

Ha nacido una estrella. El grafeno

Amadeo L. Vázquez de Parga

Resumen: El Premio Nobel de Física de 2010 fue otorgado a Andre Geim y Novoselov Konstantin por sus experimentos innovadores en relación con el material bidimensional llamado grafeno. Desde entonces, el grafeno ha despertado el interés de una amplia gama de disciplinas como la Química, Ciencia de Materiales, Física de Materia Condensada, o incluso la Física de Partículas. Casi de forma simultánea a la investigación básica se ha prestado mucha atención a la posibilidad de desarrollar aplicaciones basadas en el grafeno.

Plabras clave: Grafeno, materiales bidimensionales, fermiones sin masa, superficies, dispositivos.

Abstract: The 2010 Nobel Prize in Physics was awarded to Andre Geim and Konstantin Novoselov for their groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene. Since then graphene has attracted the interest of a broad range of disciplines like chemistry, materials science, condensed matter physics or even particle physics. Almost simultaneously to the fundamental research a lot of attention is given to developing graphene applications.

Keywords: Graphene, bidimensional materials, massless fermions, surfaces, devices.

En el año 2010 el premio Nobel de Física fue concedido a Andre K. Geim y Konstantin Novoselov por sus experimentos



Figura 1. A la izquierda K. Novoselov y a la derecha A. K. Geim. Fotografía tomada de la referencia 1.

pioneros en el material bidimensional llamado grafeno.¹ Con su trabajo respondieron a la pregunta de si ¿pueden existir cristales bidimensionales de tamaño macroscópico en nuestro mundo tridimensional? Desde el punto de vista teórico esta pregunta fue respondida en los años 30 del siglo XX por Pierls y Landau. Ambos concluyeron que no podía existir orden cristalino de largo alcance en cristales unidimensionales y bidimensionales.² Desafiando estas predicciones teóricas

diversos grupos de investigación intentaron a lo largo de los años 80 y 90 del siglo pasado crear capas individuales de grafito rompiendo mecánicamente los cristales tridimensionales a lo largo de la dirección paralela a las capas cristalinas que lo forman. Este sistema funcionaba hasta producir cristales de unas 100 capas de espesor. Para superar este límite se buscaron nuevos enfoques, tales como intercalar químicamente átomos entre las capas de grafito para posteriormente intentar extraer una sola capa, o usar la punta de un microscopio de fuerza atómica para arrastrar un fragmento de grafito sobre una superficie con la esperanza de separar y dejar atrás una sola capa de grafito.

El avance definitivo tuvo lugar en 2004, cuando Geim y Novoselov de la Universidad de Manchester, junto con colegas del Instituto de Microelectrónica y Tecnología de Materiales de Chernogolovka, Rusia, informaron que habían encontrado una forma sencilla de obtener una sola capa de grafito. La técnica, que por su extrema sencillez dejó a la gente atónita, consiste en poner un trozo de grafito entre dos capas de cinta adhesiva de celofán. Cuando se separan las cintas se queda pegado en cada una de ellas un fragmento más delgado de grafito. Repitiendo el proceso varias veces, al final se termina teniendo fragmentos de una sola capa atómica de espesor, que posteriormente, son transferidos a una superficie de óxido de silicio para medir sus propiedades electrónicas. Este método fue descrito por primera vez en un artículo publicado en la revista Science el 22 de octubre de 2004.³

Una vez que se aisló el grafeno comenzó una carrera para estudiar sus nuevas y sorprendentes propiedades. En la gráfica de la Figura 2 se muestra la evolución del número de artículos con la palabra grafeno en el título en función del año de publicación. Hasta el año 2004 se publicaban en todo el mundo una media de 9 artículos al año tratando sobre el grafeno, a partir de 2004 se produce una auténtica explosión en el número de artículos publicados llegando a los 2679 en el año 2010. En su primer artículo en Science,² Geim y sus colegas atisbaron algunas de las sorprendentes propiedades del grafeno. Fueron capaces de poner dos contactos en el copo de grafeno y utilizando el sustrato de silicio como tercer electrodo crearon



A. L. Vázquez de Parga

Dep. Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco 28049, Madrid, España.
Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Nanociencia. (IMDEA-Nanociencia), Cantoblanco, 28049, Madrid, España.

Recibido: 25/04/2011. Aceptado: 08/07/2011.

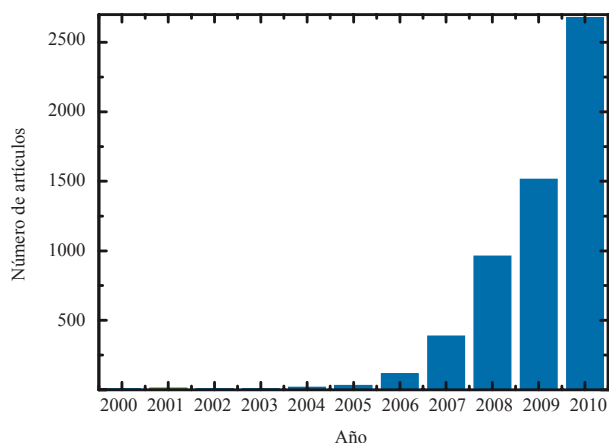


Figura 2. Evolución del número de artículos publicados con la palabra grafeno en el título desde el año 2000. Fuente ISI Web of Knowledge, Ed. Thompson and Reuters.

