleza π asociado a la divacante queda vacío, perdiéndose toda posibilidad de albergar un momento magnético. Además, la baja densidad local de estados resultante en la divacante al nivel de Fermi impide un posible desbalance de spin en la DOS que pudiera dar lugar a un momento magnético neto, en consonancia con el criterio de Stoner para el magnetismo. Este último extremo ha sido comprobado por cálculos DFT dependientes del spin para la estructura electrónica de divacante realizados por el Prof. Félix Ynduráin.

En resumen, las simulaciones realizadas para la divacante revelan la formación de una banda electrónica cuasilocalizada situada aproximadamente para +100mV, explicando así el aumento de la DOS observado experimentalmente a dichas energías. Dicha banda es esperable que subsista en otros sistemas de tipo grafeno como en la superficie de HOPG o en la cara silicio del SiC. Por último, cabe destacar que la interpretación final de los datos de espectroscopía túnel se encuentra aún bajo estudio. En particular, nuestros esfuerzos al término de este capítulo se centran en tratar de entender la estructura interna de la resonancia, la cual puede estar relacionada con la apertura de múltiples gaps electrónicos inducidos por el moiré en la banda asociada a la divacante.



resonancia está presente para estados vacíos en ambos casos aunque la estructura interna es distinta. Nótese que la DOS tiende a anularse en E_F para las curvas junto con sus espectros de referencia en el substrato. Parámetros de lock-in: $\Delta V = 1 m V$, f=2.3kHz. c) Curvas anteriores mostradas en la misma gráfica. La realizadas sobre el substrato. En la parte inferior se muestra la estructura de bandas y la DOS calculadas para el caso de la divacante (585) situada en la monocapa (d), bicapa AB (e) y la bicapa rotada formando un moiré ($\sqrt{61} \times \sqrt{61}$)R7.3° (f). La supercelda unidad utilizada en los dos primeros casos fue una Figura 3.25: Estructura electrónica de la divacante. – a) y b) Curvas dI/dV adquiridas a 6K consecutivamente sobre las divacantes A y B (figura 3.20b) 12x12, y una celda unidad del moiré, es decir, una $\sqrt{61x}\sqrt{61}$ veces el parámetro de red del grafeno (2.46Å).
3.5.3 Interacción entre vacantes en cálculos DFT por condiciones periódicas de contorno

En este apartado se pretende comentar brevemente el efecto que la interacción entre defectos puntuales puede tener en las simulaciones DFT y que puede afectar a las numerosas magnitudes que se calculan habitualmente con estos métodos. Las simulaciones de primeros principios basan su cálculo en la elección de una unidad básica llamada supercelda a la cual le son impuestas condiciones periódicas de contorno para simular el cristal, evitando además de este modo los efectos de tamaño finito. Por lo general, para cálculos que comprendan estructuras cristalinas puras, la supercelda es habitualmente la celda unidad del substrato y el coste computacional del cálculo únicamente viene dado por el número de átomos por celda unidad. Sin embargo, al incluir en la red cristalina a calcular un elemento puntual como puede ser un adátomo, un átomo substitucional o una vacante, hay que tener en cuenta que éste vendrá igualmente repetido espacialmente y que el cálculo será sensible a la nueva red de defectos. La distancia que separa a estos defectos es exactamente la misma que el tamaño de los vectores de red de la supercelda. Por tanto, si el objetivo es estudiar teóricamente un defecto puntual de forma aislada, se ha de evitar el solape espacial de funciones de onda asociadas a estos defectos en la medida que lo permita la capacidad de cálculo. Naturalmente, la forma más directa de hacer esto es escoger una supercelda mayor que la celda unidad cristalina de modo que los defectos se encuentren lo más separados posible, minimizando así su interacción.

Un buen ejemplo para ilustrar este hecho es, sin duda, éste tipo de sistemas. Como se ha visto anteriormente, la función de onda electrónica asociada a las vacantes de tamaño atómico en estos sistemas es de varios nanómetros mientras que el parámetro de red del grafeno que define su celda unidad cristalina es de 2.46Å, al menos un orden de magnitud menor. Así pues, es obvio que para caracterizar este tipo de defectos en sistemas de tipo grafeno es necesario utilizar superceldas que contengan varias celdas unidad 1x1, con el fin de minimizar el efecto sobre la estructura geométrica y electrónica y de todas las propiedades que de éstas se derivan. Los cálculos DFT hasta aquí descritos para la divacante se han realizado con una supercelda 12x12, la cual separa las vacantes cerca de 3nm. Esta supercelda implica 288 átomos de carbono para el caso del grafeno y hasta 576 para la bicapa AB, número de átomos que ya conlleva un alto coste computacional. En la figura 3.26a se muestra la estructura de bandas de la divacante en grafeno utilizando una supercelda 6x6, junto con la obtenida para la 12x12 para su comparación. Como se pone de relieve, en el caso de la supercelda 6x6 los estados localizados asociados a las divacantes cerca de E_F solapan fuertemente por lo que la banda asociada a la divacante resulta mucho más dispersiva que para la supercelda mayor. Esto se traduce por ejemplo en una mayor anchura de la DOS así como un desplazamiento ficticio de su posición en energías. Además, la periodicidad de los defectos induce en la estructura de bandas aperturas de gaps electrónicos (indicados con flechas verdes) en las bandas que, para el caso de una divacante aislada no deberían existir. Nótese que para el cálculo de la supercelda 12x12 esta interacción todavía es apreciable en este sentido.

Naturalmente, este efecto también puede hacerse notar en las imágenes de STM simuladas. En la figura 3.26b se muestran isosuperficies de densidad de estados obtenidas a partir de ambos cálculos y se comparan con las imágenes de STM del experimento. Si bien la simulación con la supercelda 6x6 para estados vacíos hace posible identificar la divacante en la imagen experimental, aunque tiene notorias diferencias respecto a ésta y al cálculo con la 12x12, con la isosuperficie para estados ocupados esto no es posible. En el caso de la supercelda 6x6, la distorsión de la banda π enlazante por efecto de la apertura del gap inducido perturba claramente las características del defecto en comparación con la imagen experimental de STM, siendo necesario realizar los cálculos en una supercelda mayor (12x12) para reproducir los resultados experimentales.

En resumen, todas aquellas propiedades que se puedan derivar de este tipo de cálculos, y en mayor medida a partir de su estructura electrónica, son susceptibles de verse modificadas por estos efectos de interacción. Una de estas magnitudes, de cuyo caso se ha discutido ampliamente en este capítulo, es el valor del momento magnético local inducido por la presencia de las vacantes. Esta propiedad se encuentra intrínsecamente relacionada con la estructura electrónica del sistema, por lo que el resultado final podría ser muy dependiente de estos factores.



Figura 3.26: Efectos de tamaño finito en cálculos DFT para defectos puntuales – a) Estructura de bandas y DOS calculadas para la divacante en grafeno tomando una supercelda de 6x6 unidades atómicas y para una supercelda 12x12, es decir, cuatro veces mayor. Nótese la diferente dispersión de las bandas marcadas en rojo, responsables de la resonancia observada experimentalmente en STS, por interacción entre divacantes. En verde se indica la amplitud de los *gaps* abiertos por este mismo efecto. b) Comparación entre las estructuras calculadas con DFT para la divacante en grafeno con estas dos superceldas e imágenes de STM adquiridas a +200mv (arriba) y -600mV (abajo) para el sistema 4-5ML-grafeno/SiC(000-1).

3.6 Conclusiones generales y perspectivas

A lo largo de este capítulo se han expuesto los resultados obtenidos en referencia al estudio de defectos puntuales artificialmente generados en diversos sistemas de tipo grafeno mediante irradiación iónica de baja energía. A partir de los resultados experimentales obtenidos con el UHV-LT-STM desarrollado en el transcurso de esta tesis, y en combinación con cálculos teóricos DFT y *tight binding*, las principales conclusiones que podemos extraer son:

Vacantes atómicas en HOPG

• Mediante irradiación iónica de baja energía se han generado defectos puntuales en la superficie de HOPG. La simetría trigonal de estas monovacantes y su característico patrón de interferencia $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ mostrado en las imágenes de STM de alta resolución, nos ha permitido identificarlas como vacantes monoatómicas situadas en posiciones pertenecientes a las subredes no equivalentes α o β .

• Los resultados de STS adquiridos a 6K sobre las vacantes demuestran la existencia de una estrecha resonancia (5meV) situada al nivel de Fermi. Dicha resonancia se encuentra asociada a la formación de un estado localizado en el punto de neutralidad de carga (E_D), previamente descrito por la teoría. La aparición de este estado localizado en grafeno aislado implica la formación de un momento magnético local alrededor de la vacante así como una marcada reducción de la movilidad electrónica.

• Experimentos de espectroscopía túnel resuelta espacialmente nos han permitido estudiar las principales características de la función de onda asociada al estado localizado alrededor de las vacantes. Este estado se encuentra extendido hasta 3-4nm desde el centro de la vacante, decayendo su intensidad como $1/r^2$ y con una modulación asociada de periodicidad $\sqrt{3x}\sqrt{3}$. Estos resultados corroboran los estudios teóricos previos en relación a la función de onda asociada a estos estados en las vacantes monoatómicas.

• Los cálculos *tight binding* realizados para la monovacante y extendidos al caso del grafito confirman la existencia del estado localizado observado experimentalmente y anteriormente predicho únicamente para grafeno. Además, el cálculo predice una LDOS no equivalente en vacantes de una subred y otra. Curvas dI/dV, proporcionales a la LDOS, tomadas consecutivamente sobre cada tipo de vacante demuestran que, efectivamente, este es el caso. Este resultado implica una distinta magnitud de los momentos magnéticos locales asociados a cada tipo de vacante.

• Siguiendo el marco teórico que propone la formación de momentos magnéticos en torno a las vacantes y, de acuerdo a nuestras estimaciones teóricas, proponemos para nuestro sistema un estado fundamental ferrimagnético a baja temperatura.

Vacantes atómicas en grafeno/Pt(111)

• El sistema 1ML-grafeno/Pt(111) ha sido caracterizado mediante STM/STS a 6K en combinación con cálculos DFT. Experimentalmente, se ha comprobado la limpieza de la superficie donde se han encontrando amplias áreas libres de defectos. Los datos de STS realizados sobre diferentes moirés para caracterizar electrónicamente el grafeno, muestran que el punto de Dirac debe encontrarse en +300mV, en buen acuerdo con trabajos teóricos y experimentales previos.

• Nuestros cálculos DFT para la superestructura más habitual de este sistema, la 3x3, reproducen el moiré y la DOS calculada para este sistema a partir de la estructura de bandas confirma un mínimo para +400mV coincidente con la posición del punto de Dirac. Las imágenes de STM simuladas para este moiré revelan que la corrugación geométrica y electrónica se encuentran en oposición de fase, siendo esta última la predominante.

• El método de irradiación iónica a baja energía es igualmente válido en grafeno epitaxial sobre metales para crear defectos puntuales en la red atómica. Sin embargo, el rápido decaimiento del patrón de interferencias observado alrededor de la vacante junto con la presencia habitual de moirés, hace necesaria una identificación de las vacantes por comparación con cálculos *ab initio*.

• Las imágenes de STM simuladas que reproducen los defectos puntuales observados en el moiré 3x3, se corresponden con vacantes monoatómicas situadas en posiciones de puente y top respecto a la red del metal. Estas estructuras se caracterizan por reconstruir saturando dos de sus enlaces colgantes σ mientras que el tercero enlaza químicamente con estados del platino, deformando localmente la red de grafeno. El cálculo de la estructura de bandas para todas estas vacantes dan lugar a una solución no magnética debido a la deformación provocada por la fuerte interacción local del grafeno con el substrato: El enlace σ que en el caso de las vacantes en HOPG contribuía con 1µ_B al momento magnético se encuentra ahora saturado por el metal. Por su parte, la contribución de las bandas π queda desplazada a estados vacíos debido principalmente a la deformación local inducida fuera del plano de grafeno.

• El espectro electrónico de las vacantes obtenido mediante STS a 6K es compatible con los resultados teóricos referentes a la estructura de bandas. Las curvas de conductancia diferencial sobre las vacantes muestran una resonancia de anchura aproximada de 150mV, situada en estados vacíos y centrada en +500mV, cuya intensidad es dependiente de la posición exacta de la vacante en el moiré. Por último, la extensión espacial de la resonancia es menor a 1.2nm debido al acoplamiento local con el substrato.

• En definitiva, aún para el caso de sistemas grafeno/metal débilmente acoplados como es éste, la presencia del metal debe ser tenida en cuenta en casos de grafeno nanoestructurado donde se han modificado algunas de sus propiedades.

La divacante en sistemas de tipo grafeno

• La irradiación iónica de baja energía produce sobre los sistemas de tipo grafeno vacantes monoatómicas y, en menor medida, divacantes que han sido identificadas mediante STM en sistemas poco acoplados al substrato, tanto con apilamiento AB (superficie de HOPG, 2ML-grafeno/SiC(0001) y 1ML-grafeno/SiC(0001)) como sin orden de apilamiento (4-5ML-grafeno/SiC(000-1)).

