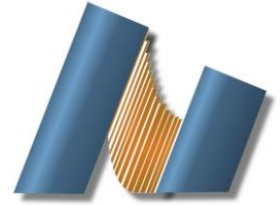




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA



LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA
MICROELECTRÓNICA Y NANOFABRICACIÓN

**CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL GRAFENO Y ÓXIDO DE
GRAFENO DEPOSITADOS SOBRE LA SUPERFICIE (0001) DEL ÓXIDO DE ZINC POR
MICROSCOPIA Y ESPECTROSCOPIA TÚNEL**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:
PATSY ARELY MIRANDA CORTEZ

DIRECTOR DE TESIS
DR. MANUEL HERRERA ZALDIVAR

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, OCTUBRE 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hago constar que el trabajo que presento es una obra original, sus contenidos son ilícitos y no perjudican los intereses y derechos de terceros en materia de propiedad industrial, intelectual, secreto comercial o cualquier otro protegido por ordenamiento. Asimismo, decreto que los textos, datos, imágenes y otros materiales presentes en este escrito han sido incorporados en base al derecho de cita y sin conculcar los derechos de estos terceros.

Patsy Arely Miranda Cortez

Resumen

En este trabajo de investigación hemos usado las técnicas de microscopía túnel de barrido (STM), en condiciones de ultra alto vacío (UHV), para determinar la estructura electrónica del grafeno y óxido de grafeno depositado en ZnO (0001). Los resultados obtenidos confirman que el grafeno no modifica sus propiedades semimetálicas al depositarse sobre dicha superficie, más aún, revelan que presenta un exceso de portadores de carga tipo electrones. Este hecho pudo constatarse ubicando el nivel de Fermi a energías correspondientes a la banda de conducción del grafeno, lo cual fue consistentemente observado en curvas de conductancia túnel adquiridas a diferentes separaciones entre punta y muestra.

Así mismo, hemos observado que el óxido de grafeno forma dos patrones de Moiré al depositarse sobre el ZnO (0001), con parámetros de red ($a = b$) para las dos superceldas hexagonales de 7 y 10 Å, correspondientes a ángulos de rotación entre monocapas $\theta = 20^\circ$ y 15° , respectivamente. Finalmente, las mediciones de espectroscopia túnel revelaron que el óxido de grafeno no presenta una brecha prohibida de energía como era de esperarse para este material, revelando además una alta densidad de electrones libres como portadores mayoritarios. Esto último también se confirmó adquiriendo curvas de conductancia túnel a diferentes separaciones entre la punta del STM y la muestra en estudio, encontrando consistentemente que el nivel de Fermi de este material se ubicó en su banda de conducción.

Palabras clave: Grafeno, Óxido de Grafeno, ZnO, Espectroscopía túnel, Microscopía túnel, Bandas de Valencia y de Conducción, Cono de Dirac, Energía de Fermi, Patrones de Moiré.

Resumen aprobado por:

Dr. Manuel Herrera Zaldivar
Director de tesis

Dedicatoria

A los creadores de todos mis logros, mis padres: Patricia y Heriberto.

A mis compañeros de vida, mis hermanos, Kevin y Edwin.

A mis otros papás, Papi Chava y Mami Licha.

A mis abuelitos, Ito Beto e Ita Irma.

A mi hermana, Mary.

Siempre con amor.

Agradecimientos

En este momento de mi vida, este es el trabajo más importante que he hecho, y quisiera ampliamente agradecer a todas y cada una de las personas que han formado parte de los pasos que me han llevado a concluir con este proyecto.

En primer lugar, quiero agradecer infinitamente a mis padres que han hecho cada uno de mis pasos posibles, por apoyarme en mis decisiones, ayudarme con absolutamente todo lo que pueden, cuidarme con tanta devoción, creer siempre en mí, y alentarme a superarme y ser mejor día con día. Mamá, Papá, todos mis logros son gracias a ustedes, no pude haber pedido mejores padres, los amo inmensamente.

Al Dr. Manuel Herrera, con quien ha sido un verdadero honor trabajar. Le agradezco aceptar ser mi director de tesis, todo el apoyo que me ha brindado, su tiempo, su atención, su compromiso y todo el conocimiento que me ha compartido con tanto entusiasmo y amabilidad. Más aún, por motivarme a convertirme en una gran científica y creer siempre en mí.

Al Dr. Eduardo Murillo, por haber sido uno de mis pilares durante mi licenciatura estando presente desde el primer día, por apoyarme, enseñarme y ayudarme siempre que estuvo en su poder hacerlo. Finalmente, por estar presente en mi último paso de la licenciatura, dedicando su tiempo y aportando aún más conocimiento. A la M.C. Carolina Bohórquez, académicamente hablando, por aceptar ser parte de mi jurado y haber sido parte del proceso de esta tesis, estando con total disposición de ayudarme con cualquier cosa. Gracias totales.

Agradezco también a mis compañeros de vida, mis hermanos Kevin y Edwin, que me han apoyado y me han ayudado en todo lo que han podido, por estar conmigo en todo este proceso creyendo en mí indudablemente. Ustedes son mi más grande inspiración, los amo. También a mi primo Braian que ha estado presente en mi vida como un hermano para mí.

Agradezco a mis abuelitos, que han sido testigos de todos y cada uno de mis pasos, por estar siempre conmigo, por procurar mi bienestar y mi felicidad, cuidándome y aconsejándome con su basta sabiduría, soy una nieta demasiado afortunada por tenerlos. Ito, Ita, Papi Chava y Mami Licha, gracias infinitas, los amo.

A mis tíos Brenda, Chuy, Tito, Tury y Dina por estar al pendiente de mí desde siempre, cuidarme, tener largas charlas sobre mi futuro y aconsejarme. A Mary, por ser una hermana

para mí, por ayudarme en absolutamente todo, incluso en lo que ni yo sabía, estar siempre para mí, y ser uno de mis pilares. A todos mis primos: Sophia, Azul, Alonsito, Valeria, Elías, Arturito, Axel, Carlos y Yuly por llenarme mis días de sonrisas. Mil gracias, los amo.

A mis amigos Johann, Alina, Brandon y Aile, por estar conmigo siempre, por ser una parte muy importante de mi vida. A mis amigos Iván, Roberto y Ángel, por compartir tantos años conmigo. También a Yanina, Enrique, Jackeline y Víctor. Los quiero mucho.

A mis amigos de la universidad que pronto me hicieron verlos como una segunda familia e hicieron que cada día de clases fuera de todo menos aburrido. A Ale, por llenar mis días de luz, de risas y hacerme saber que estás conmigo siempre. A Josh por hacerme tan feliz con tu persona tan bonita; un día brillaremos como oro. A Kike, por ser el mejor partner para trabajos en equipo y discusiones tan fructíferas. A Balam por todo su apoyo y hacerme reír infinitas veces. A Dey, por regalarme tantas sonrisas y hacer bonitos mis días con tu compañía. A Mau, por escucharme con paciencia siempre. A Rommel, por añadir diversión a mis días y por las pláticas de temas tan diversos. A Jaime por enseñarme tantas cosas con tanta paciencia. A Mani, por ayudarme siempre que estuvo en su disposición. Y claro que no puedo dejar sin mencionar a Ame, Juan Carlos, Tona, Pacheco, Mireles, Sandra, Diana, Valeria, Jessica, Perla, Mata, Marco y Luis. Además, también quisiera agradecer a mis buenos amigos de la licenciatura que no fueron de mi generación. Gracias a todos por enseñarme tanto, por todas las anécdotas que me dejaron, por provocarme tantas sonrisas y principalmente, por su amistad; se llevan un lugar muy especial en mi corazón.

A mis profesores de la licenciatura que me enseñaron tanto, a los que me presentaron retos, a los que fueron más amables y considerados, y a los que fueron ambos; me hicieron amar aún más este paso en mi formación académica: Ochoa, Ricardo Zúñiga, Jesús Siqueiros, Juan Carlos García, Ana Misque, Yari, Gabriel Alonso, Hlinh, Betito COF, Roberto Sanginés, Gibraham, Manuel Núñez, Joel Castro, José Valenzuela, Gabriela Navarro, Francisco Mireles, Hugo Borbón, Pepe Romo, Efraín, Duilio y Jonathan, Aritz, Isabel Pérez, Leonel Cota, y particularmente a Ana Rodríguez y a Oscar Raymond. También agradezco a todos los profesores que me dejaron grandes enseñanzas a lo largo de toda mi trayectoria académica, les guardo un lugar especial. Agradezco también al equipo de investigación del Dr. Herrera que estuvieron siempre dispuestos a apoyarme con este proyecto, y al personal detrás del proceso administrativo de la licenciatura que han hecho esto posible.

Índice

Lista de Figuras	1
I. Introducción	6
II. Antecedentes	8
II.1. Grafeno y óxido de grafeno.	8
II.2. ZnO.	12
II.3. Alcance de este trabajo de tesis.	13
II.4. Hipótesis.	14
II.5. Objetivo general.	14
II.5.1. Objetivos específicos.	14
III. Método Experimental	15
III.1. Técnicas Experimentales.	15
III.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	15
III.1.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).	17
III.1.3. Microscopía Túnel de Barrido (STM).	18
III.1.4. Espectroscopia de efecto túnel (STS)	20
III. 2. Preparación de muestras	24
III.2.1. Óxido de Zinc	24
III.2.2. Grafeno	25
III.2.3. Óxido de Grafeno	25
IV. Monocristales de Grafito y ZnO (0001)	27
IV.1. Grafito Piroclítico	27
IV.1.1 STM.	27
IV.2. Óxido de Zinc	28
IV.2.1. STM	28
V. Grafeno	30

V.1. SEM	30
V.2.2. AFM	32
V.2.3. STM	35
V.2.4. STS	37
VI. Óxido de Grafeno	42
VI.1. Óxido de Grafeno 1:100	42
VI.1.1. SEM	42
VI.1.2. STM	42
VI.2. Óxido de Grafeno 1:600	45
VI.2.1. AFM	45
VI.2.2. STM	47
VI.2.3. STS	53
VII. Conclusiones	56
VIII. Referencias	57
IX. Anexos	61

Lista de Figuras

	Página
<hr/>	
Antecedentes	
<hr/>	
2.1 a) Estructura hexagonal del grafeno formada por dos subredes de Bravais A y B con un parámetro de red de 1.42 Å b) Enlaces σ y π formados por orbitales híbridos sp^2 y orbitales $2p_z$ del carbono, respectivamente <i>Imagen tomada de:</i> https://en.wikipedia.org/wiki/Electronic_properties_of_graphene	8
<hr/>	
2.2 a) Estructura cristalina del grafeno mostrando los vectores de la celda unitaria \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 de la red hexagonal. b) Espacio recíproco de la red hexagonal mostrando la 1ª zona de Brillouin con vértices equivalentes K y K' y vectores unitarios \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 . c) Diagrama de energías de los electrones mostrando que la banda de conducción (π^*) y valencia (π) se unen en los puntos de Dirac. d) Cono de Dirac representando las uniones de las bandas de conducción y valencia en el espacio recíproco. <i>Imagen tomada de:</i> https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1703/1703.04241.pdf	9
<hr/>	
2.3 Curvas de la densidad de estados (DOS) como función de la energía en metales, semiconductores y grafeno. Para un metal se tienen bandas parcialmente llenas y una densidad de estados finita en el nivel de Fermi. Para un semiconductor se tiene llena la banda de valencia y existe un gap en la energía de Fermi. Para el grafeno se tiene un caso crítico donde las bandas se encuentran bien definidas, pero el gap entre ellas es de 0 eV. <i>Imagen modificada de:</i> https://docplayer.net/20805755-Graphene-and-the-quantum-spin-hall-effect.html	10
<hr/>	
2.4 Típica estructura cristalina del óxido de grafeno. <i>Imagen tomada de:</i> https://nanobiographite.com/grapheneoxide.php	11
<hr/>	
2.5 Bandas de valencia (VB) y conducción (CB) del grafeno y del óxido de grafeno. <i>Imagen tomada de:</i> https://www.researchgate.net/figure/Simplified-chemical-and-band-structures-of-graphene-and-graphene-oxide-VB-valence_fig1_330684918	11
<hr/>	
2.6 Celda unitaria del ZnO con estructura cristalina tipo wurtzita, donde se muestra una geometría hexagonal, o triangular, en el plano basal (0001). <i>Imagen tomada de:</i> https://www.researchgate.net/figure/Unit-cell-of-zinc-oxide-The-low-index-surface-planes-as-well-as-the-main-lattice_fig1_225808144	12
<hr/>	
Método Experimental	
<hr/>	
3.1 Esquema de las señales generadas como consecuencia de la interacción electrón-espécimen.	15
<hr/>	

Imagen modificada de: <https://www.atriainnovation.com/microscopia-electronica-de-barrido-sem-utilidades/>

3.2 Diagrama de las partes que componen un microscopio electrónico de barrido convencional. 16

3.3 Imagen del microscopio electrónico de barrido JEOL JIB-4500 utilizado en este proyecto. 16

3.4 Esquema de un microscopio de fuerza atómica típico. 17
Imagen tomada de: Bohórquez C., 2017.

3.5 Fuerzas interatómicas en función de la distancia. 18
Imagen tomada de: Bohórquez C., 2017.

3.6 Esquema simplificado de un microscopio de efecto túnel. 19
Imagen tomada de: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-tunneling-microscopy/>

3.7 a) Configuración de una unión polarizada positivamente en un STM. El voltaje es aplicado a la muestra y la corriente de tunelamiento es medida en la punta. b) Diagrama de energía de una unión túnel en el STM. En este diagrama, el eje vertical representa la energía y el eje horizontal la distancia entre la punta y la muestra y la densidad de estados. E_t , Ψ_t y E_s , Ψ_s son las energías y funciones de onda de los estados de los electrodos de la punta y la muestra respectivamente ϕ_t , ϕ_s , E_F^t , E_F^s , ρ_t , ρ_s son las funciones trabajo, energías de Fermi y la densidad de estados de los electrodos punta y muestra respectivamente, y V es el voltaje aplicado a la muestra. 21
Imagen tomada de: B. Bhushan (ed.), Encyclopedia of Nanotechnology, DOI 10.1007/978-90-481-9751-4

3.8 Vista del equipo de STM Pan Scan UHV 3000 RT de compañía RHK Technology, a la izquierda la vista del microscopio completo, en medio la vista de la cámara principal y la columna suspendida donde se colocan la muestra y punta; por último, a la izquierda vista de la punta y la muestra con el objetivo óptico. 24

Monocristales de Grafito y ZnO (0001)

4.1 Imágenes de STM de grafito pirolítico adquiridas a -5V y 1 nA barriendo áreas de (a) 3 nm x 3 nm y (b) 5 nm x 5nm (región inferior). 27

4.2 (a y b) Imágenes de STM adquiridas a -5V y 1 nA, mostrando fronteras de grano de ZnO y aristas bien definidas. 28

4.3	Imágenes de (a) STM y (b) corriente túnel adquiridas a -5V y 1 nA mostrando una frontera de grano que se extiende linealmente en la superficie del ZnO.	29
4.4	(a y b) Imágenes de STM adquiridas a -5V y 1 nA a diferentes áreas de barrido sobre una región plana del monocristal de ZnO	29
Grafeno		
5.1	Imágenes obtenidas de SEM para las muestras de grafeno a) 1:0, b) 1:10, c) 1:20 y d) 1:40 sobre un sustrato de Si (100).	30
5.2	Imágenes de SEM obtenidas para las muestras de grafeno a) 1:100 y b) 1:200, soportado sobre la superficie de una película de GaN.	31
5.3	Imagen de SEM de la muestra de grafeno 1:300 soportado sobre GaN.	32
5.4	(a y b) Imagen de la superficie de la muestra por AFM adquirida en modo contacto a 30 nN, vista en 2 y 3D.	32
5.5	a) Señalización de dónde se tomó el perfil de alturas de la muestra de grafeno 1:300 soportado sobre silicio y b) el perfil de alturas extraído donde se obtiene un grosor de 0.29 nm aproximadamente.	33
5.6	Imagen de 3x3 micrómetros cuadrados tomada por AFM en modo contacto a un set point de 30 nN en el centro de la marca dejada por la gota de la dilución de grafeno 1:300 a) bidimensional y b) tridimensional.	33
5.7	Imagen de 3x3 micrómetros cuadrados tomada por AFM en modo contacto a un set point de 30 nN en el centro de la marca dejada por la gota de la dilución de grafeno 1:300 a) bidimensional y b) tridimensional.	34
5.8	Imagen de 0.75 μm x 0.75 μm tomada por AFM en modo contacto a un set point de 30 nN en el centro de la marca dejada por la gota de la dilución de grafeno 1:300 a) bidimensional y b) tridimensional.	35
5.9	(a - d) Perfiles de altura de la muestra de grafeno 1:300 de pilas de material de diferentes alturas. e) Señalización de dónde fueron tomados dichos perfiles.	36

5.10	(a) Imágenes de STM adquiridas a -1V y 1 nA revelando un arreglo hexagonal de las capas de óxido de grafeno. (b) Amplificación de la región marcada con un cuadro en (a). (c) Transformada de Fourier de (a) mostrando los vectores de la celda recíproca a^* y b^* .	36
5.11	Curvas de corriente contra voltaje (a, c y e), y sus respectivas derivadas (b, d y f) tomadas a la muestra de grafeno 1:300 adquiridas a un <i>setpoint</i> -bias de a) -1.3 V, c) -0.9 V y e) -0.6 V.	37
5.12	Diagrama de bandas de la unión ZnO – Grafeno para un voltaje externo aplicado, directamente al ZnO, a) nulo, b) negativo y c) positivo.	38
5.13	(a) Curva de conductancia túnel del grafeno adquirida a un <i>setpoint</i> bias de -0.9 V superpuesta al cono de Dirac. (b) Niveles de Fermi del grafeno en función de sus portadores de carga mayoritarios. <i>Imagen modificada de: https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1703/1703.04241.pdf</i>	40
Óxido de Grafeno		
6.1	Imágenes de SEM de las muestras de óxido de grafeno en las concentraciones a) 1:50 y b) 1:100, soportadas sobre SiO ₂ .	42
6.2	(a y b) Imágenes de STM adquiridas a -3V y 1 nA revelando diferentes caras de los granos monocristalinos que componen al sustrato ZnO (0001).	43
6.3	(a y b) Típicas imágenes de STM adquiridas a -3V y 1 nA revelando aglomeración del óxido de grafeno en la superficie del ZnO (0001).}	43
6.4	(a y b) Típicas imágenes de STM adquiridas a -3V y 1 nA revelando aglomeración del óxido de grafeno en la superficie del ZnO (0001).	44
6.5	Imagen de la superficie de la muestra de óxido de grafeno 1:600 por AFM adquirida en modo contacto a 30 nN, (a) vista en 2D y (b) 3D.	45
6.6	(a) Imagen de topografía con una línea de perfil de altura trazada verticalmente con su correspondiente (b) curva de alturas mostrando el grosor de la película depositada.	46
6.7	Imagen de AFM con diversas hojuelas de óxido de grafeno depositadas sobre la superficie de ZnO (0001), representada en (a) 2D y (b) 3D, mostrando líneas de	46

	perfiles de altura A-D, con sus correspondientes (c) curvas de altura revelando espesores entre 1.1 y 7.0 nm.	
6.8	(a y b) Imágenes de STM adquiridas a -3V y 1 nA mostrando un depósito homogéneo de óxido de grafeno sobre los cristalitas del ZnO (0001).	47
6.9	(a y b) Imágenes de STM de dos diferentes regiones de la muestra de óxido de grafeno 1:600, adquiridas a -1 V y 1 nA. (c) Amplificación de la región marcada con un cuadro en (b)	48
6.10	(a) Imágenes de STM adquiridas a -1V y 1 nA revelando un arreglo hexagonal de las capas de óxido de grafeno. (b) Amplificación de la región marcada con un cuadro en (a). (c) Transformada de Fourier de (a) mostrando los vectores de la celda recíproca a^* y b^* .	49
6.11	(a) Imágenes de STM adquiridas a -1V y 1 nA confirmando el arreglo hexagonal del óxido de grafeno con parámetros de celda unitaria $a = b = 7 \text{ \AA}$. (b) Amplificación de la región marcada con un cuadro en (a). (c) Transformada de Fourier de (a) mostrando los vectores de la celda recíproca a^* y b^* .	50
6.12	(a) Representación en 3D de la imagen de STM correspondiente a la Fig. 6.6 a.	51
6.13	(a) Imágenes de STM adquiridas a -1V y 1 nA revelando un arreglo hexagonal asociado a un segundo patrón de Moiré del óxido de grafeno. (b) Amplificación de una región en (a). (c) Transformada de Fourier de (a) mostrando los vectores de la celda recíproca a^* y b^* .	52
6.14	Imágenes de STM de dos superceldas de Moiré generadas por la rotación de dos monocapas de grafeno un ángulo θ con valores de (a) 20° y (b) 15° . <i>Imágenes tomadas de: Moreno-López et al. y Luican et al.</i>	53
6.15	Curvas de corriente contra voltaje (a y c), y su respectivas conductancia túnel (b y d) de la muestra de óxido de grafeno 1:600, adquiridas con <i>setpoint</i> -bias de a) -1 V y c) -3 V.	54
6.16	(a) Curva de conductancia túnel del óxido de grafeno adquirida a un <i>setpoint</i> bias de -1 V superpuesta al cono de Dirac. (b) Niveles de Fermi del grafeno en función de sus portadores de carga mayoritarios. Imagen modificada de: https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1703/1703.04241.pdf	55

I. Introducción

Los avances en ciencia y tecnología han logrado que los dispositivos de uso cotidiano trabajen con sistemas complejos, que potencian su capacidad de procesamiento y cada vez ocupan un espacio menor. Con el paso de los años, se ha visto cómo dispositivos electrónicos como los celulares y las computadoras disminuyen en tamaño, pero aumentan sus capacidades funcionales; es decir, presentan una mejora considerable en las actividades que realizan e inclusive ejecutan más funciones en un periodo de tiempo más corto. Dentro de los materiales que han permitido este avance tecnológico se encuentran los semiconductores.

Los semiconductores son materiales que se comportan como conductores o como aislantes, lo cual depende de las condiciones ante las que se presenten. Una propiedad muy importante de los semiconductores es la conducción de carga eléctrica por medio de electrones (tipo n) y huecos que generan una carga positiva (tipo p). Bajo ciertas condiciones, dichos portadores de carga se recombinan y así forman pares electrón-hueco de modo que provocan que el material sea luminiscente (Callister & Rethwisch, 2014).

Entre los semiconductores que han recibido un gran interés desde hace tiempo se encuentra el óxido de zinc (ZnO). El cristal de ZnO de estructura tipo wurtzita ofrece múltiples ventajas tales como estabilidad a altos voltajes y temperaturas, bajo costo y una relación amigable con el medio ambiente durante su vida útil y en su proceso de obtención. Además, unas de sus características tecnológicas más atractivas son su brecha de energía prohibida ancha y directa (3.3 eV a 300 K), una energía alta de enlace de excitón (60 meV) y propiedades ópticas y piezoeléctricas únicas, entre otras (Xu, Tang & Zhou, 2013).

Así pues, las propiedades del ZnO lo convierten en un material de potencial aplicación en la fabricación de dispositivos nanométricos, diodos láser y algunos diodos emisores de luz, en el área de espintrónica, el sector espacial, y debido a que mantiene su transparencia óptica puede ser usado eficientemente como electrodo en pantallas planas, fotocátalisis y celdas solares (Geng, Zhao, Liu & Yao, 2013).

Actualmente, otro material que se encuentra actualmente en la vanguardia tecnológica es el grafeno. El grafeno es un nanomaterial compuesto únicamente por átomos de carbono que se extienden en dos dimensiones a manera de hexágonos consecutivos con una altura de un solo átomo. Dadas las propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y térmicas del grafeno, se espera que sea un material prometedor para aplicaciones en electrónica y optoelectrónica. El

contacto de otros materiales con grafeno modificaría sus propiedades eléctricas y químicas, lo cual se puede traducir como un cambio en el desempeño del material en conjunto. (Geng, Zhao, Liu & Yao, 2013).

El reciente y continuo avance que se ha tenido últimamente en tecnología electrónica y optoelectrónica requiere ahora que se desarrollen materiales multifuncionales, ya que los materiales ampliamente conocidos y utilizados industrialmente, tales como el silicio, se encuentran en el límite de su desempeño. Por lo que, es de gran importancia estudiar las interfaces basadas en grafeno para la fabricación de dispositivos principalmente. En este trabajo de tesis se estudian las propiedades eléctricas resultantes de la interfaz grafeno/ZnO monocristalino, para lo cual se emplea el microscopio de efecto túnel como técnica de caracterización.

II. Antecedentes

II.1. Grafeno y óxido de grafeno.

El grafeno es una película bidimensional compuesta por átomos de carbono que ha generado una excepcional importancia científica y tecnológica desde el año 2004, es decir, desde que pudo ser aislado por primera vez. La red cristalina del grafeno presenta un arreglo atómico con forma de panal de abeja, formada por dos subredes de Bravais tipo hexagonal superpuestas entre sí, como se muestra en la Figura 1a para las subredes A y B, con un parámetro de red de 1.42 Å. El grafeno es un material sumamente estable debido a que su estructura hexagonal es generada por enlaces covalentes (enlaces σ) entre orbitales híbridos tipo sp^2 .