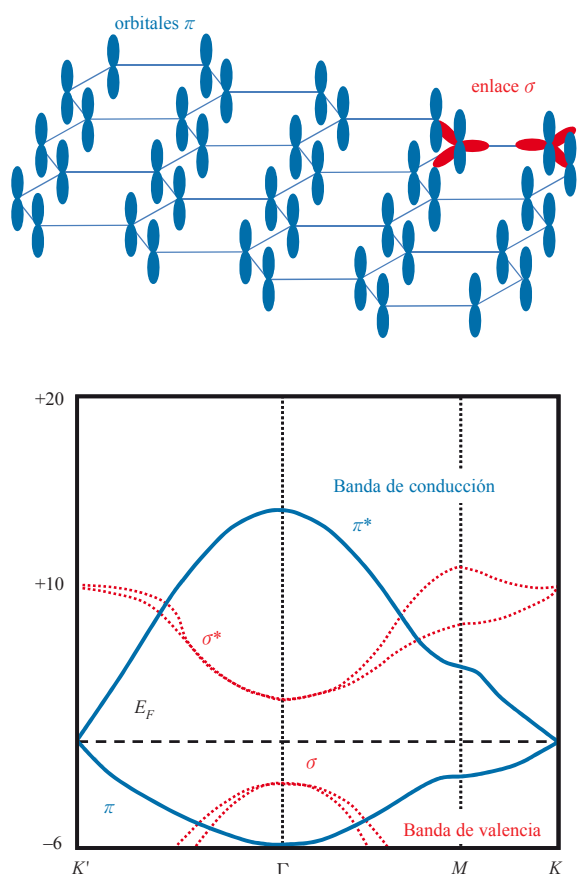


Figura 3. Panel superior: estructura del grafeno, los átomos de carbono ocupan los vértices de los hexágonos y sus orbitales presentan una hibridación sp^2 . Tres orbitales (σ) están en el plano de los átomos de carbono y forman parte de los enlaces entre los mismos (en rojo). El cuarto orbital (π) está fuera del plano por arriba y por abajo (en azul). Panel inferior: los orbitales híbridos dan lugar a bandas. Las bandas σ (en rojo) se encuentran lejos del nivel de Fermi, sólo la banda π (en azul) lo cruza y en sus alrededores presenta una dispersión lineal.

un transistor demostrando que es posible controlar tanto el número como el tipo de portadores de carga (electrones o huecos). Fue la primera vez que el efecto campo había sido medido en un conductor de una sola capa atómica de espesor. También descubrieron que los electrones poseían una movilidad extremadamente alta (10^4 cm^2/Vs) en comparación con la movilidad en silicio (1500 cm^2/Vs) o en GaAs de alta calidad (8500 cm^2/Vs), la cifra más alta de movilidad alcanzada hasta ahora es de 250000 cm^2/Vs .⁴ Este valor de la movilidad ha sido medido en una muestra de varias capas de grafeno con un acoplamiento muy débil entre ellas y producidas mediante la descomposición de un cristal de carburo de silicio.

El aspecto que más se ha estudiado en el grafeno hasta el momento es su estructura electrónica y las consecuencias que de ella se derivan. Lo que hace al grafeno distinto a cualquier otro material estudiado en la Física de Estado Sólido, es que los portadores se comportan como fermiones de masa cero. En general los electrones en un sólido cristalino se comportan como si su masa fuese distinta a la masa en reposo. Esto es debido a la interacción de los electrones con la periodicidad atómica del cristal. Esta masa aparente se llama masa efectiva y puede ser mayor o menor que la masa del electrón en reposo. El grafeno es una red hexagonal en forma de panel de abeja (ver panel superior en Figura 3) donde los orbitales híbridos de los átomos de carbono están en una configuración sp^2 . Tres de los orbitales resultantes (σ) están en el plano de los átomos y participan en el enlace covalente entre cada átomo de carbono y tres vecinos. El cuarto electrón se encuentra distribuido por encima y por debajo del plano del grafeno. Los electrones en estos orbitales híbridos forman las bandas π . Dichas bandas, debido a la ausencia de más capas atómicas por encima y por debajo y a la simetría de la red de átomos de carbono, presentan una relación de dispersión que es lineal alrededor del nivel de Fermi y por lo tanto su masa efectiva es cero, tal y como se muestra en el panel inferior de la Figura 3. Esto los convierte en cuasi partículas que se describen mediante la ecuación de Dirac en lugar de la ecuación de Schrödinger. Esta peculiaridad hizo que muchos de los primeros estudios realizados en grafeno se centraran en ver que nueva Física se podría aprender usando la ecuación de Dirac en un sistema de Física de la Materia Condensada. La aplicación de la electrodinámica cuántica al caso del grafeno ha posibilitado la comprensión de fenómenos como el efecto Hall cuántico anómalo,⁵ la demostración práctica de la paradoja de Klein,⁶ la existencia de campos gauge al curvar el grafeno que hacen que los electrones del grafeno se comporten como si estuviesen sometidos a altísimos campos magnéticos,⁷ o la propuesta de realizar experimentos que muestren el colapso atómico supercrítico⁸ o las interacciones tipo Casimir entre adsorbatos en el grafeno.⁹

Aparte de estos aspectos de investigación fundamental, desde su aparición, el grafeno ha llamado la atención a grupos de investigación centrados en el desarrollo de dispositivos electrónicos. En electrónica, los dispositivos se pueden dividir en lógicos digitales y de radiofrecuencia, que son los utilizados por ejemplo en los teléfonos móviles. En la actualidad los circuitos de radiofrecuencias se construyen con semiconductores como el AsGa o el InP, ambos bastante caros de producir. La alta movilidad de los electrones o huecos en el grafeno, muy superior a la que presentan en GaAs o InP, y

el ser un material puramente bi-dimensional hacen del grafeno un material especialmente prometedor para su aplicación en este tipo de dispositivos.

Por el contrario, para el desarrollo de dispositivos lógicos digitales el grafeno presenta el problema de que es demasiado buen conductor de la electricidad y por lo tanto a través de los dispositivos seguirá circulando corriente eléctrica en la configuración “off”, aumentando de esta forma el consumo del dispositivo y haciendo más difícil distinguir entre la configuración “on” y la configuración “off”. A pesar de este inconveniente, en la actualidad hay diversos grupos de investigación capaces de diseñar y fabricar transistores basados en grafeno.¹⁰ En el informe del año 2010 de la *International Technology Roadmap for Semiconductors* se considera el grafeno entre los materiales candidatos para sustituir a la tecnología del silicio.¹¹ Una de las ventajas que presenta el grafeno es la posibilidad de hacer dispositivos con canales de conducción que son extremadamente delgados, lo que permitirá reducir el tamaño y aumentar la velocidad. Sin embargo, existen varios problemas que hay que resolver para poder utilizar el grafeno para fabricar dispositivos lógicos digitales. Uno de ellos es convertir el grafeno en un semiconductor mediante la apertura de un “gap” suficientemente grande y bien definido. Para ello se está intentando fabricar cintas de grafeno de anchuras bien definidas del orden del nanómetro con unos bordes químicamente limpios y atómicamente bien ordenados. Otro problema a resolver es que para cualquier aplicación industrial es necesario crecer de forma reproducible copos de grafeno con dimensiones laterales del orden del centímetro al menos. Pese a los problemas descritos anteriormente, y que han sido sólo parcialmente resueltos, Avouris y sus colaboradores, de los laboratorios de investigación I.B.M. en Yorktown Heights en Nueva York, utilizando las técnicas de litografía que se utilizan para la fabricación de dispositivos de silicio han conseguido fabricar un transistor de grafeno que funciona a una frecuencia de 100GHz, superando todos los intentos anteriores.¹²