• La comparación de las imágenes de STM con los cálculos DFT realizados para caracterizar la divacante, muestran que el defecto acomoda dos vacantes monoatómicas contiguas en la red en una reconstrucción (585) que forma dos pentágonos y un octógono, saturando así todos los enlaces σ colgantes.

• El espectro electrónico local de la divacante se caracteriza por la presencia de una resonancia para estados vacíos formada por varios picos de diferente intensidad. El cálculo de la estructura de bandas para la divacante en la monocapa de grafeno, bicapa AB y el moiré $\sqrt{61x}\sqrt{61}$ confirma en todos los casos la presencia de esta resonancia cuyo origen se encuentra en la formación de un estado no dispersivo fruto de una reordenación de la red de enlaces π alrededor del defecto.

• De acuerdo a los cálculos, la estructura geométrica y electrónica final de la divacante inhibe la formación de un momento magnético alrededor de ésta. A diferencia de la monovacante, no existen enlaces colgantes σ y la baja densidad de estados al nivel de Fermi no da lugar a un desbalance de spin en la LDOS de la divacante. La banda π asociada a la divacante permanece vacía.

Conclusión y perspectivas

Como resumen general de los resultados presentados en este capítulo, cabe destacar en primer lugar la efectividad del método de irradiación iónica para la creación de defectos de tipo vacante en la red de grafeno. Gracias al sistema experimental desarrollado durante la presente tesis, hemos podido caracterizar estas vacantes de forma individual sobre distintos sistemas de tipo grafeno, estudiar las modificaciones que introducen sobre las distintas propiedades de éstos y ponderar el papel del substrato en todos los casos. Nuestra contribución científica ha pretendido dar cuenta del fuerte impacto que este tipo de defectos tiene en grafeno, poniendo así de relieve la validez de la incipiente tecnología de la nanoestructuración en grafeno, cuyo último fin es hacer de éste, un material más versátil para sus posibles aplicaciones prácticas.

De las nuevas propiedades físico-químicas descubiertas en los últimos años en relación a los sistemas nanoestructurados basados en carbono, la aparición de magnetismo es sin duda la que a día de hoy está suscitando un mayor interés en la comunidad científica. Se trata aún hoy de un tema abierto donde, a medida que se van conociendo las razones por las cuales un sistema como el grafeno puede exhibir un comportamiento ferromagnético, aparecen nuevas propuestas para funcionalizarlo en este sentido. Así, dos de los nuevos mecanismos sugeridos son el dopaje substitucional y la adsorción de determinadas especies químicas sobre grafeno. Como ya se ha visto, el UHV-STM es una herramienta que puede contribuir experimentalmente de forma determinante en este campo. Por esta razón, ésta es una de las líneas de investigación sobre las que se continúa trabajando en el laboratorio de nuevas microscopías. Concretamente, uno de los defectos puntuales bajo estudio actualmente es el hidrógeno atómico que, adsorbido sobre la superficie de HOPG, debería presentar un momento magnético. En la figura 3.27 se muestra una imagen de esta superficie a 6K en la que se pueden distinguir claramente los átomos de hidrógeno adsorbidos.



Figura 3.27: Hidrógeno atómico sobre grafeno: Un sistema ferromagnético? – Imagen de STM de la superficie de HOPG sobre la que se ha depositado hidrógeno atómico. Parámetros: $30x30nm^2$, V = +150mV, I = 12pA.

3.7 Bibliografía

[*1] Nota: Simultáneamente al caso del grafeno, el método de exfoliación micromecánica permitió a Novoselov *et al*, reducir otros materiales a su forma 2D. Éstos son: BN, MoS, NbSe₂ y Bi₂Sr₂CaCu₂O_x [Novoselov '05].

[*2] Nota: Para el caso de la bicapa AB de grafeno, únicamente se permitió la relajación de la capa que contiene el defecto.

[Abrahams '79] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. ramakrishnan,"*Scaling Theory of Localization: Absence of Quantum Diffusion in Two Dimensions*", **Physical Review Letters** 42, 673 (1979).

[Adam '07] S. Adam, E. H. Hwang, V. M. Galitski, and S. Das Sarma,"*A self-consistent theory for graphene transport*",**Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America** 104, 18392 (2007).

[Allemand '91] P. M. Allemand *et al.*," *Organic Molecular Soft Ferromagnetism in a Fullerene* C_{60} ", **Science** 253, 301 (1991).

[Amara '07] H. Amara *et al.*,"*Scanning tunneling microscopy fingerprints of point defects in graphene: A theoretical prediction*",**Physical Review B** 76, 115423 (2007).

[Arovas '08] D. P. Arovas, and F. Guinea,"*Stacking faults, bound states, and quantum Hall plateaus in crystalline graphite*",**Physical Review B** 78, 245416 (2008).

[Bae '10] S. Bae *et al.*,"*Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*",**Nature Nanotechnology** 5, 574 (2010).

[Balandin '08] A. A. Balandin *et al.*,"*Superior thermal conductivity of single-layer graphene*",**Nano Letters** 8, 902 (2008).

[Berger '06a] C. Berger *et al.*,"*Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronicsd*",**Journal of Physical Chemistry B** 108, 19912 (2006a).

[Berger '06b] C. Berger *et al.*,"*Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*",**Science** 312, 1191 (2006b).

[Blake '07] P. Blake et al.,"Making graphene visible", Applied Physics Letters 91, 063124 (2007).

[Blanco '06] J. M. Blanco, F. Flores, and R. Perez,"*STM-theory: Image potential, chemistry and surface relaxation*",**Progress in Surface Science** 81, 403 (2006).

[Borca '10a] B. Borca *et al.*,"*Electronic and geometric corrugation of periodically rippled, self-nanostructured graphene epitaxially grown on Ru(0001)*", New Journal of Physics 12 (2010a).

[Borca '10b] B. Borca *et al.*,"*Potential Energy Landscape for Hot Electrons in Periodically Nanostructured Graphene*",**Physical Review Letters** 105, 036804 (2010b).

[Bostwick '07] A. Bostwick et al.,"Quasiparticle dynamics in graphene", Nature Physics 3, 36 (2007).

[Brey '07] L. Brey, H. A. Fertig, and S. Das Sarma,"*Diluted graphene antiferromagnet*", **Physical Review Letters** 99, 116802 (2007).

[Brihuega '08] I. Brihuega *et al.*,"*Quasiparticle Chirality in Epitaxial Graphene Probed at the Nanometer Scale*",**Physical Review Letters** 101, 206802 (2008).

[Brugger '09] T. Brugger *et al.*,"*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).

[Castner '78] D. G. Castner, G. A. Sexton, and G. A. Somorjai,"*Leed and thermal desorption studies of small molecules (H2, O2, CO, CO2, NO, C2H4, C2H2 AND C) chemisorbed on the rhodium (111) and (100) surfaces* ",**Surface Science** 71, 519 (1978).

[Castro '10] E. V. Castro, M. P. Lopez-Sancho, and M. A. H. Vozmediano,"*New Type of Vacancy-Induced Localized States in Multilayer Graphene*", **Physical Review Letters** 104, 036802 (2010).

[Castro Neto '09] A. H. Castro Neto *et al.*,"*The electronic properties of graphene*", **Reviews of Modern Physics** 81, 109 (2009).

[Cervenka '09] J. Cervenka, M. I. Katsnelson, and C. F. J. Flipse," *Room-temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional networks of point defects*", **Nature Physics** 5, 840 (2009).

[Coey '02] J. M. D. Coey et al.,"Ferromagnetism of a graphite nodule from the Canyon Diablo meteorite", Nature 420, 156 (2002).

[Coey '04] M. Coey, and S. Sanvito," The Magnetism of Carbon", Physics World november, 33 (2004).

[de Laissardiere '10] G. T. de Laissardiere, D. Mayou, and L. Magaud," *Localization of Dirac Electrons in Rotated Graphene Bilayers*", Nano Letters 10, 804 (2010).

[de Parga '08] A. L. V. de Parga *et al.*,"*Periodically rippled graphene: Growth and spatially resolved electronic structure*", **Physical Review Letters** 100, 056807 (2008).

[Dion '04] M. Dion *et al.*,"*Van der Waals density functional for general geometries*",**Physical Review Letters** 92, 246401 (2004).

[Dresselhaus '02] M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus,"*Intercalation compounds of graphite*", Advances in Physics 51, 1 (2002).

[Duan '10] X. F. Duan *et al.*,"*High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate*",**Nature** 467, 305 (2010).

[Elias '09] D. C. Elias *et al.*,"*Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane*",**Science** 323, 610 (2009).

[Emtsev '08] K. V. Emtsev *et al.*,"*Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study*",**Physical Review B** 77, 155303 (2008).

[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).

[Esquinazi '03] P. Esquinazi *et al.*,"*Induced magnetic ordering by proton irradiation in graphite*",**Physical Review Letters** 91, 227201 (2003).

[Geim '07] A. K. Geim, and A. H. MacDonald," *Graphene: Exploring carbon flatland*", Physics Today 60, 35 (2007).

[Giovannetti '08] G. Giovannetti *et al.*,"*Doping graphene with metal contacts*",**Physical Review Letters** 101, 026803 (2008).

[Gomez-Navarro '08] C. Gomez-Navarro, M. Burghard, and K. Kern,"*Elastic properties of chemically derived single graphene sheets*", Nano Letters 8, 2045 (2008).

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

[Gusynin '05] V. P. Gusynin, and S. G. Sharapov," *Unconventional integer quantum Hall effect in graphene*", **Physical Review Letters** 95, 146801 (2005).

[Hamilton '80] J. C. Hamilton, and J. M. Blakely," *Carbon segregation to single crystal surfaces of Pt, Pd and Co*", **Surface Science** 91, 199 (1980).

[Han '03] K. H. Han *et al.*,"*Ferromagnetic spots in graphite produced by proton irradiation*", Advanced Materials 15, 1719 (2003).

[Hashimoto '04] A. Hashimoto *et al.*,"*Direct evidence for atomic defects in graphene layers*",**Nature** 430, 870 (2004).

[Hass '08] J. Hass et al.,"Why multilayer graphene on 4H-SiC(000(1)over-bar) behaves like a single sheet of graphene", Physical Review Letters 100, 125504 (2008).

[Hentschel '07] M. Hentschel, and F. Guinea," *Orthogonality catastrophe and Kondo effect in graphene*", **Physical Review B** 76, 115407 (2007).

[Hiebel '08] F. Hiebel *et al.*,"*Graphene-substrate interaction on 6H-SiC(000(1)over bar): A scanning tunneling microscopy study*",**Physical Review B** 78, 153412 (2008).

[Iijima '91] S. Iijima," Helical microtubules of graphitic carbon", Nature 354, 56 (1991).

[Inui '94] M. Inui, S. A. Trugman, and E. Abrahams," *Unusual properties of midband states in systems with offdiagonal disorder*", **Physical Review B** 49, 3190 (1994).

[Isett '76] L. C. Isett, and J. M. Blakely," Segregation isosteres for carbon at the (100) surface of nickel ",Surface Science 58, 397 (1976).

[Katsnelson '07] M. I. Katsnelson," Graphene: carbon in two dimensions", Materials Today 10, 20 (2007).

[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).

[Kelly '96] K. F. Kelly et al.,"Threefold electron scattering on graphite observed with C-60-adsorbed STM tips", Science 273, 1371 (1996).

[Kim '08] E. A. Kim, and A. H. C. Neto,"*Graphene as an electronic membrane*",**Europhysics Letters** 84, 57007 (2008).

[Kim '01] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen," *Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes*", **Physical Review Letters** 87, 215502 (2001).

[Kong '09] L. Z. Kong, G. Roman-Perez, J. M. Soler, and D. C. Langreth,"*Energetics and Dynamics of H*(2) *Adsorbed in a Nanoporous Material at Low Temperature*",**Physical Review Letters** 103, 096103 (2009).

[Kotakoski '11] J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, U. Kaiser, and J. C. Meyer,"*From Point Defects in Graphene to Two-Dimensional Amorphous Carbon*", Physical Review Letters 106, 105505 (2011).

[Krasheninnikov '07] A. V. Krasheninnikov, and F. Banhart,"*Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams*", **Nature Materials** 6, 723 (2007).

[Kresse '96] G. Kresse, and J. Furthmüller," *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*", **Physical Review B** 54, 11169 (1996).

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

[Kroto '85] H. W. Kroto et al., "C-60 - Buckminsterfullerene", Nature 318, 162 (1985).

[Landau '37] L. D. Landau,"Zur Theorie der Phasenumwandlungen II", Phys. Z. Sowjetunion 11, 26 (1937).

[Lee '08] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone,"*Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*", Science 321, 385 (2008).

[Lee '09] Z. Lee et al.,"Direct Imaging of Soft-Hard Interfaces Enabled by Graphene", Nano Letters 9, 3365 (2009).

[Lehtinen '11] O. Lehtinen, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, and J. Keinonen,"*Cutting and controlled modification of graphene with ion beams*", Nanotechnology 22, 175306 (2011).