Dado que esta hibridación se produce por la combinación de los orbitales $2s$, $2p_x$ y $2p_y$ del carbono, los orbitales $2p_z$ forman además enlaces tipo π debido a que se alinean perpendicularmente a la superficie del grafeno (Figura 2.1b). Ahora bien, estos orbitales $2p_z$ permiten que el grafeno interactúe débilmente con las superficies de otros materiales, como los semiconductores, de modo que modifican sus propiedades físicas (Castro Neto, Guinea, Peres, Novoselov & Geim, 2009).

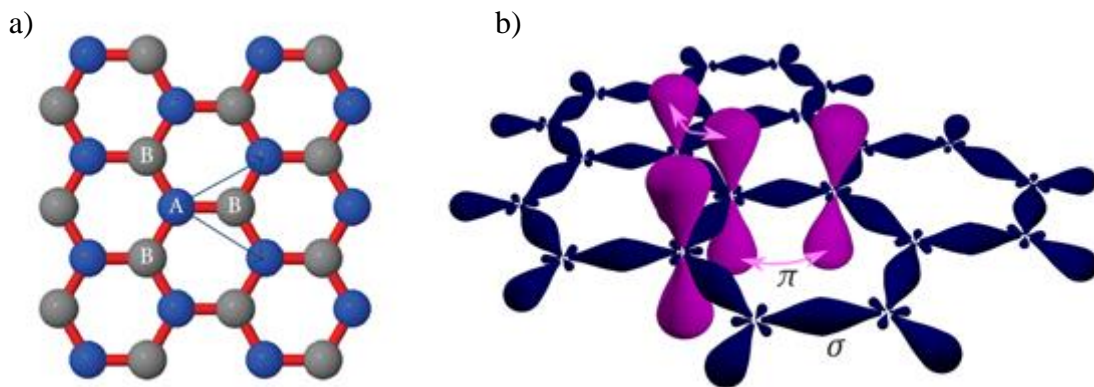


Figura 2.1. a) Estructura hexagonal del grafeno formada por dos subredes de Bravais A y B con un parámetro de red de 1.42 Å b) Enlaces σ y π formados por orbitales híbridos sp^2 y orbitales $2p_z$ del carbono, respectivamente

Algunas de las propiedades físicas del grafeno se muestran en la Tabla 2.1, revelan propiedades mecánicas excepcionales asociadas a la alta estabilidad estructural en su red cristalina. Asimismo, muestra que este material presenta altísimos valores en su conductividad eléctrica y térmica.

Tabla 2.1. Propiedades físicas del grafeno y del ZnO. El valor en asterisco (*) corresponde a un reporte teórico. (Li, Yu, Wageh, Al-Ghamdi & Xie, 2016; Zhao, Pei, Ren, Gao & Cheng, 2010; Liu, Zhang, Zhao & Liu, 2012; Gómez-Navarro et al., 2009; Gupta, Joshi & Narayan, 2020; Chen & Li, 2020; Fuente, 2021; Dikin et al., 2007)

Propiedad física	Grafeno	Óxido de grafeno	ZnO
Transparencia (rango visible)	~ 97.4 %	~ 78 %	~ 92 %
Módulo de Young	~ 1 TPa	290 – 430 GPa	~ 0.2 TPa
Tensión de rotura	~ 1100 GPa	~ 120 MPa	~ 0.4 GPa
Movilidad electrónica	~ 200 000 cm ² /V s	0.05 – 30 cm ² /V s	~ 40 cm ² /V s
Conductividad térmica	~ 5000 W/m K	~ 72 W/m K	~ 50 W/m K
Band gap	0.0 eV	0.02 - 2.0 eV	3.3 eV

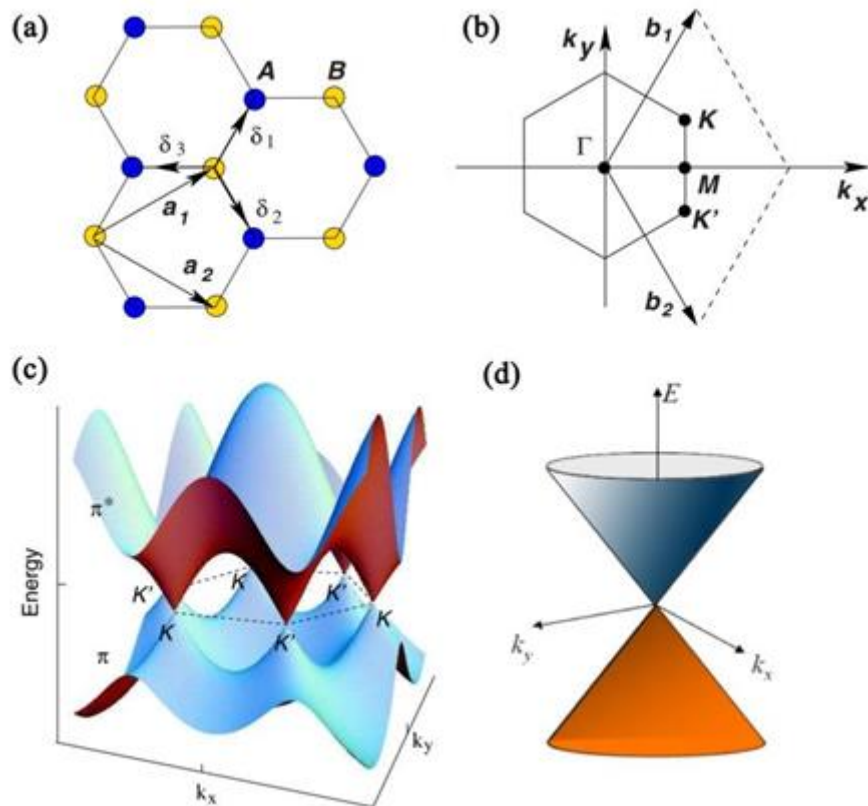


Figura 2.2. a) Estructura cristalina del grafeno mostrando los vectores de la celda unitaria \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 de la red hexagonal. b) Espacio recíproco de la red hexagonal mostrando la 1ª zona de Brillouin con vértices equivalentes K y K' y vectores unitarios \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 . c) Diagrama de energías de los electrones mostrando que la banda de conducción (π^*) y valencia (π) se unen en los puntos de Dirac. d) Cono de Dirac representando las uniones de las bandas de conducción y valencia en el espacio recíproco.

La alta movilidad eléctrica del grafeno es el resultado de una débil interacción electrón-fonón que genera un significativo decremento en la dispersión electrónica. Más aún, los electrones en grafeno se comportan como fermiones de Dirac sin masa, conocidos como fermiones de Weyl. En general, los fermiones de Dirac son partículas que tienen espín 1/2, y en el caso del grafeno no presentan masa, debido a que se mueven con velocidades relativistas. Esta característica ocurre cerca de los llamados puntos de Dirac, los cuales están ubicados en los vértices de la 1a zona de Brillouin y es ahí donde se unen las bandas de conducción y valencia del grafeno, denotados como K y K' en la Figura 2.2c, donde se forman los llamados conos de Dirac (Figura 2.2d). (Rao, Biswas, Subrahmanyam & Govindaraj, 2009)

Ahora bien, cabe señalar que el grafeno no es considerado un metal ya que posee bandas de valencia y conducción, aunque con un valor nulo en su brecha prohibida (etiquetado como "gap" en la Figura 2.3). Idealmente el grafeno presenta su banda de valencia con todos sus estados ocupados, mientras que la banda de conducción presenta todos sus estados desocupados, como se muestra en la Figura 2.3. (Rao, Biswas, Subrahmanyam & Govindaraj, 2009)

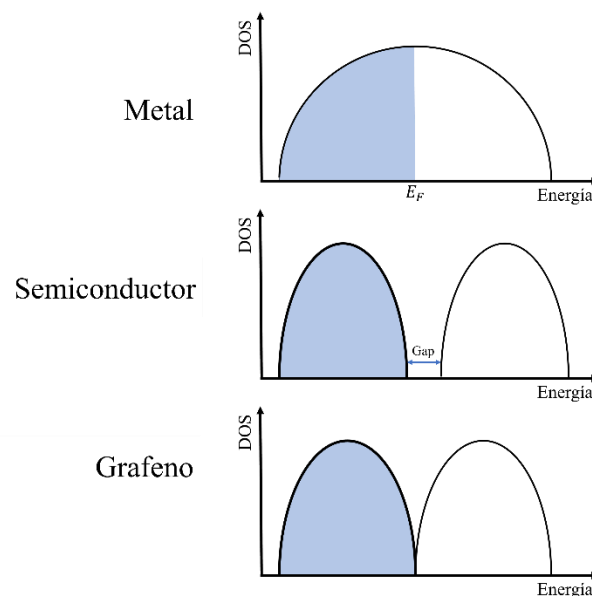


Figura 2.3. Curvas de la densidad de estados (DOS) como función de la energía en metales, semiconductores y grafeno. Para un metal se tienen bandas parcialmente llenas y una densidad de estados finita en el nivel de Fermi. Para un semiconductor se tiene llena la banda de valencia y existe un gap en la energía de Fermi. Para el grafeno se tiene un caso crítico donde las bandas se encuentran bien definidas, pero el gap entre ellas es de 0 eV.

Las propiedades eléctricas del grafeno pueden modificarse al oxidarlo intencionalmente para generar el óxido de grafeno. Este material posee el mismo arreglo atómico bidimensional del grafeno, con los mismos valores de la celda unitaria ($a = b = 2.46 \text{ \AA}$), sin embargo, se

encuentra funcionalizado con grupos oxidrilos, carboxilo, y carbonilo como muestra la Figura 2.4. Es posible obtener óxido de grafeno directamente del grafito simplemente al someterlo a una fuerte oxidación. Como se sabe, el grafito es muy barato y sumamente abundante en la naturaleza, con lo que el costo de síntesis de óxido de grafeno es inmensamente inferior al costo de síntesis del grafeno. (Novotny et al., 2018)

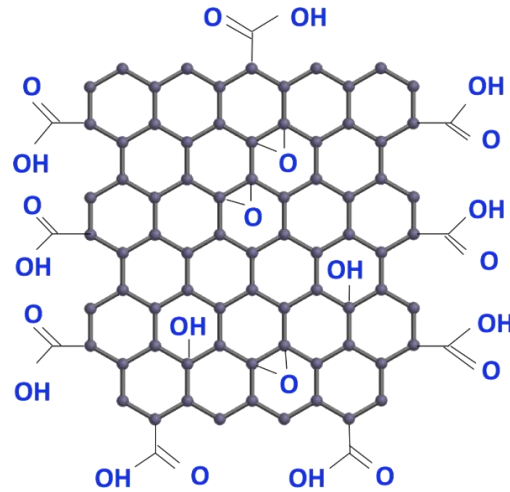


Figura 2.4. Típica estructura cristalina del óxido de grafeno.

Dado que el óxido de grafeno posee una alta área superficial resulta ser un material apropiado para ser usado en baterías, capacitores y celdas solares. Resultando, además, que este material es fluorescente, por lo que puede ser empleado para fabricar biosensores y quimiosensores.

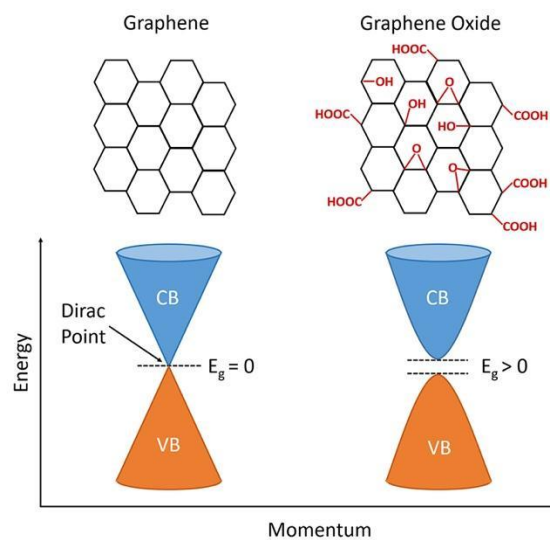


Figura 2.5. Bandas de valencia (VB) y conducción (CB) del grafeno y del óxido de grafeno.

El efecto de funcionalizar el grafeno, para obtener el óxido de grafeno, genera en sus propiedades electrónicas la formación de una brecha de energía prohibida, entre las bandas de valencia y conducción, que oscila entre 0.2 y 2.0 eV, y es función de la concentración de grupos funcionales presentes en la red. Este hecho se muestra en la Figura 2.5. (Gupta, Joshi & Narayan, 2020)

II.2. ZnO.

Como se ha dicho previamente, las propiedades físicas y químicas del grafeno se pueden ver modificadas cuando se encuentra en contacto con otros materiales, tales como los semiconductores. Estudios teóricos realizados por Pengtao *et al.* y Wei *et al.* (2013) acerca de la interfaz entre grafeno y óxido de zinc (0001) coinciden en que existe un enlace de Van der Waals entre ambos materiales; además su respuesta de absorción, reflectividad y función trabajo, todo en conjunto muestra que, este material presenta cualidades para ser utilizado en fotocatalisis y celdas solares.

La configuración estudiada por estos autores consideró el depósito de una monocapa de grafeno sobre una superficie del ZnO monocristalino, con estructura tipo wurtzita orientado en la dirección [0001]; donde encontraron que no existía deformación en la estructura de ambos materiales. Esto se atribuye a que el plano basal (0001) de la estructura tipo wurtzita también posee una geometría hexagonal, aunque con parámetros de red $a = b = 3.25 \text{ \AA}$, como muestra la Figura 2.6.

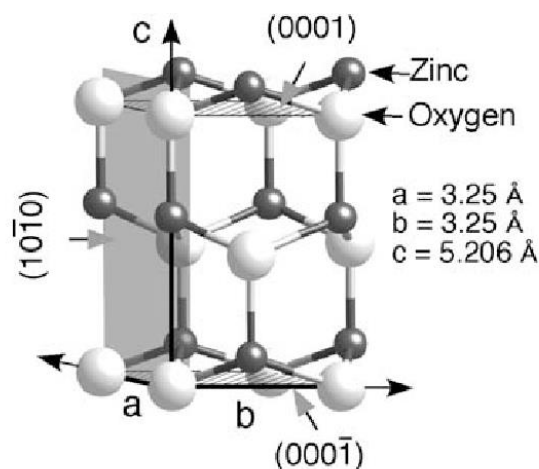


Figura 2.6. Celda unitaria del ZnO con estructura cristalina tipo wurtzita, donde se muestra una geometría hexagonal, o triangular, en el plano basal (0001).

El enlace de Van der Waals que se forma en la interfaz entre el grafeno y ZnO ha resultado ser un tema relevante de estudio, ya que resulta ser lo suficientemente fuerte sin llegar a ser destructivo, y permite preservar las propiedades electrónicas del grafeno; de tal modo que, este material híbrido presenta potenciales aplicaciones en optoelectrónica ya que asegura un rápido transporte de electrones fotosensibles entre ambos materiales.

Como parte de los estudios teóricos realizados a la interfaz grafeno/ZnO, se han analizado las hibridaciones entre los enlaces formados, así como las propiedades eléctricas generadas, la función trabajo, transporte de carga, distancias entre enlaces de cada material por separado y entre diferentes números de monocapas de grafeno en contacto con el ZnO. Asimismo, se ha reportado que el cálculo de la densidad de estados proyectados (PDOS) para el ZnO puro y para el ZnO con una monocapa de grafeno depositada sobre él son notoriamente diferentes, lo cual es una señal de que las propiedades electrónicas del grafeno dominan en esta interfaz, y sugieren que se preservan aun estando en contacto con el ZnO.

II.3. Alcance de este trabajo de tesis.

En este trabajo de investigación hemos usado las técnicas de microscopía túnel de barrido (STM), en condiciones de ultra alto vacío (UHV), para determinar la estructura electrónica del grafeno y óxido de grafeno depositado en ZnO (0001). Los resultados obtenidos confirman que el grafeno no modifica sus propiedades semimetálicas al depositarse sobre dicha superficie, más aún, revelan que presenta un exceso de portadores de carga tipo electrones. Este hecho pudo constatarse ubicando el nivel de Fermi a energías correspondientes a la banda de conducción del grafeno, lo cual fue consistentemente observado en curvas de conductancia túnel adquiridas a diferentes separaciones entre punta y muestra.

Así mismo, hemos observado que el óxido de grafeno forma dos patrones de Moiré al depositarse sobre el ZnO (0001), con parámetros de red ($a = b$) para las dos superceldas hexagonales de 7 y 10 Å, correspondientes a ángulos de rotación entre monocapas $\theta = 20^\circ$ y 15° , respectivamente. Finalmente, las mediciones de espectroscopia túnel revelaron que el óxido de grafeno no presenta una brecha prohibida de energía como era de esperarse para este material, revelando además una alta densidad de electrones libres como portadores mayoritarios. Esto último también se confirmó adquiriendo curvas de conductancia túnel a

diferentes separaciones entre la punta del STM y la muestra en estudio, encontrando consistentemente que el nivel de Fermi de este material se ubicó en su banda de conducción.

II.4. Hipótesis.

Usando la espectroscopia túnel de barrido (STS) es posible determinar la densidad local de estados (LDOS) del grafeno y del óxido de grafeno depositados en la superficie (0001) del ZnO.

II.5. Objetivo general.

Determinar la estructura electrónica del grafeno y del óxido del grafeno al ser depositados sobre la superficie (0001) del ZnO usando la microscopía y espectroscopía túnel.

II.5.1. Objetivos específicos.

- I. Determinar la estructura cristalina y densidad de estados de la superficie (0001) de un monocristal de ZnO mediante microscopía y espectroscopía túnel de barrido.
- II. Usar la microscopía electrónica de barrido y la microscopía de fuerza atómica como herramientas para determinar las concentraciones óptimas de las diluciones de grafeno y óxido de grafeno a depositar en ZnO (0001).
- III. Analizar la superficie de grafeno/ZnO y óxido-de-grafeno/ZnO por microscopía túnel de barrido para determinar su estructura cristalina.
- IV. Adquirir curvas de corriente túnel contra voltaje aplicado en los materiales híbridos grafeno/ZnO y óxido-de-grafeno/ZnO para determinar su densidad de estados
- V. Contrastar los resultados obtenidos de la densidad local de estados de los materiales híbridos grafeno/ZnO y óxido-de-grafeno/ZnO con los reportados en la literatura.

III. Método Experimental

III.1. Técnicas Experimentales.

III.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La interacción de un haz de electrones acelerados con la superficie de un sólido resulta en la dispersión elástica e inelástica de estos electrones, los cuales se prolongan lateralmente conforme penetran el sólido, pierden energía gradualmente y a su vez, generan diversas señales como se muestra en la Figura 3.1. El funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido se basa en esta interacción electrón-espécimen, la cual varía de acuerdo con los cambios en la topografía y composición del espécimen analizado.

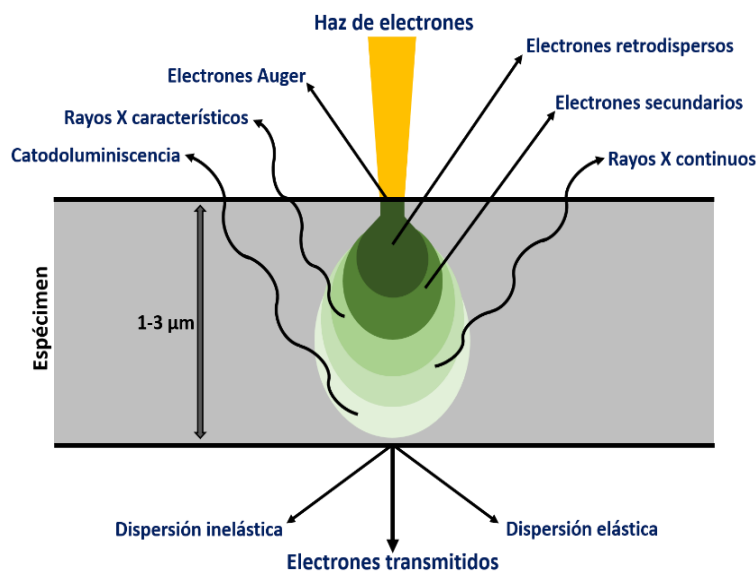


Figura 3.1. Esquema de las señales generadas como consecuencia de la interacción electrón-espécimen.

Un SEM (Figura 3.2) consiste en dos partes principales: la columna del microscopio que contiene un cañón de electrones, lentes y bobinas deflectoras electromagnéticas, aperturas, portamuestras y los detectores; y la parte electrónica que está conformada por las fuentes de alimentación para el voltaje de aceleración de los electrones y las lentes electromagnéticas, el generador de barrido, amplificadores de señal y monitores para mostrar y grabar imágenes, aunque los SEM actuales son controlados por un programa de computadora.

Para llevar a cabo un análisis de SEM, se acelera el haz de electrones, al aplicar un voltaje (de 0.5 a 30 kV) entre cátodo y ánodo que da como resultado una sección transversal del haz muy pequeña (denominada *el cruce*) cerca del ánodo. El cruce es reducido por una o

dos lentes condensadoras y un lente objetivo, para ser enfocado en la superficie de la muestra posteriormente. El lente objetivo posee una longitud de enfoque o *distancia de trabajo* (distancia entre la muestra y la pieza polar) variable relativamente amplia, la cual asegura que las distintas señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra puedan ser colectadas por los detectores de forma eficiente. (Goldstein et al., 2018)

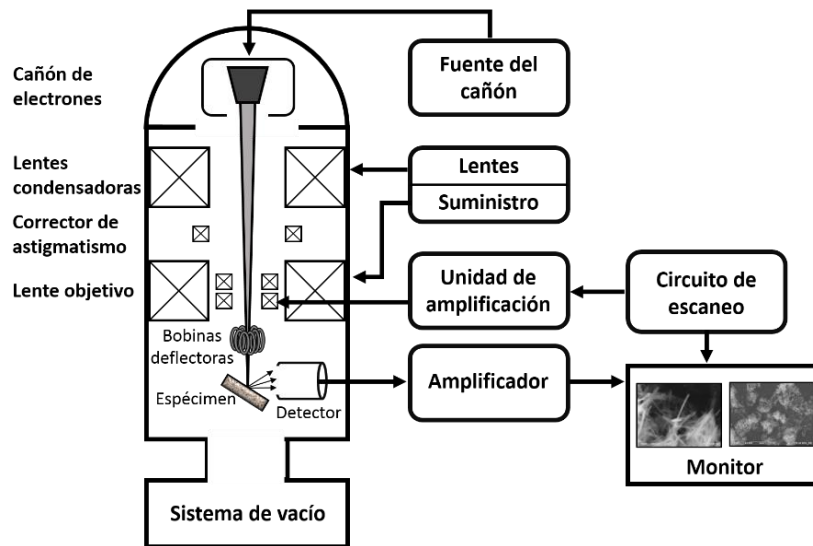


Figura 3.2. Diagrama de las partes que componen un microscopio electrónico de barrido convencional.

Después, las bobinas deflectoras del haz escanean línea por línea una pequeña zona de la muestra simultáneamente en dos direcciones perpendiculares para cubrir un área cuadrada o rectangular y obtener finalmente una imagen, mediante la colección de electrones secundarios provenientes de cada punto de la muestra. La dispersión de las hojuelas de grafeno y óxido de grafeno se estudiaron en un SEM JEOL JIB-4500 (Figura 3.3) operado a 15 kV.

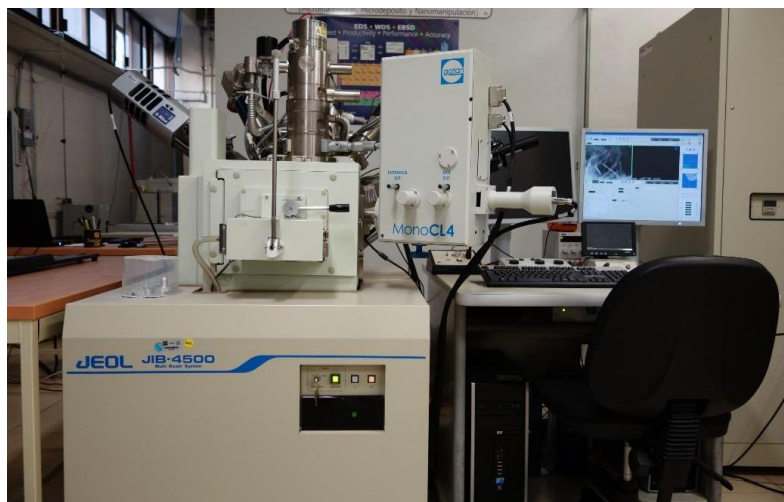


Figura 3.3. Imagen del microscopio electrónico de barrido JEOL JIB-4500 utilizado en este proyecto.

III.1.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

La microscopía de fuerza atómica es una técnica que permite obtener imágenes superficiales en tres dimensiones de la superficie de una muestra. Un microscopio de fuerza atómica usa un *cantiléver* con una punta muy afilada con un radio menor a 10 nanómetros con la que “siente” la superficie de la muestra, como se muestra en la Figura 3.4 en tanto la punta se aproxima a la superficie, las fuerzas atractivas entre la superficie y la punta causan que el cantiléver se desvíe hacia la superficie.

Sin embargo, a medida que el cantiléver se aproxima a la muestra, la punta hace contacto con la superficie incrementando la fuerza repulsiva lo cual hace que el cantiléver se desvíe alejándose de la superficie; de esta manera, la interfaz de usuario del computador conectado al microscopio construye un mapa de alturas de la superficie de la muestra (Binnig, Quate, Gi, & Gerber, n.d.).

