

El grafeno y sus propiedades especiales

Francisco Guinea

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Sor Juana Inés de la Cruz 3. 28049 Madrid

1. Resumen

El grafeno, formado por una capa de átomos de carbono, es un nuevo material con interesantes propiedades, desde un punto de vista fundamental, y también por sus posibles aplicaciones. Se describen algunas de estas propiedades, y se discuten algunos avances recientes en la investigación en este material.

2. Historia

El grafeno es una monocapa de átomos de carbono, con la estructura hexagonal de las capas que forman el grafito tridimensional. Su posible existencia se ha discutido durante mucho tiempo [1]. En los años setenta y ochenta se estudiaron intensivamente los compuestos intercalares de grafito [2], formados por unidades de una pocas capas de grafeno, aisladas del grupo contiguo por láminas de otros materiales. Posteriormente se descubrieron los fullerenos [3], formados por una sola capa de grafeno con forma aproximadamente esférica, y los nanotubos de carbono [4], compuestos de una o más capas de grafeno con la estructura de un cilindro. También se conoce, desde los años sesenta, la existencia de monocapas de grafeno formadas en la superficie de metales de transición [5].

La investigación en grafeno cambió sustancialmente al aislarse monocapas de grafeno de forma controlada. Es, además, posible cambiar el número de portadores en estas capas mediante la aplicación de un campo eléctrico, de forma similar a la modulación de la carga en capas de inversión de semiconductores [6, 7]. Paralelamente, se ha conseguido producir muestras de unas pocas capas

de grafeno de espesor por la descomposición de SiC [8].

3. Propiedades del grafeno

La investigación en grafeno ha experimentado un enorme desarrollo a partir de los descubrimientos señalados arriba. El grafeno es un material con propiedades únicas, que le hacen especialmente atractivo, tanto desde el punto de vista de la investigación fundamental como por sus posibles aplicaciones. Sus bandas electrónicas lo definen como un semimetal, en una situación intermedia entre los metales convencionales y los aislantes. Además de sus excelentes propiedades de transporte electrónico ya descritas, podemos destacar:

- El grafeno es a la vez metálico, flexible y transparente, lo que le permite un gran número de aplicaciones.
- El grafeno es muy rígido, y sus constantes elásticas son las más altas medidas en un material. Admite tensiones muy elevadas sin romperse.
- El grafeno es muy impermeable, y no permite el paso de átomos y moléculas, a pesar de su pequeño espesor.
- El grafeno es inerte químicamente, y mantiene sus propiedades a temperatura ambiente y presión atmosférica.

A continuación, ofrecemos una descripción más detallada de estas propiedades.

3.1 Aspectos fundamentales

El grafeno presenta muchas propiedades especiales, que justifican su interés, tanto desde un punto de vista fundamental como aplicado. Entre los aspectos fundamentales, podemos destacar:

i) La dispersión de los estados electrónicos con energías próximas al potencial químico es lineal. La dinámica de los electrones corresponde a la de cuasipartículas de masa efectiva nula. Uno de los experimentos más llamativos donde se refleja esta propiedad es el Efecto Hall Cuántico [9, 10].

ii) La densidad de estados al nivel de Fermi en el punto de neutralidad es cero. El grafeno se comporta como un semimetal, porque tampoco presenta un gap. Los campos electrostáticos no son apantallados, y la interacción entre electrones es de largo alcance. Ello implica que el efecto de las interacciones no pueda ser incluido como una modificación sencilla de la dispersión de las cuasipartículas, como ocurre en los metales [11].

iii) Determinados efectos de desorden generan perturbaciones que modifican el momento cristalino de los electrones, de la misma forma que un campo gauge en los modelos de teoría cuántica de campos [12]. Ello se refleja en propiedades observables como la coherencia cuántica de los electrones en presencia de campos magnéticos [13, 14].

iv) El grafeno puede considerarse como el límite de un semiconductor de gap estrecho, cuando el gap tiende a cero. Por ello, pueden existir estados localizados cerca de superficies y defectos, a energías próximas al nivel de Fermi [15].