El método descrito por Geim y Novoselov en su primer artículo³ no es adecuado para fabricar copos de grafeno utilizables en la industria ya que no se tiene ningún control sobre la forma y tamaño de los mismos. La primera idea que se exploró para producir grafeno útil para aplicaciones prácticas fue la de crecer capas de grafeno en la superficie de cristales de carburo de silicio (SiC). El SiC es aislante y por lo tanto al final del proceso el grafeno crecido ya está depositado sobre un aislante y esto permite, en principio, un procesado posterior del grafeno más sencillo. Desgraciadamente, esta aproximación se encontró con el problema de que la interacción de las capas de grafeno con el substrato de SiC es bastante compleja. El método utilizado para crecer películas de grafeno en la superficie de SiC se basa en calentar el cristal para sublimar el silicio de las capas superficiales. De esta manera se consigue que las capas superficiales sean ricas en carbono. Un problema a tener en cuenta es la existencia de dos posibles terminaciones para los cristales de SiC. Una de las terminaciones es rica en silicio y en esta superficie el grafeno puede crecer como capa simple o doble. En estas películas de grafeno el número de defectos es demasiado elevado y su posición es aleatoria en la red de grafeno, lo que no les hace utilizables en aplicaciones industriales. La otra terminación de los cristales de carburo de silicio es en una superficie rica en carbono. En esta superficie, el grafeno

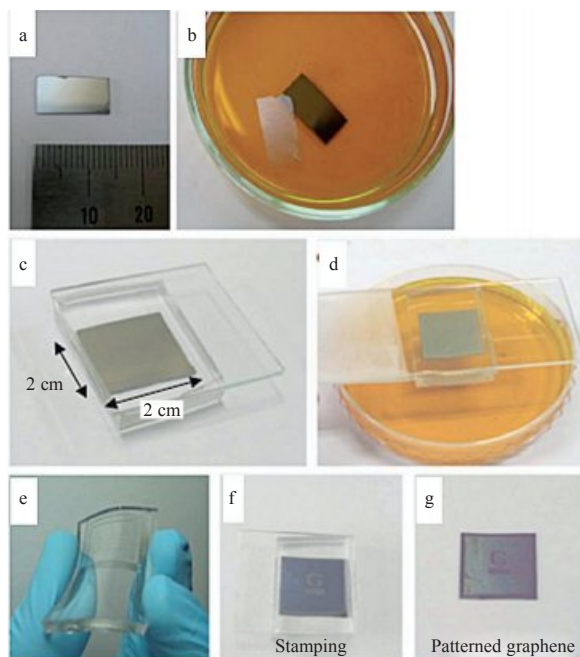


Figura 4. Procesos de transferencia para películas grandes de grafeno. (a) Película de grafeno de 1 cm de lado crecido en una película de níquel de 300 nm a su vez sobre óxido de silicio de 300 nm de espesor. (b) Película de grafeno flotando después de disolver la película de níquel en una disolución acuosa 1M de FeCl_3 . Esta película de grafeno puede ser transferida por contacto directo a cualquier substrato. (c) y (d) Método de transferencia seca utilizando un sello de polidimetilsiloxano (PDMS). Después de pegar el PDMS al grafeno (c), la capa de níquel se quita mediante un ataque químico usando de nuevo una disolución de FeCl_3 (d). (e) Las películas de grafeno pegadas al PDMS son transparentes y flexibles. (f) y (g) Se comprime el sello de PDMS con el grafeno contra una superficie de óxido de silicio y posteriormente se arranca el PDMS. Adaptado de la referencia 14.

que se crece es de varias capas de espesor, que están débilmente acopladas entre sí debido a que presentan un desorden rotacional entre ellas, en lo que se conoce como grafeno turbo estratificado.⁴ Estas capas mantienen la estructura electrónica del grafeno alrededor del punto de neutralidad de carga, pero la interacción con el substrato induce un fuerte dopaje (10^{13} cm^{-2}). La presencia de este nivel de dopaje de forma permanente limita severamente las posibles aplicaciones de estas películas de grafeno en la construcción de dispositivos electrónicos.

La ruta alternativa que se está explorando en estos momentos es la de crecer capas grafiticas epitaxialmente sobre superficies metálicas. El crecimiento se realiza exponiendo la superficie metálica caliente a una presión de, por ejemplo, etileno. La superficie metálica caliente actúa como catalizador para la ruptura de las moléculas, quedándose el carbono en la superficie y desorbiéndose el hidrógeno. Una vez que la película se ha enfriado se deposita un polímero sobre el grafeno y el substrato metálico se puede disolver mediante un ataque químico y posteriormente se puede transferir el grafeno a una superficie aislante, tal y como se puede ver en la Figura 4. Con este método se han producido copos de grafeno con tamaños laterales del orden de centímetros. Como discutiremos más adelante, el crecimiento de películas

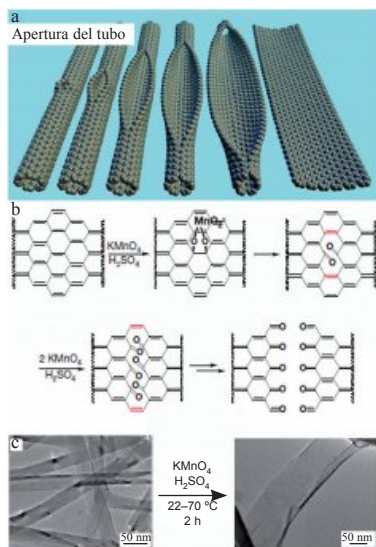


Figura 5. (a) Representación de la apertura gradual de un nanotubo de carbono para formar una cinta de grafeno. Los sitios con oxígeno no se muestran. (b) Mecanismo químico propuesto para la apertura de un nanotubo. (c) Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostrando la transformación de nanotubos de pared múltiple en cintas oxidadas de grafeno. Adaptado de la referencia 18.