[Lehtinen '04] P. O. Lehtinen *et al.*,"*Irradiation-induced magnetism in graphite: A density functional study*", **Physical Review Letters** 93, 187202 (2004).

[Levy '10] N. Levy et al., "Strain-Induced Pseudo-Magnetic Fields Greater Than 300 Tesla in Graphene Nanobubbles", Science 329, 544 (2010).

[Lherbier '11] A. Lherbier *et al.*,"*Two-Dimensional Graphene with Structural Defects: Elastic Mean Free Path, Minimum Conductivity, and Anderson Transition*",**Physical Review Letters** 106, 046803 (2011).

[Lin '10] Y. M. Lin et al.,"100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene", Science 327, 662 (2010).

[Lin '11] Y. M. Lin *et al.*,"*High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon*",**Nature** 472, 74 (2011).

[Lusk '08] M. T. Lusk, and L. D. Carr,"*Nanoengineering defect structures on graphene*", **Physical Review** Letters 100, 175503 (2008).

[Magaud '09] L. Magaud *et al.*,"*Graphene on the C-terminated SiC* (000-1) *surface: An ab initio study*",**Physical Review B** (**R**) 79, 161405 (2009).

[Mak '08] K. F. Mak *et al.*,"*Measurement of the Optical Conductivity of Graphene*", Physical Review Letters 101, 196405 (2008).

[Makarova '06] T. L. Makarova *et al.*,"*Magnetic carbon (Retraction vol 413, pg 716, 2001)*",**Nature** 440, 707 (2006).

[Makarova '01] T. L. Makarova *et al.*,"*Magnetic carbon (Retracted Article. See vol 440, pg 707, 2006)*",**Nature** 413, 716 (2001).

[Mallet '07] P. Mallet *et al.*,"*Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by scanning-tunneling microscopy*",**Physical Review B** 76, 041403 (R) (2007).

[Martin '08] J. Martin *et al.*,"*Observation of electron-hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor*", **Nature Physics** 4, 144 (2008).

[Martínez-Galera '11a] A. J. Martínez-Galera, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2011a).

[Martínez-Galera '11b] A. J. Martínez-Galera, I. Brihuega, and J. M. Gómez-Rodríguez," *Ethylene irradiation: A new route to epitaxial graphene on noble metals*", **No publicado** (2011b).

[Martínez-Martín '10] D. Martínez-Martín *et al.*,"*Upper Bound for the Magnetic Force Gradient in Graphite*",**Physical Review Letters** 105, 257203 (2010).

[May '69] J. W. May," Platinum surface LEED rings ",Surface Science 17, 267 (1969).

[McCann '06] E. McCann, and V. I. Fal'ko," *Landau-level degeneracy and quantum hall effect in a graphite bilayer*", **Physical Review Letters** 96, 086805 (2006).

[McClure '57] J. W. McClure," *Band Structure of Graphite and de Haas-van Alphen Effect*", **Physical Review** 108, 612 (1957).

[Merino '11] P. Merino *et al.*,"A model for predicting moiré superstructures of epitaxial graphene on singlecrystal transition metal surfaces", **No publicado. Comunicación privada.** (2011).

[Mermin '68] N. D. Mermin," Crystalline order in two dimensions", Physical Review 176, 250 (1968).

[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 '09] A. T. N'Diaye et al.,"In situ observation of stress relaxation in epitaxial graphene", New Journal of Physics 11, 113056 (2009).

[Nagashima '94] U. Nagashima, N. Tejima, and C. Oshima," *Electronic states of the pristine and alkali-metal-intercalated monolayer graphite/Ni(111) systems*", **Physical Review B** 50, 17487 (1994).

[Nair '08] R. R. Nair *et al.*,"*Fine structure constant defines visual transparency of graphene*",**Science** 320, 1308 (2008).

[Nair '10] R. R. Nair et al.,"Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon", Small 6, 2877 (2010).

[Narymbetov '00] B. Narymbetov *et al.*,"*Origin of ferromagnetic exchange interactions in a fullerene–organic compound* ",**Nature** 407, 883 (2000).

[Ni '10] Z. H. Ni et al.,"On Resonant Scatterers As a Factor Limiting Carrier Mobility in Graphene", Nano Letters 10, 3868 (2010).

[Novoselov '05a] K. S. Novoselov et al.,"Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", Nature 438, 197 (2005a).

[Novoselov '04] K. S. Novoselov *et al.*,"*Electric field effect in atomically thin carbon films*",**Science** 306, 666 (2004).

[Novoselov '05b] K. S. Novoselov *et al.*,"*Two-dimensional atomic crystals*",**Proceedings of the National** Academy of Sciences of the United States of America 102, 10451 (2005b).

[Novoselov '07] K. S. Novoselov *et al.*,"*Room-temperature quantum hall effect in graphene*", Science 315, 1379 (2007).

[NT-MDT] NT-MDT, http://www.ntmdt.com/

[Ohta '06] T. Ohta et al.,"Controlling the electronic structure of bilayer graphene", Science 313, 951 (2006).

[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 *et al.*,"*Ordered Vacancy Network Induced by the Growth of Epitaxial Graphene on Pt*(*111*)",**Physical Review Letters** 105, 216102 (2010).

[Ovchinnikov '88] A. A. Ovchinnikov, and V. N. Spector," *Organic ferromagnets. New results* ",Synthetic Metals 27, 615 (1988).

[Ozaki '03] T. Ozaki," *Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures*", **Physical Review B** 67, 155108 (2003).

[Palacios '08] J. J. Palacios, J. Fernandez-Rossier, and L. Brey," *Vacancy-induced magnetism in graphene and graphene ribbons*", **Physical Review B** 77, 195428 (2008).

[Partoens '06] B. Partoens, and F. M. Peeters," *From graphene to graphite: Electronic structure around the K point*", **Physical Review B** 74, 075404 (2006).

[Peierls '35] R. E. Peierls," Quelques propriétés typiques des corps solides", Ann. I. H. Poincare 5, 177 (1935).

[Peng '08] X. Y. Peng, and R. Ahuja," *Symmetry Breaking Induced Bandgap in Epitaxial Graphene Layers on SiC*", Nano Letters 8, 4464 (2008).

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

[Pereira '06] V. M. Pereira *et al.*,"*Disorder induced localized states in graphene*",**Physical Review Letters** 96, 036801 (2006).

[Pletikosic '09] I. Pletikosic *et al.*,"*Dirac Cones and Minigaps for Graphene on Ir*(111)", **Physical Review** Letters 102, 056808 (2009).

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

[Ramos '10] M. A. Ramos *et al.*,"*Magnetic properties of graphite irradiated with MeV ions*",**Physical Review B** 81, 214404 (2010).

[Roman-Perez '10] G. Roman-Perez, M. Moaied, J. M. Soler, and F. Yndurain, "Stability, Adsorption, and Diffusion of CH(4), CO(2), and H(2) in Clathrate Hydrates", Physical Review Letters 105, 145901 (2010).

[Rusponi '10] S. Rusponi *et al.*,"*Highly Anisotropic Dirac Cones in Epitaxial Graphene Modulated by an Island Superlattice*", **Physical Review Letters** 105, 246803 (2010).

[Rutter '07] G. M. Rutter et al., "Scattering and interference in epitaxial graphene", Science 317, 219 (2007).

[Sadowski '06] M. L. Sadowski *et al.*,"*Landau level spectroscopy of ultrathin graphite layers*",**Physical Review** Letters 97, 266405 (2006).

[Saremi '07] S. Saremi,"*RKKY in half-filled bipartite lattices: Graphene as an example*",**Physical Review B** 76, 184430 (2007).

[Shelton '74] H. R. Shelton, J. M. Patil, and J. M. Blakely,"*Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition* ",**Surface Science** 43, 493 (1974).

[Slonczewski '58] J. C. Slonczewski, and P. R. Weiss,"*Band Structure of Graphite*", Physical Review 109, 272 (1958).

[Soler '02] J. M. Soler *et al.*,"*The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*",**Journal of Physics-Condensed Matter** 14, 2745 (2002).

[Sprinkle '09] M. Sprinkle *et al.*,"*First Direct Observation of a Nearly Ideal Graphene Band Structure*",**Physical Review Letters** 103, 226803 (2009).

[Stauber '07] T. Stauber, N. M. R. Peres, and F. Guinea," *Electronic transport in graphene: A semiclassical approach including midgap states*", **Physical Review B** 76, 205423 (2007).

[Stone '86] A. J. Stone, and D. J. Wales,"*Theoretical study of icosahedral* C_{60} and some related species." Chemical Physics Letters 128, 501 (1986).

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

[Sutter '09a] 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 (2009a).

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

[Takahashi '91] M. Takahashi *et al.*,"*Discovery of a quasi-1D organic ferromagnet, p-NPNN*", **Physical Review** Letters 67, 746 (1991).

[Tan '07] Y. W. Tan *et al.*,"*Measurement of scattering rate and minimum conductivity in graphene*",**Physical Review Letters** 99, 246803 (2007).

[Titov '10] M. Titov *et al.*,"*Charge Transport in Graphene with Resonant Scatterers*",**Physical Review Letters** 104, 076802 (2010).

[Ugeda '10] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, and J. M. Gomez-Rodriguez,"*Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism*", Physical Review Letters 104, 096804 (2010).

[Ugeda '11] M. M. Ugeda et al.,"Point defects on graphene on metals", http://arxiv.org/abs/1104.1594 (2011).

[Ugeda '11b] M. M. Ugeda, I. Brihuega, J. M. Gómez-Rodríguez and F. Ynduráin, "Structural and electronic characterization of divacancies in graphene-like systems" En preparación (2011).

[Varchon '07] F. Varchon *et al.*,"*Electronic structure of epitaxial graphene layers on SiC: Effect of the substrate*", **Physical Review Letters** 99, 126805 (2007).

[Varchon '08] F. Varchon, P. Mallet, L. Magaud, and J. Y. Veuillen," *Rotational disorder in few-layer graphene films on 6H-SiC(000-1): A scanning tunneling microscopy study*", **Physical Review B** 77, 165415 (2008).

[Vozmediano '05] M. A. H. Vozmediano, M. P. Lopez-Sancho, T. Stauber, and F. Guinea,"*Local defects and ferromagnetism in graphene layers*", **Physical Review B** 72, 155121 (2005).

[Wallace '47] P. R. Wallace," The Band Theory of Graphite", Physical Review 71, 622 (1947).

[Wehling '10] T. O. Wehling *et al.*,"*Resonant Scattering by Realistic Impurities in Graphene*",**Physical Review** Letters 105, 056802 (2010).

[Wintterlin '09] J. Wintterlin, and M. L. Bocquet," *Graphene on metal surfaces*", **Surface Science** 603, 1841 (2009).

[Yazyev '08] O. V. Yazyev,"*Magnetism in disordered graphene and irradiated graphite*",**Physical Review** Letters 101, 037203 (2008).

[Yazyev '07] O. V. Yazyev, and L. Helm," *Defect-induced magnetism in graphene*", Physical Review B 75, 125408 (2007).

[Ynduráin '11a] Nota: La estructura de bandas del grafeno de la figura 3.2a ha sido obtenida en el marco del funcional de la densidad (DFT) en la aproximación del gradiente generalizado (GGA), usando una doble base de orbitales polarizados. La supercelda escogida es una 1x1con 3600 puntos k.

[Ynduráin '11b] F. Ynduráin, "No publicado. Comunicación privada. (2011b).

[Zhang '09] Y. B. Zhang *et al.*,"*Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene*",**Nature Physics** 5, 722 (2009).

[Zhang '05] Y. B. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim," *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*", **Nature** 438, 201 (2005).

[Zhao '10] L. Zhao et al.,"The Atomic-scale Growth of Large-Area Monolayer Graphene on Single-Crystal Copper Substrates", **arXiv:1008.3542** (2010).

[Zhou '07] S. Y. Zhou *et al.*,"*Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene*",**Nature Materials** 6, 770 (2007).

[Ziegler '98] K. Ziegler," *Delocalization of 2D Dirac Fermions: The Role of a Broken Supersymmetry*", **Physical Review Letters** 80, 3113 (1998).

Apéndice

Propiedades superconductoras de nanopartículas de Pb y Sn



A.1 Introducción

En el transcurso de mi tesis doctoral, y en particular durante el periodo de desarrollo instrumental, tuve la oportunidad de realizar diversas estancias de investigación que me permitieron familiarizarme con la microscopía túnel de baja temperatura. Cada una de estas estancias tuvo como objetivo completar mi conocimiento en relación a algún aspecto particular de la técnica experimental en cuestión: diseño instrumental para temperaturas de LHe, microscopía y espectroscopía túnel a baja temperatura etc. A continuación se resumirán los resultados obtenidos en una de estas estancias, la realizada durante cuatro meses en el *Nanoscale Science Department* perteneciente al *Max-Planck Institute for Solid State Research* (Stuttgart, Alemania).

