Grafeno: un material con potencial para la tecnología electrónica del futuro

Claudia Bautista Flores, José Luis Benítez Benítez y Doroteo Mendoza López, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

claudiabautistaf@gmail.com

Aspectos generales

l carbono es uno de los principales elementos que conforman la vida. En la naturaleza se puede encontrar en dos formas alotrópicas: diamante y grafito, estas formas tienen propiedades muy diferentes a pesar de estar formadas exclusivamente por carbono. Lo que constituye la diferencia es la forma en la que están ordenados los átomos en cada representación. En 1985 se encontró otra forma peculiar del carbono, los fullerenos, que son moléculas esféricas formadas por pentágonos y hexágonos de átomos de carbono. En 1991, S. lijima descubrió otra forma del carbono, los nanotubos, que son monocapas o multicapas de grafito enrolladas, de tal manera que forman un tubo. Otra nueva forma es el grafeno, que es un arreglo hexagonal bidimensional o red de panal de átomos de carbono, es decir una sola capa de grafito con 0.34 nm de grosor, material del cual hablaremos en este artículo (figura 1).

Se creía que el grafeno. por ser un material bidimensional, no podría existir aislado del grafito en bulto, pero el interés en el material es grande. En 1947 P.R. Wallace realizó un estudio teórico sobre la estructura de bandas del grafeno. Por otra parte, para sintetizarlo se intentó la exfoliación química, que consiste en insertar moléculas que sirven como cuñas entre los planos de grafito para tratar de separarlo en capas muy delgadas (intercalación). Se frotaron obleas de grafito contra otras superficies, con lo que se obtuvieron películas de hasta cien

planos atómicos. Hasta que Konstantin Sergeevich Novoselov y Andre Konstantin Geim se dieron cuenta, en 2004, de que usando cinta adhesiva para exfoliar pequeñas hojuelas de grafito se separaban tan fácilmente las delgadas capas de grafeno, que posteriormente, al ser colocadas en el sustrato adecuado, en su caso una capa de óxido de silicio sobre silicio, era posible observar tanto monocapas como multicapas de grafeno (MdG) en un microscopio óptico.² Esta sencilla técnica es hoy conocida como exfoliación mecánica de grafito. Por este



Figura 1. a) Grafeno, b) fullereno, c) nanotubos, d) grafito.¹

hallazgo y por la investigación posterior que el grupo ha realizado sobre el grafeno, Novoselov y Geim fueron galardonados con el premio Nobel de Física en 2010.

Este material, hasta el momento el más delgado conocido en la naturaleza. tiene propiedades asombrosas. El grafeno es un semimetal, pues las bandas de conducción y valencia se tocan en un solo punto y el nivel de Fermi pasa justo por este punto; esto es, el grafeno no tiene una banda prohibida (figura 2),³ y esto permite que los electrones en el material puedan pasar sin ningún problema de la banda de valencia a la banda de conducción. Posee una conductividad mínima⁴ de:

84

$\frac{4e^2}{h} \approx 1.5 \times 10^{-4} \ \Omega^{-1}$

Otro aspecto muy importante del grafeno es que, en la vecindad de los puntos de Dirac, los portadores de carga se propagan con una masa efectiva igual a cero, el movimiento de estas cuasipartículas está descrito por una ecuación tipo Dirac³ y la velocidad de Fermi asociada⁵ es de:

 $v_F = 1x \frac{10^6 m}{10^6 m}$



Figura 2. Estructura de bandas del grafeno, donde E (k) es la energía como función del vector de onda $k = (k_x, k_y)$. En el acercamiento se aprecian los puntos de Dirac: las bandas de valencia y conducción se tocan en esos puntos y coinciden con la energía de Fermi E_e.