de grafeno en superficies metálicas bien definidas presenta un interés fundamental por sí mismo.^{13,14,15}

Como se ha mencionado anteriormente, para poder utilizar el grafeno para la fabricación de dispositivos de lógica digital es necesario abrir un “gap” bien definido. Incluso antes de que se aislase el grafeno, los estudios teóricos predijeron que si el grafeno era cortado en tiras de 10 a 20 nanómetros de anchura, el confinamiento de los electrones en una dirección convertiría el material en un semiconductor. En 2007, el grupo de Philip Kim en la Universidad de Columbia y el de Phaedon Avouris en los laboratorios de investigación de IBM en Yorktown Heights informaron que mediante litografía habían sido capaces de cortar cintas de grafeno y conectarlas para hacer un dispositivo electrónico. Sin embargo, estos dispositivos tenían el problema de que la diferencia de conductividad entre los dos estados lógicos no era muy grande. El origen de este problema es, tal y como se ha mencionado anteriormente, que las cintas deben tener una anchura bien definida a nivel atómico y los bordes de las mismas deben ser rectos y libres de defectos. Esto es extremadamente difícil de conseguir mediante litografía. Un equipo de la Universidad de Stanford en Palo Alto, California dirigido por el químico Hongjie Dai, mejoró sustancialmente el rendimiento del dispositivo produciendo las cintas mediante un ataque químico.¹⁶ También se vio que estos dispositivos presentaban un dopaje de tipo *p*, por lo tanto, la conducción era realizada por cargas positivas. Para que estos dispositivos se puedan utilizar en aplicaciones prácticas es necesario producir transistores que funcionen tanto con cargas positivas como negativas. Para conseguir esto último, el grupo de Dai demostró que añadiendo grupos amino en los bordes de las cintas de grafeno podían conseguir un dopado de tipo *n* y fabricar dispositivos donde los portadores de carga son electrones.¹⁷ Recientemente, se han explorado otros mecanismos para la producción de cintas de grafeno abriendo nanotubos de

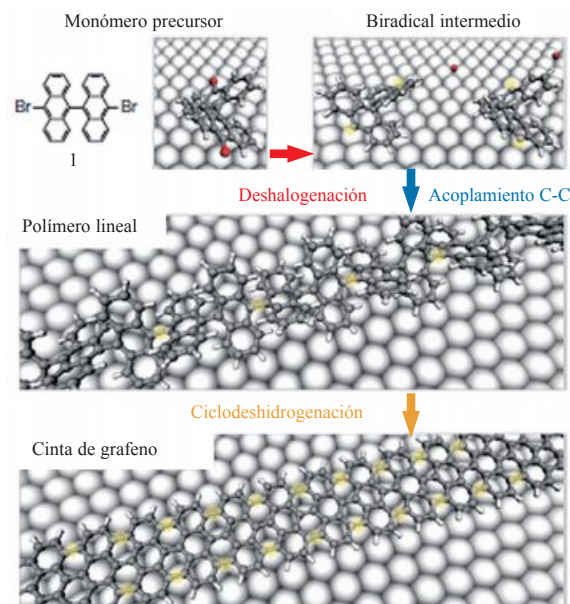


Figura 6. Pasos básicos para la creación de cintas utilizando un monómero de 10,10'-dibromo-9,9'-biantrileno. El modelo de bolas y varillas representa con gris los átomos de carbono, blanco el hidrógeno, rojo el bromo. Los átomos metálicos de la superficie se representan como esferas grandes blancas. Primero se produce una pérdida de los átomos de bromo del precursor funcionalizado. Después, tiene lugar la formación de polímeros lineales mediante enlace covalente entre los monómeros. Por último, tiene lugar la formación de una cinta de grafeno mediante una ciclodeshidrogenación. Adaptado de la referencia 20.

carbono mediante ataque químico^{18,19} tal y como se muestra en la Figura 5. Otra alternativa es depositar en una superficie metálica moléculas precursoras que tras ser calentadas en contacto con la superficie metálica reaccionan y producen cintas de grafeno con la anchura y la estructura atómica del borde bien definidas,²⁰ tal y como se describe en la Figura 6.

Como se muestra en los ejemplos anteriores, la Química tiene una importante contribución que realizar en la investigación de las propiedades del grafeno. Los conocimientos acumulados sobre la química del grafito y de los nanotubos de carbono son un excelente punto de partida para explorar la química del grafeno. A finales del siglo XIX y principios del XX se realizaron experimentos sometiendo al grafito al ataque de ácidos fuertes combinados con ciclos de calentamiento y oxidación.^{21,22,23,24} El resultado fue la formación de óxido de grafito que consiste en láminas de grafeno decoradas con numerosos grupos funcionales que contienen oxígeno. Cuando este material es calentado a 1000 °C se producen compuestos volátiles producto de la descarboxilación térmica del óxido de grafito que quedan atrapados entre las placas de grafeno y reducen la interacción entre las mismas. Para eliminar completamente los grupos funcionales que contienen oxígeno es necesario un tratamiento con agentes reductores como la hidracina o el NaBH_4 . Siguiendo esta ruta no se ha conseguido, hasta la fecha, recuperar completamente la forma original de la red hexagonal del grafeno y por lo tanto las propiedades electrónicas que hacen del grafeno un material único.

En la búsqueda de un método para preparar copos de grafeno se ha explorado la utilización de ultrasonidos aplicados a las muestras de grafito. Estos tratamientos permiten la sepa-

ración de las láminas de grafeno y antes de que se produzca la reagrupación de las mismas se procede a una funcionalización de las láminas de grafeno utilizando agentes como radicales,^{25,26} flúor,^{27,28} sales de diazonio^{29,30,31} y nitrenos.³² Todas las aproximaciones que se basan en una funcionalización covalente del grafeno tienen en común la necesidad de cambiar los orbitales híbridos de la configuración sp^2 a la sp^3 . Esto induce alteraciones en la simetría de la red cristalina del grafeno que a su vez modifica la estructura electrónica. El resultado es que este método permite, en teoría, modificar las propiedades electrónicas del grafeno pero a su vez hace más difícil su utilización como método para crecer muestras de tamaño macroscópico de grafeno ya que es difícil recuperar completamente la perfección de la red de grafeno.