En este apéndice se describen las propiedades superconductoras de nanopartículas individuales de materiales convencionales de tipo I, Pb y Sn, estudiadas sobre un substrato aislante mediante microscopía/espectroscopía túnel en UHV a temperaturas de 1K. En particular, el estudio se centra en la evolución del estado fundamental superconductor como función del tamaño de estas nanopartículas. El procedimiento usado para crecer estas partículas superconductoras, que se describirá en este apéndice, permite crear sobre una superficie aislante ultradelgada una colección de partículas semiesféricas de tamaño heterogéneo de entre 1nm y 50nm, pudiendo ser analizadas posteriormente con STM de forma individual. Como veremos, los efectos de confinamiento cuántico debidos a la reducida dimensionalidad de estos sistemas nanométricos producen la discretización del espectro electrónico de energías, modificándose así profundamente sus propiedades superconductoras respecto al volumen.

Los superconductores tienen dos longitudes características que los definen, la longitud de coherencia (ξ) y la longitud de penetración (λ_L). Cuando alguna de las dimensiones del superconductor es menor que estas longitudes características, tienen lugar nuevos fenómenos de relevancia asociados a las propiedades superconductoras en estos sistemas [Bezryadin '00, Li '03, Guo '04, Ozer '07, Zhang '10]. Por ejemplo, para un superconductor cero-dimensional (0D) como los aquí estudiados, donde existe confinamiento cuántico para todas las dimensiones espaciales, es conocido que la superconductividad persiste muy por debajo de la longitud de coherencia correspondiente para el material en volumen. Esto será comprobado en estos experimentos para el caso de nanopartículas de Pb y Sn. Por tanto, una cuestión fundamental será conocer para qué tamaño del sistema cesan las correlaciones superconductoras y qué mecanismos rigen la destrucción de la superconductividad. En este sentido, como tendremos oportunidad de demostrar experimentalmente, las nanopartículas satisfacen el criterio de Anderson [Anderson '59], por lo que éstas dejan de ser superconductoras para radios de entre 4-6nm, dependiendo del material. Aunque el criterio de Anderson fue formulado teóricamente hace ya medio siglo, la evolución de la superconductividad en partículas desde el régimen de volumen hasta el límite de Anderson continúa sin ser suficientemente entendida. Esto se debe en buena parte al reto experimental que supone investigar las propiedades superconductoras de nanopartículas de un tamaño determinado de forma aislada. La mayoría de experimentos realizados sobre superconductores

0D se han realizado sobre un conjunto heterogéneo de partículas, las cuales son por lo general cubiertas por óxidos aislantes. Bajo estas condiciones, existen ciertos parámetros experimentales de gran importancia no controlables, como son el tamaño de las partículas, su forma o el acoplo de los diferentes granos. Como resultado, las propiedades singulares de cada grano superconductor se pierden en favor de un resultado promediado.

Hasta la fecha, únicamente los experimentos pioneros de Ralph et al, han podido solventar esta problemática, detectando el estado superconductor de nanopartículas de Al individuales en uniones túnel litografiadas por haces de electrones [Ralph '95, Black '96]. La idea principal de nuestros experimentos es seguir esta aproximación, contando con las ventajas indudables del microscopio de efecto túnel, gracias al cual podremos conocer el tamaño, la forma y el entorno de cada una de las nanopartículas superconductoras estudiadas. El sistema instrumental utilizado en este experimento fue un sofisticado UHV-STM de dilución de ³He por efecto Joule-Thompson cuya temperatura mínima es de 0.9K. El sistema cuenta con un imán superconductor que proporciona un campo magnético variable y perpendicular a la superficie de la muestra de hasta 14T [Kern '09]. Uno de los resultados más relevantes de este trabajo se encuentra relacionado con el comportamiento superconductor de las nanopartículas de Sn en este intervalo de tamaños nanométricos. En contraposición a las partículas de Pb, las nanopartículas de Sn exhiben fuertes oscilaciones del gap superconductor para tamaños cercanos al límite de Anderson, llegando incluso a mostrar incrementos de hasta un 60% respecto al valor de volumen. Como veremos, esta es la primera demostración experimental de los efectos de capa en superconductores nanométricos, efecto que no tiene lugar en Pb al tener una menor longitud de coherencia [Bose '10].

El apéndice está estructurado como sigue. El siguiente apartado (A.2) describirá el sistema a estudiar: el método de crecimiento de las partículas superconductoras, preparación de las capas ultradelgadas de nitruro de boro y sus propiedades electrónicas que nos permitirán desacoplar el substrato del material superconductor. En la sección A.3 se analizará el fenómeno de la desaparición del estado superconductor de las nanopartículas de Pb y Sn, discutiéndose la validez del criterio de Anderson. Por último, en el apartado A.4 se mostrarán los resultados experimentales que demuestran los efectos de capa y que dan lugar a las oscilaciones gigantes del gap superconductor.

A.2 Nanopartículas superconductoras en BN/Rh(111)

Las superficies representan para innumerables disciplinas científicas el soporte sobre el cual depositar y analizar las propiedades de numerosos sistemas de interés. Sin embargo, en muchos casos la presencia del substrato es relevante, modificando así las propiedades intrínsecas de los objetos analizados. Un buen ejemplo de este hecho lo constituyen las propiedades electrónicas y de transporte de objetos mesoscópicos, como es el caso del grafeno depositado sobre SiO₂ o metales, comentado en el capítulo anterior. En el caso particular del STM, esta problemática tiene el agravante de restringir a metales o semiconductores los substratos sobre los cuales depositar el objeto de estudio. En este sentido, una estrategia

ampliamente utilizada experimentalmente es la adsorción de una capa aislante ultradelgada entre el substrato y el adsorbato, con el fin de desacoplar ambos electrónicamente, actuando ésta como una barrera túnel adicional que, sin embargo, todavía permite el proceso túnel [Heinrich '04, Repp '05, Dean '10].

Para estudiar las propiedades superconductoras de sistemas de baja dimensionalidad mediante STM, objetivo principal del presente trabajo, debe recurrirse también a este tipo de aproximación para evitar la influencia mutua de un superconductor en contacto con un metal normal, fenómeno conocido como efecto de proximidad [Deutscher '69]. El sistema elegido para realizar los experimentos y que nos permitirá eludir estos efectos es la superficie de Rh(111) sobre la que se crece una monocapa completa de nitruro de boro (BN, *Boron Nitride nanomesh*). Como veremos, la densidad de estados de las cuasipartículas en las partículas de Sn y Pb no se verá modificada sobre esta capa por lo que los resultados obtenidos podrán adscribirse exclusivamente al comportamiento de la superconductividad en éstas.

El nitruro de boro es un compuesto binario en igual proporción de nitrógeno y boro. En su forma bidimensional, su estructura atómica es igual que la del grafeno, una red de panal de abeja donde cada átomo tiene sus tres primeros vecinos de la otra especie química (ver figura A.1.a). Su estructura electrónica se corresponde igualmente con una hibridación sp² aunque, en contraste con el grafeno, la distinta naturaleza de los átomos de la red lo hace aíslante con un gap de 5eV [Catellani '87]. Este compuesto ha sido crecido por métodos de descomposición térmica en diversos metales de transición como en Ni, Pt, Ru, Pd o Rh [Grad '03, Corso '04, Morscher '06, Goriachko '07]. Para el substrato elegido en nuestro caso, el Rh(111), la capa de nitruro de boro se fisisorbe sobre la superficie, presentando una superperiodicidad de aproximadamente 3.2nm. Inicialmente se propuso un modelo de dos capas incompletas para la absorción en este sistema, basado en imágenes de STM y en el desdoblamiento observado de las bandas de tipo σ en el espectro electrónico [Corso '04], aunque a día de hoy se acepta el modelo de una monocapa esquematizado en la figura A.1.b.



Figura A.1: Capa ultradelgada de nitruro de boro - a) Estructura atómica de la monocapa de nitruro de boro b) Superestructura 13-12 del h-BN/Rh(111), modelo atómico actualmente aceptado. Figuras extraídas de [Laskowski '07]. c) Imagen de STM típica del nitruro de boro sobre Rh(111) a 4.2K.

Este modelo estructural propone una monocapa acomodada sobre la superficie con una periodicidad de 12 átomos de Rh por cada 13 de BN con una corrugación vertical inducida de 0.55Å y una distancia vertical de equilibrio promedio 2.45Å [Laskowski '07]. Por su parte, los resultados de STS realizados sobre este sistema confirman su carácter aislante con un gap de 5-6eV [Brihuega '08b].

Para la preparación de estas capas ultradelgadas de BN, se parte de una superficie de Rh(111) limpia mediante repetidos ciclos de calentamiento / bombardeo iónico. Una vez limpia la superficie, ésta se expone a 40L de borazina (BH)₃(NH)₃ gas, mientras el cristal de rodio se mantiene caliente a 1070K. De esta forma se consigue una monocapa completa de BN que se caracteriza por ser continua y, por lo general, de gran calidad. En la figura A.1.c se muestra una imagen de STM adquirida a 4K de h-BN/Rh(111), previamente a la deposición de los agregados superconductores. Para la formación de estos agregados metálicos se hizo uso de una capa inerte intermedia, método conocido como BLAG (Buffer Layer Assisted Growth) [Weaver '91]. Una vez crecida la monocapa de BN sobre el Rh(111), se disminuyó la temperatura de la muestra hasta los 50K, para posteriormente exponerla a una atmósfera del gas noble Xe. Para temperaturas inferiores de 80K, el Xe queda adsorbido sobre la superficie, creándose una capa inerte que permite crecer las nanopartículas. Por último, sobre esta capa de Xe se realizó la evaporación de Pb o Sn, después de lo cual y simplemente elevando la temperatura de la muestra por encima de los 80K, el Xe desorbe y las partículas ya formadas por coalescencia precipitan sobre la capa de BN. El resultado final es el crecimiento de nanopartículas metálicas con un intervalo de tamaños en este caso de entre 1nm y 50nm, algo dependiente de la cantidad de metal evaporada y del grosor de la capa de Xe. Para el presente experimento se depositaron 2ML de Pb o Sn para una exposición de 15000L de Xe.

En la figura A.2b se muestra una imagen de la superficie final en la que son visibles cinco nanopartículas de Pb de distintos tamaños. Como se puede observar, la apariencia de estos agregados en STM es semiesférica (también en Sn) por lo que se asumirá que tienen esta forma, aunque el parámetro de referencia experimental para comparar tamaños será la altura (H) ya que ésta es independiente de la forma del apéndice de la punta.



Figura A.2: **Crecimiento de agregados superconductores-** a) Esquema del procedimiento seguido para crecer los clusters de Pb y Sn. b) Imagen de STM típica de la superficie h-BN/Rh(111) tras la formación y precipitación de clusters de Pb. En la imagen se pueden apreciar cinco de éstos con diferente tamaño. Parámetros: 162x125 nm², T = 1.1K.



Figura A.3: Semiesfericidad de las nanopartículas - a) Esquema del modelo utilizado para verificar la forma esférica de las nanopartículas. b) Cociente H/D (Altura STM/Anchura STM) como función de la altura H experimental para dos puntas distintas que han medido varios *clusters* en la misma imagen. El ajuste en línea continua se ha realizado con la expresión A.2, asumiendo que H = $r+z-z_0 \approx r$.

Con el fin de verificar esta suposición desarrollamos un sencillo modelo que asume una forma semiesférica tanto de las partículas (radio r) como de la punta (radio R). z y z_0 representan las distancias punta-partícula y punta-muestra, respectivamente. En la figura A.3 se muestra un esquema del modelo con todas estas variables. De acuerdo a este modelo, el cociente entre la altura aparente de la nanopartícula (H) y la anchura resultado de la convolución (D) es

$$\frac{H}{D} = \frac{1}{2}(r + z - z_0) \cdot \sqrt{(R + r + z)^2 - (R + z_0)^2}$$
(A.1)

Si asumimos que los radios R y r son mucho mayores que las distancias de túnel (~1nm), A.1 queda

$$\frac{H}{D} \cong \frac{r}{2} \sqrt{r(r+2R)} \qquad (A.2)$$

situación para la cual $H = r + z - z_0 \cong r$, y el modelo teórico es comparable con los experimentos, utilizando R como parámetro de ajuste. En la figura A.3.b se representa el cociente H/D como función de la altura H para dos conjuntos de nanopartículas medidas con dos puntas distintas. Ambos conjuntos de datos ajustan a la expresión A.2 con R = 15nm y R = 30nm. Esto nos permite asegurar a pesar de la convolución producida por el STM, que las nanopartículas tienen efectivamente una forma semiesférica.