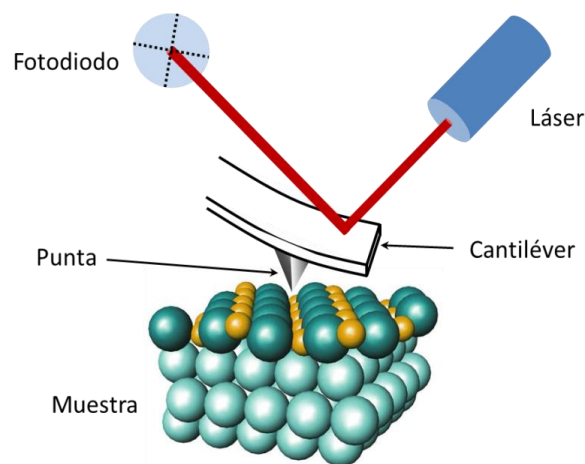


Figura 3.4. Esquema de un microscopio de fuerza atómica típico.

Las desviaciones del cantiléver se pueden detectar por medio de la reflexión del haz del láser incidente sobre su parte superior (ver Figura 3.4), así cualquier desviación en el cantiléver causará cambios ligeros en la dirección del haz reflejado. Un fotodiodo es utilizado para realizar el seguimiento de esos cambios; cuando la punta del AFM pasa sobre una superficie elevada, la deflexión en el cantiléver es registrado por el fotodiodo. Mediante el uso de un ciclo de retroalimentación para controlar la altura de la punta sobre la superficie, el AFM puede generar un mapa topográfico preciso de las características de la superficie.

La Figura 3.5 muestra la gráfica de la fuerza interatómica en función de la distancia muestra-cantiléver. En el lado derecho de la curva, los átomos están separados por una gran

distancia y a medida que los átomos son gradualmente reunidos hay un cambio en la fuerza interatómica; primero los unos a los otros se atraen débilmente hasta que se encuentran tan cerca que sus nubes de electrones comienzan a repelerse de forma electrostática. Esta repulsión electrostática debilita progresivamente la fuerza de atracción a medida que la separación interatómica continúa disminuyendo. La fuerza es igual a cero cuando la distancia entre los átomos alcanza un par de angstroms, aproximadamente la longitud de un enlace químico.

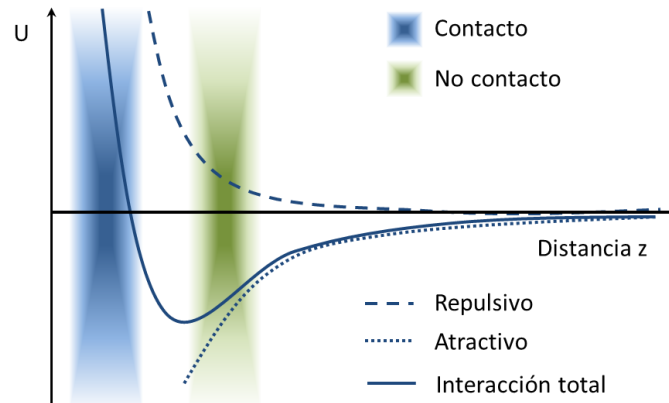


Figura 3.5. Fuerzas interatómicas en función de la distancia.

Así pues, en la gráfica de la Figura 3.5 se pueden distinguir dos modos de operación del AFM: en contacto y no contacto. Se trabaja en modo contacto cuando la fuerza total de Van der Waals se encuentra en valores positivos indicando fuerza de repulsión entre los átomos de la punta del cantiléver y los átomos de la muestra con los que se encuentra interactuando. Por el contrario, se trabaja en modo no contacto cuando se establece una distancia entre la punta y la muestra de modo que la fuerza total de Van der Waals se encuentra en valores negativos, indicando fuerza de atracción, entre los átomos de la punta y los átomos de la muestra con los que se encuentra interactuando. (Binnig *et al.*, n.d.).

III.1.3. Microscopía Túnel de Barrido (STM).

La microscopía de efecto túnel (STM por sus siglas en inglés) trabaja a través del barrido de una superficie con una punta de metal muy afilada. Al poner la punta muy cerca de la superficie y aplicar un voltaje eléctrico a la punta o a la muestra esta técnica ofrece la posibilidad de determinar de forma directa y en *espacio real* la estructura en tres dimensiones de la superficie de un material (Feenstra, 1990).

El STM está basado en tres principios, principalmente; uno es el efecto cuántico de tunelamiento, mediante este efecto se “observa” la superficie de la muestra; otro principio es el efecto piezoeléctrico; efecto por el cual, la punta puede hacer un barrido con una precisión y control a escala de angstroms; el último de los principios es el de ciclo de retroalimentación, el cual monitorea la corriente de tunelamiento, las coordenadas de la corriente y la posición de la punta. En la Figura 3.6 se muestra cómo la corriente túnel de la punta a la superficie se rastrea con el posicionamiento de los piezoeléctricos; el ciclo de retroalimentación genera una imagen 3D de la topografía electrónica.

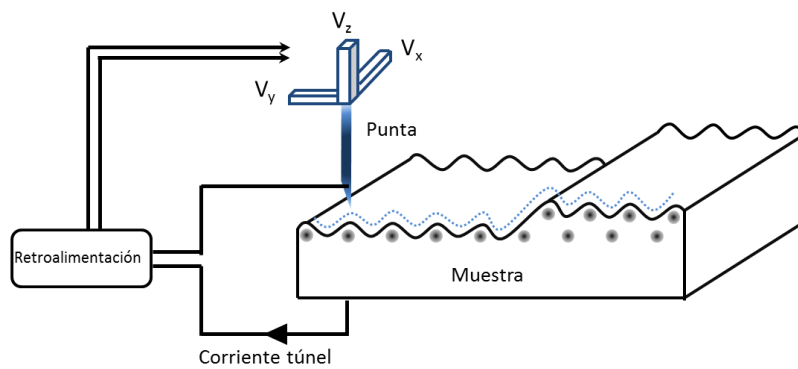


Figura 3.6. Esquema simplificado de un microscopio de efecto túnel.

El efecto túnel es un fenómeno físico que solo puede explicarse usando herramientas de la mecánica cuántica. Una corriente túnel ocurre cuando los electrones se mueven a través de una barrera, que en el caso clásico no puede ser atravesada. En términos clásicos, si no se tiene suficiente energía para moverse “sobre” una barrera los electrones, no pasan. Sin embargo, en el ámbito de la mecánica cuántica, los electrones tienen propiedades ondulares. Esas ondas no terminan abruptamente en la pared de la barrera, pero desaparecen rápidamente en ellas. Si la barrera es lo suficientemente delgada, la función de probabilidad puede extenderse a la siguiente región, a través de la barrera. Debido a la pequeña probabilidad de que un electrón esté en el otro lado de la barrera, si se ceden suficientes electrones, algunos se moverán y aparecerán en el otro lado. Cuando un electrón se mueve a través de la barrera de esta manera, se llama tunelamiento. La corriente de tunelamiento resultante I_{tun} , depende de la distancia entre la punta y la superficie, y puede expresarse como:

$$I_{tun} \approx D_s(E_{F,S})D_T(E_{F,T})V_b \exp[-2\kappa d] \quad (3)$$

Donde $D_s(E_{F,S})$ y $D_T(E_{F,T})$ son las densidades de estado de la muestra y la punta a sus respectivas energías de Fermi, d es la separación punta-muestra, V_b es el voltaje de

polarización; es decir la diferencia de voltaje aplicada entre la muestra y la punta, así como el término exponencial es la probabilidad de tunelamiento a través de la barrera de potencial, con κ definida como:

$$\kappa \approx \left[2m_e \frac{\phi}{\hbar^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Donde m_e es la masa del electrón, ϕ es el promedio de la altura de la barrera entre la punta y la muestra y \hbar es $h/2\pi$ donde h es la constante de Planck. La ecuación (4) es una simplificación, pero es suficiente para explicar la operación del instrumento. La sensibilidad más alta que el instrumento puede alcanzar es una resolución de 0.01 nm, atribuible a la fuerte dependencia no lineal de la corriente túnel sobre la distancia entre la punta y la muestra.

Para el monitoreo de la corriente a través de la barrera de potencial se necesita un control preciso de la distancia punta-muestra. Este control se realiza mediante el ciclo de retroalimentación que monitorea constantemente la corriente de tunelamiento y modifica la distancia para que la punta mantenga una corriente túnel constante. Esos ajustes son guardados por la computadora y son presentados como una imagen en el software del STM, a esa configuración se le llama de corriente constante, en superficies muy planas el ciclo puede cambiar y mostrar sólo la corriente, este tipo de imágenes son a altura constante. (Bohórquez, C., 2017)

III.1.4. Espectroscopia de efecto túnel (STS)

La espectroscopia de efecto túnel (STS) es una técnica que permite estudiar la estructura electrónica de las superficies con resolución atómica. La dependencia entre la corriente túnel y la densidad de estados local (DOS) de muestra ofrece una oportunidad única de examinar las características electrónicas de las superficies. Después de fijar la posición lateral de la punta, la corriente túnel I_{tun} es una función solamente de la polarización aplicada V_b y de la separación de la punta-muestra, esta relación precisa se establece en la ecuación (3). En una medida de espectroscopia de efecto túnel (STS por sus siglas en inglés), la relación entre dos de esos parámetros es medida, mientras uno de ellos se mantiene constante. La espectroscopia $I(V)$, donde la corriente túnel es medida como función del voltaje de polarización a una

separación constante entre la punta y la muestra, es la técnica más ampliamente usada porque provee información acerca de la DOS de la muestra.

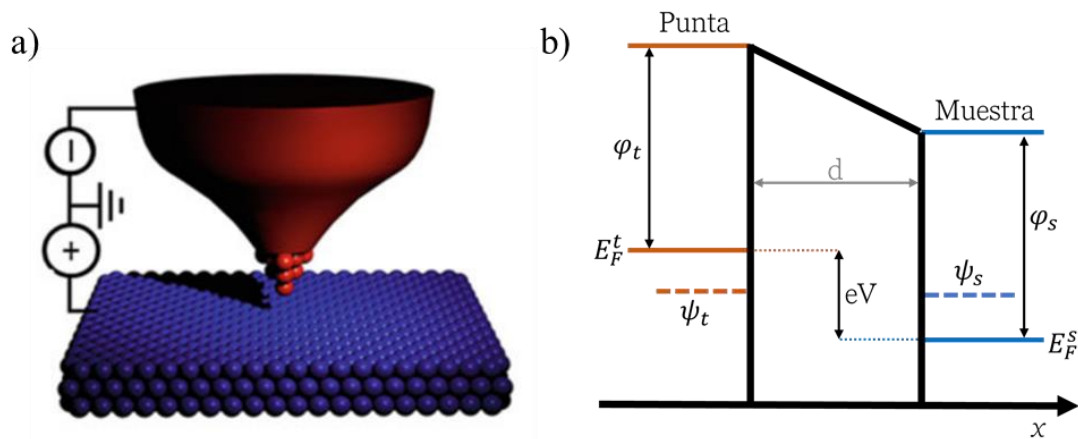


Figura 3.7. a) Configuración de una unión polarizada positivamente en un STM. El voltaje es aplicado a la muestra y la corriente de tunelamiento es medida en la punta. b) Diagrama de energía de una unión túnel en el STM. En este diagrama, el eje vertical representa la energía y el eje horizontal la distancia entre la punta y la muestra y la densidad de estados. E_t , Ψ_t y E_s , Ψ_s son las energías y funciones de onda de los estados de los electrodos de la punta y la muestra respectivamente ϕ_t , ϕ_s , E_F^t , E_F^s , ρ_t , ρ_s son las funciones trabajo, energías de Fermi y la densidad de estados de los electrodos punta y muestra respectivamente, y V es el voltaje aplicado a la muestra.

En la actualidad, el tratamiento teórico más aplicado para describir el proceso de tunelamiento en un STM empieza por el formalismo del Hamiltoniano de transferencia, descubierto por Bardeen en 1961 para el estudio de uniones de superconductividad túnel (Bardeen, 1961). En esta aproximación, la estructura electrónica y las funciones de onda de ambos electrodos son calculados asumiendo que no existe interacción entre ellos; posteriormente la corriente túnel es calculada.

La Figura 3.7 a) muestra el esquema de la unión túnel en un STM donde uno de los electrodos es la punta. La Figura 10 b) muestra el diagrama de energía de la unión de tunelamiento. En este diagrama el eje vertical representa la energía. E_t y Ψ_t son la energía y función de onda de los estados del electrodo “punta” en ausencia del electrodo “muestra”. E_s y Ψ_s son la energía y la función de onda de los estados del electrodo “muestra” en ausencia del electrodo “punta”. ϕ_t , ϕ_s , E_F^t , E_F^s , ρ_t , ρ_s son la función trabajo, energía de Fermi y densidad de estados de los electrodos “punta” y “muestra” respectivamente, y V es el voltaje aplicado al electrodo “muestra”. Cuando la distancia entre los electrodos es lo suficientemente pequeña, la interpolación entre sus funciones de onda es significativa y la probabilidad de transferencia de

un electrón entre los dos electrodos por tunelamiento comienza a ser perceptible. En la ausencia de voltaje aplicado, los niveles de energía de Fermi de los dos electrodos están alineados y ninguna corriente de tunelamiento fluye; sin embargo, al aplicar un voltaje V los niveles de Fermi se mueven con respecto a cada entrada en la ventana de energía eV , donde los electrones de uno de los electrodos pueden tunelear para los estados vacíos del otro, y entonces la corriente túnel comienza a fluir.

En 1983, Tersoff y Hamann aplicaron el formalismo de Bardeen para el STM, reemplazando uno de los electrodos por un punto (N.D.Lang, 1986; Tersoff & Hamann, 1985). La punta fue considerada como un orbital s centrado en la posición de la punta y los elementos de la matriz de tunelamiento fueron calculados para ser proporcionales a la amplitud de las funciones de onda de la muestra. Si la distancia entre la punta y la muestra no es muy grande (unos pocos angstroms), el voltaje de polarización es pequeño y la temperatura baja; por lo tanto la corriente de tunelamiento puede ser escrita como sigue:

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(\vec{r}_s, E) \rho_t(\vec{r}_s, E - eV) T(E, eV, d, \phi) dE \quad (4)$$

Donde \vec{r}_s es la posición de la punta sobre la superficie de la muestra, d es la distancia entre la punta y la muestra, y T es la probabilidad de transmisión que depende de la energía de los estados involucrados, el voltaje de polarización aplicado entre la punta y la muestra, y la altura de la barrera de tunelamiento, la cual está relacionada con las funciones trabajo de la punta y la superficie. Esta ecuación indica que, el proceso de tunelamiento depende para una energía establecida de tres parámetros interconectados; es decir, la corriente túnel I , el voltaje de polarización V y la separación punta-muestra d . En su mayoría, los intentos para explorar la dependencia compleja de la corriente túnel han sido demostrados en los últimos años de la década de los 80's.

La espectroscopia túnel mide la relación entre dos de los parámetros anteriores mientras mantiene fijo el tercero. Así pues, se obtienen tres modos de medición:

- Curvas I-V, donde la variación de la corriente de tunelamiento con el voltaje de polarización es medido cuando se fija la distancia entre la punta y la muestra.
- Curvas I-z, donde la variación de la corriente túnel con la distancia entre la punta y la muestra es medida cuando se fija el voltaje de polarización V .

- Curvas V-z, donde las variaciones en la distancia punta y muestra son medidas como función del voltaje de polarización cuando se deja fija la corriente túnel.

En esos tres modos se asume que la energía se conserva para los electrones que tunelean. Si los electrones cambian su energía durante el proceso de tunelamiento por procesos inelásticos, la técnica de medición para la espectroscopia de electrones inelásticos (IETS) también es posible efectuarse; sin embargo, para éste trabajo de tesis el enfoque se centra en las curvas I-V.

La medida de curvas I-V es la técnica de espectroscopia más utilizada en el STM. Si la corriente de tunelamiento se diferencia con respecto al voltaje de polarización, se obtiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dV} &\propto \rho_t(0)\rho_s(eV)T(eV, eV, d, \phi) \\ &+ \int_0^{eV} \rho_t(E - eV)\rho_s(E) \frac{dT(E, eV, d, \phi)}{dV} dE \\ &+ \int_0^{eV} \rho_s(E) \frac{d\rho_t(E - eV)}{dV} T(E, eV, d, \phi) dE \end{aligned} \quad (5)$$

Para una densidad de estados constante para la punta, el tercer término de la ecuación es cero, pero a menudo los estados electrónicos de la punta tienen una fuerte influencia en los espectros STS. Otra simplificación común es el asumir que el coeficiente de transmisión es constante en el rango de voltaje usado en la medida. Entonces el segundo término también desaparece y la expresión se convierte en:

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_t(0)\rho_s(eV)T(E, eV, d, \phi) \quad (6)$$

En general, la determinación experimental de la conductancia por la diferencial de la curva I-V es ampliamente aceptada como una buena aproximación a la densidad de estados local de la superficie a un valor de energía eV , donde V es el voltaje de polarización aplicado entre la punta y la muestra y con esa derivada determinar las bandas de valencia y conducción, medir directamente el borde de banda del material y observar estados de energía profundos debidas a defectos. (Bohórquez, C., 2017)

En la Figura 3.8, se observa el microscopio de efecto túnel utilizado en este trabajo de tesis para obtener las curvas I-V. El equipo opera en ultra alto vacío, a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido.

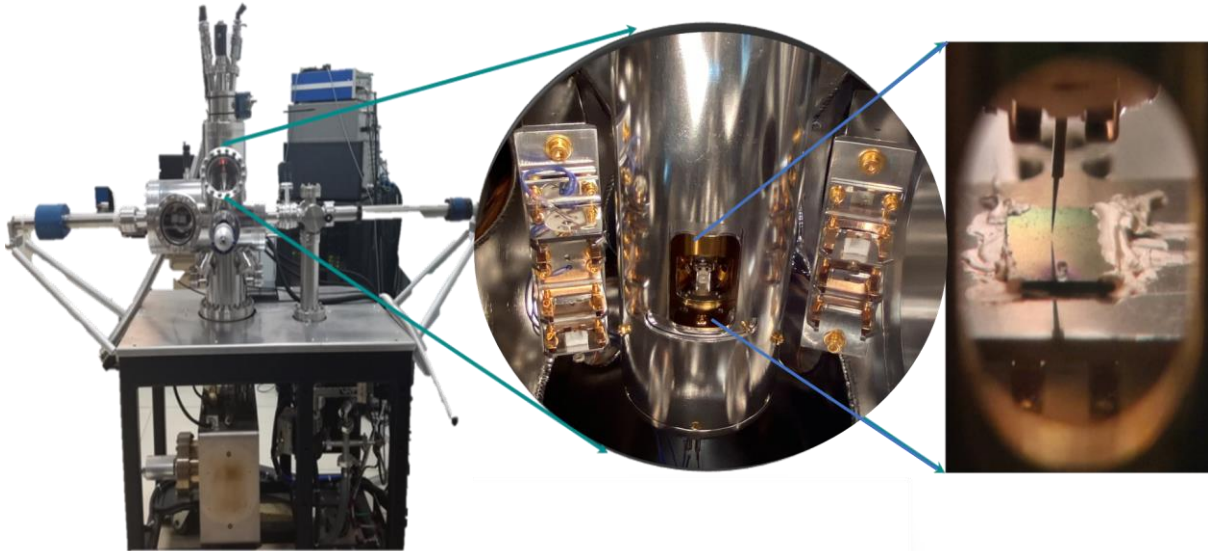


Figura 3.8. Vista del equipo de STM Pan Scan UHV 3000 RT de compañía RHK Technology, a la izquierda la vista del microscopio completo, en medio la vista de la cámara principal y la columna suspendida donde se colocan la muestra y punta; por último, a la izquierda vista de la punta y la muestra con el objetivo óptico.

III. 2. Preparación de muestras

La preparación de las muestras consistió en depositar una gota de las diluciones preparadas de grafeno u óxido de grafeno sobre sustratos de ZnO (0001) monocristalino. El grafeno utilizado en este trabajo fue el producto *Pristine Graphene Flakes PGF-1* de Graphene Supermarket (1 mg/L), y el óxido de grafeno fue de la compañía ALDRICH Chemistry (4 mg/mL). Con el propósito de determinar la concentración óptima de grafeno y óxido de grafeno a depositar sobre el ZnO (0001) se prepararon y analizaron diferentes diluciones de estos materiales en agua desionizada depositándolos sobre sustratos de Si (100) y GaN (0001).

III.2.1. Óxido de Zinc

Como primer acercamiento, se habilitó un sustrato monocristalino de ZnO (0001); este proceso consiste en baños consecutivos baños en acetona (Jalmex, 99.5%) bajo ultrasonido. Posteriormente se enjuagó con agua desionizada y se dejó secar sobre un papel filtro. A partir

de ahora, se referirá como “habilitar” al proceso mencionado anteriormente. El sustrato fue examinado por microscopía y espectroscopía de efecto túnel.

III.2.2. Grafeno

Inicialmente, se habilitó un sustrato monocristalino de ZnO (0001), se colocó sobre una parrilla eléctrica a 200 °C y se le depositó una gota de grafeno en solución; se esperó hasta que se evaporara el agua. Esta muestra fue analizada por espectroscopía de efecto túnel y microscopía electrónica de barrido. Al analizar los resultados se determinó que la muestra tenía una alta concentración de grafeno, por lo que era necesario diluir la solución; así pues, se prepararon tres diluciones de grafeno a diferentes concentraciones: 1:10, 1:20 y 1:40 respecto a la original.

Se habilitaron tres sustratos de GaN, después se colocaron sobre una parrilla eléctrica a 200 °C y a cada uno se le depositó una gota de una dilución diferente; nuevamente se esperó hasta que se evaporó el agua. Las muestras fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido. Nuevamente se determinó que la concentración de grafeno era alta, por lo que se repitió el procedimiento para nuevas diluciones: 1:100, 1:200 y 1:300.

Finalmente se determinó que la dilución óptima fue 1:300, por lo que se habilitaron dos sustratos: silicio (100) y monocristal de ZnO (0001). Se colocaron sobre una parrilla eléctrica a 200 °C y se les depositó una gota de esta dilución; nuevamente se esperó a que se evaporara el agua. La muestra depositada sobre silicio se analizó por microscopía de fuerza atómica y la que fue depositada en el ZnO por microscopía y espectroscopía de efecto túnel.

III.2.3. Óxido de Grafeno

De manera similar a como se realizó con la solución de grafeno, se analizó la concentración de óxido de grafeno para diferentes diluciones hasta determinar la óptima. Inicialmente se prepararon dos diluciones: 1:50 y 1:100; para esto se habilitaron dos sustratos de GaN, después se colocaron sobre una parrilla eléctrica a 200 °C, se les depositó una gota de diferente dilución y se esperó hasta que se evaporara el agua. Dichas muestras se analizaron con microscopía electrónica de barrido y se determinó que la dilución 1:100 cumplía mejor con los propósitos de este trabajo.

Posteriormente se habilitaron dos sustratos: uno de silicio y el segundo, un monocristal de ZnO (0001). Ambos se colocaron sobre una parrilla eléctrica a 200 °C, después se les depositó una gota de óxido de grafeno diluida en proporción 1:100 y se esperó hasta que se

evaporara el agua. La muestra depositada sobre silicio fue analizada por microscopía de fuerza atómica y la que fue depositada sobre ZnO por microscopía y espectroscopía de efecto túnel.

Analizada la muestra de óxido de grafeno 1:100, mediante las técnicas de espectroscopía previamente mencionadas, se precisó que era necesario diluir aún más la solución, por lo que se preparó una muestra en dilución 1:600. Nuevamente se siguió con el procedimiento de preparación de muestras para tres sustratos: GaN, silicio y ZnO (0001) monocristalino. Se empezó por habilitar los tres sustratos, se colocaron sobre una parrilla eléctrica a 200 °C, después se les depositó una gota de óxido de grafeno diluida en proporción 1:600 y se esperó hasta que se evaporara el agua. La muestra soportada sobre GaN fue analizada por espectroscopía electrónica de barrido, la muestra sobre silicio por microscopía de fuerza atómica y la que se encontraba en ZnO fue analizada por espectroscopía y microscopía de efecto túnel.

IV. Monocristales de Grafito y ZnO (0001)

IV.1. Grafito Pírolítico

IV.1.1 STM.

El estudio por STM de la estructura superficial del grafito monocristalino fue realizado a un valor de potencial aplicado a la muestra (BIAS) de 30 mV, y una corriente túnel de 2 nA. Dada la naturaleza conductora del grafito pírolítico, o monocristalino, fue posible adquirir imágenes con resolución atómica a bajos valores de potencial y corriente, tal como se muestra en la Figura 4.1. Estas imágenes revelaron el arreglo hexagonal típico de las capas de grafeno superpuestas en el grafeno monocristalino, revelando un parámetro de red $a = b = 2.5 \text{ \AA}$.