La movilidad de los portadores de carga es de 15 000 cm²/Vs a 300 K y 60 000 cm²/Vs a 4 K, para muestras soportadas en sustratos, y de 200 000 cm²/Vs para muestras suspendidas a temperatura ambiente. La movilidad es menor para muestras soportadas por sustratos debido a la interacción entre ambos. lo cual afecta la dinámica de los portadores en el grafeno. En comparación, el silicio y el arseniuro de galio tienen movilidades de 1500 cm²/ Vs v 8500 cm²/Vs respectivamente. La conductividad térmica para el grafeno también es muy alta, de aproximadamente 5000 Wm⁻¹K⁻¹ a temperatura ambiente. Puede soportar densidades de corriente seis órdenes de

magnitud más que el cobre. La alta conductividad eléctrica se debe a los grandes valores de la movilidad eléctrica y su excelente conductividad térmica, a que los enlaces entre los átomos de carbono son muy fuertes, de tipo covalente y a las altas velocidades fonónicas. Los electrones viaian distancias submicrométricas sin dispersarse sobre la red de grafeno; además, en las muestras obtenidas por exfoliación de grafito no se encuentran defectos cristalinos. El grafeno puede absorber varios átomos y moléculas como NO₂, NH₂, K, OH. Al combinar grafeno puro con F y H se forma fluorografeno (también denominado teflón bidi mensional)⁶ y grafano⁷ respectivamente. Las propiedades de estos nuevos materiales son, por supuesto, diferentes de las del grafeno puro.

Aun a temperatura ambiente se han podido observar fenómenos como el efecto Hall cuántico fraccional.⁸ Por otra parte, en el único material en el que se ha observado tunelaje de Klein es, ni más ni menos, que en el grafeno,⁹ esto es, al comportarse los electrones en el grafeno como partículas relativistas, podrían atravesar barreras de potencial muy anchas y altas con una probabilidad igual a uno.

El grafeno sólo absorbe 2.3 % de la luz incidente mientras que el restante 97.7% se transmite,⁴ este comportamiento es aceptable para longitudes de onda desde 550 nm aproximadamente hasta el infrarrojo e incidencia normal. Esta es una característica útil cuando se requiere alta transparencia en la región visible y baja resistividad eléctrica.

Con estas propiedades, el grafeno tiene muchas aplicaciones potenciales, las principales son en el campo de la electrónica, como en los transistores de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés). El grafeno puede extender el intervalo operacional de los transistores de alta movilidad electrónica (HEMT) hasta las frecuencias de terahertz debido fundamentalmente a su alta movilidad eléctrica, más grande que la del GaAs.

El grafeno es el único material donde se ha observado tunelaje de Klein

Ya se han creado dispositivos con base de grafeno como transistores en IBM, con velocidades de 100 GHz ¹⁰ v 155 GHz,¹¹ los cuales casi no producen calor. También han creado un mezclador de frecuencias de banda ancha -que es un elemento fundamental para los televisores, celulares y radios—, que opera a 10 GHz entre 300 y 400 K.¹² Podría también usarse el grafeno en baterías,¹³ microprocesadores, antenas,14 pantallas táctiles, diodos y láseres, paneles solares,¹⁵ fotodetectores,¹⁶ cámaras nocturnas, sensores,17 capas anticorrosivas,18 supercapacitores, circuitos integrados de computadora, transformadores de luz y componentes para microscopios electrónicos de transmisión,¹⁹ entre otros. Debido a las propiedades electrónicas, térmicas y a su geometría, el grafeno resulta un material idóneo para aplicarlo en dispositivos termoacústicos.