Efectos de proximidad

Con el fin de descartar cualquier efecto de proximidad [de Gennes '64] en las nanopartículas inducido por la presencia del metal Rh, se examinó este efecto en nanopartículas depositadas sobre la superficie de Rh(111), sin el espaciado que proporciona la capa de BN que, tal y como se ha visto, es de aproximadamente 2.5Å. Para ello, se tomaron curvas dI/dV alrededor de E_F sobre las partículas de Pb de mayor tamaño y a la mínima temperatura accesible, 1K. Contrariamente a lo que cabría esperar de ser estas partículas superconductoras, los resultados de estos experimentos desvelan la ausencia de un gap

superconductor en el agregado metálico (ver figura A.4). Como veremos, las nanopartículas sobre la capa de BN sí muestran un gap superconductor dependiente del tamaño que, para agregados de Pb mayores de 30nm, alcanzan los 1.36meV, valor del volumen. No obstante, una prueba aún más clara de la ausencia de estos efectos puede inferirse de la comparación entre las nanopartículas de Pb y Sn. La interpenetración de las fases normal y superconductora por efecto de proximidad es proporcional a la longitud de coherencia del par de Cooper. Así pues, de existir este tipo de efectos en el caso de que la capa de BN no actuara eficientemente desacoplando ambos metales, éstos serían mucho más acusados en las partículas de Sn cuya longitud de coherencia es de 240nm, tres veces mayor que para el caso del Pb. Sin embargo, aparte de recuperar el gap de volumen para partículas lo suficientemente grandes, éstas presentan notables aumentos del gap superconductor de hasta el 60% para tamaños menores. En resumen, los efectos de proximidad no parecen ser relevantes en ningún caso gracias a la presencia de la monocapa de BN que, además, no aporta estados electrónicos en el intervalo de interés para estudiar la superconductividad.



Figura A.4: Efecto de proximidad metal-superconductor -Curva de conductancia nomalizada en el intervalo $\pm 8mV$ realizada sobre una de las partículas Pb de altura 50nm que se aprecian en la imagen de STM insertada. T = 1K. Parámetros de lock-in: $V_{mod} = 50\mu V$, f = 830Hz. La ausencia de gap superconductor es indicativo de la desaparición de la superconductividad por efecto de proximidad.

Medida del gap superconductor de las partículas y ajuste teórico. Resolución experimental

Para investigar el estado superconductor de las partículas de Pb y Sn se midió la magnitud del gap superconductor mediante la adquisición de curvas dI/dV en un intervalo de energías de 16meV alrededor del nivel de Fermi. La corriente túnel de estabilización fue en todos los casos de 0.1nA y las curvas aquí mostradas provienen de la señal de lock-in para la que se usó una excitación de 50μ V a una frecuencia de 830Hz. Las curvas fueron posteriormente normalizadas a la unidad usando un promedio de puntos en torno +8mV. El ajuste de los espectros experimentales se realizó con la ecuación de túnel [Tinkham '96]

$$G(V) = \frac{dI}{dV}\Big|_{V} = G_{nn} \frac{d}{dV} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} N_{S}(E) \{f(E) - f(E - eV)\} dE \right\}$$
(A.3)

donde N_S(E) es la DOS del superconductor, f(E) la función de distribución de Fermi-Dirac y G_{nn} la conductancia de la unión túnel en V>> Δ /e. N_S(E) viene dado por

$$N_{S}(E,\Gamma,T) = Re\left[\frac{|E|+i\Gamma(T)}{\sqrt{\left(|E|+i\Gamma(T)\right)^{2}-\Delta(T)^{2}}}\right] \quad (A.4)$$

con $\Delta(T)$ el gap superconductor y $\Gamma(T)$ un parámetro fenomenológico que incorpora distintas fuentes de ensanchamiento, en el caso de las nanopartículas principalmente el tiempo de vida medio (τ) de las cuasipartículas donde $\Gamma \sim \hbar/\tau$ [Dynes '78], fluctuaciones térmicas (TF) así como otras fuentes extrínsecas como el ruido instrumental. Con el fin de comprobar la validez de este ajuste y dar un valor del ruido instrumental se midió el gap superconductor de una muestra de Pb. La figura A.5 muestra uno de los espectros tomados a 1.5K y su correspondiente ajuste que arroja un valor del gap superconductor de 1.36meV, exactamente coincidente con otros experimentos previos, siendo el valor aceptado actualmente. El parámetro Γ obtenido en este caso no supera los 20µV, por lo que podemos afirmar que el ensanchamiento debido al aparato instrumental no supera este valor. En los siguientes apartados, y para el caso de las nanopartículas superconductoras, comprobaremos como este parámetro toma valores al menos un orden de magnitud mayor, por lo que podremos asegurar que tiene su origen en tiempo de vida medio de los pares de Cooper en los agregados. Por último, cabe destacar que otra fuente de error que podría ser la lectura de la temperatura se ha realizado con un sensor de tipo Cernox calibrado con un error de ±20mK. No obstante se ha comprobado este extremo midiendo el gap superconductor de la muestra de Pb en función de la temperatura, mostrándose una coincidencia dentro de esos 20mK en todo el intervalo de temperaturas hasta llegar a su valor crítico para el Pb, 7.2K.



Figura A.5: **Resolución instrumental** – Espectro dI/dV adquirido en una muestra de Pb a 1.5K. El gap superconductor obtenido a partir del ajuste teórico propuesto es exactamente 1.36meV, de acuerdo con el valor actualmente aceptado. Por su parte, el ensanchamiento por razones instrumentales no debe superar los 15-20 μ V.

A.3 ¿Cómo de pequeño puede ser un superconductor? Criterio de Anderson

Para responder a esta importante pregunta se ha recurrido al caso de las nanopartículas de Pb en el intervalo de tamaños 1nm - 35nm, aunque el análisis es también válido para las nanopartículas de Sn en las que también se ha realizado el mismo experimento. Sin embargo, el inusual comportamiento que exhiben las partículas de Sn en este intervalo de tamaños hace deseable un tratamiento particular que se hará en el siguiente apartado. Como ya se ha dicho anteriormente, con el procedimiento seguido para la preparación de las muestras, las nanopartículas superconductoras presentan una dispersión de tamaños gracias a la cual se hace posible estudiar los efectos de confinamiento cuántico en las propiedades superconductoras de estas nanoestructuras cero-dimensionales. Para esto se adquirieron curvas G=dI/dV sobre distintas nanopartículas individuales a la mínima temperatura alcanzable con el sistema experimental (0.9K–1K). Las curvas experimentales resultaron ser prácticamente independientes del apéndice de la punta mientras ésta fuera metálica (y no superconductora) en este pequeño intervalo de energía. Para ello, se tomó como referencia la

densidad de estados en la capa de BN donde se comprobó que no existiera estructura alguna en la DOS alrededor de E_F .

La figura A.6.a muestra resultados representativos para nueve de estos agregados de Pb de distinto tamaño, cuyas curvas han sido tomadas en un mismo experimento. Efectivamente, la superconductividad persiste para tamaños muy por debajo de las longitudes características del Pb ($\xi_0 = 83$ nm y $\lambda_L = 37$ nm), si bien el gap superconductor decrece con el tamaño de la partícula. Para confirmar que estos espectros se encuentran relacionados con la superconductividad de las partículas y no se deben a otras razones, se ha medido la DOS sobre partículas de distintos tamaños como función del campo magnético aplicado. En todos los casos, la aplicación de campos magnéticos lo suficientemente altos (~6T) hace desaparecer el gap superconductor y la nanopartícula pasa a ser metálica. Estos casos nos permiten estudiar el caso de partículas muy pequeñas y afirmar, por ejemplo, que la partícula de 4.4nm es todavía superconductora. Los ajustes teóricos realizados con la expresión (A.4) para cada curva experimental (puntos) se muestran en línea continua y de cada uno de ellos se han podido extraer un par de valores unívocos, el gap superconductor $\Delta_0(T)$ y el parámetro de ensanchamiento $\Gamma(T)$. La evolución simultánea de estos dos parámetros en función del tamaño de las nanopartículas se muestra en la figura A.6.b, en la que se ha representado un mayor número de ajustes de diferentes experimentos. Como se puede ver, las partículas mayores de 25nm de radio exhiben ya un gap superconductor coincidente con el de volumen de Pb (1.36meV), mientras que para tamaños menores, éste decrece gradualmente hasta desaparecer completamente para radios menores de 4nm.

De acuerdo con el criterio desarrollado en 1959 por Anderson, la superconductividad debería desaparecer para partículas cuyo tamaño produzca una discretización de niveles electrónicos tal que su espaciado en energías (δ) sea comparable al gap superconductor de volumen (Δ_0) [Anderson '59].



Figura A.6: ¿Cómo de pequeño puede ser un superconductor? - a) Espectros de conductancia para partículas de Pb distinto tamaño medidos a 1K. Los puntos representan los datos experimentales mientras que los ajustes se muestran en línea continua. b) Representación de los parámetros Δ y Γ del ajuste de las curvas anteriores en función de la altura de las nanopartículas. Para partículas de 30nm el gap superconductor recupera su valor de volumen, 1.36meV, reduciéndose con el tamaño hasta desaparecer la conductividad para partículas menores de 4nm.

El espaciado entre niveles electrónicos puede estimarse a partir de la fórmula de Kubo [Kubo '62]

$$\delta = \frac{2\pi^2 \hbar^3}{m^2 v_F V} \qquad (A.5)$$

donde m es la masa del electrón, v_F la velocidad de Fermi (v_F = $1.83 \cdot 10^6$ m/s en Pb [Ashcroft '76]) y V el volumen de la partícula superconductora. Asumiendo una forma semiesférica para las partículas e imponiendo la condición $\delta \approx \Delta_0$, el radio crítico *r* para el cual desaparecerá la superconductividad es

$$r \approx \sqrt[3]{\frac{3\pi\hbar^3}{m^2 v_F \Delta_0}}$$
 (A.6)

Para el caso del Pb donde $\Delta_0 = 1.37$ meV, y de acuerdo al criterio de Anderson, las partículas de radio menor a 3.2nm no deberían exhibir un comportamiento superconductor. Durante los experimentos, no observamos superconductividad para ninguna partícula de altura inferior a 4nm, lo cual se encuentra en excelente acuerdo con el criterio de Anderson. Por su parte, el radio crítico para las partículas de Sn de acuerdo al criterio de Anderson sería de 4.3nm. En el siguiente apartado se demostrará experimentalmente que éstas también satisfacen el criterio de Anderson.

Para entender el mecanismo de destrucción de la superconductividad en estas nanopartículas, conviene atender al comportamiento del parámetro fenomenológico Γ extraído de los ajustes. Como se puede ver en la figura A.6.b, Γ muestra un crecimiento monótono a medida que se reduce el tamaño de la partícula superconductora. Además, la superconductividad desaparece en las nanopartículas cuando Γ alcanza aproximadamente el valor del gap superconductor de volumen, es decir en partículas para las cuales $\Gamma > \Delta_0 =$ 1.36meV. Tal y como se ha comentado anteriormente, este parámetro Γ usado por primera vez en el ansatz de Dynes et al, recoge todas las fuentes de ensanchamiento que puedan afectar a la DOS y por tanto se encuentra relacionado con el ruido instrumental, las fluctuaciones térmicas, el tiempo de vida medio de las cuasipartículas o con contribuciones debidas al tamaño finito de los agregados. En nuestro caso, las dos primeras contribuciones pueden despreciarse va que el ensanchamiento instrumental es del orden de $\sim \mu V$ y las fluctuaciones térmicas no deberían ser relevantes más que a temperaturas cercanas a la temperatura crítica superconductora. Por su parte, el ensanchamiento debido al efecto del tiempo de recombinación de las cuasipartículas se ha determinado experimentalmente en Pb, resultando una anchura intrínseca de 0.01meV. Así pues, descartadas estas posibles fuentes de ensanchamiento, para entender el comportamiento de Γ , que parece estar estrechamente relacionado con la supresión de la superconductividad, parece conveniente acudir a posibles efectos de tamaño finito.

Es bien conocido tanto teóricamente como experimentalmente que las geometrías confinadas deben dar lugar a un incremento en las fluctuaciones cuánticas en la fase superconductora [Skocpol '75, Dynes '84, Bennemann '08]. Un buen ejemplo de esto es el experimento realizado por Bezryadin *et al*, en nanohilos de MoGe [Bezryadin '00]. De modo

similar, a medida que un superconductor cero-dimensional decrece en tamaño, disminuye el número de electrones que pueden formar pares de Cooper, por lo que es esperable un aumento de la incertidumbre en la fase del parámetro de orden superconductor [Tinkham '96]. El aumento de estas fluctuaciones, proporcional a Γ , provoca la ruptura de pares de Cooper y la consiguiente desaparición de la superconductividad al disminuir el tamaño de las partículas. En definitiva, nuestros resultados indican que para sistemas OD como los estudiados, la presencia de las fluctuaciones cuánticas limita la superconductividad de forma consistente con el criterio de Anderson [Brihuega '11]

A.4 Observación de efectos de capa en nanopartículas de Sn

En esta última sección se analiza el comportamiento del estado superconductor de partículas de Sn en su límite cero-dimensional. El Sn es un superconductor clásico BCS de tipo I y, a diferencia del Pb, tiene un acoplamiento electrón-fonón débil así como una mayor longitud de coherencia. Debido a estas diferencias entre ambos materiales, los efectos de tamaño finito tendrán un impacto distinto en las propiedades superconductoras de ambos sistemas. Los experimentos se realizaron de modo análogo al caso de las partículas de Pb, para la mínima temperatura alcanzable del sistema, 1K.

