



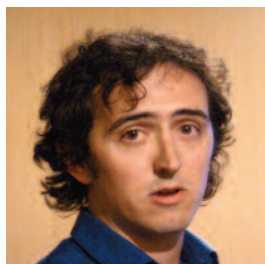
## Marc Núñez

Doctor CEMES-CNRS,  
Universit  Paul Sabatier,  
recerca al voltant de la  
nanoelectrònica del grafè i  
aspectes experimentals

La física actual descriu els fenòmens observables en el nostre món segons dos categories ben diferenciades. La primera correspon als esdeveniments observables a escala humana, des d'uns micròmetres fins als moviments planetaris descrits per la física clàssica i la relativitat general. La segona correspon als fenòmens quàntics que dominen la matèria a escala del nanòmetre i inferior i que són radicalment diferents dels quals estem acostumats en el nostre dia a dia.

El nanòmetre (nm), 100.000 cops més petit que un cabell,  s la unitat de mesura adaptada a l'estudi de les molècules a l'escala de la qual es poden observar els àtoms aix  com l'estructura cristal lina dels materials. Un exemple conegut d'efecte quàntic és l'efecte túnel. En el món macroscòpic sols els fotons, com les ones de ràdio, són capaços de travessar parets amb més o menys intensitat, en funció de les característiques de l'obstacle. En el món quàntic, on les partícules es comporten com ones, les probabilitats que, per exemple, un electró es dirigeixi directament cap a una barrera de potencial i hi passi a través, ressorgint de l'altra banda en comptes d'impactar-hi, són considerables.

La tecnologia actual, tal com la coneixem, ha arribat a aquest punt d'evolució utilitzant quasi exclusivament els fenòmens clàssics. L'exemple més comú i amb el qual tots estem més acostumats a conviure és l'electrònica. Les capacitats dels nostres aparells, així com la seva potència de càlcul, és cada cop més important, i augmenta cada cop més ràpid. L'element més important dels aparells electrònics són els transistors. Els transistors són molt importants perquè combinant-los podem crear diferents portes lògiques. Com més transistors té un processador, més capacitat de càlcul tindrà. Els transistors són un clar exemple d'elements miniaturitzats al màxim. El repte principal és disminuir la seva mida i que funcionin bé, tot i que s'augmentin els efectes quàntics que els pertorben. Avui dia els transistors que es fabriquen fan entre 20 i 22 nm de *backgate*. Tot i que l'enginyeria i els nous materials permeten crear barreres de potencial cada cop més eficients per evitar que les partícules travessin d'una banda a l'altra del transistor sense que es



Marc N n ez

## Nanotecnologia i dispositius de nanocintes de grafè

puguin aturar, molt aviat ja no serà possible de disminuir més la mida d'aquests elements.

És doncs el moment de trencar la línia en la qual l'electrònica evoluciona i utilitzar altres principis de funcionament per a l'electrònica del futur. D'una part, la mecànica quàntica ens impedeix raonar i fabricar objectes com els hem fet fins ara, però d'altra banda, també ens aporta noves eines, nous fenòmens i noves propietats que poden permetre operacions fins ara difícils o bé impossibles. Un exemple és la factorització de grans nombres en nombres primers, impossible de realitzar amb els processadors actuals, i que és possible utilitzant algorismes quàntics.