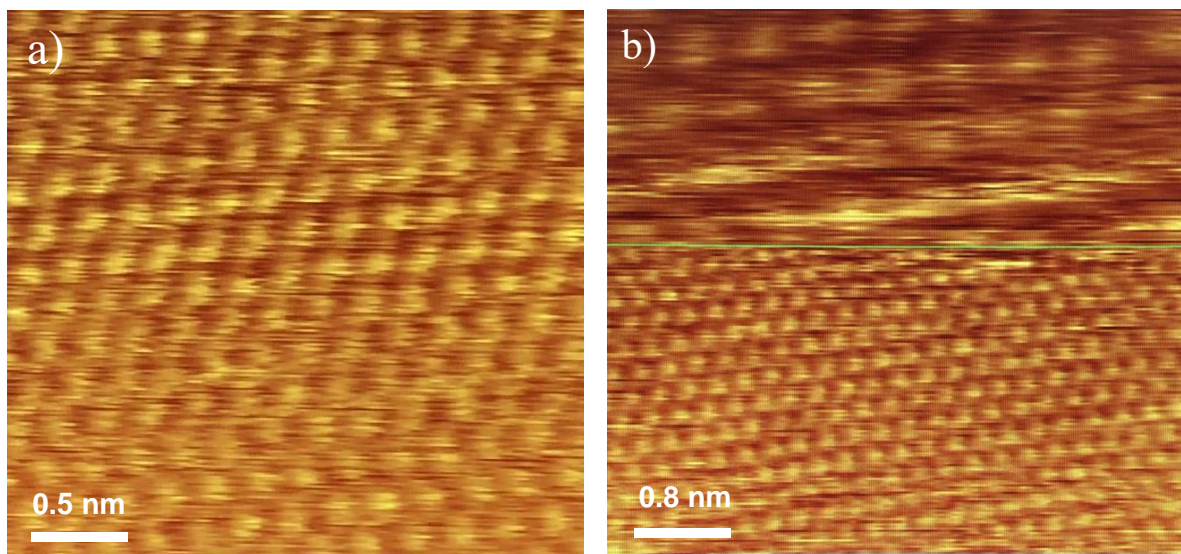


Figura 4.1 Imágenes de STM de grafito pírolítico adquiridas a -5V y 1 nA barriendo áreas de (a) 3 nm x 3 nm y (b) 5 nm x 5nm (región inferior).

IV.2. Óxido de Zinc

IV.2.1. STM

Los estudios de morfología de la superficie del monocristal de ZnO (0001) revelaron que este material más bien resultó ser un sólido policristalino, con fronteras de grano y aristas muy bien perfiladas dada su alta calidad cristalina. La Figura 4.2 muestra dos típicas imágenes de STM adquiridas con un *setpoint* de corriente túnel -1nA y un *setpoint*-bias de -5V, las cuales revelan, además de dichas aristas, superficies irregulares con una estructura de terrazas (flechas en figuras), las cuales típicamente son observadas en las caras poliédricas de un grano monocristalino.

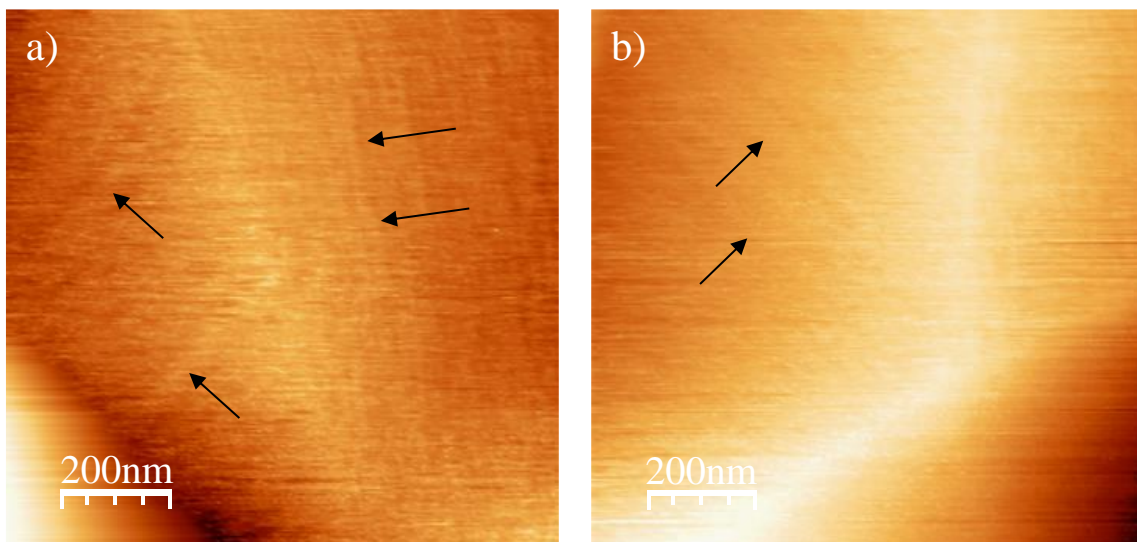


Figura 4.2 (a y b) Imágenes de STM adquiridas a -5V y 1 nA, mostrando fronteras de grano de ZnO y aristas bien definidas.

Ahora bien, dado que el monocristal de ZnO en estudio presenta una dirección de crecimiento a lo largo de la dirección [0001], consideramos que sus fronteras de grano son de bajo ángulo como ha sido observado en otros sólidos con una estructura cristalina tipo *wurtzita*; además porque encontramos que dichas fronteras se extienden de forma lineal a lo largo de su superficie sin mostrar algún cambio en su dirección (Figura 4.3). Así mismo, las fronteras de grano en un sólido actúan como reservorios de carga eléctrica, y atenúan la densidad de carga eléctrica en los granos del sólido una vez que este es polarizado; lo cual explica por qué fue necesario aplicar grandes valores en el *setpoint*-bias (-5 V) para estabilizar el STM.

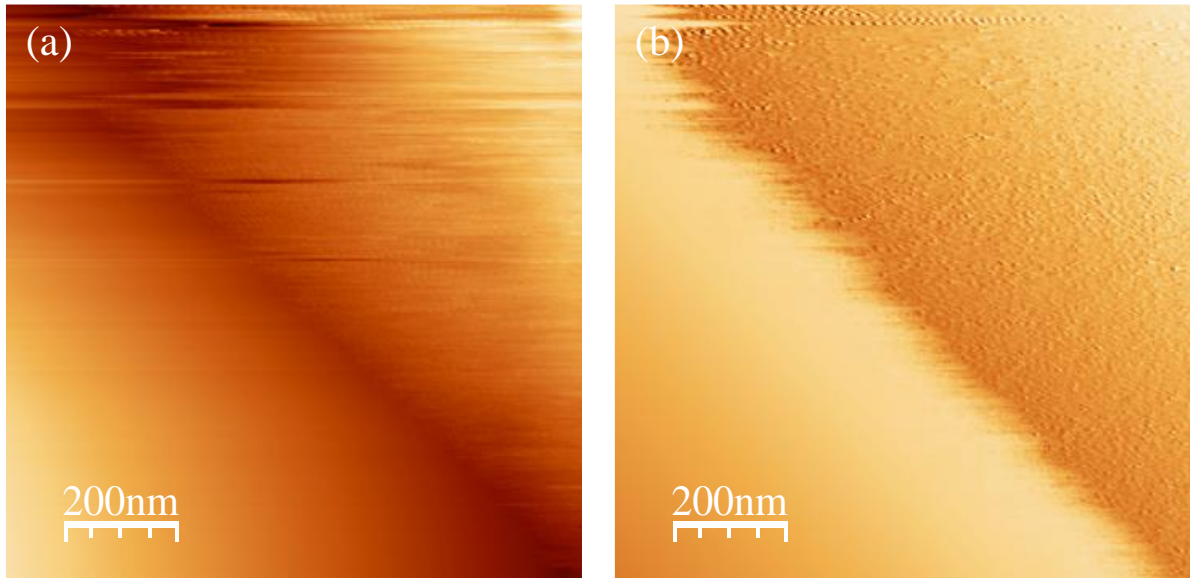


Figura 4.3 Imágenes de (a) STM y (b) corriente túnel adquiridas a -5V y 1 nA mostrando una frontera de grano que se extiende linealmente en la superficie del ZnO.

La superficie del monocristal de ZnO, sin embargo, también mostró regiones planas sin revelar terrazas como las mostradas en la Figura 4.1, las cuales asignamos a la superficie basal del ZnO (0001). Estas regiones planas, fueron observadas con el STM; sin embargo, solo se obtuvieron imágenes compuestas por zonas claras y oscuras que no pudimos resolver apropiadamente (Figura 4.4).

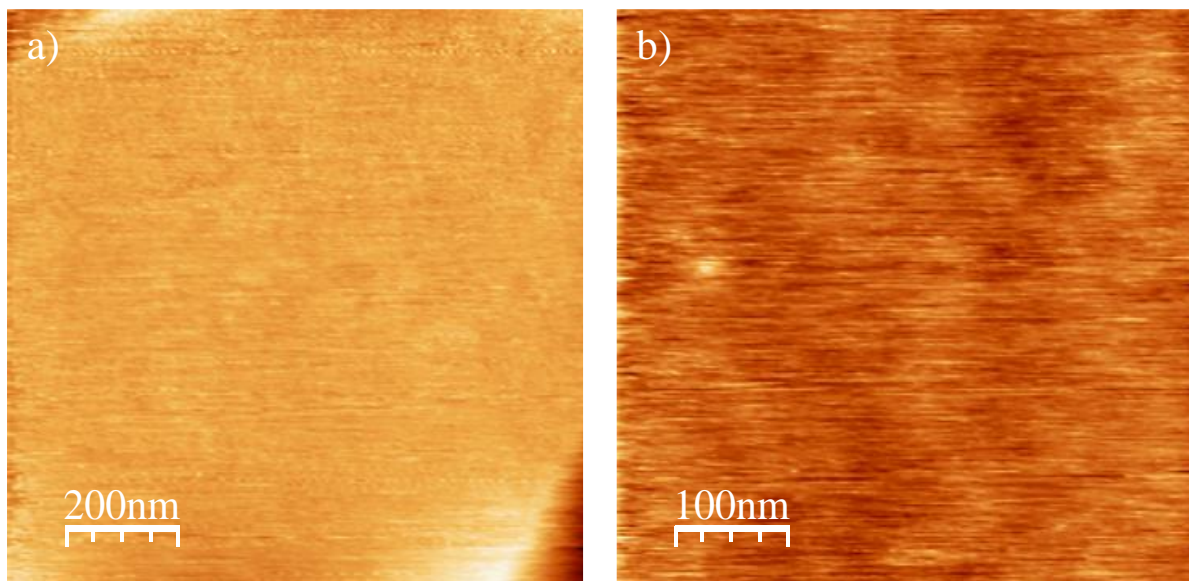


Figura 4.4. (a y b) Imágenes de STM adquiridas a -5V y 1 nA a diferentes áreas de barrido sobre una región plana del monocristal de ZnO

V. Grafeno

V.1. SEM

Para efectos de valorar la densidad de hojuelas de grafeno de la suspensión comercial se prepararon inicialmente cuatro muestras que fueron depositadas sobre la superficie habilitada de Si (100), tal como se mencionó anteriormente. Dichas muestras fueron las diluciones preparadas con agua desionizada 1:0, 1:10, 1:20 y 1:40; las cuales fueron observadas utilizando el microscopio electrónico de barrido con el propósito de determinar la dilución apropiada para ser estudiada con el STM. Las imágenes obtenidas se presentan en la Figura 5.1.

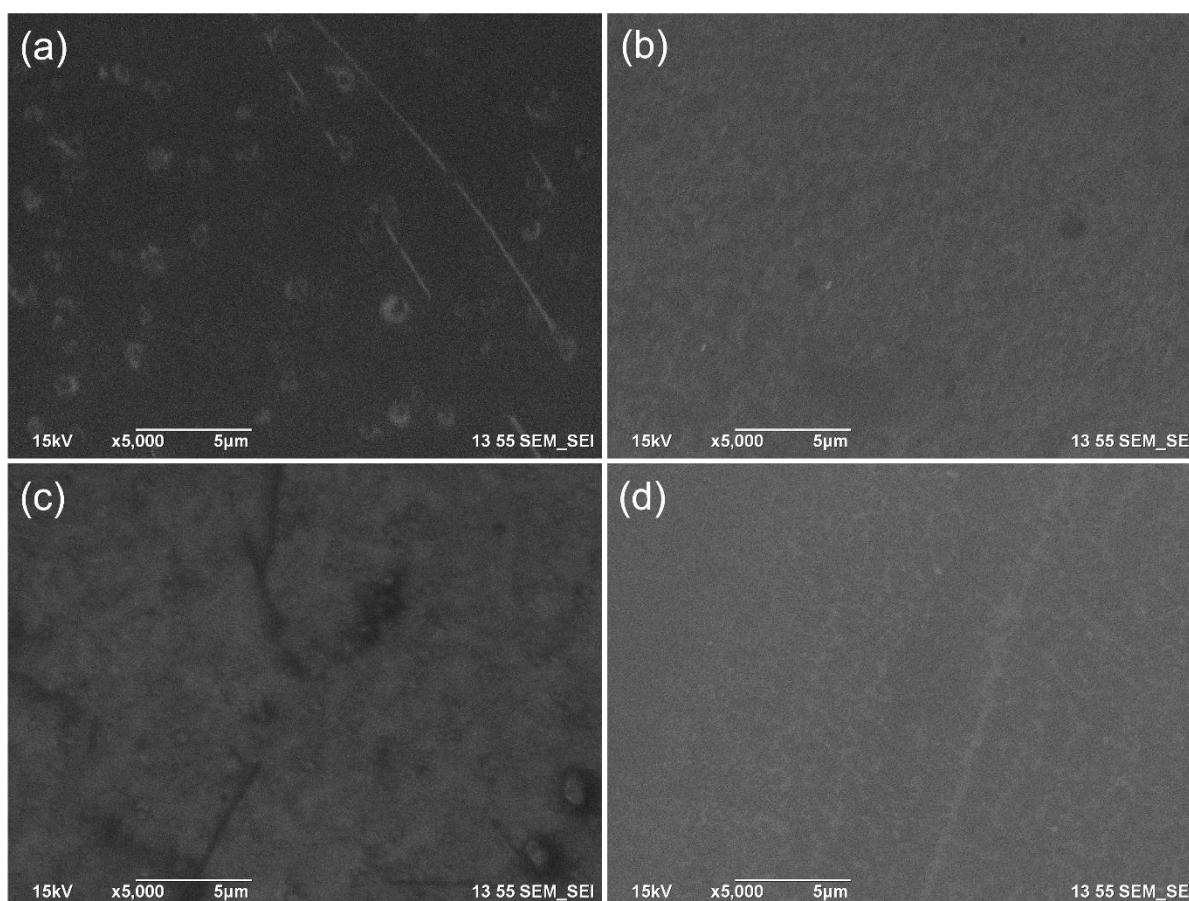


Figura 5.1. Imágenes obtenidas de SEM para las muestras de grafeno a) 1:0, b) 1:10, c) 1:20 y d) 1:40 sobre un sustrato de Si(100).

En estas imágenes es posible observar cómo las regiones oscuras, que se atribuyen a una alta concentración del material, disminuyen conforme aumentó la dilución del grafeno. El análisis reveló que la muestra 1:40 aún presentó una alta concentración de grafeno para los propósitos de nuestro estudio, por lo que se hizo necesario preparar otras muestras más diluidas. Además, después de observar las imágenes presentadas en la Figura 5.1, se concluyó que, dados

los fines del análisis por SEM de las muestras, sería más útil soportar las muestras sobre sustratos de nitruro de galio. Esto debido a que investigaciones anteriores revelaron que el GaN ofrece un mayor contraste que los sustratos de Si (100) al ser visualizados por SEM además de que su superficie compuesta por terrazas facilita el enfoque correcto del microscopio.

Para el estudio de la dispersión del grafeno en la superficie de GaN se elaboraron las diluciones 1:100, 1:200 y 1:300. Las imágenes obtenidas de las muestras 1:100 y 1:200 se presentan en la Figura 5.2.

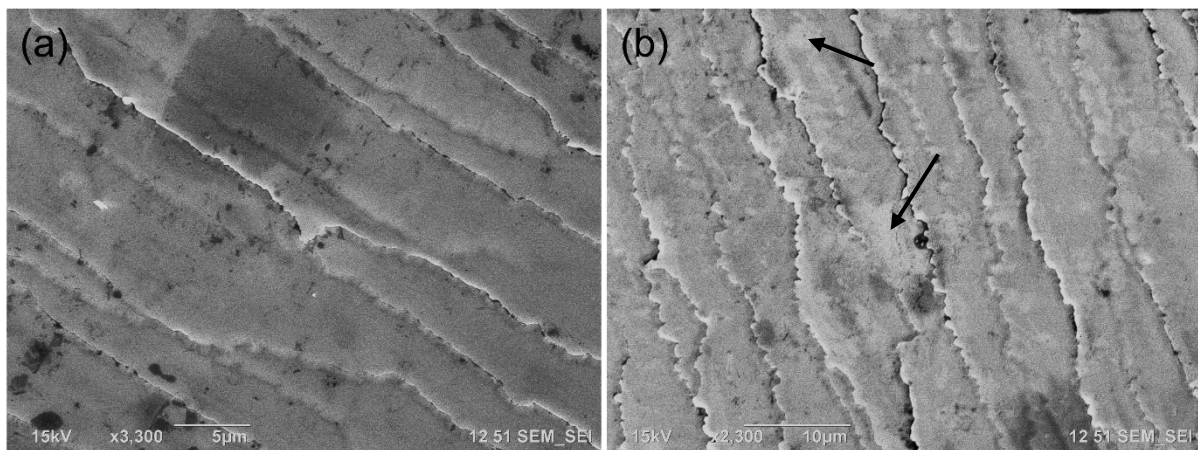


Figura 5.2. Imágenes de SEM obtenidas para las muestras de grafeno a) 1:100 y b) 1:200, soportado sobre la superficie de una película de GaN.

En las imágenes es posible observar que efectivamente el sustrato de GaN contribuyó considerablemente a mejorar el contraste en las imágenes de SEM del material depositado. Por otro lado, también se observa en la Figura 5.2 que el recubrimiento de grafeno sobre dicha superficie no es del todo homogéneo, revelando algunas zonas brillantes asociadas a una baja densidad de material (ver flechas en Figura 5.2b). Estos resultados revelaron que la dilución 1:100 aún fue muy concentrada, y que la dilución 1:200, si bien se acerca más al resultado deseado, aún tiene una alta densidad de grafeno para que pudiera propiciar que las hojuelas de grafeno se aglomeren en la superficie del ZnO.

Es así como finalmente llegamos al análisis de la dilución 1:300 cuya imagen de SEM es presentada en la Figura 5.3, en la que se observa que el material se distribuye más homogéneamente que en la dilución 1:200 y, además, dejando de lado las zonas negras generadas por grafeno acumulado en diversos *pits* de la película, así como en las aristas de sus terrazas, consideramos que esta dilución genera una capa uniforme de hojuelas de grafeno.

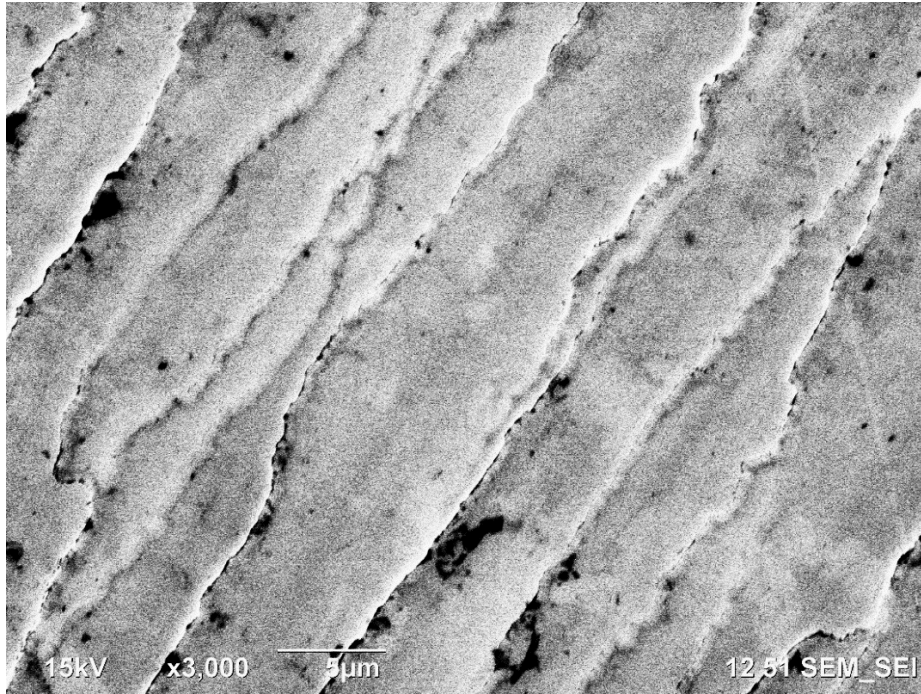


Figura 5.3. Imagen de SEM de la muestra de grafeno 1:300 soportado sobre GaN.

V.2.2. AFM

Se realizó un análisis por microscopía de fuerza atómica del borde de la huella resultado del proceso de evaporación de la dilución de grafeno 1:300; la imagen obtenida se presenta en la Figura 5.4 de forma bidimensional y tridimensional donde se puede apreciar la frontera de la gota y cómo el material se aglomera conforme se aproxima a esta. En la Figura 5.4 b se aprecia de mejor manera que la altura de la frontera es muy grande (300 nm).

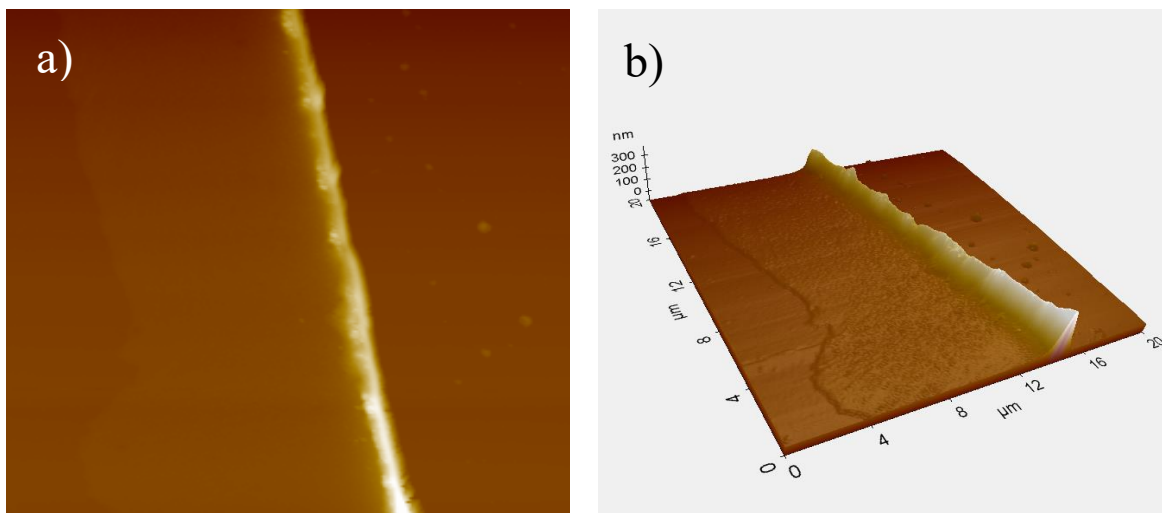


Figura 5.4 (a y b) Imagen de la superficie de la muestra por AFM adquirida en modo contacto a 30 nN, vista en 2 y 3D.

A partir de la Figura 5.4 se realizó un perfil de alturas para determinar el grosor del material depositado sobre el sustrato para lo cual se seleccionó la zona mostrada en la Figura 5.5 a con ayuda del programa Gwyddion. Posteriormente se tomó la diferencia entre la zona correspondiente al sustrato y la correspondiente al material depositado utilizando el programa Matlab; el perfil de alturas se muestra en la Figura 5.5 b. Así pues, el grosor del material depositado resultó ser de aproximadamente 0.29 nm, resultado que sugiere la presencia de una monocapa de grafeno. Sin embargo, se obtuvo un grosor menor al de una monocapa de grafeno, esto es atribuible al porcentaje de error del equipo empleado para esta medición.

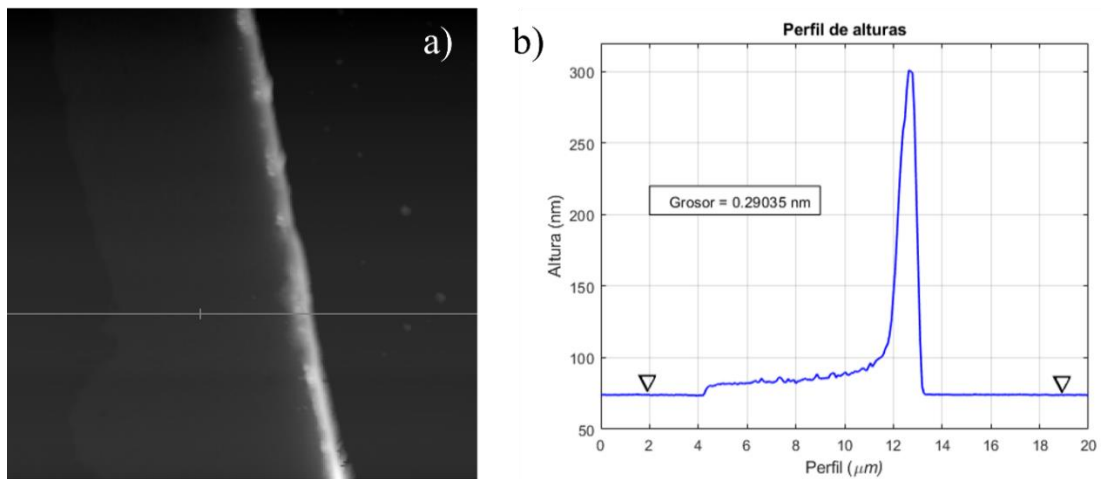


Figura 5.5 a) Señalización de dónde se tomó el perfil de alturas de la muestra de grafeno 1:300 soportado sobre silicio y b) el perfil de alturas extraído donde se obtiene un grosor de 0.29 nm aproximadamente.