v) El grafeno es, también, una membrana bidimensional. Las fluctuaciones debidas a desorden externo o a efectos de la temperatura de esta membrana inducen defectos topológicos, como dislocaciones y disclinaciones, que, a su vez, actúan como campos gauge sobre los electrones [16].

vi) Es finalmente de destacar que las propiedades electrónicas del grafito, en determinadas circunstancias, son casi bidimensionales [17], y muy similares a las de muestras con una o muy pocas capas de grafeno. Se ha observado también un comportamiento ferromagnético en grafito irradiado con protones [18].

3.2 Aspectos aplicados

Desde el punto de vista de posibles aplicaciones, podemos señalar:

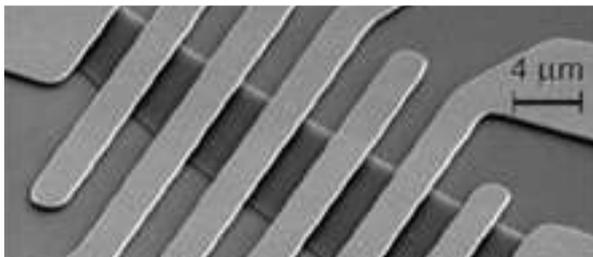


Figura 1. Muestra de grafeno suspendido de alta movilidad, $\mu \approx 1,000,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, ver [27].

i) Por su carácter de semimetal, el grafeno puede ser dopado con electrones o huecos de forma controlada. Existen ya prototipos de uniones p-n y p-n-p formadas exclusivamente por grafeno [19].

ii) El hecho de que la masa efectiva de los portadores sea cero implica que las escalas de energía asociadas al confinamiento en estructuras nanoscópicas, o por la formación de niveles de Landau en un campo magnético sea al menos un orden de magnitud más alta que en semiconductores. Ello ha permitido observar el Efecto Hall Cuántico a temperatura ambiente [20].

iii) La movilidad de los portadores a temperaturas

bajas es muy alta, similar a la obtenida en dispositivos de silicio [6].

iv) El espesor es, obviamente, muy pequeño, lo que permite un avance cualitativo en la miniaturización de dispositivos.

4. Desarrollos recientes

La calidad de las muestras de grafeno mejoró considerablemente con la fabricación de capas suspendidas [21, 22], sin contacto con el sustrato (ver también [23]). Estas muestras permitieron la observación del Efecto Hall Cuántico fraccional [24, 25]. En el año 2010 nuevos métodos de fabricación han producido muestras de muy alta movilidad electrónica, hasta $1,000,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, comparables a los mejores gases electrónicos bidimensionales [26, 27, 28]. También se han conseguido muestras de mayor tamaño, con dimensiones de centímetros [29] (las muestras iniciales tenían unas pocas micras). La existencia de muestras de extraordinaria calidad está suponiendo un cambio substancial en la investigación en grafeno, a partir del inicio de 2010. Se han confirmado predicciones teóricas sobre propiedades únicas del grafeno, como la paradoja de Klein [30] (ver también [31, 32], o la renormalización de la velocidad de Fermi a bajas energías [33, 11, 34] (ver Fig. 2), y se han observado transiciones de fase que sugieren estados con simetrías no observados anteriormente en ningún otro material [26, 35]. Se han comenzado a estudiar combinaciones de capas de grafeno y otros materiales cuasibidimensionales, tanto metálicos, como los dicalcogenuros (TaSe_2 , NbSe_2 , ...), y cupratos (BISSCO), como aislantes (BN) [36].