Finalmente, además de la técnica de exfoliación mecánica. existen otros métodos para producir grafeno. Se puede obtener a partir de hidrocarburos o casi de cualquier compuesto, líquido, sólido o gaseoso, que contenga carbono. Usando metales como Cu, Ni, Co, Ru, que actúan como catalizadores: esta técnica de síntesis se llama descomposición térmica de vapores o CVD (por sus siglas en inglés). Con la técnica de CVD se ha logrado fabricar grafeno con dimensiones laterales de 30 pulgadas.²⁰ Otra técnica muy usada, junto con las dos anteriores, es la de crecimiento epitaxial, que consiste en la descomposición térmica del carburo de silicio (SiC). Además de estos métodos de síntesis de mono y multicapas de grafeno, existen otros menos usados, una descripción sencilla de algunos de estos métodos de síntesis se puede encontrar en el artículo de C.N.N. Rao et al.²¹

Algunos experimentos realizados en nuestro laboratorio *Producción*

Usamos cinta adhesiva para "despegar" el grafeno del grafito en bulto, tal como lo hizo Novoselov. En nuestro laboratorio hemos logrado obtener grafeno con esta técnica; en la figura 3 se muestra el procedimiento de la exfoliación y una imagen de grafeno obtenida con el microscopio óptico.



Figura 3. a) Hojuelas de grafito antes de la exfoliación mecánica, b) la cinta adhesiva se ha pegado y despegado sobre sí misma una sola vez, c) la cinta se ha pegado y despegado sobre sí las veces necesarias para cubrir el largo de la cinta de las hojuelas exfoliadas, d) las capas de grafeno sobre el sustrato vistas al microscopio óptico, G corresponde al grafeno, S al sustrato.

También obtenemos multicapas de grafeno con la técnica de CVD con hexano líquido y metano como precursores del carbono y lámina de cobre como catalizador. En el proceso de síntesis se usa el hidrocarburo diluido con hidrógeno a una temperatura de 1000 °C y a presión atmosférica, todos los detalles del proceso se pueden encontrar en la referencia.²²

El grafeno se despega del grafito con cinta adhesiva

Cuando el sistema se enfría, el carbono queda en forma de multicapas sobre la superficie del cobre y toma la morfología de éste. Las multicapas obtenidas sobre el cobre pueden transferirse a diferentes sustratos para su caracterización. Con las condiciones y los materiales mencionados se obtuvieron aproximadamente once capas de grafeno con el empleo de hexano líquido y cinco capas con el metano.

Caracterización

Una de las técnicas ópticas que ha demostrado ser útil para calcular el número de capas de grafeno soportadas en el sustrato SiO₂/Si es la del contraste óptico por reflexión,²³ en la que el contraste óptico se define como:

 $C = 1 - \frac{I_G}{I}$

Donde I_c e I_s son las intensidades de la luz reflejada por las capas de grafeno sobre el sustrato y la reflejada sólo por el sustrato, respectivamente. Debido al tamaño de las muestras obtenidas por exfoliación mecánica de grafito, no podemos usar ningún dispositivo que nos permita medir directamente las intensidades de la luz que intervienen en la ecuación, por lo que es necesario emplear un microscopio óptico. Los colores que observamos en la actualidad en los dispositivos digitales son asignados a cada pixel de la imagen mediante el sistema de color RGB, que es una combinación de los colores rojo (red), verde (green) y azul (blue). La luz del microscopio incide normalmente sobre el sustrato, la luz que refleja este sistema airemuestra-sustrato permite ver imágenes como las de la figura 3d; entonces las fotografías obtenidas son el resultado de la luz que reflejan las muestras. Con base en esta idea, y en que el mayor contraste de este sistema se observa en luz verde,23 tomamos la componente G de la imagen digital del sustrato y de las capas de grafeno, usamos la ecuación anterior y al comparar con el contraste teórico conocemos el número de capas de grafeno; el cálculo completo del contraste teórico aparece en la referencia 22 y los resultados se muestran en la figura 4.



Figura 4. Contraste óptico; las líneas punteadas horizontales corresponden al contraste teórico. A partir de cuatro capas es difícil decir cuántas capas tenemos usando la técnica de los números RGB.