Además, se observó que conforme la huella de la gota se aproxima a la frontera, el material se acumuló en mayor proporción; sin embargo, en regiones relativamente lejanas a dicha frontera la densidad del material para esta dilución fue uniforme en la mayor parte de la superficie.

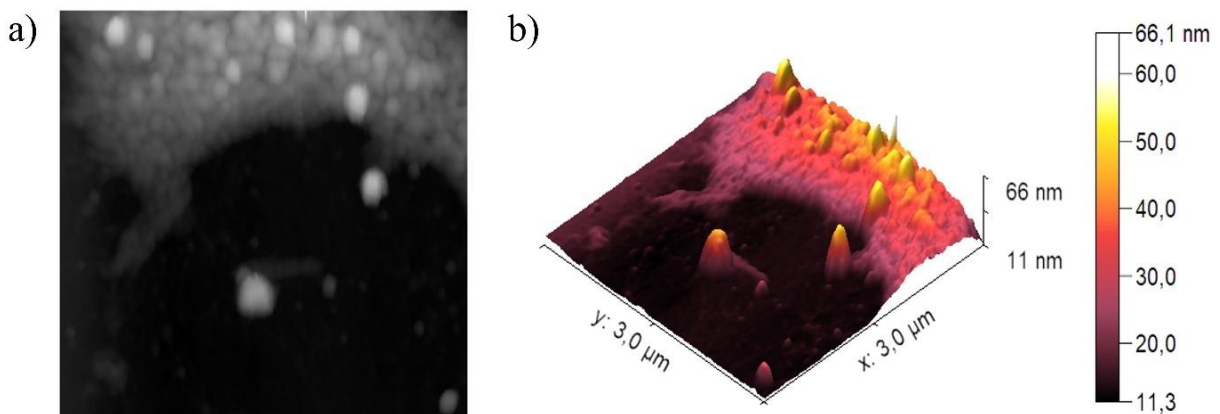


Figura 5.6. Imagen de 3x3 micrómetros cuadrados tomada por AFM en modo contacto a un set point de 30 nN en el centro de la marca dejada por la gota de la dilución de grafeno 1:300 a) bidimensional y b) tridimensional.

Al tomar imágenes en el centro de la marca de la gota se hizo notorio que el grafeno tendía a aglomerarse, y a su vez, a apilarse. En la Figura 5.6a se muestra una imagen de AFM de $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ de una zona con una alta densidad de grafeno donde es posible observar múltiples columnas de material. Así pues, en la Figura 5.6b se presenta la misma imagen, pero de manera tridimensional donde es posible apreciar mejor este arreglo.

Con el fin de obtener un mayor detalle de las pilas encontradas, se seleccionó un área más pequeña, de $0.75\mu\text{m} \times 0.75\mu\text{m}$, dentro de la imagen tomada anteriormente. Dicha imagen se presenta de manera bidimensional y tridimensional en la Figura 5.7 (a y b respectivamente) donde se pueden observar apilamientos de diferentes alturas.

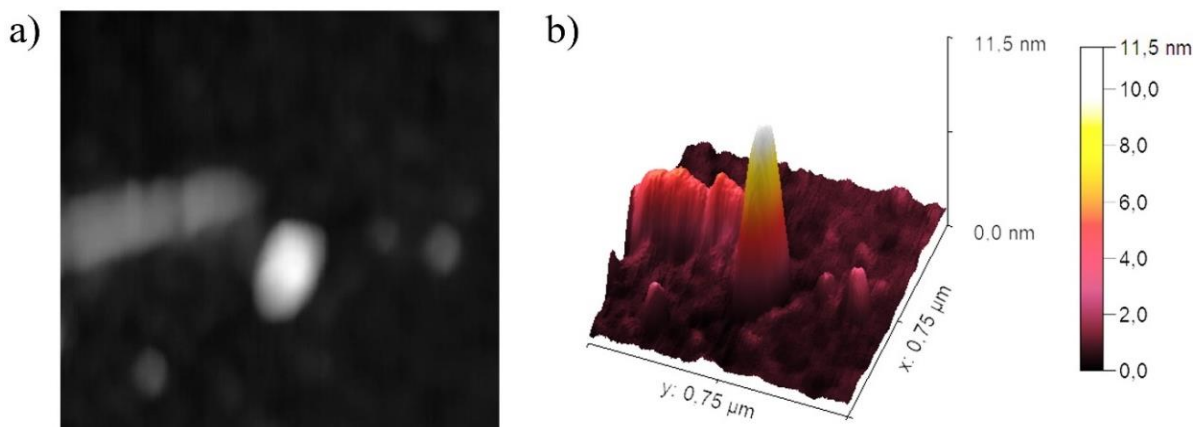


Figura 5.7. Imagen de $0.75\mu\text{m} \times 0.75\mu\text{m}$ tomada por AFM en modo contacto a un set point de 30 nN en el centro de la marca dejada por la gota de la dilución de grafeno 1:300 a) bidimensional y b) tridimensional.

A partir de la imagen presentada en la Figura 5.7a, se extrajeron los perfiles de altura, y posteriormente la altura, de cuatro pilas de material. Las cuatro pilas se seleccionaron con base en sus diferencias en contraste, ya que esta característica nos indica que tienen diferentes alturas. Los perfiles fueron extraídos utilizando el programa Gwyddion y con la ayuda del programa Matlab se calculó la altura de las pilas considerando valores promedios entre los valores correspondientes a los valles y crestas del perfil de alturas. En la Figura 5.8 se muestran los perfiles de altura y también se señala en qué parte de la imagen fueron tomados.

Se calcularon los grosores de las diferentes pilas, de modo que se obtuvieron los valores de 0.71, 1.56, 2.47 y 9.93 nm, lo cuales corresponden a aproximadamente a 2, 4, 7, y 26 monocapas atómicas de grafeno apiladas, respectivamente, considerando que la separación entre dos monocapas de grafeno es de 0.335 nm (de Andres, Ramírez & Vergés, 2008).

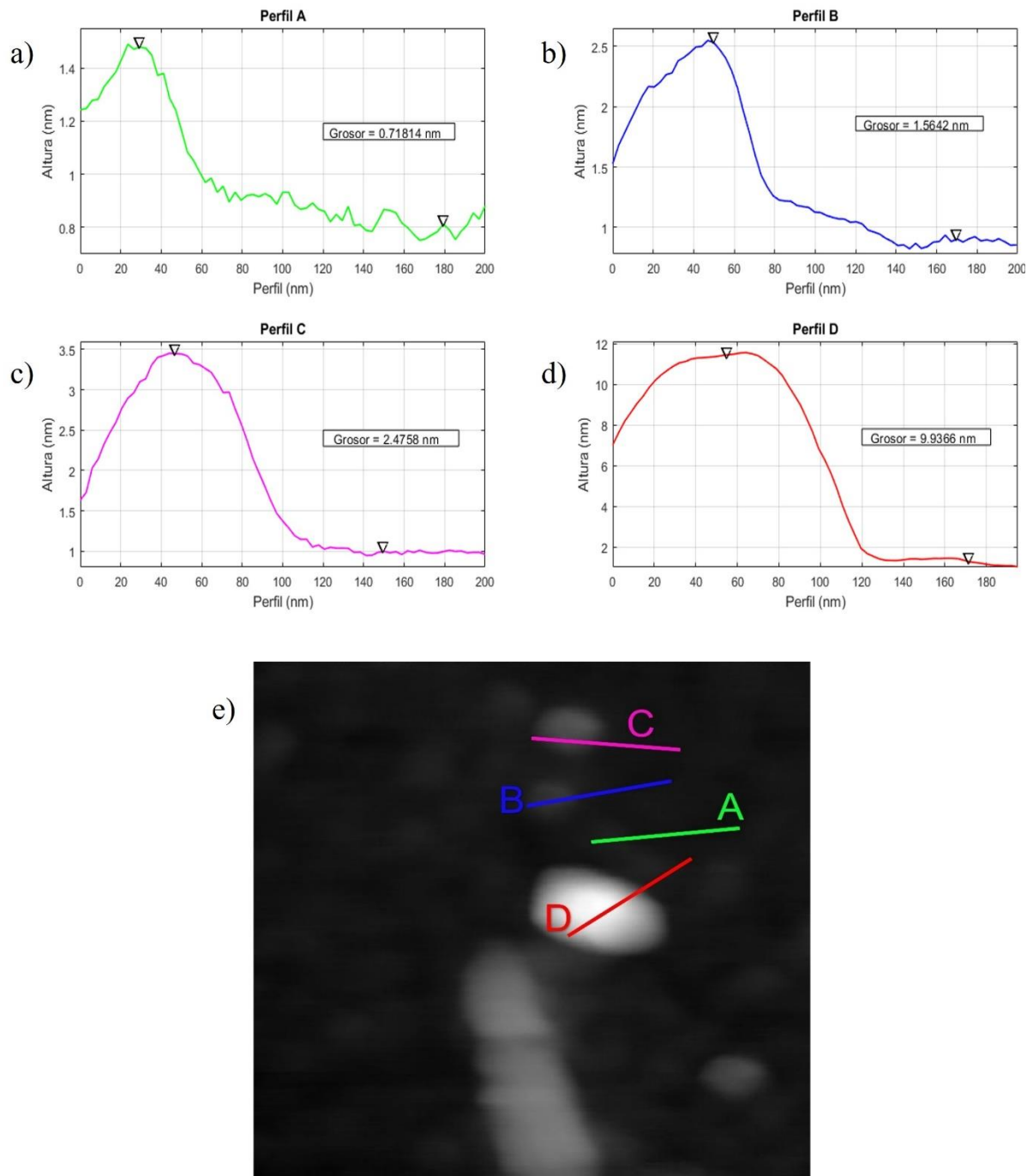


Figura 5.8. (a - d) Perfiles de altura de la muestra de grafeno 1:300 de pilas de material de diferentes alturas. e) Señalización de dónde fueron tomados dichos perfiles.

V.2.3. STM

Las imágenes de áreas grandes tomadas por STM de la muestra de grafeno 1:300 depositado sobre ZnO revelaron que el material tiende a aglomerarse e ir creciendo en la dirección z, tal como se muestra en la Figura 5.9. Algo interesante que se hace notorio en la Figura 5.8a, es

que el material se aglomera de modo que hay zonas con una gran densidad de material mientras que en una zona vecina se distribuye de manera más homogénea y en menor cantidad haciendo que parezca que incluso no hubiera grafeno, comparado con la región aglomerada.

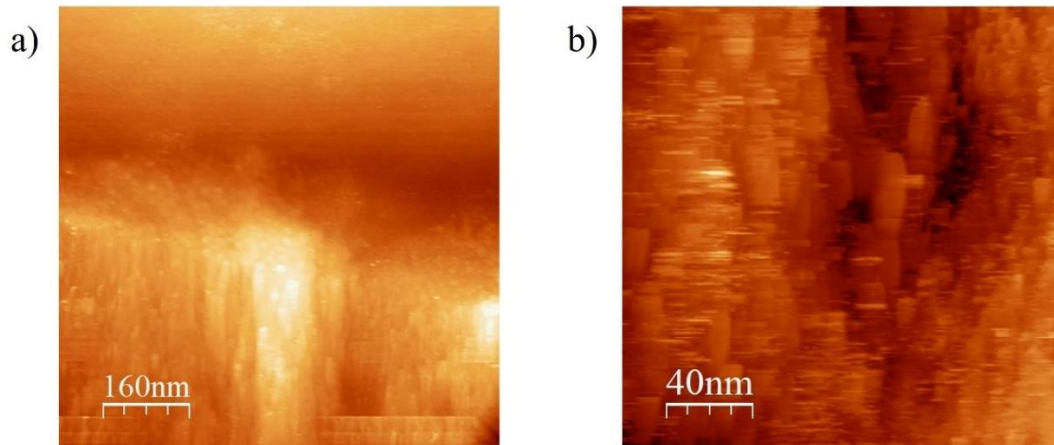


Figura 5.9: Imágenes de STM de la muestra grafeno 1:300 depositado sobre ZnO de a) 800x800 nm² y b) 160x160 nm².

Tomando imágenes más pequeñas a un *setpoint*-bias de -3 V y un *setpoint* de corriente túnel de -1 nA, se obtuvieron las imágenes presentadas en la Figura 5.10, donde se pueden apreciar múltiples estructuras de hojuelas con formas hexagonales y pentagonales superpuestas. Dichas estructuras son propias de los grandes *flakes* de grafeno depositados ya que su forma corresponde a la extensión en dos dimensiones de este material.

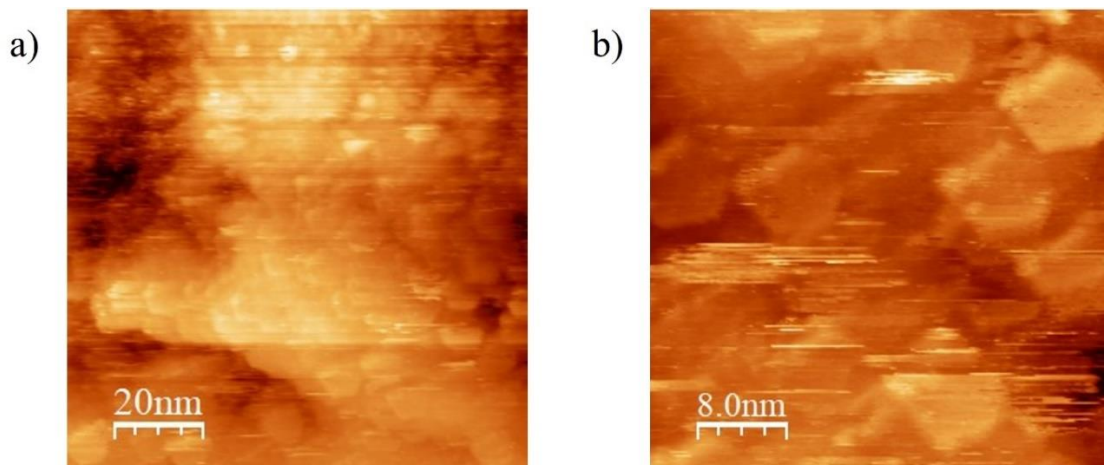


Figura 5.10. Imágenes de STM de la muestra grafeno 1:300 depositado sobre ZnO a un *setpoint*-bias de -3 V y un *setpoint* de corriente túnel de -1 nA donde se pueden observar estructuras con formas Hexa y pentagonales.

Además, se puede afirmar que estas estructuras no corresponden al ZnO aunque este también tenga estructura hexagonal en el plano polar (0001), ya que al analizar este material por sí solo utilizando la misma técnica de caracterización no se encontraron morfologías similares (ver Figuras 4.2 - 4.4). Además, lo observado en la Figura 5.10 también corresponde

con lo observado en las imágenes de AFM para la misma dilución de grafeno (Figura 5.6) ya que en ambas se observa material apilado en la dirección z.

V.2.4. STS

En la siguiente Figura 5.11 podemos apreciar seis gráficas ordenadas en dos columnas. En la columna izquierda se presentan curvas de corriente contra voltaje tomadas de la muestra de grafeno 1:300, depositado sobre ZnO (0001) utilizando el STM; la diferencia entre las diferentes curvas fue el *setpoint*-Bias establecido antes de realizar las mediciones. Los *setpoint*-Bias empleados fueron: -1.3, -0.9 y -0.6 V y dichas curvas se presentan en la Figura 5.11 a, c y e, respectivamente. Por otro lado, en la columna derecha se presentan las derivadas de la corriente respecto al voltaje para cada curva I-V.

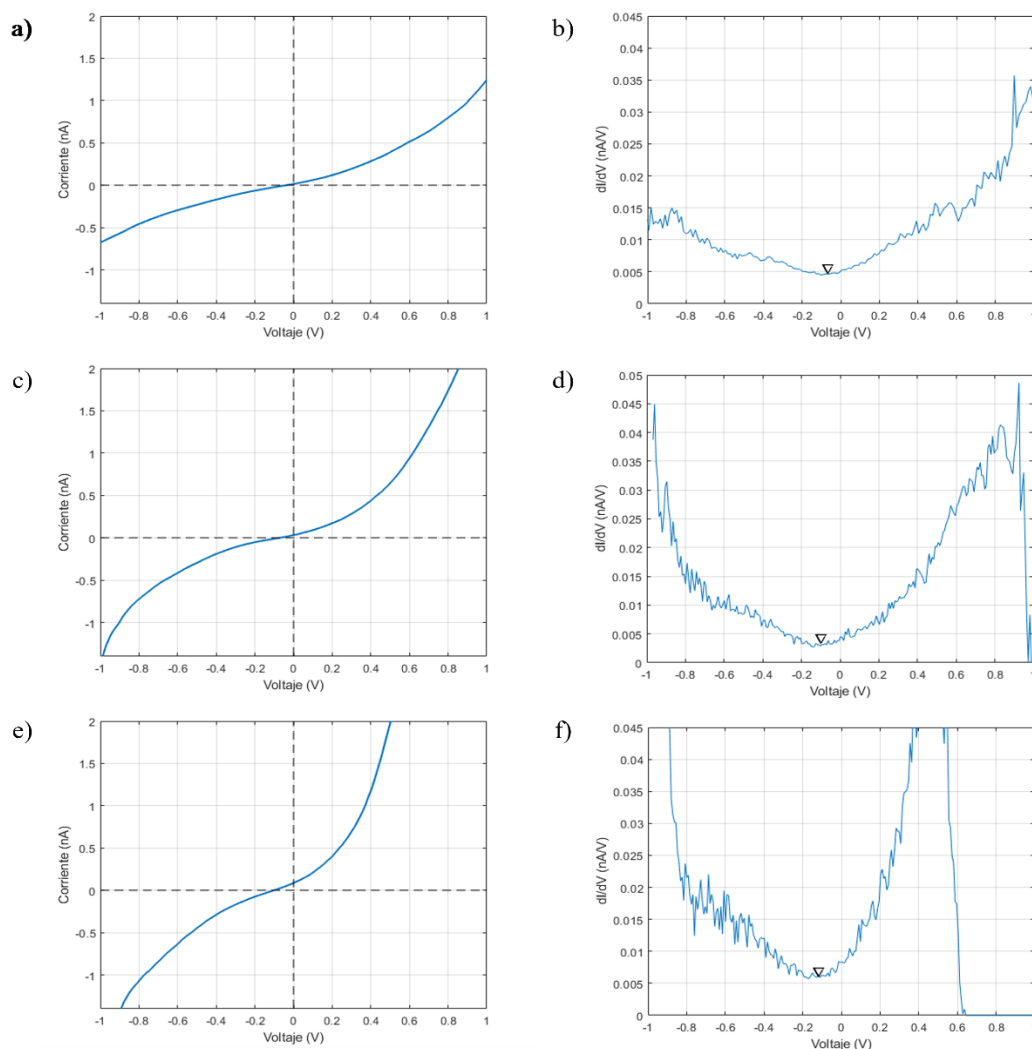


Figura 5.11. Curvas de corriente contra voltaje (a, c y e), y sus respectivas derivadas (b, d y f) tomadas a la muestra de grafeno 1:300 adquiridas a un *setpoint*-bias de a) -1.3 V, c) -0.9 V y e) -0.6 V.

Al analizar las gráficas de la columna izquierda, se aprecia que, conforme el *setpoint*-Bias se fue reduciendo, se detectó una corriente de mayor magnitud al aplicar la rampa de voltaje entre -1 y 1 V. Esto es debido a que el valor del *setpoint*-Bias es proporcional a la distancia entre la punta y la muestra en el microscopio de efecto túnel. Así pues, mientras más cerca se encuentren la punta y la muestra, la barrera de potencial que atraviesan los electrones que dan lugar a la corriente túnel se vuelve más angosta, y la probabilidad de transferencia túnel es mayor; es decir, a un bajo valor del *setpoint*-Bias habrá una mayor cantidad de electrones transferidos entre la punta y la muestra al aplicar la rampa de voltaje durante la adquisición de una curva I-V.

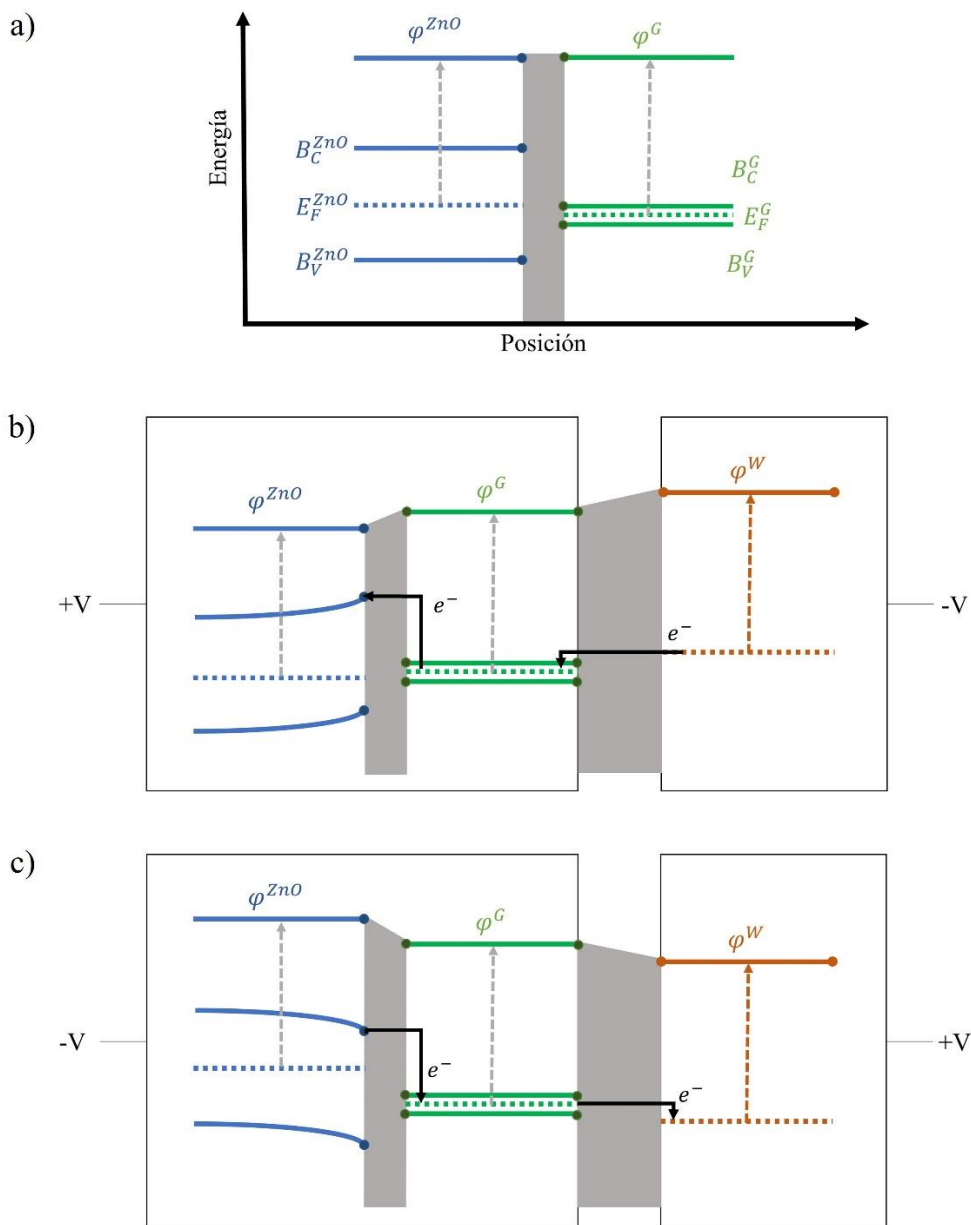


Figura 5.12. Diagrama de bandas de la unión ZnO – Grafeno para un voltaje externo aplicado, directamente al ZnO, a) nulo, b) negativo y c) positivo.

Respecto a las curvas I-V mostradas en la Figura 5.11, se puede observar además cómo el cambio en la pendiente aumenta más rápidamente para las corrientes adquiridas a valores positivos de voltaje respecto a lo observado al aplicar voltajes negativos. Esto es, las curvas no son simétricas para las magnitudes de la corriente túnel detectada al aplicar voltajes positivos o negativos, lo cual sugiere la presencia de una barrera de potencial entre el ZnO y el grafeno que inhibe el paso de la corriente al polarizar negativamente la punta. Este efecto se ilustra en la Figura 5.12.

La formación de una barrera de potencial tipo Schottky entre el grafeno y el ZnO se explica del hecho que la función trabajo del grafeno es mayor que la del ZnO. En la literatura se ha reportado que la primera es de 4.56 eV (R. Yan, 2012), y que esta puede incrementar cuando el grafeno se encuentra presente en forma de multicapas hasta llegar a un valor de 4.6 eV cuando se tienen diez o más capas apiladas; dicho valor corresponde a la función trabajo del material en bulto (H. Hibino, 2009). Por otro lado, se ha reportado que la función trabajo del ZnO para el plano cristalino (10 $\bar{1}$ 0) oscila entre 4.45 y 4.50 eV (K.B Sundaram, 1997; D. Cornil, 2014), y para el plano (0001) se reporta un valor de 3.7 eV (K. Jacobi, 1984).