La figura A.7 ejemplifica de forma gráfica la gran diferencia en el comportamiento superconductor de las nanopartículas de Sn con respecto al mostrado por las partículas de Pb. En la parte izquierda de la figura se muestran dos curvas dI/dV en el intervalo ±2.5mV alrededor de E_F para dos partículas de Sn de altura 29nm y 29.5nm. Como se puede observar, las DOS en ambos casos parecen ser idénticas y los ajustes usando las expresiones A.3 y A.4, dan un valor igual del gap de 0.7meV. Sin embargo, en la parte derecha se muestran los resultados para dos partículas de Sn de un tamaño menor, aproximadamente de 10nm. En este caso, el gap superconductor de ambas partículas de Sn es claramente diferente a pesar de tener ambas un tamaño muy similar. Recuérdese que este comportamiento no tenía lugar para las partículas de Pb para tamaños similares. Para profundizar en la comprensión de este comportamiento anómalo de la superconductividad en los agregados de Sn, se ha representado gap superconductor normalizado en función de la altura de la nanopartícula para un conjunto heterogéneo de sesenta y cuatro de ellas (figura A.7b). Mientras que el gap superconductor de las partículas de Pb muestra un decrecimiento monótono al disminuir el tamaño de éstas, tal y como se explicó en la sección anterior, las partículas de Sn menores de 20nm presentan oscilaciones gigantes del gap superconductor para tamaños muy similares. Estas fluctuaciones de Δ_0 pueden llegar a diferir en un 100% en su valor y muestran incrementos de un 60% respecto al valor de volumen ($\Delta_0 = 0.57 \text{meV}$).

Por otra parte, cabe destacar que no se ha observado ningún comportamiento superconductor para nanopartículas de Sn menores a 5nm, lo cual se encuentra también de acuerdo con el criterio de Anderson que, para este material, predice el radio límite de la superconductividad en 4.3nm (ver sección anterior).



Figura A.7: Efectos de capa en superconductores 0D - a) Espectros de conductancia normalizada con sus correspondientes ajustes para dos parejas de nanopartículas de distintos tamaños, 29nm y 10nm. Mientras que las nanopartículas mayores exhiben el mismo comportamiento superconductor, las dos partículas más pequeñas muestran un gap muy distinto a pesar de tener aproximadamente el mismo tamaño. b) Variación del gap superconductor normalizado al valor de volumen en función de la altura de las partículas de Sn (rojo). Comparación con el caso del Pb (azul). Nótense las crecientes oscilaciones del gap superconductor para las partículas pequeñas de Sn. c) Comparación de los resultados experimentales (rojo) con los cálculos teóricos obtenidos a partir de correcciones de tamaño finito al modelo BCS. La gráfica insertada muestra una comparativa del promedio de las oscilaciones en función del tamaño entre las partículas de Pb y Sn.

Por su parte, el parámetro de ensanchamiento Γ obtenido de los ajustes en Sn presenta una evolución y magnitudes con el tamaño muy similares al caso del Pb (ver fig. A.6.b), por lo que es esperable que las fluctuaciones cuánticas estén también presentes en este caso. No obstante, como se ha podido comprobar experimentalmente, éste no parece ser el efecto dominante en la superconductividad del Sn para este intervalo de tamaños.

El origen de estas fluctuaciones en el gap debe buscarse igualmente en la discretización de niveles electrónicos debida a la reducción de las dimensiones del superconductor. Concretamente, en los denominados efectos de capa recientemente predichos teóricamente para nanopartículas [Kresin '06, García-García '08]. Para entender de forma cualitativa este efecto, hay que tener en cuenta que en superconductores con débil acoplo electrón-fonón, las cuasipartículas que pueden recombinarse para formar pares de Cooper se encuentran en una ventana energética alrededor de la energía de Fermi denominada energía de Debye (E_{Db}), y que para el Sn son 9.5meV. Al disminuirse el tamaño del superconductor, el número de niveles discretos dentro de esta ventana queda muy reducido y fluctúa fuertemente con ligeros cambios de tamaño en el superconductor. En la figura A.8 se ha tratado de ilustrar esta idea

mediante un ejemplo con tres nanopartículas de distinto tamaño. Por otra parte, la ecuación del gap en la aproximación de campo medio es [Bardeen '57, García-García '08],

$$\Delta(\varepsilon) = \int_{-E_D}^{E_D} \frac{\lambda \cdot \Delta(\varepsilon') \cdot I(\varepsilon, \varepsilon')}{2\sqrt{\varepsilon'^2 + \Delta(\varepsilon')^2}} \frac{v(\varepsilon)}{v(0)} d\varepsilon' \qquad (A.7)$$

con $I = V \int_0^L \Psi_{\varepsilon}^2(r) \Psi_{\varepsilon'}^2(r) dr$, *L* la longitud típica del grano, v(0) la densidad espectral al nivel de Fermi, λ una constante adimensional proporcional a la interacción electrón - fonón, $v(\varepsilon) = \sum_i g_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i)$ siendo ε_i los autovalores con degeneración g_i y $\Psi_{\varepsilon}(r)$ las funciones de onda con energía ε de una partícula libre confinada en la nanopartícula. Atendiendo a la expresión A.7, podemos comprobar que el gap superconductor depende de la densidad espectral en torno a E_{Db} y, por tanto en último término, del tamaño de la nanopartícula. Otro aspecto importante que influye en la intensidad de estas fluctuaciones del gap superconductor es la simetría de la partícula. Ésta es la responsable de la degeneración de los niveles electrónicos por lo que una alta simetría da lugar a una fuerte degeneración de niveles, acusándose aún más el efecto de las oscilaciones. Estos niveles degenerados suelen denominarse "*capas*" en analogía con los niveles electrónicos o nucleónicos de física atómica. En el panel explicativo de los efectos de capa de la figura A.8 se ha incluido una ligera degeneración de los niveles para hacer visibles estas capas.

Con el fin de confirmar que las oscilaciones del gap superconductor tienen el origen anteriormente descrito, se estableció una colaboración con el Dr. Antonio M. García-García (UTL, Portugal) y el Dr. Juan Diego Urbina (Universität Regensburg, Alemania), quienes computaron la ecuación del gap A.7 para el caso del Sn en geometrías semiesféricas. El resultado de estos cálculos se muestra en la figura A.7c donde se representa el valor del gap normalizado en función del tamaño de la partícula. El gap teórico presenta también unas fluctuaciones crecientes al reducir el tamaño del grano, obteniéndose además un excelente acuerdo para la amplitud de estas fluctuaciones con las que se observan experimentalmente (puntos rojos). En la parte interna de la gráfica se muestra el valor promedio de estas fluctuaciones para el Sn en comparación con el Pb. La razón principal por la cual no se observan estas variaciones en las nanopartículas de Pb se debe la diferente longitud de coherencia entre ambos materiales. La longitud de coherencia en Sn (ξ = 240nm) es aproximadamente tres veces mayor que en Pb, lo cual introduce un ensanchamiento de los niveles de energía electrónicos. Además, dado que las interacciones en Pb son más fuertes, el tiempo de vida medio de las cuasipartículas debe ser menor, lo cual contribuye de forma adicional al ensanchamiento de niveles, haciendo desaparecer el efecto.



Figura A.8: Efectos de capa en superconductores – Esquema que ilustra el efecto de capas en las nanopartículas de Sn. El panel izquierdo muestra el diagrama de bandas de una nanopartícula de altura h donde se produce la discretización de niveles de energías por confinamiento cuántico. Debido a la simetría de la partícula, cada nivel de energías estará degenerado formando *capas* electrónicas. En la parte izquierda se muestra la ventana de Debye para tres granos de tamaño y forma muy similares pero no iguales. El número de niveles involucrados en la superconductividad en cada caso fluctúa con la posición de EF, generando las fluctuaciones del gap superconductor.

A.5 Conclusiones

En este apéndice se recogen los resultados más relevantes en relación a las propiedades superconductoras de nanopartículas de materiales convencionales, Pb y Sn. El reducido tamaño de estas nanopartículas por debajo de sus longitudes características son las responsables de la aparición de fluctuaciones cuánticas que modifican sus propiedades superconductoras. Las principales conclusiones que pueden extraerse del trabajo aquí presentado son:

- El método de crecimiento de nanopartículas utilizado nos ha permitido obtener un conjunto de partículas semiesféricas en la superficie aislante de BN/Rh(111) con un tamaño variable entre 1nm y 50nm. De esta forma se ha podido estudiar el estado fundamental superconductor como función del tamaño en las nanopartículas.
- Los resultados experimentales demuestran que la capa de nitruro de boro intercalada entre las nanopartículas y el metal desacopla de forma efectiva ambos sistemas, pudiendo descartarse cualquier posible efecto de proximidad.
- El ajuste de la DOS experimental se ha realizado mediante la fórmula de Dynes, en la cual se ha tenido en cuenta además el ensanchamiento térmico e instrumental (modulación). Este ajuste tiene dos parámetros: el gap superconductor (Δ₀) y el parámetro fenomenológico de ensanchamiento Γ. Cada ajuste realizado a una curva dI/dV produce dos valores únicos de los parámetros.

- La superconductividad de las nanopartículas persiste en ambos casos para tamaños mucho menores que sus longitudes de coherencia. La destrucción de la superconductividad tiene lugar únicamente para tamaños de 4nm para el Pb y 5nm en el caso del Sn. Estos resultados se encuentran de acuerdo con el criterio de Anderson, que predice la desaparición de la superconductividad en estos materiales para nanopartículas semiesféricas de 3.2nm y 4nm, respectivamente.
- Los datos de STS muestran que las partículas de Pb alcanzan su gap superconductor de volumen, 1.36meV, para tamaños de 25nm. Para nanopartículas menores, el gap superconductor decrece monótonamente al disminuir el tamaño de éstas, hasta alcanzar el límite de Anderson donde la superconductividad desaparece. Este comportamiento está relacionado con el aumento de las fluctuaciones cuánticas por efectos de tamaño finito en los superconductores.
- Para partículas de Sn de tamaños entre 5nm y 20nm, intervalo de tamaños previo a la destrucción de la superconductividad, el gap superconductor presenta grandes oscilaciones con el tamaño de éstas, observándose incrementos de hasta un 60% respecto al valor de volumen. Estas oscilaciones representan la primera prueba experimental de efectos de capa en superconductores nanométricos. Dichas oscilaciones no se observan en Pb debido a una menor longitud de coherencia.

En definitiva, los resultados aquí presentados sugieren que en principio, para cualquier superconductor clásico BCS con grandes longitudes de coherencia, sería posible incrementar de forma notable su gap superconductor simplemente atendiendo a su forma y tamaño. Aunque no se ha incluido en este apéndice, nuestros resultados experimentales también demuestran que un incremento del gap superconductor en estas nanopartículas viene acompañado por un aumento en la temperatura crítica, lo que sin duda abre una nueva vía para lograr el ansiado superconductor de temperatura ambiente.

A.6 Bibliografía

[Anderson '59] P. W. Anderson,"*Theory of dirty superconductors*", **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 11, 26 (1959).

[Ashcroft '76] N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin, "Solid state physics" (Brooks/Cole, Cornell University, 1976).

[Bardeen '57] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer,"*Theory of Superconductivity*", Physical Review 108, 1175 (1957).

[Bennemann '08] K. H. Bennemann, and J. B. Ketterson, "Superconductivity: Conventional and Unconventional Superconductors" 2008), Vol. 1.

[Bezryadin '00] A. Bezryadin, C. N. Lau, and M. Tinkham," *Quantum suppression of superconductivity in ultrathin nanowires*", Nature 404, 971 (2000).

[Black '96] C. T. Black, D. C. Ralph, and M. Tinkham," *Spectroscopy of the superconducting gap in individual nanometer-scale aluminum particles*", **Physical Review Letters** 76, 688 (1996).

[Bose '10] S. Bose *et al.*,"*Observation of shell effects in superconducting nanoparticles of Sn*", **Nature Materials** 9, 550 (2010).

[Brihuega '11] I. Brihuega et al.,"Direct observation of thermal fluctuations in single, isolated superconducting Pb nanoparticles", <u>http://arxiv.org/abs/0904.0354</u> (2011).

[Brihuega '08] I. Brihuega *et al.*,"*Electronic decoupling and templating of Co nanocluster arrays on the boron nitride nanomesh*", **Surface Science** 602, 95 (2008).

[Catellani '87] A. Catellani, M. Posternak, A. Baldereschi, and A. J. Freeman," *Bulk and Surface Electronic-Structure of Hexagonal Boron-Nitride*", **Physical Review B** 36, 6105 (1987).

[Corso '04] M. Corso et al.,"Boron nitride nanomesh", Science 303, 217 (2004).

[de Gennes '64] P. G. de Gennes," *Boundary Effects in Superconductors*", **Review of Modern Physics** 36, 225 (1964).

[Dean '10] C. R. Dean *et al.*,"Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics", Nature Nanotechnology 5, 722 (2010).

[Deutscher '69] G. Deutscher, and P. G. de Gennes, "Superconductivity" (Dekker, New York, 1969), Vol. Volumen 2.

[Dynes '84] R. C. Dynes, J. P. Garno, G. B. Hertel, and T. P. Orlando," *Tunneling study of superconductivity near the metal-insulator transition*", **Physical Review Letters** 53, 2437 (1984).