Desde luego estos resultados no son suficientes para decir que la técnica de los números RGB es válida. Para corroborar los resultados de la figura 4 se emplea espectroscopia Raman, que también es muy útil para diferenciar el número de capas de grafeno. Encontramos que los espectros Raman concuerdan con el número de capas predicho por la técnica usada, al menos hasta cuatro capas.

Para conocer el número de capas obtenidas por CVD hemos implementado un arreglo experimental para medir la intensidad de la luz transmitida por las muestras. El arreglo experimental y los resultados obtenidos con éste se presentan en la figura 5a y b respectivamente, en la figura 6 presentamos espectros UV-Vis que refuerzan el resultado del número de capas que se obtienen con la propuesta anterior.²⁴

Efecto termoacústico

Trabajamos con multicapas (cinco capas) para estudiar el efecto termoacústico. El experimento consiste en excitar la muestra con una señal sinusoidal con un generador de funciones, por la parte posterior del vidrio se coloca un termopar muy del-



Figura 5. a) Arreglo para transmisión y muestras obtenidas por CVD, 1: fuente de luz, 2: filtro, 3: muestra de multicapas de grafeno sobre un sustrato de cuarzo, 4: luz transmitida, 5: fotodiodo, 6: amperímetro; b) se observan las muestras obtenidas por CVD sobre cobre y sobre un sustrato de cuarzo, en este último se observa la transparencia de las multicapas; c) se presentan los resultados de la transmitancia de las multicapas de grafeno usando el dispositivo en a.



Figura 6. UV-Vis de once y cinco capas de grafeno obtenidas por CVD, usando hexano líquido y metano respectivamente.

gado conectado a un sensor de temperatura; tal como se muestra en la figura 7.

En la figura 8 se presenta la medición de las variaciones de la temperatura debido al efecto Joule. Se puede apreciar que la frecuencia en la variación de la temperatura es el doble que la frecuencia de excitación, este comportamiento también se observa cuando se mide la frecuencia del sonido que se emite. Es interesante hacer notar que, en condiciones apropiadas de bajo ruido ambiental, es posible detectar a simple oído humano el sonido generado por el dispositivo. Con estos resultados se confirma que el efecto que se observa es termoácustico.

Un experimento de efecto túnel

Por el hecho de que en la cercanía de los puntos de Dirac el comportamiento de los portadores de carga en el grafeno puede describirse con la ecuación relativista de Dirac, surge la pregunta sobre la posibilidad de observar experimentalmente el efecto túnel predicho por Klein para partículas relativistas (tunelaje de Klein). Para estudiar la existencia del tunelaje de Klein se construyeron dispositivos del tipo junta túnel, empleando multicapas de grafeno como electrodos y el vacío entre ambos electrodos actuando como la barrera de potencial (figura 9a).²⁵ En la figura 9b aparece la característica de



Figura 7. Arreglo experimental para medir las variaciones de temperaturas generadas por las multicapas de grafeno, cuando son excitadas por una corriente alterna.



Figura 8. Comparación entre la señal de excitación y la temperatura de la muestra debido al calentamiento por efecto Joule.

corriente-voltaje para tres temperaturas de un dispositivo de este tipo. Pueden observarse en esta figura dos regímenes en el comportamiento eléctrico; uno lineal a bajos voltajes y otro superlineal a voltajes altos. Existe la predicción teórica que dice que para el tunelaje de Klein la corriente eléctrica tiene una dependencia del voltaje del tipo ~V^{3/2}.²⁶ En la figura 9b se grafica el comportamiento teórico predicho y puede observarse que a altos voltajes los resultados experimentales tienen un comportamiento muy cercano al esperado. Este resultado parece avalar la existencia del tunelaje de Klein en el grafeno.