La figura 5.12a representa las bandas de energía del ZnO y el nivel de Fermi del grafeno antes de formar el contacto eléctrico, para formar una unión Schottky entre estos dos materiales como ilustra la Figura 5.12b. Esta figura muestra que al polarizar positivamente el ZnO, y negativamente la punta (voltaje negativo en Figura 5.11) esta barrera de potencial persiste, inhibiendo el paso de la corriente eléctrica. En contraste, la Figura 5.12c muestra que al invertir la polarización (voltaje positivo en Figura 5.11), es decir, aplicando un potencial negativo al ZnO, la barrera Schottky desaparece para dar lugar al paso de la corriente eléctrica de forma íntegra.

El cambio en la pendiente en las curvas I-V es representado de forma más precisa en las curvas de conductancia túnel, mostradas en las figuras de la columna derecha de la Figura 5.11, particularmente en los valores circundantes a un voltaje aplicado de 0 V que describen la unión entre las bandas de valencia y de conducción del grafeno (ver Figura 3). En las gráficas presentadas en la Figura 5.11 b, d y f, podemos observar una forma de “V” con la banda de valencia más extendida, energéticamente hablando, que la de conducción. Cabe señalar que los cambios bruscos en los valores de dI/dV registrados en las curvas de las Figuras 5.11 d y f, para los voltajes más positivos, es debido a que la corriente detectada superó al límite de

saturación en la medición del instrumento, el cual no puede medir corrientes con valores $> |2.5|$ nA.

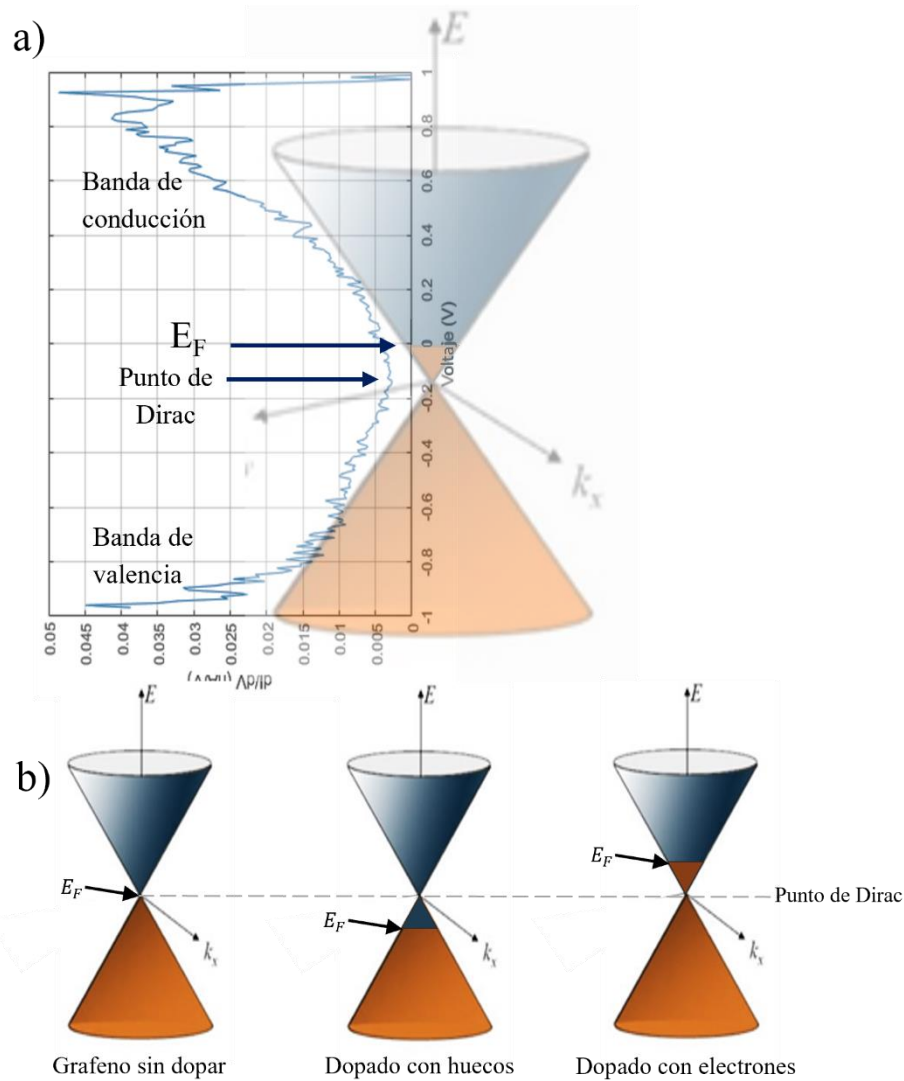


Figura 5.13. (a) Curva de conductancia túnel del grafeno adquirida a un setpoint bias de -0.9 V superpuesta al cono de Dirac. (b) Niveles de Fermi del grafeno en función de sus portadores de carga mayoritarios.

Además, comparando entre sí las gráficas de las derivadas, se aprecia que dicha forma de “V” es más cerrada conforme el *setpoint*-bias disminuye. Si bien, no se define una forma perfecta de “V”, precisamente por la presencia de la barrera Schottky, se puede notar que las curvas de conductancia que representan la densidad de estados del grafeno muestran un punto mínimo (punto de Dirac), y hacia ambos lados de este punto las bandas se extienden haciendo evidente la ausencia de una brecha de energía prohibida. Esta propiedad corresponde al grafeno por sí mismo, y soporta nuestra hipótesis que un sustrato de ZnO forma un enlace lo suficientemente estable entre este material sin llegar a modificar las propiedades electrónicas

del mismo. Cabe mencionar que, fijado un *setpoint*-bias y un *setpoint* de corriente túnel, las múltiples curvas tomadas siempre tenían la misma forma independientemente de la zona de la muestra donde fueran tomadas.

Aún más, dado que se espera que el grafeno puro presente su nivel de Fermi entre las bandas de valencia y conducción, esto es, que el punto mínimo (punto de Dirac) de las curvas de conductancia túnel se localice a un voltaje con un valor de 0 (nivel de Fermi), la Figura 5.10 muestra que éste se encuentra desplazado hacia voltajes negativos. Específicamente, dicho punto de unión entre las bandas de valencia y conducción se desplazó hacia valores más negativos conforme el *setpoint*-Bias disminuyó, revelando valores de - 0.10, - 0.13 y - 0.15 V aproximadamente para las gráficas presentadas en la Figura 5.11 b, d y f respectivamente. La Figura 5.13a ilustra la representación del punto de Dirac localizado como el mínimo en la curva de conductancia túnel del grafeno adquirida a un *setpoint*-Bias de -0.9 V, representando las bandas de valencia y conducción en el cono de Dirac; revelando que el nivel de Fermi del grafeno se encuentra en la banda de conducción, lo cual corresponde a un material dopado con electrones (Figura 5.13b).

VI. Óxido de Grafeno

VI.1. Óxido de Grafeno 1:100

VI.1.1. SEM

Como primer intento se prepararon dos diluciones de óxido de grafeno sobre sustratos de dióxido de silicio, mismas que fueron 1:50 y 1:100. La elección de dichas concentraciones se vio motivada por el color de la solución de óxido de grafeno, ya que, a diferencia de la solución de grafeno, era muy oscura, lo cual indicaba una alta densidad de material en ella. Las imágenes obtenidas por SEM de ambas muestras se presentan en la Figura 6.1. En esta figura es posible apreciar cómo el óxido de grafeno se aglomera de una manera inhomogénea para la dilución 1:50, revelando un gran número de regiones oscuras; en contraste a lo observado en las imágenes de SEM para la dilución 1:100 (Figura 6.1b) en donde se aprecia un menor número de regiones oscuras.

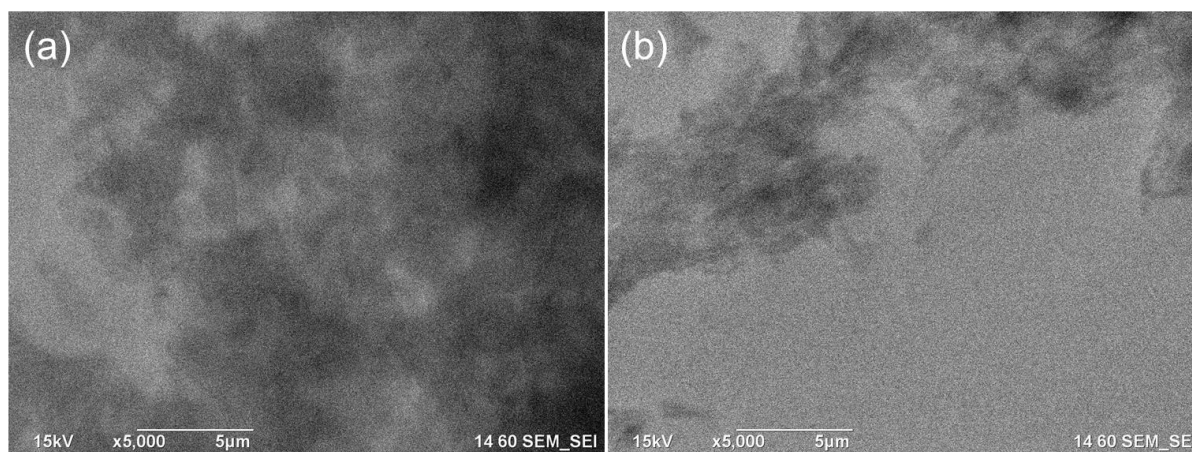


Figura 6.1. Imágenes de SEM de las muestras de óxido de grafeno en las concentraciones a) 1:50 y b) 1:100, soportadas sobre SiO₂.

VI.1.2. STM

Las imágenes adquiridas con el STM en ciertas regiones de la superficie del óxido de grafeno diluido al 1:100, depositado sobre la superficie del monocristal ZnO (0001) revelaron nuevamente las diferentes caras de los granos monocristalinos del ZnO (0001). La Figura 6.1 a incluso revela que las aristas de dichos granos forman un ángulo de 60°, propio de la geometría hexagonal de la estructura tipo *wurtzita*, mientras que la Figura 6.2 b muestra una

frontera de grano perfectamente perfilada dada la alta calidad cristalina del ZnO (0001). Estas imágenes, sin embargo, no son representativas de las obtenidas en este estudio, ya que no revelaron la presencia de óxido de grafeno depositado en la superficie de ZnO.

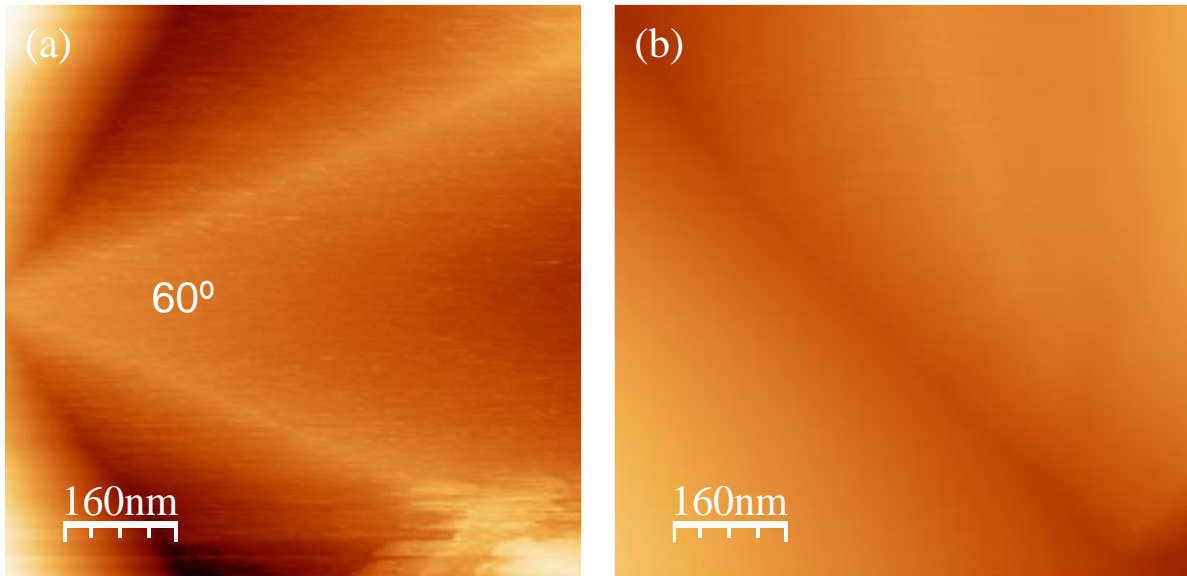


Figura 6.2 (a y b) Imágenes de STM adquiridas a -3V y 1 nA revelando diferentes caras de los granos monocristalinos que componen al sustrato ZnO (0001).

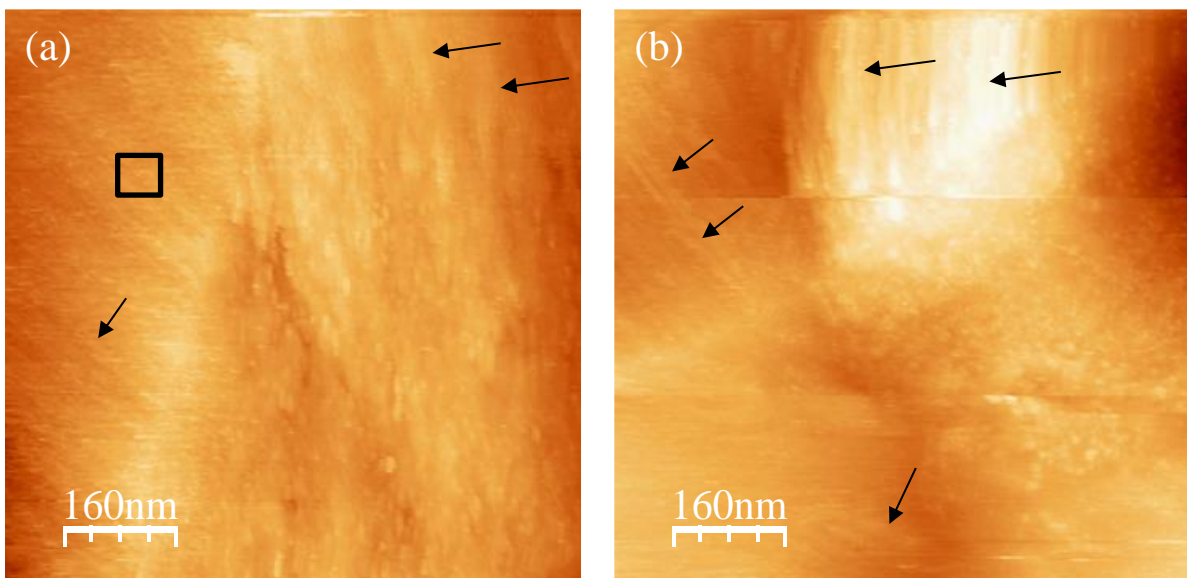


Figura 6.3 (a y b) Típicas imágenes de STM adquiridas a -3V y 1 nA revelando aglomeración del óxido de grafeno en la superficie del ZnO (0001).

En contraste, las imágenes mostradas en las Figuras 6.3 a y b son imágenes túnel representativas de este estudio, las cuales muestran una gran cantidad de óxido de grafeno

depositado sobre la superficie del ZnO (0001), formando incluso aglomerados. Resulta interesante visualizar que el óxido de grafeno depositado forma franjas paralelas de material (flechas en Figura 6.3), aparentemente mimetizando la estructura de terrazas del ZnO (0001), mostrada en la Figura 4.2.

Ahora bien, un estudio más detallado de STM del óxido de grafeno 1:100 depositado en ZnO (0001) lo realizamos además en superficies planas como las mostradas en la Figura 6.4, en donde logramos visualizar la formación de una película del material depositado con algunos poros.

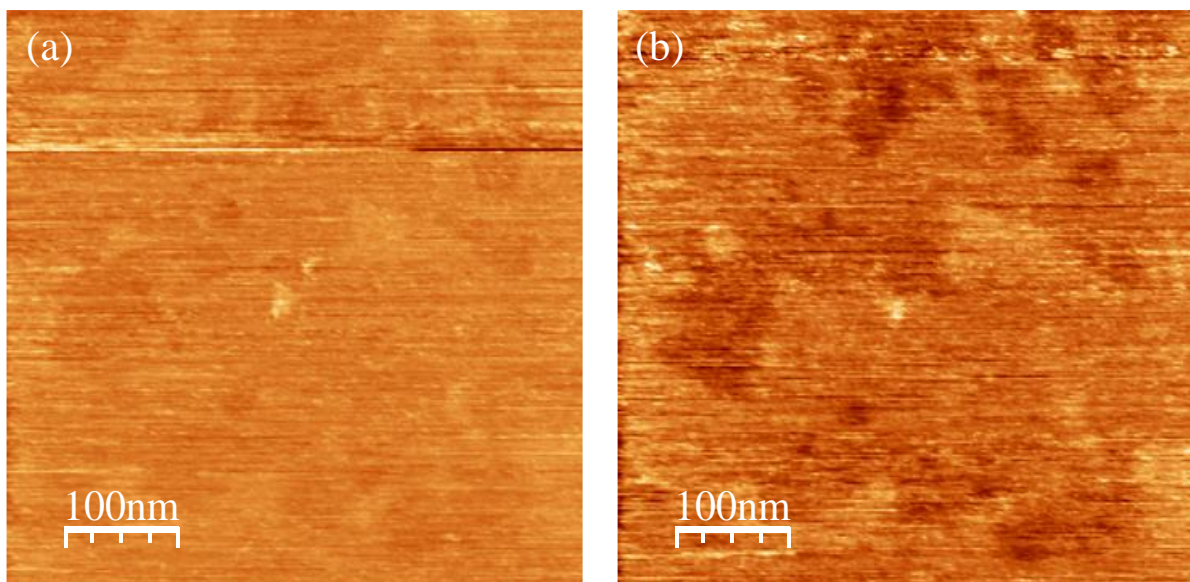


Figura 6.4 (a y b) Típicas imágenes de STM adquiridas a -3V y 1 nA revelando aglomeración del óxido de grafeno en la superficie del ZnO (0001).

VI.2. Óxido de Grafeno 1:600

VI.2.1. AFM

De manera complementaria al análisis hecho por SEM, que nos permitió determinar cualitativamente la distribución del óxido de grafeno depositado en diferentes sustratos, en este trabajo de tesis también realizamos un estudio por microscopía de fuerza atómica (AFM) de este material diluido 1:600 y depositado sobre un sustrato de Si (100). Dicho sustrato ofreció una superficie lisa, apta para determinar el espesor del material depositado.

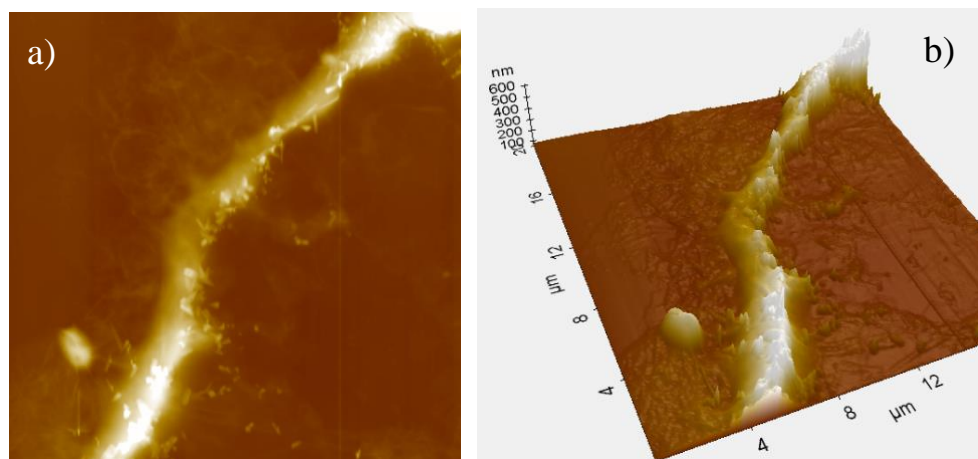


Figura 6.5 Imagen de la superficie de la muestra de óxido de grafeno 1:600 por AFM adquirida en modo contacto a 30 nN, (a) vista en 2D y (b) 3D.

Cabe señalar que en el proceso de depósito y posterior evaporación de la dilución de óxido de grafeno en el sustrato de silicio fue posible observar a simple vista que la gota depositada dejaba varias marcas semicirculares y concéntricas del material en alta densidad; por lo que se decidió tomar una imagen de topografía por AFM de tales marcas para evaluar el espesor de la capa depositada. La Figura 6.5 muestra una imagen adquirida en modo contacto aplicando una fuerza entre cantilever y muestra de 30 nN, revelando la presencia de una gran cantidad de material con aspecto fibroso en ambos lados de la región densa, formada por los múltiples pliegues de las hojuelas de óxido de grafeno.

Estas imágenes revelaron también que el material se aglomera conforme se aproxima a los bordes de la huella del material. A distancias de aproximadamente 2 μm de la frontera, el material se distribuyó prácticamente de una manera homogénea; por lo que se decidió escoger tales regiones para realizar los estudios de STM. Una medición del perfil de altura de tales hojuelas reveló un valor de aproximadamente 2.7 nm (Figura 6.6b).

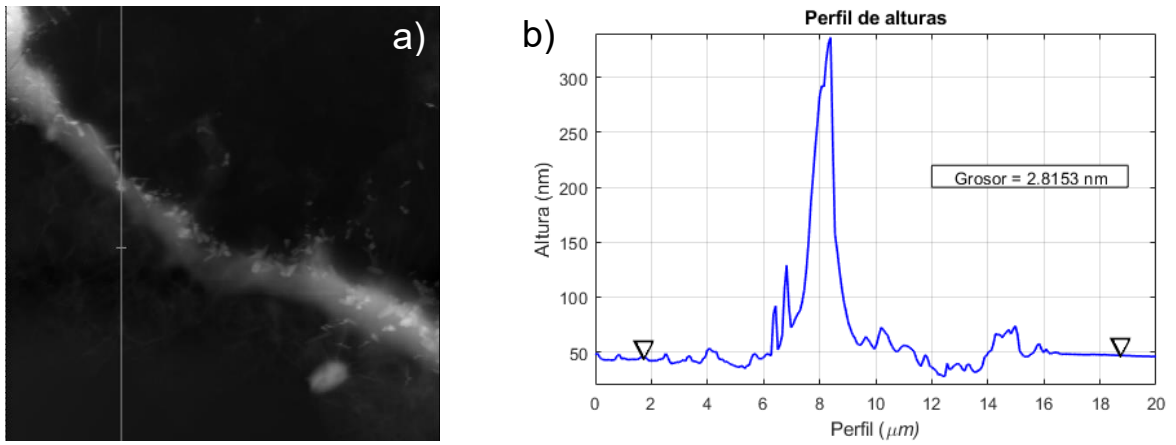


Figura 6.6 (a) Imagen de topografía con una línea de perfil de altura trazada verticalmente con su correspondiente (b) curva de alturas mostrando el grosor de la película depositada.

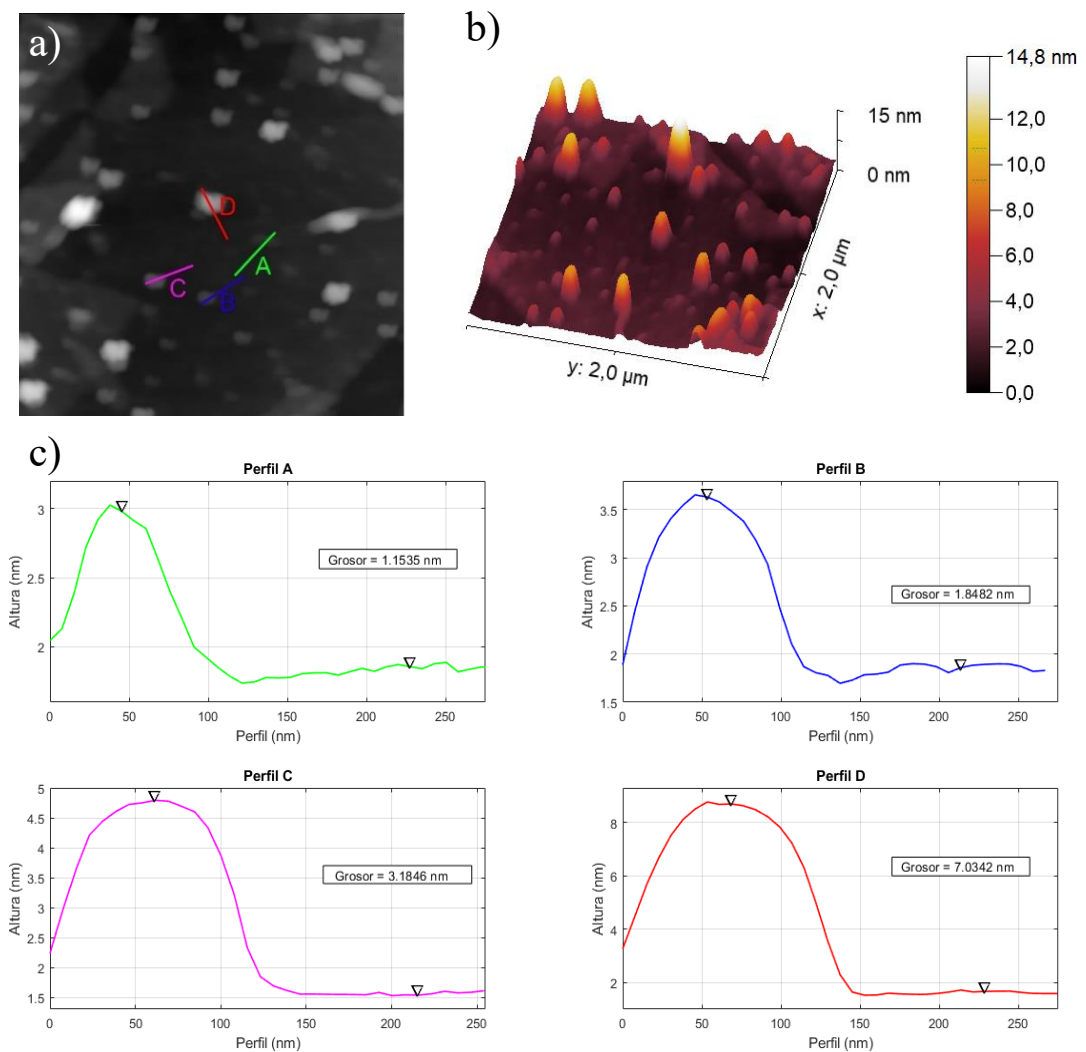


Figura 6.7 Imagen de AFM con diversas hojuelas de óxido de grafeno depositadas sobre la superficie de ZnO (0001), representada en (a) 2D y (b) 3D, mostrando líneas de perfiles de altura A-D, con sus correspondientes (c) curvas de altura revelando espesores entre 1.1 y 7.0 nm.