[Dynes '78] R. C. Dynes, V. Narayanamurti, and J. P. Garno,"*Direct measurement of quasiparticle-lifetime broadenind in a strong-coupled superconductor*", Physical Review Letters 41, 1509 (1978).

[García-García '08] A. M. García-García et al.,"Bardeen-Cooper-Schrieffer theory of finite-size superconducting metallic grains", Physical Review Letters 100, 187001 (2008).

[Goriachko '07] A. Goriachko et al.,"Self-assembly of a hexagonal boron nitride nanomesh on Ru(0001)", Langmuir 23, 2928 (2007).

[Grad '03] G. B. Grad *et al.*,"*Density functional theory investigation of the geometric and spintronic structure of h-BN/Ni(111) in view of photoemission and STM experiments*",**Physical Review B** 68 (2003).

[Guo '04] Y. Guo et al., "Superconductivity modulated by quantum size effects", Science 306, 1915 (2004).

[Heinrich '04] A. J. Heinrich, J. A. Gupta, C. P. Lutz, and D. M. Eigler," *Single-atom spin-flip spectroscopy*", Science 306, 466 (2004).

[Kern '09] K. Kern et al., http://www.fkf.mpg.de/kern/facilities/subkelvin-stm.html

[Kresin '06] V. Z. Kresin, and Y. N. Ovchinnikov," *Shell structure and strengthening of superconducting pair correlation in nanoclusters*", **Physical Review B** 74, 024514 (2006).

[Kubo '62] R. Kubo,"*Generalized Cumulant Expansion Method*", Journal of the Physical Society of Japan 17, 975 (1962).

[Laskowski '07] R. Laskowski, P. Blaha, T. Gallauner, and K. Schwarz," *Single-layer model of the hexagonal boron nitride nanomesh on the rh(111) surface*", **Physical Review Letters** 98, 106802 (2007).

[Li '03] W. H. Li, C. C. Yang, F. C. Tsao, and K. C. Lee," *Quantum size effects on the superconducting parameters of zero-dimensional Pb nanoparticles*", **Physical Review B** 68 (2003).

[Morscher '06] M. Morscher, M. Corso, T. Greber, and J. Osterwalder," *Formation of single layer h-BN on Pd*(111)", **Surface Science** 600, 3280 (2006).

[Ozer '07] M. M. Ozer *et al.*,"*Tuning the quantum stability and superconductivity of ultrathin metal alloys*", **Science** 316, 1594 (2007).

[Ralph '95] D. C. Ralph, C. T. Black, and M. Tinkham," *Spectroscopy measurements of discrete electronic states in single metal particles*", **Physical Review Letters** 74, 3241 (1995).

[Repp '05] J. Repp *et al.*,"*Molecules on insulating films: Scanning-tunneling microscopy imaging of individual molecular orbitals*",**Physical Review Letters** 94, 026803 (2005).

[Skocpol '75] W. J. Skocpol, and M. Tinkham," *Fluctuations near superconducting phase transitions*", **Reports on Progress in Physics** 38, 1049 (1975).

[Tinkham '96] M. Tinkham, "Introduction to Superconductivity 2nd edition" (McGraw-Hill, 1996).

[Weaver '91] J. H. Weaver, and G. D. Waddill," *Cluster Assembly of Interfaces - Nanoscale Engineering*", Science 251, 1444 (1991).

[Zhang '10] T. Zhang et al., "Superconductivity in one-atomic-layer metal films grown on Si(111)", Nature Physics 6, 104 (2010).

Conclusiones generales

La tesis aquí presentada tiene una doble vertiente: una primera parte exclusivamente instrumental y otra en la que se han estudiado diversos sistemas, aunque siempre bajo la aproximación de la microscopía y espectroscopía de efecto túnel a baja temperatura en condiciones de ultra-alto-vacío. Las principales conclusiones que se han podido extraer de las diferentes partes expuestas en este manuscrito son:

Desarrollo de un UHV-LT-STM para la caracterización electrónica de nanoestructuras

- Se ha desarrollado por primera vez en España un STM de baja temperatura (4.2K) en condiciones de UHV a partir de un diseño original propio tanto para el microscopio como para el resto del equipo. Éste permitió llevar a cabo durante el resto de la tesis estudios de STM/STS a baja temperatura en diferentes sistemas para los que la localidad de la medida, la alta resolución energética y/o la baja temperatura resultan determinantes.
- El diseño tanto del sistema de UHV como del propio microscopio resulta muy versátil, pudiéndose preparar una gran cantidad de complejas muestras en UHV con las facilidades incluidas tales como la línea de gases, el sistema de exfoliación, los evaporadores intercambiables, el manipulador de baja temperatura etc. Además, es posible realizar cambios de punta en el STM de un modo rápido y sencillo en condiciones de UHV.
- Las características técnicas de funcionamiento del UHV-LT-STM son excelentes. La resolución topográfica del microscopio se encuentra en torno a 1pm en la dirección perpendicular a la superficie. La temperatura de operación del STM son 6K con un consumo de LHe de aproximadamente 0.17L/h, lo cual permite medir de forma continuada durante 60h. Por su parte, la resolución espectroscópica del sistema se halla únicamente limitada por la temperatura de termalización (6K), es decir 1.8meV.

Defectos puntuales en sistemas de tipo grafeno

El principal desafío científico abordado durante la presente tesis doctoral ha sido tratar de mostrar y entender el impacto producido por la presencia de defectos puntuales de tipo vacante en las propiedades locales de una lámina de grafeno real. Se ha puesto un especial énfasis en comprender cómo estas propiedades se ven alteradas por efecto de la interacción local de las vacantes con el substrato, demostrando que aquello aprendido para el acoplamiento entre grafeno aislado y un determinado substrato no siempre puede extrapolarse directamente para grafeno modificado en contacto con ese mismo substrato. Las principales conclusiones que se han obtenido de cada sistema son:

1) Vacantes atómicas en HOPG

- La irradiación de iones de Ar⁺ a energías de 140eV produce sobre la superficie de HOPG principalmente monovacantes atómicas situadas en posiciones α o β y que han sido identificadas por su simetría trigonal y patrón de interferencia electrónico $\sqrt{3}x\sqrt{3}$, coincidentes con simulaciones previas para grafeno y grafito.
- La estructura electrónica en las vacantes en posiciones α y β está dominada por un estado localizado en el punto de neutralidad de carga que se revela en STS como una estrecha resonancia situada al nivel de Fermi. Este estado electrónico, anteriormente predicho por la teoría, se encuentra asociado con la formación de un momento magnético local alrededor de la vacante, así como una reducción de la movilidad electrónica. La función de onda asociada a este estado ha sido investigada mediante STS resuelta espacialmente, observando una extensión cercana a los 4nm alrededor del defecto y un decaimiento 1/r modulado por una periodicidad $\sqrt{3}x\sqrt{3}$.
- Los cálculos de tight binding llevados a cabo para el HOPG confirman la presencia del estado localizado observado mediante STS para monovacantes de ambas subredes. Este hecho confirma la débil interacción de la superficie con las capas inferiores de grafeno. No obstante, estos cálculos también corroboran una observación experimental relacionada con la distinta intensidad de la resonancia en vacantes de cada subred. Este último resultado implica una distinta magnitud de los momentos magnéticos locales asociados a cada tipo de vacante.
- De acuerdo al marco teórico desarrollado en relación al magnetismo de las vacantes y, de acuerdo a nuestras estimaciones teóricas, proponemos para nuestro sistema un estado fundamental ferrimagnético con temperaturas de Curie de 50K-250K.

2) <u>Vacantes atómicas en grafeno/Pt(111)</u>

- El sistema 1ML-grafeno/Pt(111) ha sido caracterizado mediante STM/STS a 6K en combinación con cálculos DFT. Experimentalmente se ha comprobado la limpieza de la superficie, con una morfología general caracterizada por amplias áreas libres de defectos. Los datos de STS realizados sobre diferentes moirés para caracterizar electrónicamente el grafeno, indican que el punto de Dirac debe encontrarse en +300mV, en buen acuerdo con trabajos teóricos y experimentales previos.
- La superestructura más habitual en grafeno/Pt(111), el moiré 3x3, ha sido caracterizado teóricamente por cálculos DFT. Éstas simulaciones reproducen fielmente los datos de STS de estructura electrónica, confirmando nuestra interpretación inicial según la cual el mínimo observado experimentalmente a +300mV tiene su origen en la posición del punto de Dirac. Además, las imágenes simuladas para esta superestructura reproducen el moiré 3x3, aunque sugieren una correlación opuesta entre la corrugación estructural y electrónica.
- El método de irradiación iónica a baja energía en este sistema genera defectos de tamaño puntual en la red atómica, aunque éstos no resultan directamente identificables como vacantes monoatómicas, por lo que se ha recurrido a métodos de primeros principios. Las imágenes de STM simuladas de este modo, reproducen los defectos puntuales observados en el moiré 3x3, correspondiéndose éstos con vacantes monoatómicas situadas en posiciones de puente y *top* sobre la red del metal. Las vacantes inducen una reconstrucción local en la que se saturan dos de sus enlaces colgantes σ mientras que el tercero enlaza químicamente con estados del platino, deformando localmente la red de grafeno.
- La deformación local de grafeno es la responsable de la desaparición del magnetismo en este sistema. El enlace σ que en el caso de las vacantes en HOPG contribuía con 1_{µB} al momento magnético se encuentra ahora saturado por el metal. Por su parte, la contribución de las bandas π queda desplazada a estados vacíos debido principalmente a la deformación local inducida fuera del plano de grafeno. Los resultados de STS a 6K son compatibles con este desplazamiento de la banda π hacia estados vacíos; las curvas de conductancia diferencial sobre las vacantes muestran una resonancia situada en estados vacíos y centrada en +500mV, cuya intensidad depende de la posición exacta de la vacante en el moiré. La extensión espacial de la resonancia es inferior a 1nm.
- En resumen, aún para el caso de sistemas grafeno/metal débilmente acoplados como es el grafeno/Pt(111), la presencia del metal debe ser tenida en cuenta en casos de grafeno nanoestructurado ya que sus nuevas propiedades para la lámina aislada pueden verse modificadas al ponerse en contacto con el substrato metálico.

3) La divacante en sistemas de tipo grafeno

- Además de las vacantes monoatómicas, el método de irradiación genera en menor medida divacantes que han sido por primera vez identificadas mediante STM en los siguientes sistemas de débil acoplamiento con el substrato: superficie de HOPG, 1MLgrafeno/SiC(0001), 2ML-grafeno/SiC(0001) y 4-5ML-grafeno/SiC(000-1).
- La estructura atómica que, calculada mediante DFT, da lugar a imágenes coincidentes con las observadas en STM a 6K, corresponde a un defecto que acomoda dos vacantes monoatómicas contiguas en la red en una reconstrucción (585) que forma dos pentágonos y un octógono, saturando así todos los enlaces σ colgantes.
- El espectro electrónico local de la divacante se caracteriza por la presencia de una resonancia para estados vacíos con una marcada estructura interna. El cálculo de la estructura de bandas para la divacante en la monocapa de grafeno, bicapa AB y el moiré $(\sqrt{61x}\sqrt{61})$ R7.3° confirma en todos los casos la presencia de esta resonancia cuyo origen se encuentra en la formación de un estado no dispersivo fruto de una reordenación de la red de enlaces π alrededor del defecto.

• La estructura geométrica y electrónica final de la divacante inhibe la formación de un momento magnético local en ésta. Los enlaces colgantes σ quedan saturados y la baja densidad de estados al nivel de Fermi no da lugar a un desbalance de spin en la LDOS de la divacante. La banda π asociada a la divacante permanece vacía.

4) Propiedades superconductoras de nanopartículas de Pb y Sn

- El crecimiento de nanopartículas superconductoras asistido por una capa de Xe adsorbida en la superficie de BN/Rh(111) produce partículas de Pb y Sn de distintos tamaños nanométricos, lo cual nos ha permitido estudiar el estado fundamental superconductor de estos materiales como función del tamaño en las nanopartículas.
- La capa de nitruro de boro intercalada entre las nanopartículas y el metal desacopla de forma efectiva ambos sistemas, pudiendo descartarse cualquier posible efecto de proximidad que pueda distorsionar las medidas experimentales.
- ¿Cómo de pequeño puede ser un superconductor? Si bien la superconductividad de las nanopartículas persiste en ambos sistemas para tamaños mucho menores que sus longitudes de coherencia, la destrucción de ésta sobreviene para tamaños menores de 4nm para el Pb y 5nm en el caso del Sn. Estas observaciones experimentales avalan el criterio de Anderson que predice la desaparición de la superconductividad en Pb y Sn para nanopartículas de 3.2nm y 4nm, respectivamente.
- Las nanopartículas de Pb alcanzan su estado superconductor de volumen para tamaños de 25nm. Para nanopartículas menores, el gap superconductor decrece de forma monótona hasta alcanzar el límite de Anderson donde la superconductividad desaparece. El aumento de las fluctuaciones cuánticas por efectos de tamaño finito en los superconductores es el responsable de esta disminución gradual del gap superconductor detectada mediante STS.
- Se ha proporcionado la primera observación experimental de efectos de capa en superconductores nanométricos de Sn. Dichos efectos recientemente predichos provocan oscilaciones gigantes del gap superconductor de hasta un 60% respecto a su valor de volumen. Este resultado debería ser extrapolable a cualquier superconductor clásico que cuente con una longitud de coherencia grande.