Comentarios finales

La estructura hexagonal bidimensional del grafeno es la responsable de sus peculiares propiedades electrónicas, ópticas y fonónicas. Estas propiedades a su vez permiten que el grafeno tenga un gran potencial para aplicaciones, principalmente en el campo de la optoelectrónica. Por eso nos ha interesado obtenerlo, caracterizarlo, modificarlo y realizar diversos experimentos con este material. Hemos obtenido grafeno mediante exfoliación mecánica de grafito y multicapas de grafeno con la técnica de CVD. Actualmente trabajamos en la conversión

de grafeno a tipo n y tipo p, al introducir diferentes impurezas para posteriormente fabricar y estudiar las propiedades ópticas y electrónicas de sistemas complejos (metamateriales). Hemos realizado y continuaremos llevando a cabo diversos experimentos para estudiar el efecto termoacústico, de tunelaje de Klein y dispositivos del tipo junta túnel híbridos con grafeno y materiales magnéticos o superconductores.

Es importante mencionar que en el laboratorio hemos encontrado lo que parece ser un nuevo fenómeno en las multicapas de grafeno: modulación de la transmitancia óptica con 89





una señal eléctrica; fenómeno que eventualmente podría ser útil en la transmisión de información por medios ópticos.

Finalmente, es interesante resaltar que es tal la expectativa sobre las propiedades físicas y las posibles aplicaciones del grafeno y sistemas relacionados que, a propuesta de los premios Nobel Geim y Novoselov, se creará en Inglaterra el Instituto del Grafeno, centro de investigación que se espera empiece a operar en 2015.²⁷

Bibliografía

1 A.K. Geim y K.S. Novoselov, "The Rise of Graphene", Nature Materials, 6 (2007), 183-191.

2 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 (2004), 666.

Figura 9: a) configuración esquemática para observar el efecto túnel de electrones a través de una barrera de potencial (línea roja) entre dos capas de grafeno a ambos lados de la barrera; b) característica corriente–voltaje de una junta túnel donde se observa un comportamiento superlineal a altos voltajes con una potencia 3/2, como se predice teóricamente para tunelaje de Klein. Las mediciones se hicieron a diferentes temperaturas: 89 K (triángulos), 296 K (círculos) y 380 K (cuadrados).

> 3 K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Kastnelson, I.V. Grigorieva, S. V. Dubonos y A.A. Firsov, "Two-dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene", Nature, 438 (2005), 197.

> 4 P.P. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres y A. K. Geim, "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene", Science, 320, núm. 5881 (2008), 1308.

> 5 A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov y A.K. Geim,

"The Electronic Properties of Graphene", Review of Modern Physics, 81, núm. 1 (2009), 109-162.

6 P.P. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V.G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A.S. Mayorov, S. Yuan, M.I. Katsnelson, H.M. Cheng, W. Strupinski, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, I.V. Grigorieva, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov y A.K. Geim, "Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart", Small, 6, núm. 24 (2010), 2877-2884. 7 D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsa-II, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim y K.S. Novoselov, "Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphene", Science, 323 (2009), 610-613. 8 Y.W. Tan, H.L. Stormer y P. Kim, "Experimental Observation of the Quantum Hall effect and Berry's Phase in Graphene", Nature, 438 (2005), 201-204. 9 N. Stander, B. Huard y D.G. Gordon, "Evidence for Klein Tunneling in Graphene p-n Junctions", Physical Review Letters, 102 (2009), 026807(1-4). 10 Y.M. Lin, C. Drimitrakopoulos, K.A. Jenkins, D.B. Farmer, H.Y. Chiu, A. Gri-II y P. Avouris, "100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene", Science, 327 (2010), 662.

11 Y. Wu, Y.M. Lin, A.A. Bol, K.A. Jenkins, F. Xia, D.B. Farmer, Y. Zhu y P. Avouris, "High-Frequency, Scaled Graphene Transistors on Diamond-Like Carbon", Nature, 472 (2022), 74-78. 12 Y.M. Lin, A.V. García, S.J. Han, D.B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, Y. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris y K.A. Jenkins, "Wafer-Scale Graphene Integrated Circuit", Science, 332 (2011), 1294-1297. 13 Z. Chen, M. Zhou, Y. Cao, X. Ai, H. Yang y J. Liu, "In Situ Generation of Few–Layer Graphene Coatings on SnO 2-SiC Core-Shell Nanoparticles for High–Performance Lithium–Ion Storage", Adv. Energy Mater., XX (2011), 1-10.