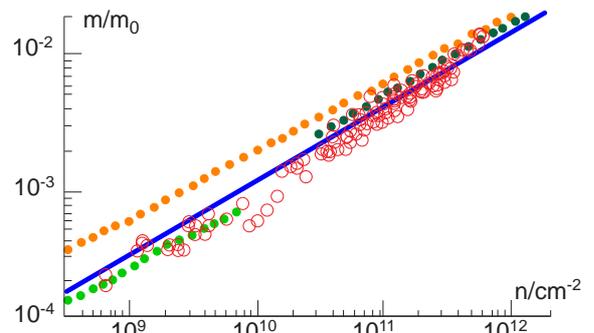


Figura 2. Dependencia de la masa ciclótrón experimental del electrón en la densidad de portadores. Los círculos rojos son valores experimentales (D. C. Elias, A. A. Mayorov, ..., F. Guinea, K. S. Novoselov, A. K. Geim, en preparación). Las otras curvas son ajustes al flujo descrito por el grupo de renormalización definido en [11, 34].

Como se comentó al principio, el grafeno es extraordinariamente rígido y flexible a la vez. Admite deformaciones de la red cristalina de al menos un 10% sin romperse [37]. Se ha propuesto teóricamente que los electrones, en presencia de tensiones inhomogéneas experimentan efectos análogos a los producidos por un campo magnético efectivo [38]. Esta predicción se ha comprobado experimentalmente, y se han observado campos magnéticos efectivos de hasta 300 Teslas [39], un valor imposible de obtener en un laboratorio. El control de las deformaciones, y la combinación de campos magnéticos efectivos y campos reales puede hacer posible la fabricación de dispositivos sólo imaginables a partir del grafeno, ver Fig. 3. Las deformaciones de la capa de grafeno, además, determinan su afinidad química, y el acoplo espín-órbita, importante para aplicaciones en detección de especies químicas, y en espintrónica.