Els nous nanodispositius que funcionen de forma diferent també necessiten un material adaptat. Un candidat per a l'electrònica del futur és un material anomenat grafè.<sup>1</sup> El grafè és un arranjament hexagonal d'àtoms de carboni que forma una capa d'un sol àtom de gruix. El grafè constitueix la capa elemental de la qual està format el grafit. El grafè té unes característiques molt interessants, no només una resistència mecànica superior a l'acer (pel que fa al volum), sinó també que és transparent, impermeable als líquids i als gasos, pot ser de baix cost i la matèria primera és abundant. Però la propietat que ens interessa és la capacitat per transmetre electrons (corrent elèctric) sense energia.<sup>2,3</sup> La seva estructura de bandes electròniques ens mostra que teòricament els electrons poden viatjar a través d'una fulla de grafè sense cap resistència.<sup>4</sup> La mobilitat electrònica dins del grafè s'ha avaluat amb un valor teòric de  $250.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,<sup>5</sup> comparada amb el silici, que té una mobilitat d'uns milers, o amb l'electrònica plàstica de les pantalles planes que és de  $\sim 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Sabem doncs que és un excel·lent conductor elèctric. Perquè un material sigui la plataforma de fenòmens quàntics, és necessari modificar-lo estructuralment, fet que té com a conseqüència la modificació (necessàriament a la baixa) de les seves propietats. L'alta mobilitat del grafè és doncs el millor punt de partida per fabricar objectes que mantindran una mobilitat més feble que la del material pur, però tot i així suficientment elevada.

La primera tasca que podem aconseguir, i que mostraria que som efectivament capaços de modificar les propietats electròniques del grafè, és produir un semiconductor a base de grafè de funcionament similar al d'un transistor. Per

1- P. R. WALLACE, *Physical Review* 1947, 71, 622.

2- C. SOLDANO, A. MAHMOOD, E. DUJARDIN, *Carbon* 2010, 48, 2127.

3- K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, M. I. KATSNELSON, I. V. GRIGORIEVA, S. V. DUBONOS, A. A. FIRSOV, *Nature* 2005, 438, 197.

4- Y. B. ZHANG, Y. W. TAN, H. L. STORMER, P. KIM, *Nature* 2005, 438, 201.

5- M. ORLITA, C. FAUGERAS, P. PLOCHOCKA, P. NEUGEBAUER, G. MARTINEZ, D. K. MAUDE, A. L. BARRA, M. SPRINKLE, C. BERGER, W. A. DE HEER, M. POTEMSKI, *Physical Review Letters* 2008, 101.

aconseguir això, ens inspirem en un fenomen ben conegut de la mecànica quàntica: el confinament electrònic. Un electró lliure pot accedir a un contínuum d'estats energètics fent variar la seva llargada d'ona. En canvi, això ja no és possible quan aquest electró està tancat dins d'una capsula. La presència de murs suficientment gruixuts perquè l'efecte túnel no sigui possible imposa condicions a l'ona electrònica que li impedeixen d'accedir a qualsevol nivell energètic. Podem fer l'analogia directa amb les ones que coneixem, com per exemple la música. Imaginem una guitarra, que té sis cordes. Cada corda té una massa per metre diferent, agafarem la més lleugera i direm que correspon a un electró. Aquesta corda, com el nostre electró, està confinada, ja que els dos extrems són fixos. En fer vibrar aquesta corda, tan sols es poden establir unes freqüències ben determinades, totes les que poden tenir un nus a cada extrem de la corda, és a dir, llargades d'ona múltiples de dos cops la distància entre els dos extrems. Aquestes freqüències se sumen per fer la nota *mi*. Ara bé, si canviem les condicions i escurcem la llargada de corda que vibra pinçant-la amb el dit, les condicions canvien. Com més curta és la corda, més aguda és la nota que fa la guitarra, la freqüència és doncs més alta i l'ona té més energia. Si tornem a l'electró confinat dins d'una capsula, trobem el mateix efecte, com més petita és la capsula, més alts són els nivells d'energia de l'electró. Aquest fet també es pot comprendre des del punt de vista del principi d'incertitud de Heisenberg. En aquesta fórmula veiem que si coneixem amb molta precisió la posició de la partícula, que està confinada, la incertitud sobre la quantitat de moviment es dispara, i això vol dir que per força la partícula pot tenir més energia. Així doncs, si volem que el grafè es comporti com a semiconductor, és a dir, que els electrons no tinguin accés a baixes energies en un cert domini del grafè i únicament a energies per damunt d'un límit fix, podem utilitzar el confinament quàntic per aportar aquesta característica.<sup>6-8</sup>

Així doncs, el que necessitem produir és un dispositiu amb dos zones de grafè separades per una cinta de grafè. L'amplada de la cinta serà la que fixarà el nivell d'energia a partir del qual els electrons la podran travessar, p. e. un gap energètic. Aquest objectiu comporta molts reptes. El primer de tots és la utilització d'una tècnica per tallar el grafè sense fer-lo malbé i conservar-ne les propietats cristal·lines. El segon

6- A. H. CASTRO NETO, F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, *Reviews of Modern Physics* 2009, 81, 109.