Una ruta alternativa para estabilizar láminas de grafeno en solución es hacer un tratamiento con ultrasonidos en solventes orgánicos. Solvente orgánico como NMP o GBL son altamente eficientes estabilizando láminas que contienen unas pocas capas de grafeno y evitando su agregación de nuevo para formar grafito.³³ También se han suspendido en solución acuosa láminas de grafeno utilizando surfactantes anfifílicos. Este es un proceso que está gobernado por efectos hidrofóbicos.³⁴ Como se puede ver hay diversas estrategias basadas en procesos químicos para la obtención de láminas de grafeno dispersas en diversos medios empezando con un cristal de grafito. En cualquier caso las técnicas usadas deben tener el grado justo de agresividad que permite el grafito y simultáneamente preservar la estructura intacta de las capas de grafeno.

En la superficie del grafeno, de forma similar a la superficie del grafito, puede adsorberse diversos átomos, iones y moléculas (por ejemplo, NO_2 , NH_3 , K^+ , y OH^-). Estas especies se adsorben débilmente en el grafeno pero actúan como donantes o aceptores de electrones. Esto produce en el grafeno un cambio en el tipo y en la concentración de los portadores de carga. Estas modificaciones inducen cambios en la conductividad del grafeno y permiten detectar la adsorción de una sola molécula.³⁵ Otras especies como el H^+ inducen una modificación en los orbitales híbridos de los átomos de carbono, pasando de ser sp^2 a ser sp^3 . Una de las consecuencias es que la red de grafeno se ve distorsionada, con los átomos de carbono enlazados al hidrógeno saliendo fuera del plano. Esta distorsión hace que el grafeno pase de ser un semimetal a ser un aislante que ha sido bautizado como “grafano”. La transformación es reversible, ya que al calentar la muestra los átomos de hidrógeno se desprenden y el grafeno vuelve a ser un semimetal.³⁶

El grafeno adsorbido en superficies metálicas es un problema antiguo en la industria de la catálisis heterogénea donde, para reacciones que involucran hidrocarburos, la deposición de películas de carbono en la superficie del catalizador metálico suponía el envenenamiento del mismo y el fin de la reacción.³⁷ Actualmente el estudio del grafeno es un campo que presenta una gran actividad dentro de la Física de Superficies. Las películas ultra delgadas de grafito han sido conocidas y estudiadas por la comunidad de la Física de Superficies desde los años 70 del siglo pasado.³⁸ Incluso el crecimiento de una sola capa de grafito en diversos sustratos metálicos fue descrito hace más de 30 años. En aquel entonces, las técnicas experimentales existentes limitaron bastante los estudios experimentales que se podían realizar en estas muestras. En condiciones de ultra alto vacío las capas de gra-

feno se han preparado por segregación del carbono disuelto en el volumen de los cristales metálicos o bien por la descomposición de moléculas que contienen carbono utilizando las propiedades catalíticas de la superficie metálica. El segundo método tiene la ventaja de que una vez que la capa de grafeno se ha formado, la superficie no cataliza la ruptura de más moléculas y el proceso finaliza automáticamente una vez que la capa de grafeno está completa. Esta es la razón por la que se produce la desactivación de los catalizadores metálicos en los procesos de catálisis heterogénea.³⁷ Desde el punto de vista de la Física de Superficies el grafeno crecido en superficies metálicas cristalinas es un problema muy interesante.

En los tres últimos años diversos grupos han utilizado las técnicas de barrido de sonda local como el microscopio de efecto túnel o el microscopio atómico de fuerzas para estudiar la geometría y la estructura electrónica de grafeno crecido epitaxialmente en diferentes sustratos metálicos tales como Ir(111), Pt(111), Ni(111) y Ru(0001).³⁹ Como se ha descrito anteriormente, el grafeno crecido en sustratos metálicos es importante como método de producir muestras de grafeno de gran tamaño lateral después de disolver el metal. Pero además, el grafeno crecido en sustratos metálicos es también importante desde el punto de vista de la Física Fundamental ya que dependiendo del sustrato, la interacción con el grafeno es muy diferente y esto produce películas de grafeno con estructuras electrónicas muy diferentes.⁴⁰ Para sistemas como el Ir(111), la estructura electrónica del grafeno permanece básicamente inalterada ya que la interacción entre el grafeno y el iridio es muy débil.⁴¹ Por el contrario para el caso del grafeno crecido sobre Ru(0001) la interacción con el metal está periódicamente modulada y modifica la estructura electrónica del grafeno.⁴² En ambos casos las películas de grafeno se crecen en condiciones de ultra alto vacío mediante la descomposición térmica a 1200 K de moléculas de etileno. La formación de la capa de grafeno en ambos sustratos se reconoce fácilmente por la presencia de un patrón de moaré debido a la diferencia de parámetro de red entre la película de grafeno y el sustrato metálico. En rutenio la capa de grafeno presenta un arreglo triangular de protuberancias separadas unos 3 nm. En el panel izquierdo de la Figura 7 se muestra una imagen de alta resolución medida en ultra alto vacío con un microscopio túnel de barrido en la que se ven simultáneamente la estruc-

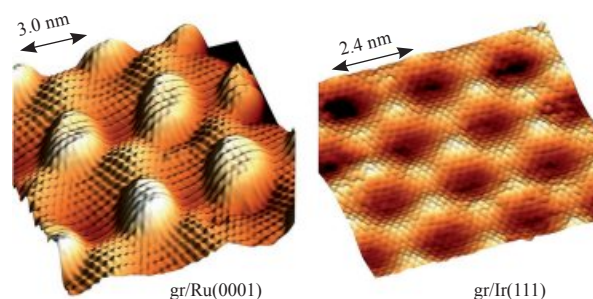


Figura 7. Panel de la derecha: imagen de topografía de $8 \times 8 \text{ nm}^2$ de la superficie de grafeno/Ru(0001) mostrando la modulación debida al patrón de moaré con la corrugación de la estructura atómica superpuesta. Panel de la izquierda: imagen de topografía $7 \times 7 \text{ nm}^2$ de la superficie de grafeno/Ir(111) mostrando la modulación debida al patrón de moaré con la corrugación atómica de los átomos de carbono superpuesta.

tura atómica superpuesta en la superestructura del patrón de moaré. La altura aparente del patrón de moaré presenta una variación muy fuerte de la altura aparente en función del voltaje utilizado para medir la imagen lo que indica una fuerte modulación de la estructura electrónica de la capa de grafeno.