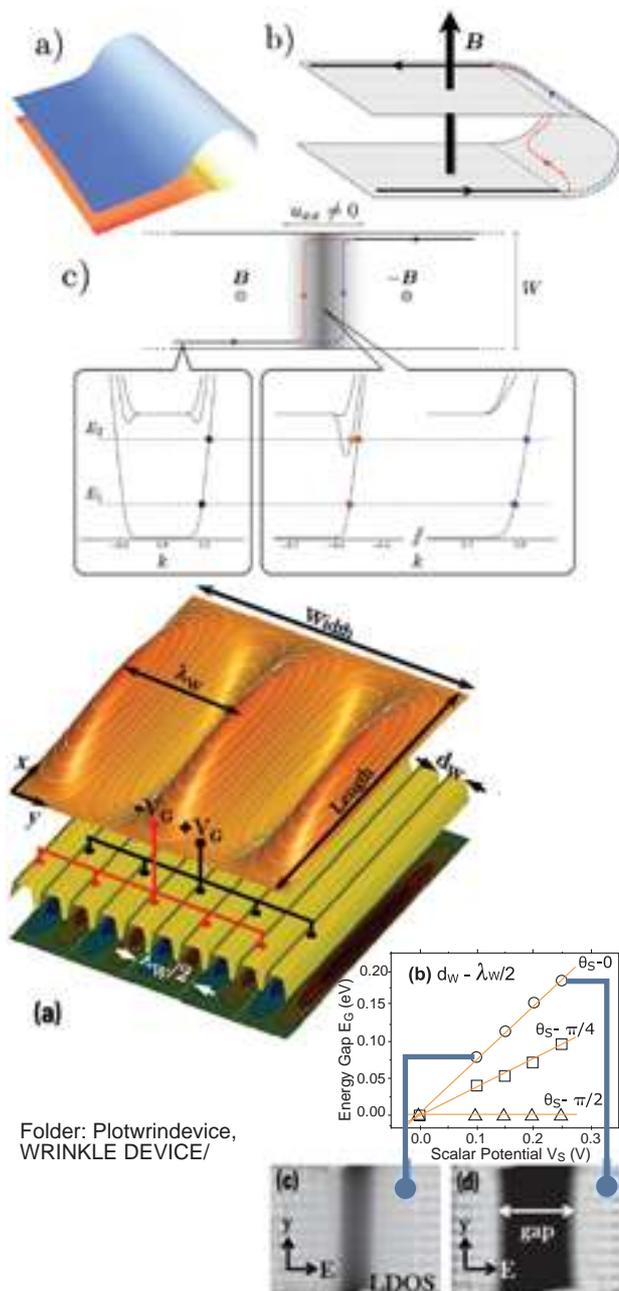


Figura 3. Arriba: Esquema de un posible sistema de interferencia entre electrones basado en los efectos de tensiones y un campo magnético. Una descripción más completa se puede encontrar en [45]. Abajo: Dispositivo para abrir un gap en una capa de grafeno combinando tensiones y campos electrostáticos. Ver [47] para más detalles.

Se puede encontrar más información sobre grafeno, así como seguir la evolución de la investigación en el tema, en [40, 41, 42, 43, 44].

Referencias

- 1 P. R. Wallace, The band structure of graphite, *Phys. Rev.* 71, 476 (1947).
- 2 M. S. Dresselhaus y G. Dresselhaus, Graphite intercalation compounds, *Adv. Phys.* 30, 139 (1981).
- 3 H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, y R. E. Smalley, C₆₀ – buckminsterfullerene, *Nature* 318, 162 (1985).
- 4 S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, 96 (1991).
- 5 C. Oshima y A. Nagashima, Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces, *J. Phys.: Condens. Matt.* 9, 1 (1997).
- 6 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, y

A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306, 666 (2004).

7 K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov y A. K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Nat. Acad. Sc.* 102, 10451 (2005).

8 C. Berger, Z. M. Song, T. B. Li, X. B. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. T. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First y W. A. de Heer, Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics, *J. Phys. Chem. B* 108, 19912 (2004).

9 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos y A. A. Firsov, Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene, *Nature* 438, 197 (2005).

10 Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer y P. Kim Experimental Observation of Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene, *Nature* 438, 201 (2005).

11 J. González, F. Guinea y M. A. H. Vozmediano, Non-Fermi liquid behavior of electrons in the half-filled honeycomb lattice (A renormalization group approach), *Nucl. Phys. B* 424, 596 (1994).

12 J. González, F. Guinea y M. A. H. Vozmediano, Continuum approximation to fullerene molecules, *Phys. Rev. Lett.* 69, 172 (1992).

13 S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, D. Jiang y A. K. Geim, Strong suppression of weak (anti)localization in graphene, *Phys. Rev. Lett.*, 97, 016801 (2006).

14 A. F. Morpurgo y F. Guinea, Intervalley scattering, long-range disorder, and effective time reversal symmetry breaking in graphene, *Phys. Rev. Lett.* 97, 196804 (2006).

15 M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada y K. Kusakabe, Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge, *Journ. Phys. Soc. Jap.* 65, 1920 (1996).

16 E.-A. Kim y A. H. Castro Neto, Graphene as an electronic membrane, *Europhysics Letters* 84, 57007 (2008).

17 Y. Kopelevich, J. H. Torres, R. R. da Silva, F. Mrowka, H. Kempa, y P. Esquinazi Reentrant Metallic Behavior of Graphite in the Quantum Limit, *Phys. Rev. Lett.* 90, 156402 (2003).

18 P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K.-H. Han, y T. Butz Induced Magnetic Ordering by Proton Irradiation in Graphite, *Phys. Rev. Lett.* 91, 227201 (2003).

19 B. Özyilmaz, P. Jarillo-Herrero, D. Efetov, D. A. Abanin, L. S. Levitov y P. Kim, Electronic transport and quantum Hall effect in bipolar graphene p-n-p junction, *Phys. Rev. Lett.* 99, 166804 (2007).

20 K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim y A. K. Geim, Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene, *Science* 315, 1379 (2007).

21 X. Du, I. Skachko, A. Barker, E. Y. Andrei, Suspended Graphene: a bridge to the Dirac point, *Nature Nanotech.* 3, 491 (2008).

22 K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid St. Commun.*

146, 351 (2008).