Publicaciones

Structural and electronic characterization of divacancies in graphene-like systems. M. M. Ugeda,I. Brihuega, J. M. Gómez-Rodríguez and F. Ynduráin **En preparación**

A versatile ultra-high-vacuum low temperature scanning tunnelling microscope for the electronic characterization of nanostructures M. M. Ugeda and J.M.Gómez-Rodríguez. En preparación

Point defects in graphene on metalsM. M. Ugeda, D. Fernández-Torre, P. Pou, I. Brihuega, A.J. Martínez-Galera, R. Pérez, and J.M.Gómez-Rodríguez.Enviado a Physical Review Letters

Observation of shell effects in superconducting nanoparticles of Sn S. Bose, Antonio M. García-García, M. M. Ugeda, Juan D. Urbina, Christian H. Michaelis, I. Brihuega and Klaus Kern. **Nature Materials 9, 550 (2010)**

Missing atom as a source of carbon magnetism
M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea and J. M. Gómez-Rodríguez.
Physical Review Letters 104, 096804 (2010) (Physical Review Focus)

Nondegenerate Metallic States on Bi(114): A One-Dimensional Topological Metal J. W. Wells, J. H. Dil, F. Meier, J. Lobo-Checa, V. N. Petrov, J.Osterwalder, M. M. Ugeda, I. Fernández-Torrente, J. I. Pascual, E. D. Rienks, M. F. Jensen and Ph.Hofmann. **Physical Review Letters 102, 096802 (2009)** (Editors' suggested article).

Surface diffusion of Pb single adatoms on the Si(111)-(R3xR3)R30°-Pb system I.Brihuega, M.M.Ugeda and J.M. Gómez-Rodríguez. **Physical Review B 76, 035422 (2007)**

Adatom-Adatom interaction mediated by an underlying surface phase transition I. Brihuega, A. Cano, M.M.Ugeda, J. J. Sáenz, A. Levanyuk and J.M. Gómez-Rodríguez. **Physical Review Letters 98, 156102 (2007)**

Defects in the (R3xR3) \Leftrightarrow (3x3) phase transition in the Pb/Si(111) system I. Brihuega, O. Custance, M. M.Ugeda and J.M. Gómez-Rodríguez. **Physical Review B 75, 155411 (2007)**

Direct observation of a (3x3) phase in a-Pb/Ge(111) at 10 K I. Brihuega, O. Custance, M.M. Ugeda, N. Oyabu, S. Morita and J. M. Gómez-Rodríguez. **Physical Review Letters 95, 206102 (2005)**

Agradecimientos

Como diría el Maestro, prometo estarte agradecido...

En primer lugar, quiero agradecer de todo corazón a mis Directores de Tesis su labor y empeño por forjar un científico, algo ciertamente más duro que dirigir una tesis. Chema, mil gracias por darme la oportunidad de unirme al labo, del cual me siento tan orgulloso de haber formado parte todos estos años. Gracias por haberme confiado un proyecto de tal magnitud, siéndome en todo momento claro con los riesgos que conllevaba y dándome la oportunidad de elegir. Espero haber estado a la altura. Nunca olvidaré tu consejo y empeño para que hiciera estancias y me empapase de 4K, de STS, de física nueva etc., incluso en detrimento de Daphne. Tu visión crítica y tu exigencia por las cosas bien hechas son una lección que sin duda hago mía. Gracias!. Iván, tú fuiste quien me enseñó a dar mis primeros pasos en la Ciencia, preparándome para encarar con garantías el desarrollo del 4K, además haciendo física con mayúsculas!. Siempre recordaré aquellos interminables maratones de medida nocturnos que, sin embargo, despertaron definitivamente mi vocación. Gracias por invitarme a participar de vuestros experimentos durante tu post-doc, preparándome para encarar con garantías esta vez el tiempo que tendría para exprimir el 4K. Tanto del compañero como del director, me quedo con tu pasión contagiosa por la Ciencia, tu cercanía y tu optimismo y entusiasmo ante cualquier tarea. No cambies. Por todo ello, Gracias! De ambos, espero haber sabido captar alguna de vuestras extraordinarias cualidades como científicos así como vuestra amistad.

Julio, siempre te he considerado mi otro director pero también un extraordinario compañero y consejero. Director, cuando las cosas han venido atravesadas y tú has sabido lidiarlas con esa mano izquierda que te caracteriza, gracias. Compañero, cuando, sin falta, me dedicas diariamente un rato y te interesas por mí, por mis asuntos y me das tus mejores consejos. Gracias también por transmitirme tu particular modo de ver esta profesión que me consta, te pirra.

Nicoleta, tú también me viste empezar es este mundillo científico por el que me guiaste altruistamente. Desde entonces hemos compartido laboratorio y nos hemos visto crecer mutuamente. Tu compañía me ha resultado fundamental todos estos años; bien sabes la de momentos magníficos, aunque también difíciles, que nos ha tocado vivir juntos. Gracias por ayudarme siempre que lo he necesitado. Aquí, un amigo. Otro testigo de excepción que ha visto mi discurrir por el labo ha sido el Gran Antonio. Toni, tú y yo sí que hemos chupado mili juntos en el mismo lado de la trinchera!. Quiero que sepas que he tenido una suerte inmensa teniéndote como compañero. Difícilmente podría superarse tu bondad, tu predisposición a ayudar y ese humor tan delirante con el que tanto me rio. Gracias por ser como eres!. Durante buena parte de la tesis también he tenido el placer de compartir *mi cortijo* con Bruni, el hombre sin el cual no habría podido abrir/cerrar/operar el sistema ese millón de veces que hizo falta para que echase a andar. Gracias por tu incansable ayuda y mucha suerte con lo tuyo. Para lo que necesites. Por cierto, aprovecho para pedirte perdón por esas interminables sesiones de Elton John que te he hecho tragarte, ya sabes que *sorry seems to be*

the hardest word, aunque más vale tarde que nunca. La última incorporación del labo y con la que he tenido el placer de compartir el día a día ha sido Antonela. Marele, te deseo lo mejor en lo que te queda de tesis, ya sabes que el tiempo pasa rápido así que aprovecha y sácale todo el partido a esas moléculas que tanto empeño pones en explicarme infructuosamente por mi tozudez. Estoy seguro que todo te irá de fábula, ahora y en el futuro.

Un capítulo prioritario de esta carta de agradecimientos la quiero dedicar a todas esas personas que de algún modo se han involucrado en el desarrollo del sistema experimental, poniendo su granito de arena y sin las cuales, no habría tenido sentido intentarlo. En primer lugar, mi agradecimiento más sentido para el equipo técnico del Departamento de Física de la Materia Condensada: Santiago, Andrés, José, José Luis, Rosa y Juan Manuel. Vuestra labor ha sido clave para conseguir este éxito, gracias!!!!. Creo sinceramente que vuestra contribución es decisiva para sostener el enorme prestigio experimental del departamento. Andrés, gracias por acondicionarnos la habitación del 4K. Santiago, no sabes lo que te agradezco particularmente tu disposición incondicional a ayudarme Siempre, sin importar la hora o lo ocupado que estuvieses, bien sabes que buena parte del sistema te pertenece. De la misma forma, quisiera agradecer y felicitar al SEGAINVEX por su fantástico trabajo tanto con el microscopio como con tantas otras partes del sistema. Gracias a Zayas y a José Luis por su increíble dedicación al microscopio, siempre tan exigentes y detallistas, conscientes en todo momento de que me *corría prisa* y de que las cosas eran para ayer. Gracias Nuria por acelerarme alguna vez los trámites para que entrara la orden que me retrasaba. No quiero olvidarme del taller de electrónica y en particular de Mariano, siempre presente cuando se le ha necesitado. Mención especial para Manolo, responsable de criogenia que, aparte de ser un tipo estupendo, es un ejemplo de diligencia en su trabajo. Jamás he dejado de hacer un experimento por falta de He, ni siguiera avisando mal y tarde, gracias!! Gracias a la gente de Nanotec por su inestimable ayuda y preocupación constante por nosotros: Rafa, Adriana, Pablo, Luis, Edu & Cia, en especial a los informáticos, Nacho, Alejandro y Belén, por su paciencia con nuestras interminables peticiones y buen hacer para tenerlas listas con maestría en tiempo récord. Gracias a Juanjo Hinarejos, para mí el gurú experimental del departamento, por la de tiempo que ha dedicado a ayudarme con el sistema, a aconsejarme y a darme tantos ánimos. Gracias Elsa por estar en todo con los papeleos, no sé qué sería del departamento sin ti. A Macarena, gracias por mantenernos en condiciones el labo, siempre con la mejor de las sonrisas.

Mil gracias a Óscar Custance y a Nacho Pascual por acogerme en sus respectivos grupos. Óscar, te agradezco tu invitación personal a Osaka para enseñarme el ABC del diseño, las claves de un cojo-STM, y, por supuesto, para darme sabios consejos. He disfrutado y aprendido mucho en todas las visitas que he tenido la suerte de hacerte. Tu permanente atención hacia mí todos estos años es algo que nunca olvidaré. Nacho, gracias también por tus múltiples invitaciones para discutir el diseño, para que tuviera la oportunidad de enfrentarme a un 4K, y personalmente, por tu cercanía y ayuda constante. No me quiero olvidar de la gente que, estando de estancia, me ha hecho sentirme como en casa: Oyabu San en Osaka, Sangita y Christian en Stuttgart y, cómo no, el trío calavera en Berlín, Isa, Katharina y Anna! Gracias de verdad. Gracias también al Prof. Philip Hofmann por invitarme a unirme a los experimentos de Bi(114) en el sincrotrón de Aarhus y de cuya estancia aprendí tanto.

Durante mi tesis he tenido el gran privilegio de aprender mucho más de lo que ellos puedan imaginar de gente como Rubén Pérez, Pablo Pou, Delia Fernández, Paco Guinea o Félix Ynduráin. Un lujo! Esta tesis es deudora de todos vosotros, gracias!.

Durante estos años he tenido la suerte de convivir en el labo con gente extraordinaria. Con todos ellos he compartido tantísimos momentos especiales que me hacen sentir la tesis como una experiencia única. Pedrolo, Cris, Merche, Sr. Guzmán, David y Álvaro, gracias de verdad!. De Mirian, Michel y Pablo Colilla guardo un gratísimo recuerdo del tiempo que coincidimos. Carolina, gracias por tu amistad dentro y fuera del labo. Sólo contigo podría haber cenado en un restaurante español en Tokio después de haberlo hecho antes en el japonés más caro de la ciudad. A todos, mucha suerte con lo vuestro.

Uno de mis mayores apoyos en mi tesis han sido mis amigos. A todos ellos quiero dedicarles estas líneas de profundo agradecimiento. Empezando por aquellos que no me miran raro si digo *ultra-alto-vacío*: el sheriff Ruy, Yoli, Anita, Ángel y Daggi. Gracias en especial a Lauriga y a Pablo con los que además he compartido vidas paralelas por la UAM durante la tesis. A Kike Sahagún, a Silvinha, a Anaïs, a Roberto y a Toni, qué suerte haberme topado con vosotros!.Gracias también a aquellos que aún piensan que soy químico y/o trabajo con un telescopio: A mis queridos amigos del cole, Kako, Fer, Gon, César, Edu, Lima y Roy. Una piña para siempre. A los Carroñas (*ante todo paz y buen rollo*), peña de la que me enorgullece ser el Presidente, muy probablemente vitalicio, ya veremos. En especial a Fer (gracias por recordarme que, como contribuyente, eres mi jefe y quieres resultados), Pepón, Alae y Koco. Rodro, al final salimos adelante a pesar de aquellos jueves criminales, qué tiempos!. A Almu, Su, y José, gracias por aceptarme como el 5º Beatle, sois geniales!

Y por supuesto, a ti Sari. Gracias por tantas cosas!! Gracias por ser *la luz de mi casa*, la que pone orden en mi caos, mi apoyo incondicional... sabes muy bien que esta tesis también te pertenece. No te apartes de mí.

Gracias de todo corazón a mi familia. A mis hermanos, a los que tanto quiero y admiro: Félix, Fernando, Cristina y Elena. A mis cuñaaaaos, tíos y primos. Dedicatoria especial a mis diez sobrinos que tanto me alegran la vida y a los que intento inculcar el gusanillo de la Ciencia, aunque con dudoso éxito (os advierto que no me rindo). Ahora sí que me encuentro ante mis últimas líneas de la tesis. También ante el final de mi vida académica, y quisiera acabarla tal y como la empecé siendo un enano, de la mano de mis padres. Papá, mamá, a vosotros os debo mi educación y mi persona a día de hoy. Con vuestra dedicación, constancia y cariño me habéis sabido guiar sabiamente todos estos años. Espero poder devolveros algo de todo aquello que me habéis dado. A vosotros os dedico la Tesis.