El grafeno crecido en Ir(111) presenta diversas estructuras de moaré dependiendo de la rotación entre la red atómica del carbono y la del Ir(111). El panel de la derecha en la Figura 7 se muestra una imagen de alta resolución medida en ultra alto vacío con un microscopio túnel de barrido en la que se ven simultáneamente la estructura atómica superpuesta en la superestructura del patrón de moaré. En el caso del patrón de moaré del grafeno en Ir(111) la altura aparente del moaré no cambia con el voltaje utilizado para medir las imágenes. La interacción entre el sustrato metálico y el irido es muy débil y por lo tanto la estructura electrónica de grafeno es espacialmente homogénea.

Para grafeno crecido en Ru(0001) hay variaciones periódicas en la geometría y la estructura electrónica porque la intensidad de la interacción química entre los átomos de carbono y los de rutenio está modulada con la periodicidad del patrón de moaré. Mediante espectroscopia túnel de barrido resuelta espacialmente se puede observar estas inhomogeneidades (ver Figura 8) que consisten en un aumento del número de electrones cerca del nivel de Fermi en las partes altas del patrón de moaré mientras que hay un aumento de la estructura electrónica vacía en las partes bajas del patrón de moaré. La modulación en la interacción química produce no sólo un cambio en la estructura electrónica del grafeno cerca del nivel de Fermi si no que también produce una modulación en el potencial electrostático de la superficie. En las zonas en las que el grafeno está enlazado químicamente con el rutenio hay una acumulación de carga entre el grafeno y el rutenio, esta acumulación de carga modifica el dipolo superficial y esto, a su vez, tiene influencia en el valor del potencial electrostático de la superficie. En las zonas donde el grafeno no está enlazado químicamente con el rutenio no existe dicha acumulación de carga entre el grafeno y el rutenio y el dipolo superficial tiene un valor diferente y lo mismo ocurre con el potencial superficial. Dichas variaciones del potencial superficial han sido medidas mediante la adsorción de átomos de xenón en la superficie de grafeno y la medida mediante espectroscopia de rayos X de la posición en energía de los electrones situados en los niveles profundos del xenón.⁴³ Dichas medidas dan una variación en el potencial de superficies de unos 0,25 eV al ir desde la parte de abajo del

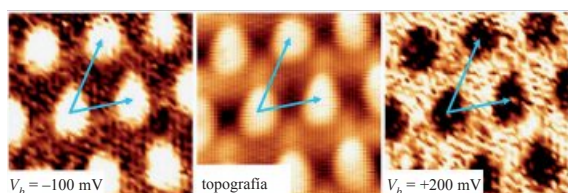


Figura 8. Las imágenes de la izquierda y la derecha son mapas de conductancia diferencial, que está íntimamente relacionada con la densidad de estados electrónicos a las energía indicadas, medidas por encima y por debajo del nivel de Fermi para una película de grafeno crecida sobre Ru(0001). La imagen central muestra la topografía medida simultáneamente. Imagen adaptada de la referencia 42.

moaré a la parte de arriba, siendo el valor del potencial de superficies más alto en la parte de arriba del moaré.

La falta de homogeneidad en el potencial de superficie puede ser medida con una resolución espacial mejor que el nanómetro midiendo la posición en energía de los estados vacíos que aparecen entre la punta y la muestra en un microscopio de efecto túnel de barrido cuando el potencial aplicado entre la punta y la muestra es mayor que la función de trabajo de esta última. Estos estados vacíos se llaman resonancias de emisión de campo (*Field Emission Resonances* en inglés). El microscopio de efecto túnel se utiliza en el modo de corriente constante, de tal forma que la distancia entre la punta y la muestra cambia para mantener la corriente túnel constante mientras se varía el voltaje aplicado entre punta y muestra. En este caso el campo eléctrico existente entre la punta y la muestra es constante y la posición en energía de estas resonancias de emisión de campo viene dada por una expresión matemática encontrada por Gundlach en los años 60.⁴⁴ Lo más importante de esa expresión es que la posición en energía de las resonancias de emisión de campo está ligada al valor del potencial de superficie. Aplicando este método a las películas de grafeno crecidas en Ir(111) y Ru(0001) encontramos que en el caso del grafeno en Ir(111) no hay ninguna variación en la posición energética de las resonancias de emisión de campo en función de la posición en el patrón de moaré donde las midamos. Por el contrario cuando este experimento se realiza en una película de grafeno crecida sobre Ru(0001) se observa inmediatamente una fuerte modulación en la posición en energía de la primera resonancia de emisión de campo, tal como se puede ver en la Figura 9. Debido entre otras cosas a la modulación del potencial de superficie⁴⁵ la primera resonancia aparece a +4,5 V únicamente en la parte de arriba del moaré y por el contrario en la parte de abajo aparece a +4,9 V.