7- K. WAKABAYASHI, Y. TAKANE, M. YAMAMOTO, M. SIGRIST, *New Journal of Physics* 2009, 11.

8- K. WAKABAYASHI, K.-I. SASAKI, T. NAKANISHI, T. ENOKI, *Science and Technology of Advanced Materials* 2010, 11.

9- R. RIBEIRO, J.-M. POUMIROL, A. CRESTI, W. ESCOFFIER, M. GOIRAN, J.-M. BROTO, S. ROCHE, B. RAQUIET, *Physical Review Letters* 2011, 107.

10- P. BLAKE, E. W. HILL, A. H. CASTRO NETO, K. S. NOVOSELOV, D. JIANG, R. YANG, T. J. BOOTH, A. K. GEIM, *Applied Physics Letters* 2007, 91, 3.

11- K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA, A. A. FIRSOV, *Science* 2004, 306, 666.

12- M. Y. HAN, B. OEZYILMAZ, Y. ZHANG, P. KIM, *Physical Review Letters* 2007, 98.

13- F. MOLITOR, A. JACOBSEN, C. STAMPFER, J. GUETTINGER, T. IHN, K. ENSSLIN, *Physical Review B* 2009, 79.

14- X. WANG, H. DAI, *Nature Chemistry* 2010, 2, 661.

15- S. DROESCHER, H. KNOWLES, Y. MEIR, K. ENSSLIN, T. IHN, *Physical Review B* 2011, 84.

16- J. GUTTINGER, F. MOLITOR, C. STAMPFER, S. SCHNEZ, A. JACOBSEN, S. DROESCHER, T. IHN, K. ENSSLIN, *Rep. Prog. Phys.* 2012, 75, 24.

17- Y. LU, C. A. MERCHANT, M. DRNDIC, A. T. C. JOHNSON, *Nano Letters* 2011, 11, 5184.

18- F. BOERNERT, L. FU, S. GORANTLA, M. KNUPFER, B. BUECHNER, M. H. RUEMMELE, *Acs Nano* 2012, 6, 10327.

19- Z. J. QI, J. A. RODRIGUEZ-MANZO, A. R. BOTELLO-MENDEZ, S. J. HONG, E. A. STACH, Y. W. PARK, J.-C. CHARLIER, M. DRNDIC, A. T. C. JOHNSON, *Nano letters* 2014, 14, 4238.

20- S. S. DATTA, D. R. STRACHAN, S. M. KHAMIS, A. T. C. JOHNSON, *Nano Letters* 2008, 8, 1912.

21- L. C. CAMPOS, V. R. MANFRINATO, J. D. SANCHEZ-YAMAGISHI, J. KONG, P. JARILLO-HERRERO, *Nano Letters* 2009, 9, 2600.

22- F. SCHAEFFEL, M. WILSON, A. BACHMATIUK, M. H. RUEMMELE, U. QUETSCH, B. RELLINGHAUS, G. A. D. BRIGGS, J. H. WARNER, *Acs Nano* 2011, 5, 1975.

23- S. J. RANDOLPH, J. D. FOWLKES, P. D. RACK, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 2006, 31, 55.

és evitar tota influència externa al grafè que modificaria per pertorbació electrostàtica els nivells electrònics del dispositiu.<sup>9</sup> Finalment, el substrat ha de permetre no només la identificació de grafè monocapa, sinó que també ha de permetre de contactar elèctricament el grafè i de fer mesures a baixa temperatura, amb camp magnètic i un *backgate* per poder analitzar totes les característiques del dispositiu. Amb aquesta finalitat, utilitzem substrats de silici amb 285 nm d'òxid en superfície per crear interferències que ens permetin detectar visualment una capa monoatòmica i transparent de grafè i permetre l'aplicació d'un *backgate* al mateix temps.<sup>10, 11</sup> Ja que volem que el dispositiu estigui lliure de la influència del substrat, gravem matrius de forats abans de dipositar el grafè per obtenir-ne fulles parcialment suspeses en les quals poder retallar la constricció.