Posteriormente, se tomó una imagen de topografía de una región localizada en el centro de la marca de la gota bajo las mismas condiciones del microscopio. Al analizar la imagen se notó que el material tiende a aglomerarse formando pilas de diferentes alturas (ver Figura 6.7 b). Se extrajeron perfiles de altura de diferentes pilas de material utilizando el programa Gwyddion (Figura 6.7 a) y se estimó la altura de estas empleando el programa Matlab (Figura 6.7 c) donde se tomó la diferencia entre un valor medio de la altura de la pila y de la parte correspondiente a los valles del perfil.

Se encontraron alturas de pilas de 1.15, 1.84, 3.18 y 7.03 nm los cuales corresponden aproximadamente a 1, 2, 3 y 7 monocapas de óxido de grafeno apiladas de manera vertical respectivamente, considerando un grosor de 1 nm para cada monocapa.

VI.2.2. STM

Para la dilución de óxido de grafeno 1:600 en general se observó una buena dispersión del material en la superficie del ZnO (0001). La figura 6.8 muestra dos imágenes de STM adquiridas en diferentes regiones aplicando un voltaje bias de -3 V, y revelan que el óxido de grafeno fue posible depositarlo sobre la superficie de los cristalitas de ZnO formando una película homogénea (flechas en Figura 6.8a y b).

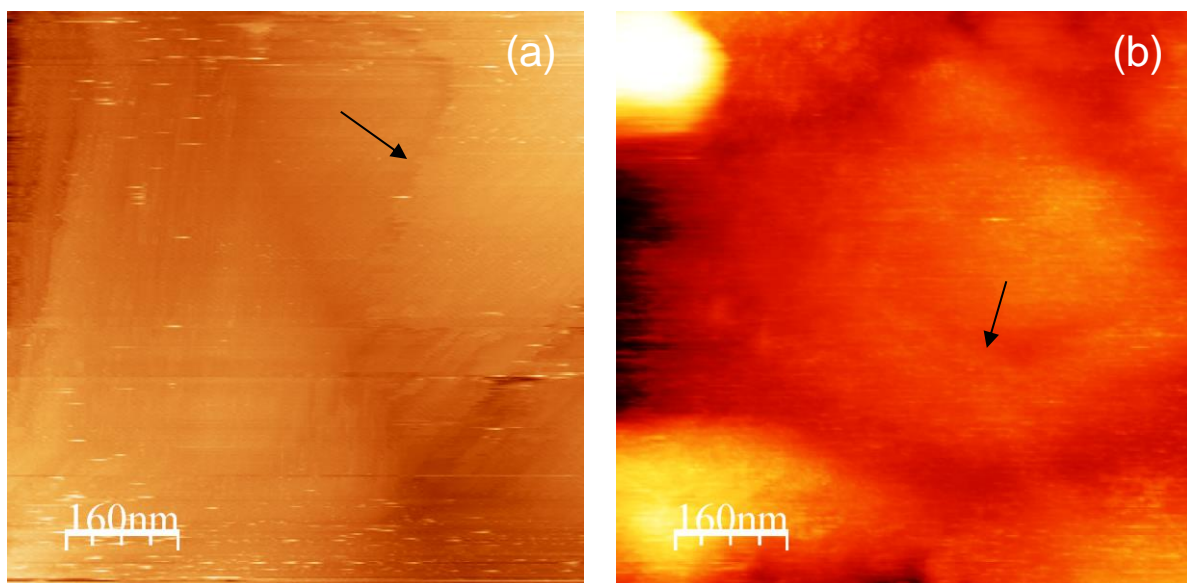


Figura 6.8 (a y b) Imágenes de STM adquiridas a -3V y 1 nA mostrando un depósito homogéneo de óxido de grafeno sobre los cristalitas del ZnO (0001).

El análisis en estas regiones mediante el STM inicialmente lo realizamos aproximando la punta de tungsteno (W) lo máximo posible a la superficie de la muestra sin desestabilizar la medición de corriente túnel, reduciendo el bias a -1 V y barriendo áreas pequeñas de $80 \times 80 \text{ nm}^2$ (Figura 6.9). Las imágenes obtenidas mostraron una topografía compuesta por pequeños cúmulos sólidos con forma alargada superpuesta a una señal de corriente túnel periódica, la cual forma franjas con máximos y mínimos a lo largo de diferentes direcciones conforme variamos las zonas en análisis (Figs. 6.9a y b). La Figura 6.9c muestra una ampliación de la zona marcada con un cuadro en la Figura 6.9b, demostrando que esta señal periódica posee una estructura, lo cual nos hizo descartar la posibilidad de que tal señal periódica fuera generada por ruido eléctrico.

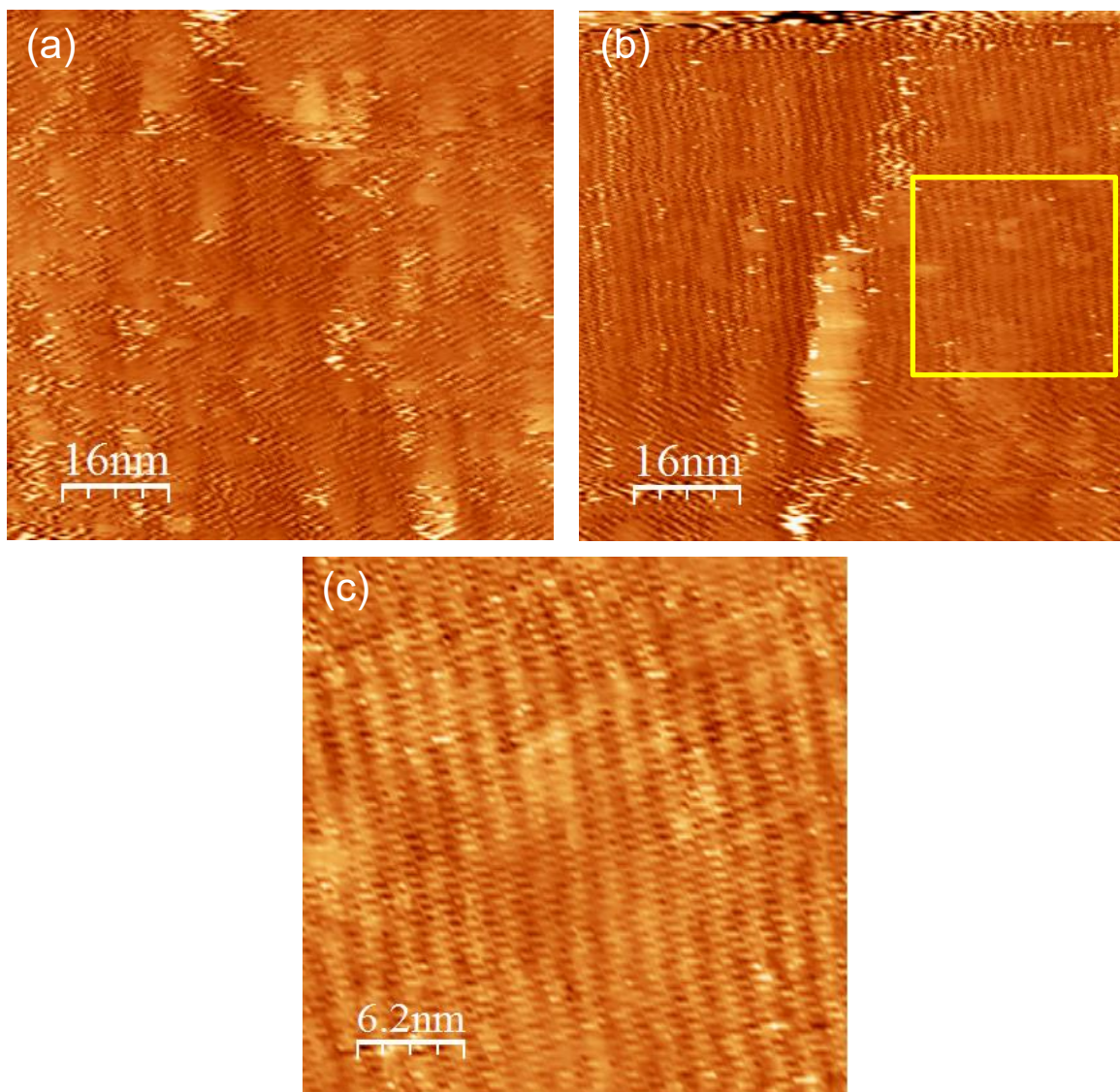


Figura 6.9 (a y b) Imágenes de STM de dos diferentes regiones de la muestra de óxido de grafeno 1:600, adquiridas a -1 V y 1 nA. (c) Amplificación de la región marcada con un cuadro en (b).

La figura 6.10a muestra una imagen de STM adquirida al barrer un área de la muestra de menor tamaño, $40 \times 40 \text{ nm}^2$, también aplicando un *setpoint*-bias de -1 V y detectando una corriente túnel de -1 nA . Esta imagen revela la presencia de una red con geometría hexagonal ligeramente deformada como revela la Figura 6.10b; con parámetros de red $a = 7 \text{ \AA}$ y $b = 6 \text{ \AA}$. Estos valores fueron determinados a través del cálculo de la transformada de Fourier de la Figura 6.10a, el cual se muestra en la Figura 6.10c con valores para los vectores recíprocos de la red $a^* = 1.5 \text{ nm}^{-1}$ y $b^* = 1.7 \text{ nm}^{-1}$.

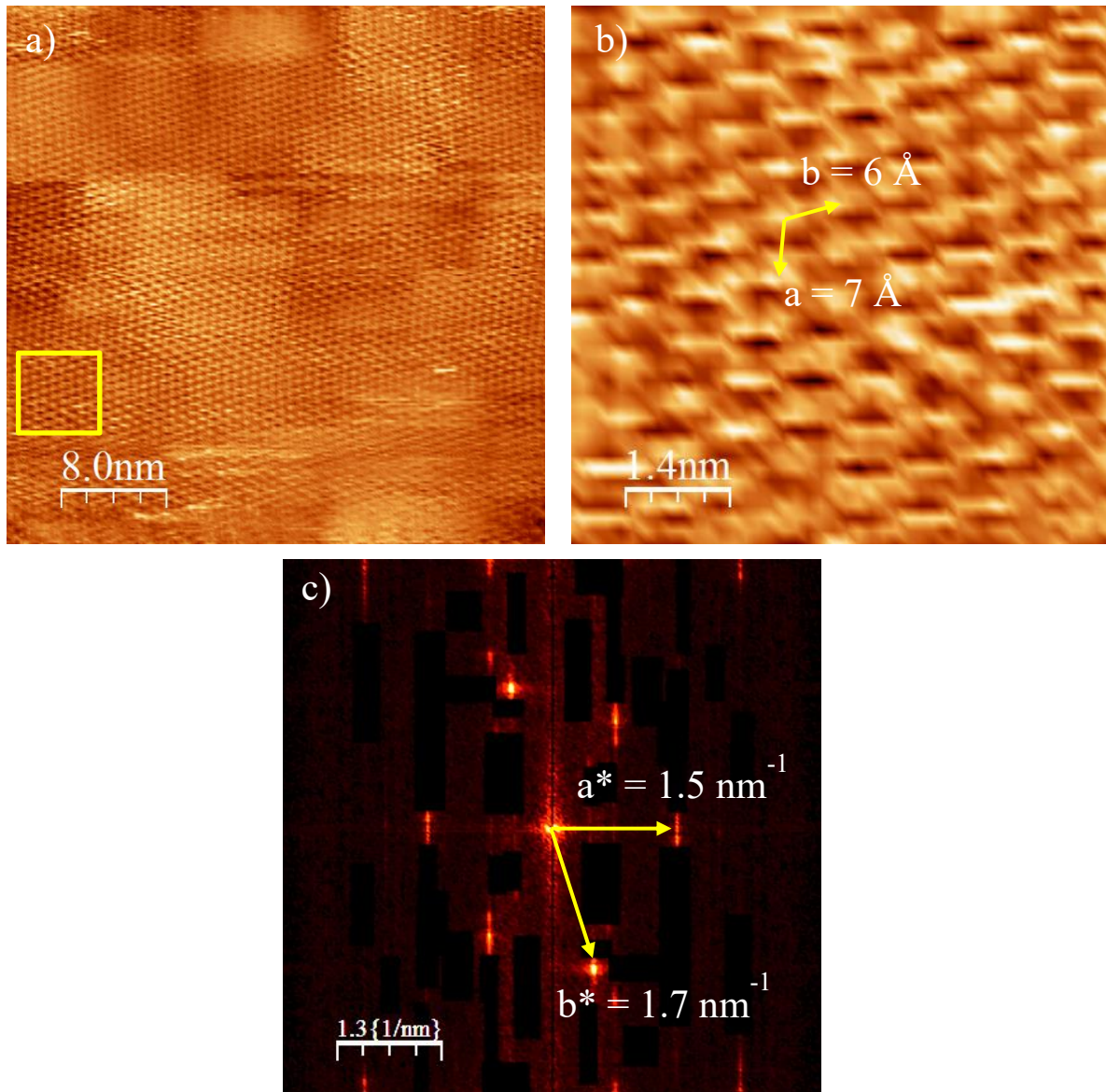


Figura 6.10 (a) Imágenes de STM adquiridas a -1 V y 1 nA revelando un arreglo hexagonal de las capas de óxido de grafeno. (b) Amplificación de la región marcada con un cuadro en (a). (c) Transformada de Fourier de (a) mostrando los vectores de la celda recíproca a^* y b^* .

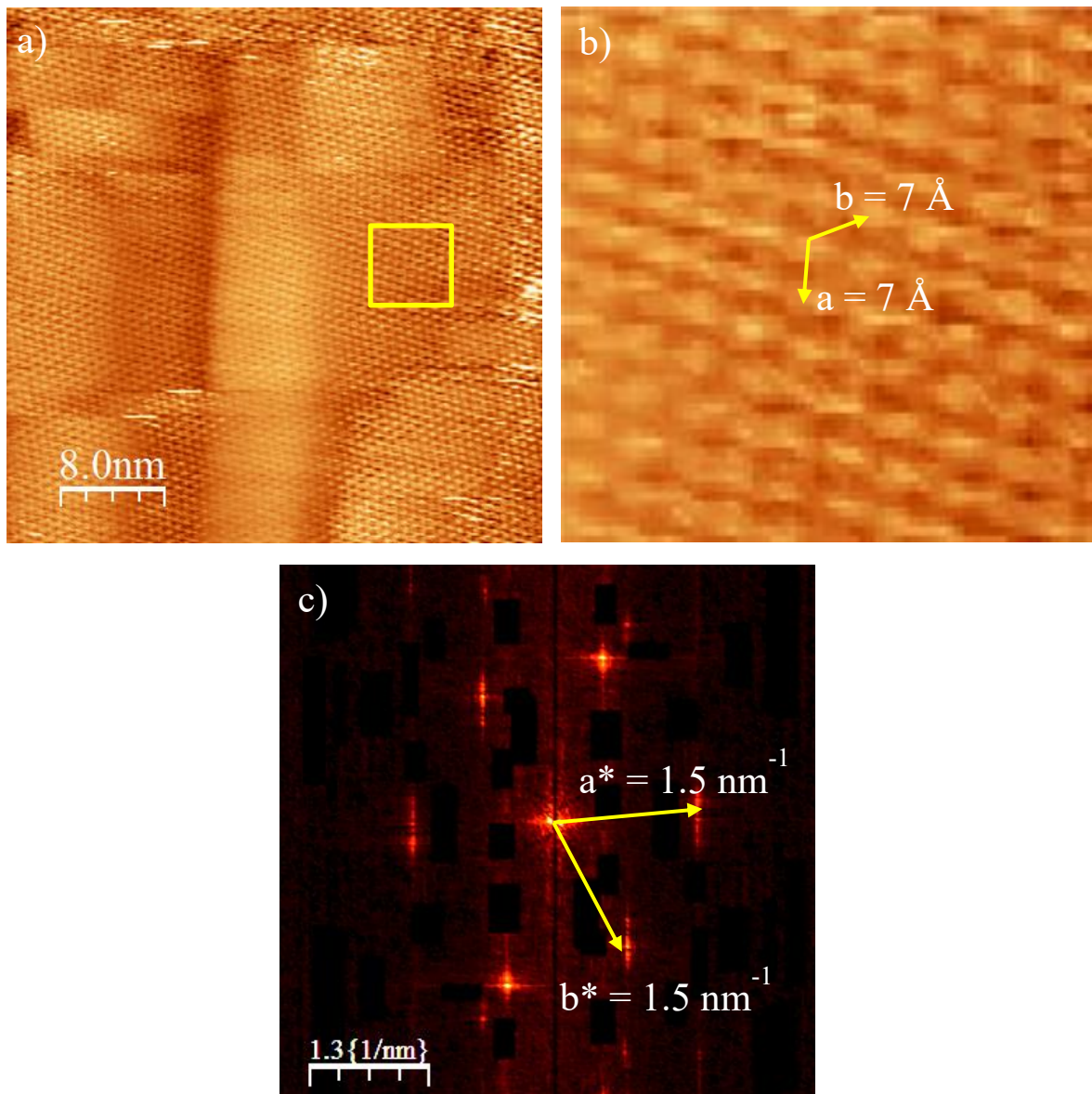


Figura 6.11 (a) Imágenes de STM adquiridas a -1V y 1 nA confirmando el arreglo hexagonal del óxido de grafeno con parámetros de celda unitaria $a = b = 7 \text{ \AA}$. (b) Amplificación de la región marcada con un cuadro en (a). (c) Transformada de Fourier de (a) mostrando los vectores de la celda recíproca a^* y b^* .

Así mismo, la adquisición de imágenes STM en otras regiones de la muestra, barriendo áreas de $40 \times 40 \text{ nm}^2$ con los mismos valores para el bias y corriente túnel de -1 V y -1 nA (Figs 6.11a-c), respectivamente, nos permitió confirmar la presencia de una red hexagonal con parámetros $a = b = 7 \text{ \AA}$ y que atribuimos al óxido de grafeno. Interesantemente, esta red hexagonal no mostró haberse depositado sobre una superficie plana, sino más bien sobre una superficie irregular generando con ello modulaciones en altura (dirección z, ver Figura 12). Como se ha dicho previamente, las superficies poliédricas de algunos cristalitas de ZnO poseen

una estructura de terrazas (Fig. 4.2), las cuales posiblemente son las responsables de las modulaciones observadas en las capas de óxido de grafeno.

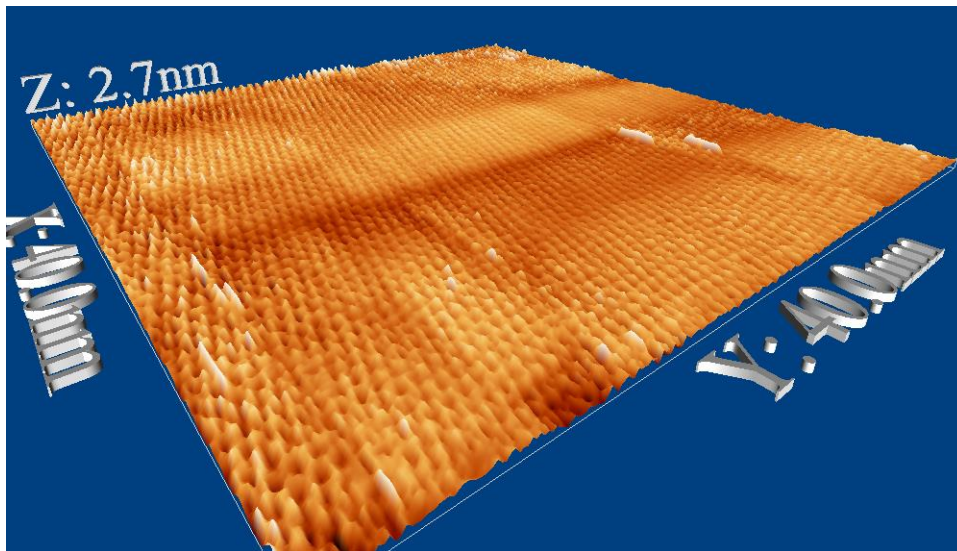


Figura 6.12 (a) Representación en 3D de la imagen de STM correspondiente a la Fig. 6.6 a.

Ahora bien, cabe mencionar que durante este estudio también hemos encontrado arreglos hexagonales de las capas de óxido de grafeno con mayores valores en los parámetros de red a y b a los indicados previamente, como se puede observar en la Figura 6.13. Esto último nos sugiere la formación de patrones de Moiré entre las capas de óxido de grafeno depositado en la superficie de ZnO, generando con ello superceldas con parámetros de red mayores a los del óxido de grafeno: $a = b = 2.4 \text{ \AA}$. Así, previamente Luican *et al.* han reportado mediante un estudio de STM que para un ángulo de rotación de dos monocapas de grafeno $\theta \sim 20^\circ$ se genera un patrón de Moiré con periodo $L = 6.5 \text{ \AA}$, el cual corresponde bastante bien con los 7 \AA que se muestran en las Figuras 6.10 y 6.11 (Luican, 2011).

Por otro lado, previamente Moreno-López *et al.* han reportado que mediante el bombardeo de grafito pirolítico con iones de Ar es posible generar una rotación de dos monocapas de grafeno en un ángulo $\theta \sim 15^\circ$ con lo cual se genera también un patrón de Moiré con periodicidad $L = 9.6 \text{ \AA}$ (Moreno, 2008). Esta supercelda de Moiré así como la reportada por Luican *et al.* son mostradas en la Figura 6.14.

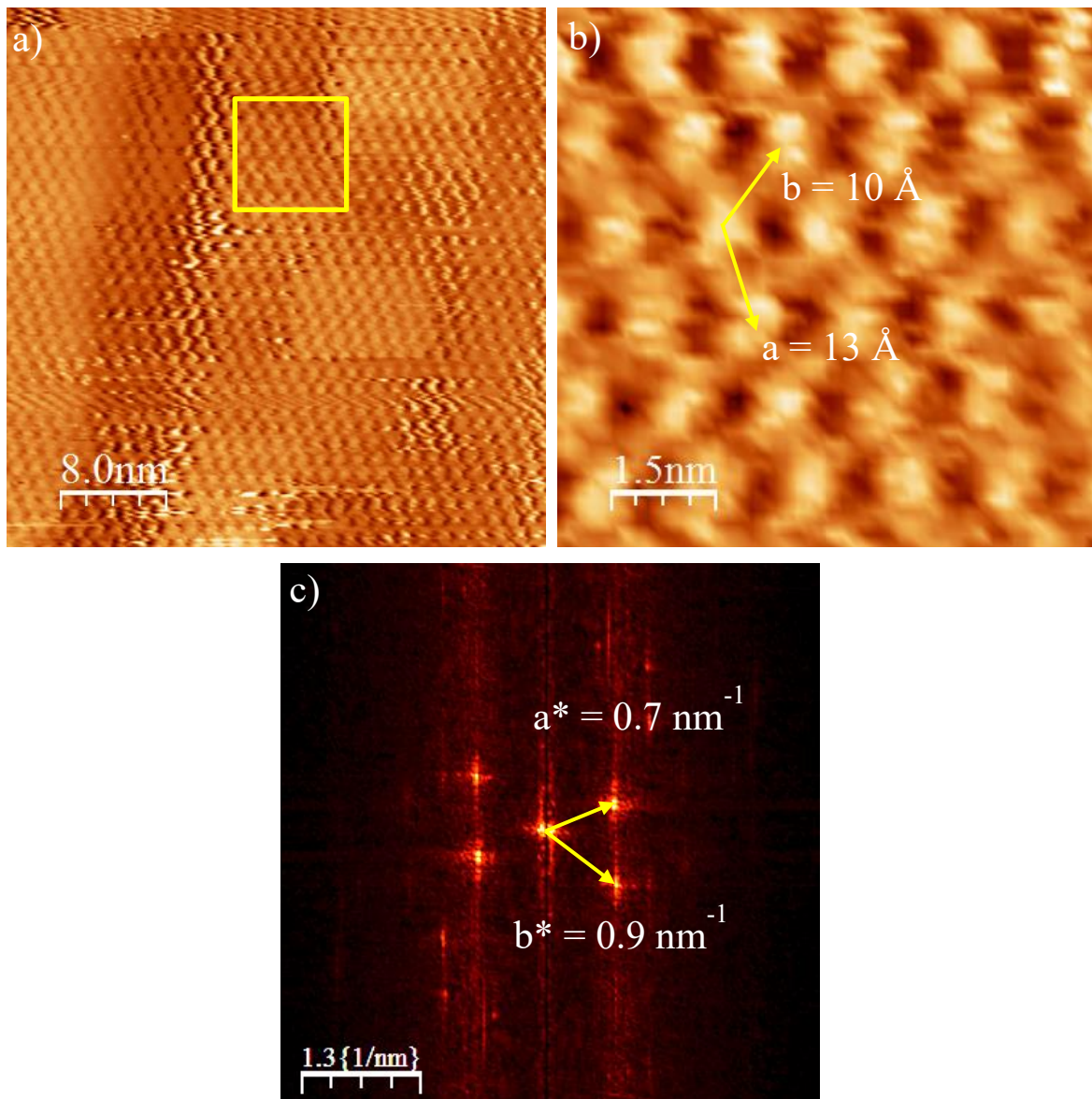


Figura 6.13 (a) Imágenes de STM adquiridas a -1V y 1 nA revelando un arreglo hexagonal asociado a un segundo patrón de Moiré del óxido de grafeno. (b) Amplificación de una región en (a). (c) Transformada de Fourier de (a) mostrando los vectores de la celda recíproca a^* y b^* .