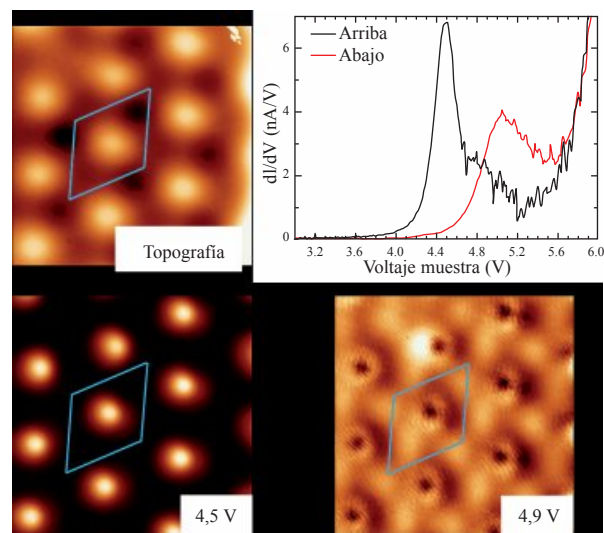


Figura 9. (a) Imagen de topografía $8 \times 8 \text{ nm}^2$ del grafeno crecido en Ru(0001). La gráfica muestra la intensidad y posición en energía de la primera resonancia de emisión de campo cuando son medidas en la parte de arriba (curva negra) o en la parte de abajo (curva roja) del patrón de moaré. (b) y (c) mapas de conductancia diferencial medidos a las energías de la primera resonancia de emisión de campo. Se puede apreciar en el panel (b) como la resonancia aparece a +4,5 V únicamente en la parte de arriba del patrón de moaré.

Una vez caracterizadas las propiedades de las capas de grafeno crecidas sobre diferentes sustratos metálicos, podemos utilizar estas superficies para adsorber moléculas y estudiar su interacción sobre el grafeno estructurado por la influencia del metal. La absorción de moléculas en grafeno se está convirtiendo en un tema candente de investigación por diversas razones. La primera es que tal y como se discutió anteriormente se pueden usar las moléculas para dopar el grafeno y modificar su estructura electrónica.^{17,36} Otro foco de interés es el desarrollo de la química del grafeno de la misma forma que se ha desarrollado la química de los nanotubos o los fullerenos^{46,47} y, finalmente, porque debido a su peculiar estructura electrónica el grafeno se puede utilizar para desacoplar electrónicamente moléculas de los sustratos metálicos.

La adsorción de moléculas en superficies de cristales metálicos en condiciones de ultra alto vacío ha sido un campo de investigación muy activo en los últimos años. Las moléculas depositadas en sustratos metálicos habitualmente ven modificada su estructura electrónica y su geometría debido a la interacción con la superficie.⁴⁸ De hecho, los orbitales moleculares se ven fuertemente modificados debido a la interacción con los estados metálicos de la superficie. Para evitar esto, en los últimos años se han estado utilizando películas delgadas de haluros alcalinos o de óxidos metálicos crecidos sobre las superficies metálicas para aislar a estas últimas de las moléculas. La drástica reducción de la interacción entre las moléculas y el metal producida por estas películas delgadas ha permitido la manipulación y estudio de moléculas individuales con sus propiedades químicas inalteradas después de adsorberlas sobre los haluros alcalinos o los óxidos metálicos. De todas formas estos sustratos presentan algunos problemas tales como la dificultad de crecer películas delgadas de espesores uniformes y libres de defectos para el caso de los óxidos metálicos o el hecho de que la superficie es polar, en el caso de los haluros alcalinos.

Tanto el 7,7',8,8'-tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQ) como el 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetraciano-*p*-quinodimetano (F_4 -TCNQ), son dos moléculasceptoras de electrones^{49,50} que han sido usadas para dopar el grafeno con huecos.^{51,52} La estructura de ambas moléculas es muy similar. En el caso del TCNQ el anillo central está unido a cuatro átomos de hidrógeno que, en fase gas, presentan un potencial electrostático positivo en oposición a los cuatro grupos ciano en los extremos de las moléculas, que presentan un potencial electrostático negativo. En el caso del F_4 -TCNQ el anillo central está conectado a cuatro átomos de flúor, que hace que la molécula sea todavía mejor aceptor de electrones. Cuando estas moléculas son depositadas en el grafeno crecido en Ir(111) el ordenamiento en la superficie viene determinado fundamentalmente por las interacciones intermoleculares.⁵³ Por el contrario cuando estas moléculas son depositadas en grafeno crecido sobre Ru(0001) ambas son sensibles a la modulación del potencial de superficie y se absorben en la parte de abajo del patrón de moaré donde el potencial de superficie es más bajo y por lo tanto a ambas moléculas les es más fácil extraer carga de la superficie tal y como se muestra en el panel de la izquierda de la Figura 10 para el caso del F_4 -TCNQ. Debido a que el grafeno aísla las moléculas del sustrato metálico y que no hay una fuerte interacción química entre éstas y el grafeno puede-

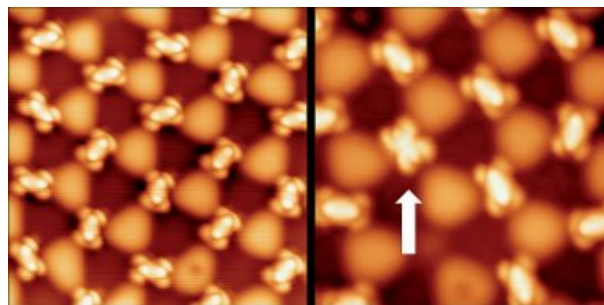


Figura 10. Panel de la izquierda: Imagen túnel de barrido de $12 \times 12 \text{ nm}^2$ de F_4 -TCNQ depositadas en grafeno/Ru(0001). Las moléculas ocupan la parte de abajo del patrón de moaré. Se puede apreciar que gracias a que el grafeno desacopla la molécula del sustrato metálico se obtiene resolución intramolecular. Panel de la derecha: Imagen túnel de barrido $9 \times 9 \text{ nm}^2$ de TCNQ y F_4 -TCNQ coevaporadas sobre grafeno/Ru(0001) ambas moléculas ocupan la parte de abajo del patrón de moaré y son fácilmente distinguibles entre sí. La flecha blanca señala una molécula de TCNQ.

mos obtener resolución intramolecular y distinguir a simple vista en las imágenes de microscopía de efecto túnel ambas moléculas entre sí, tal y como se puede ver en el panel de la derecha de la Figura 10 donde una sola molécula de TCNQ (marcada con una flecha blanca) está rodeada de varias de F_4 -TCNQ y es fácilmente distinguible.