14 W. Zhou, J. Lee, J. Nanda, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook y J.C. Idrobo, "Atomically Localized Plasmon Enhancement in Monolayer Graphene", Nature Nanotech., 7 (2012), 161-165. 15 C. Xie, P. Lv, B. Nie, J. Jie, X. Zhang, Z. Wang, P. Jiang, Z. Hu, L. Luo, Z. Zhu, L. Wang y C. Wu, "Monolayer Graphene Film/ Silicon Nanowire Array Schottky Junction Solar Cells", Appl. Phys. Lett., 99 (2011), 133113(1-3).

16 T. Echtermeyer, L. Britnell, P. Jasnos, A. Lombardo, R. Gorbachev, A. Grigorenko, A. Geim, A. Ferrari y K. Novoselov, "Strong Plasmonic Enhancement of Photovoltage in Graphene", Nature Communications, 2, núm. 8 (2011), 458(1-5).

17 S. Lara-Ávila, K. Moth-Poulsen, R. Yakimova, T. Bjørnholm, V. Fal'ko, A. Tzalenchuk y S. Kubatkin, "Non-Volatile Photochemical Gating of an Epitaxial Graphene/Polymer Heterostructure", Adv. Mat., 23 (2011), 878-882.

18 D. Prasai, J.C. Tuberquia, R.R. Harl, G.K. Jennings y K.I. Bolotin, "Graphene: Corrosion-Inhibiting", ACS Nano, 6, núm (2012). 2, 1102-1108.

19 A.K. Geim, "Graphene: Status and Prospects", Science, 324 (2009), 1530-1534.

20 S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H.R. Kim, Y.I. Son, Y.J. Kim, K.S. Kim, B. Özyilmaz, J.H. Ahn, B.H. Hong y S. Iijima, "Roll-to-Roll Production of 30Inch Graphene Films for Transparent Electrodes", Nature Nanotechnology, 5 (2010), 574-578.

21 C.N.N. Rao, K.S. Subrahmanyam, H.S.S. Ramakrishna Matte, B. Abdulhakeem, A. Govindaraj, B. Das, P. Kumar, A. Gosh y D.J. Late, "A Study of the Synthetic Methods and Properties of Graphenes", Science and Thechnology of Advanced Materials, 11, núm. 5 (2010), 054502 (1-15).22 C. Bautista Flores, "Producción de monocapas y multicapas de grafeno, determinación del número de capas por técnicas ópticas", tesis de maestría, México, UNAM, 2011.

23 P. Blake, E.W. Hill, A.H. Castro Neto, K.S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T.J. Booth y A.K. Geim, "Making Graphene Visible", Applied Physics Letters, 91 (2007), 063124(1-3).

24 C. Bautista y D. Mendoza, "Multilayer Graphene Synthesized by CVD Using Liquid Hexane as the Carbon Precursor", World Journal of Condensed Matter Physics, 1 (2011), 157-160. 25 D. Mendoza, "Electrical Conductivity of Collapsed Multilayer Graphene Tubes", World Journal of Nano Science and Engineering, 2 (2012), 53-57. 26 N. Vandecastle, A. Barreiro, M. Lazzeri, A. Bachtold y F. Mauri, "Current-Voltage Characteristics of Graphene Devices: Interplay Between Zenner-Klein Tunneling and Defects", Phys. Rev. B, 82, núm. 4 (2010), 045416(1-10). 27 G. Brumfiel, "Britain s Big Bet on Graphene", Nature, 488 (2012), 140-141.