Estos resultados demuestran que el depósito de óxido de grafeno con dilución 1:600 genera superceldas de Moiré debido a que este material se encuentra presente en forma de multicapas, como muestran los resultados de AFM (Figura 6.7), con espesores que oscilan entre 1.5 y 7 nm. Dado que la distancia entre monocapas de óxido de grafeno es de aproximadamente 0.86 nm (Lian, 2017), resulta entonces que el número de monocapas de óxido de grafeno que se encuentran depositadas en la superficie de ZnO varía entre 2 y 8 monocapas según nuestras

mediciones de AFM. Ahora bien, dado que este número de monocapas no es grande, se espera entonces que en la interacción de la primera monocapa de óxido de grafeno expuesta a la superficie de ZnO, las fuerzas de torsión generadas durante el proceso de adherencia de los dos materiales produzca una rotación entre las monocapas adyacentes, generando con ello los patrones de Moiré reportados en este trabajo de tesis; los cuales es posible visualizarlos con el STM debido a que la modulación topográfica generada por la supercelda de Moiré es replicada solo por el apilamiento de unas cuantas monocapas de óxido de grafeno.

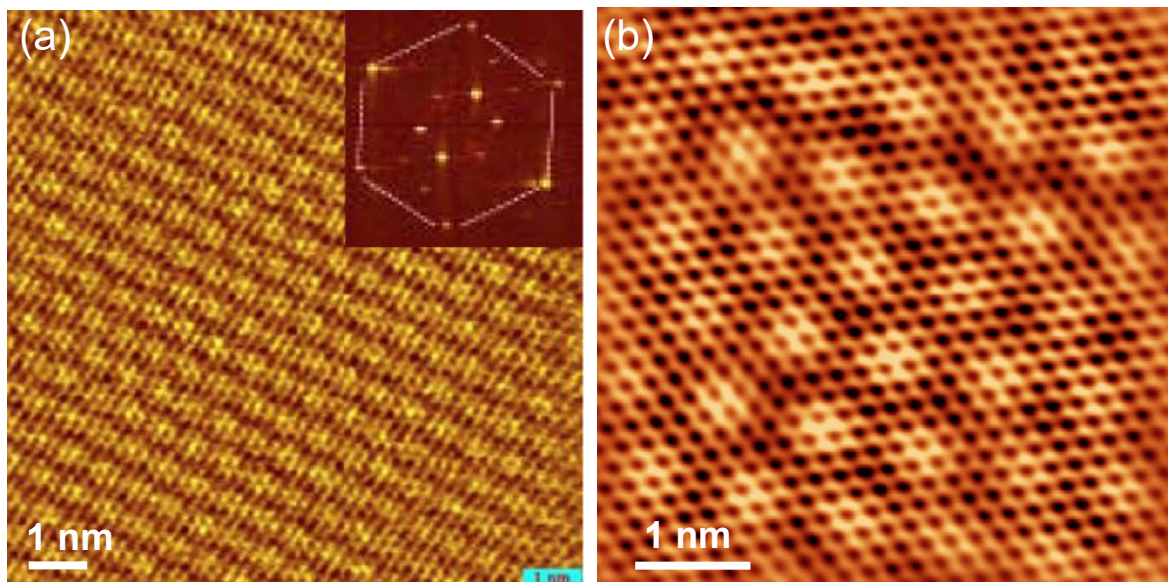


Figura 6.14 Imágenes de STM de dos superceldas de Moiré generadas por la rotación de dos monocapas de grafeno un ángulo θ con valores de (a) 20° y (b) 15° .

VI.2.3. STS

Las curvas de I-V para esta muestra fueron adquiridas para diferentes separaciones entre punta y muestra, establecidas por los diferentes valores del *setpoint* bias aplicado antes de realizar tales mediciones. Así, las curvas I-V mostradas en las Figuras 6.15 (a) y (c) se adquirieron con valores para este parámetro de -1 y -3 V, respectivamente, y para un *setpoint* de corriente túnel de -1 nA. Como se ha dicho, incrementar (en valor absoluto) el *setpoint* bias a un valor fijo del *setpoint* de corriente tiene como efecto en el STM alejar la punta de la muestra. Así, estas figuras claramente muestran diferencias en las formas de las curvas de I-V para estas dos condiciones, es decir, características semimetálicas al aplicar un *setpoint* bias de -1 V y semiconductoras al aplicar un *setpoint* bias de -3 V, dado que en el segundo caso la separación

punta-muestra es mayor. Este comportamiento se hace más notorio en las curvas de conductancia túnel, revelando una curva parabólica para el comportamiento semimetálico del óxido de grafeno (Fig. 6.15b), y la formación de una brecha de energía prohibida al separar en exceso la punta de la muestra (Fig. 6.15d). Este último fenómeno se debe a la imposibilidad de que electrones con baja energía (entre -1 y 1 eV) atraviesen una barrera de potencial ancha.

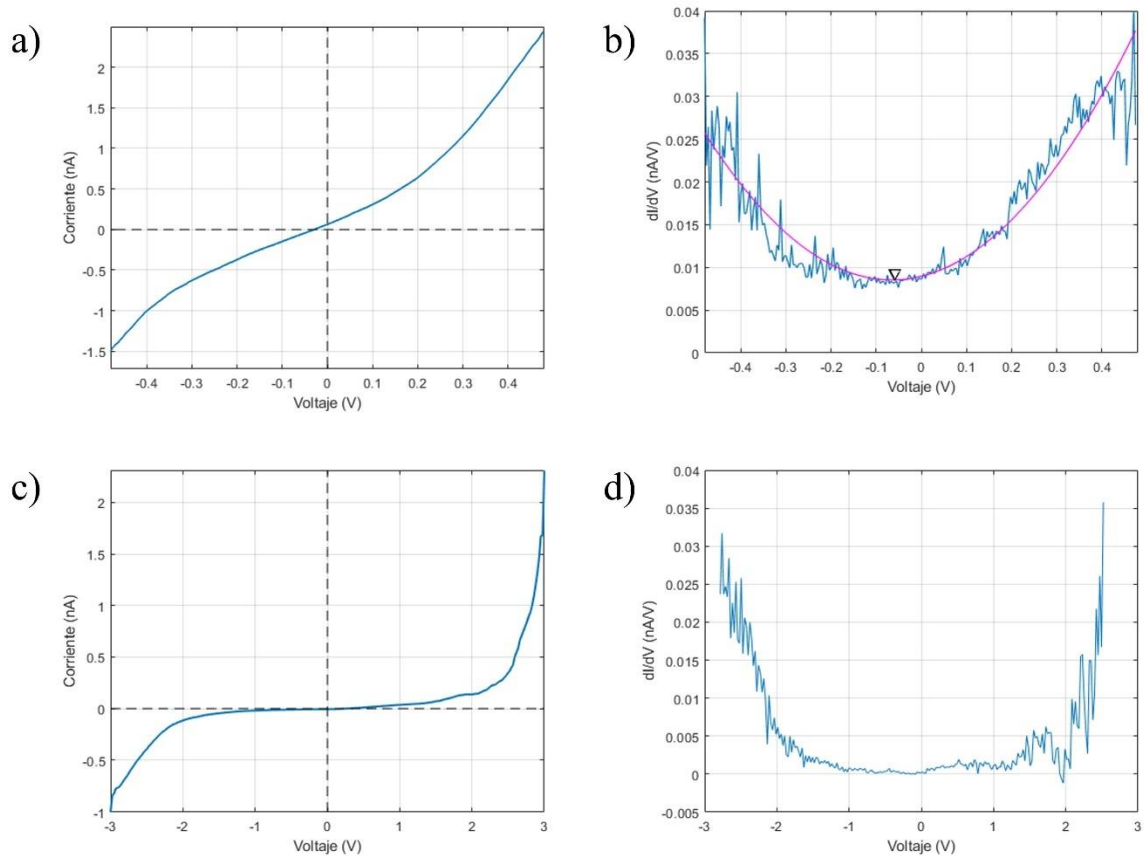


Figura 6.15. Curvas de corriente contra voltaje (a y c), y su respectivas conductancia túnel (b y d) de la muestra de óxido de grafeno 1:600, adquiridas con *setpoint*-bias de a) -1 V y c) -3 V.

Cabe señalar que la curva de conductancia túnel es proporcional a la densidad de estados de la muestra en estudio (ecuaciones 5 y 6 del Capítulo III), por lo que la curva mostrada en la Figura 6.15b muestra las bandas de valencia y conducción en el cono de Dirac, como lo revela la Figura 6.16a. En esta figura se ha rotado la curva de conductancia túnel para hacer coincidir su eje de voltaje con el eje de energía del cono de Dirac tomado de la Figura 2. Dado que en una curva de conductancia túnel el nivel de Fermi se localiza a 0 V, la Figura 6.16a revela que este nivel se encuentra en la banda de conducción del cono de Dirac; por lo que concluimos que el óxido de grafeno estudiado posee impurezas que dopan al material con un exceso de electrones (Figura 6.16b).

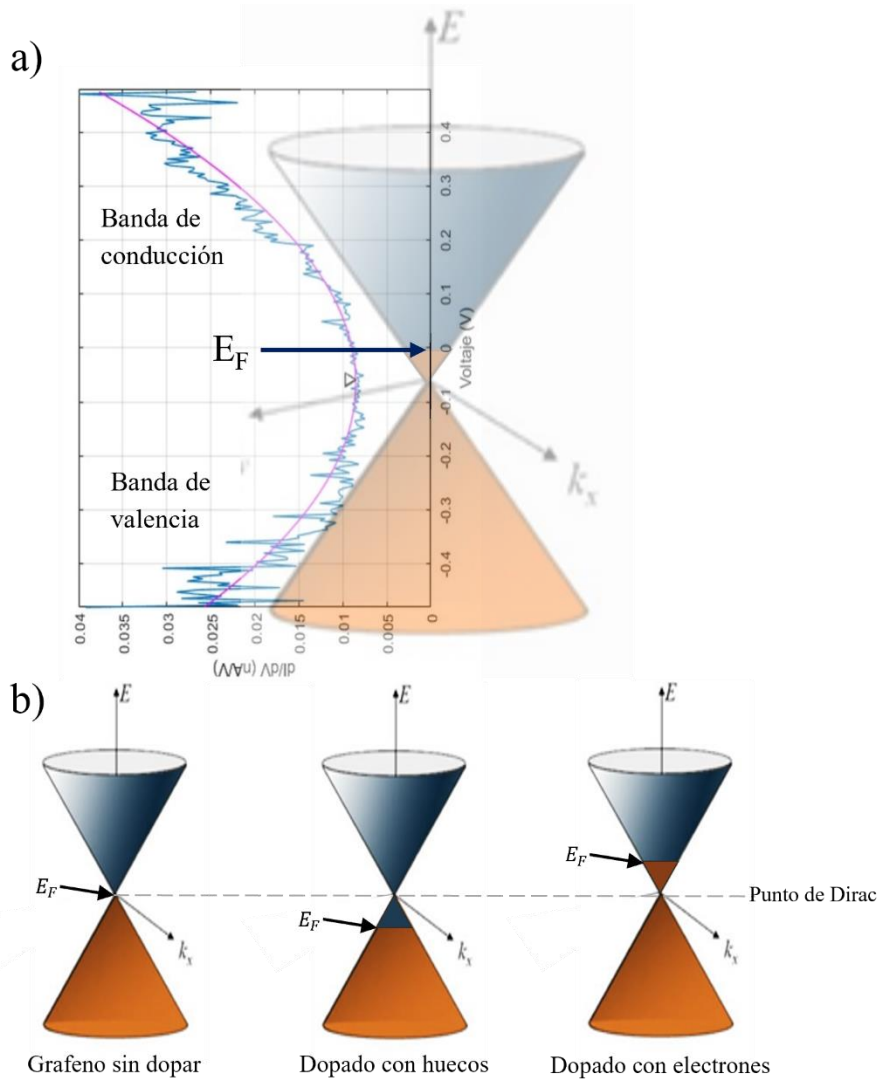


Figura 6.16. (a) Curva de conductancia túnel del óxido de grafeno adquirida a un setpoint bias de -1 V superpuesta al cono de Dirac. (b) Niveles de Fermi del grafeno en función de sus portadores de carga mayoritarios.

VII. Conclusiones

En este trabajo de tesis hemos usado las técnicas de microscopía túnel de barrido (STM), en condiciones de ultra alto vacío (UHV), para determinar la estructura electrónica del grafeno y óxido de grafeno depositado en ZnO (0001). Las principales conclusiones obtenidas son las siguientes:

1. El STM en UHV es un sistema que operado bajo condiciones libres de ruido mecánico y ruido eléctrico permite obtener imágenes con resolución atómica en grafito pirrolítico.
2. El ZnO monocristalino con orientación (0001) estudiado en esta tesis presentó una estructura de granos, aparentemente de bajo ángulo, revelando cristalitas con aristas y caras bien definidas, mostrando terrazas irregulares en algunos de ellos.
3. Mediante AFM fue posible determinar que el depósito de grafeno diluido 1:300 formó una película compuesta por hojuelas con espesores entre 0.29 y 9.9 nm que corresponden a 1 y 26 monocapas de grafeno apiladas. Así mismo, que el depósito de óxido de grafeno diluido 1:600 forma una película compuesta por hojuelas con espesores entre 1.5 y 7 nm que corresponden a 2 y 8 monocapas de óxido de grafeno apiladas.
4. Los resultados de espectroscopia túnel de barrido (STS) realizados en el depósito de grafeno 1:300 confirmaron que el grafeno no modifica sus propiedades semimetálicas, revelando incluso que presenta un exceso de portadores de carga tipo electrones. Este hecho pudo constatarse al ubicar el nivel de Fermi en valores de energías correspondientes a la banda de conducción del grafeno, lo cual fue consistentemente observado en curvas de conductancia túnel adquiridas a diferentes separaciones entre punta y muestra.
5. El análisis de la topografía del depósito de óxido de grafeno en ZnO (0001), mediante el STM, permitió observar dos diferentes super-redes hexagonales generadas por la formación de patrones de Moiré, con parámetros de red de 7 y 10 Å, que corresponden a ángulos de rotación entre dos monocapas de 20° y 15°, respectivamente.
6. Finalmente, las mediciones de espectroscopia túnel en el óxido de grafeno revelaron que este material no presenta una brecha prohibida de energía, como era de esperarse para este material, y que además posee electrones libres como portadores mayoritarios; ya que el nivel de Fermi presentó energías mayores al punto de Dirac, dentro de la región de la banda de conducción.

VIII. Referencias

- A. Luican, Guohong Li, A. Reina, J. Kong, R. R. Nair, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and E.Y. Andrei. *Phys Rev Letts.* 106 (2011) 126802
- A.H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* 81(1), 109 (2009) doi:10.1103/RevModPhys.81.109
- A. R. Khoei and M. S. Khorrami, Fullerenes, *Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 24 (2016) 594–603.
- Abid, Sehwat, P., Islam, S.S. *et al.* Reduced graphene oxide (rGO) based wideband optical sensor and the role of Temperature, Defect States and Quantum Efficiency. *Sci Rep* 8, 3537 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21686-2>
- B. Lian, J. Deng, G. Leslie, H. Bustamante, V. Sahajwalla, Y. Nishina, R.K. Joshi. *Carbon* 116 (2017) 240.
- Bardeen, J. (1961). Tunnelling from a Many-Particle Point of View. *Physical Review Letters*, 6(2), 57–59. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.6.57>
- Binnig, G., Quate, C. F., Gi, E. L., & Gerber, C. (n.d.). Atomic Force Microscope. Retrieved from <https://journals.aps.org/prl/pdf/10.1103/PhysRevLett.56.930>
- Bohórquez, C. (2017) Propiedades electrónicas y magnéticas de películas de ZnO y ZnO:Mn [Tesis de Maestría]. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California.
- C. W. Ong, D. G. Zong, M. Aravind, C. L. Choy and D. R. Lu. Tensile strength of zinc oxide films measured by a microbridge method. *Journal of Materials Research*, 18, 2464-2472 (2003)
- Castro Neto, A., Guinea, F., Peres, N., Novoselov, K., & Geim, A. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews Of Modern Physics*, 81(1), 109-162. doi: 10.1103/revmodphys.81.109
- Callister, W., & Rethwisch, D. (2014). *Materials science and engineering* (9th ed.). Hoboken,

NJ: Wiley.

Chen, J., & Li, L. (2020). *Effect of oxidation degree on the thermal properties of graphene oxide*. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 13740–13748. doi:10.1016/j.jmrt.2020.09.092

Cornil David, Van Regemorter T., Beljonne David, Cornil Jérôme, "Work Function Shifts of ZnO Surfaces upon Deposition of Self-Assembled Monolayers: A Theoretical Insight" in *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 20887-20899 (2014)

D. Gaspar, L. Pereira, K. Gehrke, B. Galler, E. Fortunato, R. Martins. High mobility hydrogenated zinc oxide thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 163 (2017), 255-262

De Andres, P., Ramírez, R., & Vergés, J. (2008). Strong covalent bonding between two graphene layers. *Physical Review B*, 77(4). doi: 10.1103/physrevb.77.045403

Dikin, D., Stankovich, S., Zimney, E., Piner, R., Dommett, G., & Evmnenko, G. et al. (2007). Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 448(7152), 457-460. doi: 10.1038/nature06016

Fuente, J. (2021). Properties of Graphene. Retrieved 6 October 2021, from <https://www.graphenea.com/pages/graphene-properties#.YV3piNrMLIV>

Feenstra, R. M. (1990). Scanning Tunneling Microscopy. In *Interaction of Atoms and Molecules with Solid Surfaces* (pp. 357–379). Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8777-0_11

Geng, W., Zhao, X., Liu, H., & Yao, X. (2013). Influence of Interface Structure on the Properties of ZnO/Graphene Composites: A Theoretical Study by Density Functional Theory Calculations. *The Journal Of Physical Chemistry C*, 117(20), 10536-10544. doi: 10.1021/jp401733h

Goldstein, J., Newbury, D., Michael, J., Ritchie, N., Scott, J., & Joy, D. (2018). *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. New York, NY: Springer.

- Gómez-Navarro, C., Weitz, R., Bittner, A., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M., & Kern, K. (2009). Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. *Nano Letters*, 9(5), 2206-2206. doi: 10.1021/nl901209z
- Gupta, S., Joshi, P., & Narayan, J. (2020). *Electron mobility modulation in graphene oxide by controlling carbon melt lifetime*. *Carbon*. doi:10.1016/j.carbon.2020.07.073
- J.C. Moreno López, M.C.G. Passeggi Jr., J. Ferrón. *Surface Science* 602 (2008) 671.
- K. Jacobi, G. Zwicker and A. Gutmann, *Surf. Sci.*, 1984, 141, 109–125.
- K. B. Sundaram, and A. Khan, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 15, 428 (1997).
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., “Electric field in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- Lee, Sang Kyu, Kim, Hyun, & Shim, Bong Sup. (2013). Graphene: an emerging material for biological tissue engineering. *Carbon Letters*, 14(2), 63–75. <https://doi.org/10.5714/CL.2013.14.2.063>
- Li, X., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A., & Xie, J. (2016). Graphene in Photocatalysis: A Review. *Small*, 12(48), 6640-6696. doi: 10.1002/sml.201600382
- Liu, L., Zhang, J., Zhao, J., & Liu, F. (2012). *Mechanical properties of graphene oxides*. *Nanoscale*, 4(19), 5910. doi:10.1039/c2nr31164j
- N.D.Lang. (1986). Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 34(8), 5947–5950. Retrieved from <https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.34.5947>
- Novotny, Z., Nguyen, M., Netzer, F., Glezakou, V., Rousseau, R., & Dohnálek, Z. (2018). Formation of Supported Graphene Oxide: Evidence for Enolate Species. *Journal Of The American Chemical Society*, 140(15), 5102-5109. doi: 10.1021/jacs.7b12791
- Peng Zheng, Nianqiang Wu. *Chemistry. An Asian Journal* 12 (2017) 2343-2353. <https://doi.org/10.1002/asia.201700814>
- R. Yan, Q. Zhang, W. Li, I. Calizo, T. Shen, C. A. Richter, A. R. Hight-Walker, X. Liang, A. Seabaugh, D. Jena, H. G. Xing, D. J. Gundlach, and N. V. Nguyen. *Physical Review*

Letters 101 (2012) 022105.

Radamson H.H. (2017) Graphene. In: Kasap S., Capper P. (eds) Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer Handbooks. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_48

Rao, C., Biswas, K., Subrahmanyam, K., & Govindaraj, A. (2009). Graphene, the new nanocarbon. *Journal Of Materials Chemistry*, 19(17), 2457. doi: 10.1039/b815239j

Tersoff, J., & Hamann, D. R. (1985). Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 31(2), 805–813. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.805>

Xu, P., Tang, Q., & Zhou, Z. (2013). Structural and electronic properties of graphene–ZnO interfaces: dispersion-corrected density functional theory investigations. *Nanotechnology*, 24(30), 305401. doi: 10.1088/0957-4484/24/30/305401

Xufei Wu, Jonghoon Lee, Vikas Varshney, Jennifer L. Wohlwend, Ajit K. Roy and Tengfei Luo. Thermal Conductivity of Wurtzite Zinc-Oxide from First-Principles Lattice Dynamics – a Comparative Study with Gallium Nitride. *Scientific Reports. Sci. Rep.* **6**, 22504; doi: 10.1038/srep22504 (2016).

Yang, H., Hu, H., Wang, Y., & Yu, T. (2013). *Rapid and non-destructive identification of graphene oxide thickness using white light contrast spectroscopy. Carbon*, 52, 528–534. doi:10.1016/j.carbon.2012.10.005

Zhao, J., Pei, S., Ren, W., Gao, L., & Cheng, H. (2010). Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films. *ACS Nano*, 4(9), 5245-5252. doi: 10.1021/nn1015506

IX. Anexos

IX.1. Elaboración de puntas para Microscopio de efecto túnel

El proceso de elaboración de una punta de tungsteno (Sigma Aldrich, pureza 99.9 %) para STM consiste en devastar electroquímicamente la punta de un alambre con diámetro de 0.25 mm y aproximadamente 1 cm longitud. Se comienza por cortar un segmento de este usando unas tijeras y sujetando un extremo con pinzas. Cabe mencionar que todas las herramientas y equipo de laboratorio se lava con acetona y agua destilada de manera anticipada.

Posterior a esto, el trozo de alambre se toma de ambos extremos y se aplica una fuerza para doblar ligeramente unos de sus extremos. Una vez doblado, se introduce a un tubo de acero de 0.3 mm de diámetro que actúa como electrodo en el arreglo experimental para devastado electroquímico. El doblado nos ayuda a que el trozo de alambre no se caiga ya que en el arreglo experimental se encuentra en favor de la gravedad, esto es, vertical y colgando del tubo de acero.

Después, la punta del alambre se introduce a una solución al 0.8M de hidróxido de sodio y alrededor de esta se coloca un aro de metal que actúa como segundo electrodo. Una vez hecho esto, se enciende una fuente de voltaje alterna que polariza al aro de metal con respecto al alambre de tungsteno, de modo que inicia el devastado electroquímico. Este proceso libera gas oxígeno como parte de la reacción electroquímica que arrastra micro-partículas de NaOH, por lo que es de vital importancia no exponernos a este; sin embargo, gracias a la ausencia posterior de este es posible determinar cuándo acabó el devastado. Al acabar el devastado, se retira la punta del arreglo experimental y se enjuaga con abundante agua desionizada y acetona para eliminar el agua residual por arrastre.

Para estar seguros de que la punta tiene una morfología adecuada, esta es observada con un microscopio óptico teniendo mucho cuidado de nunca golpear la punta. Verificada la punta, se procede a retirar los restos de óxido de tungsteno introduciéndola en un baño de hidróxido de amonio (Sigma Aldrich, ACS reagent, 28-30% base NH_3) durante un minuto, para posteriormente enjuagarla nuevamente con abundante agua desionizada y acetona.

Finalmente se corta de la medida adecuada y se coloca con mucho cuidado en el porta-puntas del STM.