S'han provat moltes tècniques per tallar el grafè, com el gravat per plasma,<sup>12-16</sup> el TEM<sup>17-19</sup> o la reacció per partícules catalítiques.<sup>20-22</sup> Malauradament, unes són massa destructores, i d'altres són massa limitades quant a l'abast i els substrats, i els mètodes químics, tot i que són molt eficaços, mostren dificultats a l'hora de produir formes arbitràries. La tècnica que utilitzem és una combinació entre una reacció química entre el grafè i un gas precursor, però únicament activada mitjançant la contribució energètica d'un feix d'electrons focalitzat de baixa energia d'un microscopi electrònic de barraig.<sup>23</sup> Així, les condicions de substrat imposades per aquesta tècnica són respectades per les nostres mostres, i l'abast del feix d'electrons és fins al mil·límetre, el qual és més que suficient.

Pel que fa a les característiques de la cinta de grafè, els estudis teòrics mostren que perquè l'efecte sigui mesurable pels nostres instruments, l'amplada de la cinta ha de ser com a mínim inferior als 100 nm, mentre que la llargada s'ha de mantenir constantment a uns 300 nm per permetre d'estudiar els efectes de l'amplada.<sup>6</sup> Les proves dutes a terme en el nostre laboratori mostren que les cintes fabricades per la nostra tècnica (de 16 i 14 nm) són perfectament cristal·lines, sense defectes ni amorfitzacions. A més a més, les vores de les cintes són llises i segueixen les direccions cristal·lines del grafè, cosa que no s'havia aconseguit abans amb cintes que puguin ser contactades. D'altra banda, les nanocintes de grafè contactades, d'una amplada de 60 nm, mostren en les

mesures de transport cryomagnètic un gap d'energia així com símptomes d'un règim de transport balístic dels electrons a través del dispositiu fabricat.

Per acabar podem fer una breu incursió en les perspectives que obre la manipulació a petita escala de grafè cristal·lí. El nostre treball mostra que el material pot ser manipulat fins a la desena de nanòmetres preservant les propietats estructurals del material i induint efectes i comportaments no trivials. Existeixen també altres tècniques, com per exemple la microscòpia per efecte túnel,<sup>24</sup> que és ben coneguda per la seva capacitat de manipular la matèria a escala atòmica. Aquesta tècnica podria complexificar encara més els objectes produïts pel nostre procés de fabricació de dispositius i mesurar-ne in situ les propietats electròniques.<sup>25</sup> Utilitzant aquesta tècnica ja hem explorat diferents objectes com una Y o una creu de grafè que mostren comportaments basats en fenòmens quàntics molt interessants i que necessiten ser explorats més en detall. Algunes publicacions ja mostren objectes, els quals poden ser extrems del grafè, que actuen com portes lògiques.<sup>26</sup> La manipulació i complexificació dels nostres objectes, així com l'augment del control en la fabricació, podrien un dia permetre la fabricació d'un dispositiu en què una funció o càlcul complex sencer hauria estat *programat*.

24- G. BINNIG, H. ROHRER, *Surf. Sci.* 1983, 126, 236.

25- R. ZAN, C. MURYN, U. BANGERT, P. MATTOCKS, P. WINCOTT, D. VAUGHAN, X. LI, L. COLOMBO, R. S. RUOFF, B. HAMILTON, K. S. NOVOSELOV, *Nanoscale* 2012, 4, 3065.

26- W. H. SOE, C. MANZANO, A. DE SARKAR, F. AMPLE, N. CHANDRASEKHAR, N. RENAUD, P. DE MENDOZA, A. M. ECHAVARREN, M. HLIWA, C. JOACHIM, *Physical Review B* 2011, 83, 155443.