En conclusión se puede decir que el logro experimental de Geim y Novoselov aislando el grafeno por primera vez y siendo capaces de medir algunas de sus características electrónicas ha revolucionado diversos campos de la ciencia y la tecnología. El impacto de su trabajo en la investigación básica se ve claramente en el número de artículos en disciplinas muy dispares que se publican anualmente teniendo el grafeno como tema de estudio. Desde el punto de vista de la tecnología es muy posible que en un futuro cercano asistamos a la comercialización de los primeros dispositivos basados en grafeno.

Bibliografía

1. *The Nobel Prize in Physics 2010*. Nobelprize.org. http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/
2. L. Landau. *Phys. Z. Sowjetunion* **1937**, *11*, 26–35.
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
4. M. Orlita, C. Faugeras, P. Plochocka, P. Neugebauer, G. Martinez, D. K. Maude, A. -L. Barra, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. de Heer, M. Potemski, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 267601–1–4.
5. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **2005**, *438*, 197–200.
6. A. F. Young, P. Kim, *Nat. Phys.* **2009**, *5*, 222–226.
7. N. Levy, S. A. Burke, K. L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A. H. Castro Neto, M. F. Crommie, *Science* **2010**, *329*, 544–547.
8. A. Shytov, M. I. Katsnelson, L. S. Levitov, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 246802–1–4.
9. A. V. Shytov, D. A. Abanin, L. S. Levitov, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 016806–1–4.
10. F. Schwierz, *Nature Nanotech.* **2010**, *5*, 487–496.

11. http://www.itrs.net/Links/2010ITRS/2010Update/ToPost/2010_Update_Overview.pdf
12. X. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Y. Chiu, A. Grill, P. Avouris. *Science* **2010**, *327*, 662–665.
13. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. N. Ezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kon, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 30–35.
14. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. -H. Ahn, P. Kim, J. -Y. Choi, B. H. Hong, *Nature*, **2009**, *457*, 706–710.
15. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2009**, *324*, 1312–1314.
16. X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, *319*, 1229–1232.
17. X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo, H. Dai, *Science* **2009**, *324*, 768–771.
18. D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitiskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, *Nature* **2009**, *458*, 872–877.
19. L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* **2009**, *458*, 877–880.
20. J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, *466*, 470–473.
21. B. Brodie, *Ann. Chim. Phys.* **1860**, *59*, 466–471.
22. L. Satudenmaier, *Chem. Beritch.* **1898**, *31*, 1481–1487.
23. V. Kohlenschütter, P. Haenni, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, **1918**, *105*, 121.
24. W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
25. H. Liu, S. Ryu, Z. Chen, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17099–17101.
26. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Kastnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Science* **2011**, *323*, 1215–1218.
27. R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Karvets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Kastnelson, H. M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Small*, **2010**, *6*, 2877–2884.
28. R. Zbořil, F. Karlický, A. B. Bourlinos, T. A. Steriotis, A. K. Stubos, V. Georgakilas, K. Šafařová, D. Jančík, C. Trapalis, M. Otyepka, *Small* **2010**, *6*, 2885–2891.
29. J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W. F. Hwang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16201–16206.
30. Y. Zhu, A. L. Higginbotham, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5284–5291.
31. R. Sharma, J. H. Baik, C. J. Perera, M. S. Strano, *Nano Letters* **2010**, *10*, 398–405.
32. L. -H. Liu, M. M. Lerner, M. Yan, *Nano Letters* **2010**, *10*, 3754–3756.
33. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchinson, V. Scardaci, A. C. Ferrari, N. J. Coleman, *Nature Nanotech.* **2008**, *3*, 563–568.
34. M. Lotya, P. J. King, U. Khan, S. De, J. N. Coleman, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4238–4246.
35. F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 652–655.
36. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Science* **2009**, *323*, 610–613.
37. R. Sclögl en Handbook of Heterogenous Catalysis vol 1, p. 357 **2008** Editado por G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp.
38. Ch. Oshima, A. Nagashima, *J. Phys.: Condens. Matter.* **1997**, *9*, 1–12.
39. J. Wintterlin, M. -L. Bocquet, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1841–1852.
40. A. B. Preobrajenski, N. L. Ng, A. S. Vinogradov, N. Mårtensson, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 073401–1–6.
41. I. Pletikosić, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 056808–1–4.
42. A. L. Vázquez de Parga, F. Calleja, B. Borca, M. C. G. Passeggi, J. J. Hinarejos, F. Guinea, R. Miranda, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 106802–1–4.
43. T. Brugger, S. Günther, B. Wang, J. H. Dil, M. -L. Bocquet, J. Osterwalder, J. Wintterlin, T. Greber, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 045407–1–6.
44. K. H. Gundlach, *Solid State Electron.* **1966**, *9*, 949.
45. B. Borca, S. Barja, M. Garnica, D. Sánchez-Portal, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, C. F. Hermanns, J. J. Hinarejos, A. L. Vázquez de Parga, A. Arnau, P. M. Echenique, R. Miranda, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 036804–1–4.
46. L. Sánchez, R. Otero, J. M. Gallego, R. Miranda, N. Martín, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2081–2085.
47. D. Écija, R. Otero, L. Sánchez, J. M. Gallego, Y. Wang, M. Alcamí, F. Martín, N. Martín, R. Miranda, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 7874–7877.
48. T. -Ch. Tseng, C. Urban, Y. Wang, R. Otero, S. L. Tait, M. Alcamí, D. Écija, M. Trelka, J. M. Gallego, N. Lin, M. Konuma, U. Starke, A. Nefedov, A. Langner, C. Wolf, M. A. Herranz, F. Martín, N. Martín, K. Kern, R. Miranda, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 374–378.
49. H. Pinto, R. Jones, J. P. Goss, P. R. Briddom, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 402001–1–4.
50. B. Milián, R. Pou-Amérigo, R. Viruela, E. Ortí, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *391*, 148–151.
51. C. Coletti, C. Riedl, D. L. Lee, B. Krauss, K. von Klitzing, J. -H. Smet, U. Starke, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 235401–1–4.
52. J. T. Sun, Y. H. Lu, W. Chen, Y. P. Feng, A. T. S. Wee, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 155403–1–6.
53. S. Barja, M. Garnica, J.J. Hinarejos, A. L. Vázquez de Parga, N. Martín, R. Miranda, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 8198–8201.