²³ J. Moser, A. Barreiro, A. Bachtold, Current-induced cleaning of graphene, *Appl. Phys. Lett.* 91, 163513 (2007).

²⁴ X. Du, I. Skachko, F. Duerr, A. Luican, E. Y. Andrei, Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene, *Nature* 462, 192 (2009).

²⁵ K. I. Bolotin, F. Ghahari, M. D. Shulman, H. L. Stormer, and P. Kim, Observation of the Fractional Quantum Hall Effect in Graphene, *Nature* 462, 196 (2009).

²⁶ R. T. Weitz, M. T. Allen, B. E. Feldman, J. Martin, A. Yacoby, Broken-Symmetry States in Doubly Gated Suspended Bilayer Graphene, *Science* 330, 812 (2010).

²⁷ E. V. Castro, H. Ochoa, M. I. Katsnelson, R. V. Gorbachev, D. C. Elias, K. S. Novoselov, A. K. Geim, F. Guinea, Limits on Charge Carrier Mobility in Suspended Graphene due to Flexural Phonons, *Phys. Rev. Lett.* 105, 266601 (2010).

²⁸ C.R. Dean, A.F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K.L. Shepard, J. Hone, Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics, *Nature Nanotech.* 5, 722 (2010).

²⁹ Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature*, 457, 706(2009).

³⁰ M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, A. K. Geim, Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene, *Nature Physics* 2, 620 (2006).

³¹ R.V. Gorbachev, A. S. Mayorov, A. K. Savchenko, D. W. Horsell, F. Guinea, Conductance of p-n-p structures with "Air-Bridge" top gates, *Nano Lett.* 8, 1995 (2008).

³² A. F. Young, P. Kim, Quantum interference and Klein tunneling in graphene heterojunctions, *Nature Physics* 5, 222 (2009).

³³ D. C. Elias, A. A. Mayorov, F. Guinea, K. S. Novoselov, A. K. Geim, en preparación. Ver Fig. 2.

³⁴ J. González, F. Guinea, M. A. H. Vozmediano,

Marginal-Fermi-liquid behavior from two dimensional Coulomb interaction, *Phys. Rev. B* 59, 2474 (1999).

³⁵ C.R. Dean, A.F. Young, P. Cadden-Zimansky, L. Wang, H. Ren, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, J. Hone, K. L. Shepard, Multicomponent fractional quantum Hall effect in graphene, *arXiv:1010.1179* (2010).

³⁶ K. S. Novoselov, discurso de aceptación del premio Nobel (2010).

³⁷ C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* 321, 385 (2008).

³⁸ F. Guinea, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, Energy gaps, topological insulator state and zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering, *Nature Physics* 6, 30 (2010).

³⁹ N. Levy, S. A. Burke, K. L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A. H. Castro Neto, M. F. Crommie, Strain induced pseudomagnetic fields over 300T in graphene nanobubbles, *Science* 329, 544 (2010).

⁴⁰ A. H. Castro Neto, F. Guinea y N. M. R. Peres, Drawing conclusions from graphene, *Physics World* 19, 33 (2006).

⁴¹ A. K. Geim y K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials* 6, 183 (2007).

⁴² A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* 81, 109 (2009).

⁴³ A. K. Geim, Graphene, status and prospects, *Science* 324, 1530 (2009).

⁴⁴ M. A. H. Vozmediano, J. González, F. Guinea, Propiedades del grafeno, *Investigación y Ciencia*, 408, 42 (2010).

⁴⁵ D. Rainis, F. Taddei, M. Polini, G. León, F. Guinea, V. I. Fal'ko, Gauge fields and interferometry in folded graphene, *arXiv:1009.0330* (2010).

⁴⁶ E. Prada, P. San-Jose, and L. Brey, Zero Landau Level in Folded Graphene Nanoribbons, *Phys. Rev. Lett.* 105, 106802 (2010).

⁴⁷ T. Low, F. Guinea, M. I. Katsnelson, Gaps tunable by gates in strained graphene, *arXiv:1012.0939* (2010).