



VNIVERSIDAD
D SALAMANCA

Grado en Física

Trabajo Fin de Grado

Conductividad eléctrica en
heteroestructuras rotadas basadas en
grafeno

Electrical transport in rotated
heterostructures based on graphene

Autor :
Muñoz Sánchez, NUNO

Tutor :
Amado Montero, MARIO

D. Mario Amado Montero autoriza la presentación de este Trabajo de Fin de Grado titulado “Conductividad eléctrica en heteroestructuras rotadas basadas en grafeno ” realizado bajo su tutela por el estudiante del Grado en Física Don Nuno Muñoz Sánchez

En Salamanca a 6 de Julio de 2021

Índice general

1. Conceptos teóricos	11
1.1. El grafeno y sus propiedades	11
1.1.1. Estructura cristalina	12
1.1.2. Orbitales atómicos	14
1.1.3. Estructura electrónica	15
1.2. Efecto Hall	16
1.2.1. Niveles de Landau	16
1.2.2. Efecto Hall	18
1.2.3. Efecto Hall cuántico	18
1.3. Espectroscopia Raman	21
2. Fabricación de la heteroestructura	25
2.1. Obtención del grafeno	25
2.1.1. Selección del sustrato	25
2.1.2. Limpieza del sustrato	25
2.1.3. Exfoliación del grafito	27
2.1.4. Deposición del grafeno	27
2.1.5. Búsqueda del flake	28
2.2. Obtención del hBN	29
2.3. Sistema de transferencia	30
2.3.1. Preparación del dispositivo	30
2.3.2. Transferencia	30
2.4. Litografía por haz de electrones	31
2.4.1. Espineado	32
2.4.2. SEM	32
2.4.3. ICP-RIE	32
2.4.4. Segundo spineado	33
2.4.5. SEM y ataque físico	33
2.4.6. Evaporación	34
2.5. Bonding	35
3. Realización de medidas	37
3.1. Medidas de magnetotransporte	37
3.2. Resultados experimentales	39
4. Conclusiones	43
4.1. Conclusions	43

A. Teoremas y desarrollos matemáticos	45
A.1. Aproximación monoeléctronica	45
A.2. Teorema de Bloch	45
A.3. Condiciones de Born-Von Karman	46

Resumen

Este trabajo va a versar acerca del estudio del grafeno y de ciertos fenómenos físicos en este material. Algunos de ellos como el efecto Hall (tanto entero como fraccionario), la degeneración de valle asociada a la ruptura de la simetría de inversión temporal y otros que ya mencionaremos.

El trabajo constará del estudio teórico de estos fenómenos en el primer capítulo donde se desarrolla unos conceptos fundamentales de la física del estado sólido y de materiales en dos dimensiones. Posteriormente crearemos desde cero una heteroestructura de grafeno encapsulado en hBN, a partir de la cual podremos hacer las medidas necesarias para observar los fenómenos explicados anteriormente. Este proceso de fabricación viene explicado en detalle en el capítulo dos. Por último haremos un estudio de los resultados obtenidos al hacer las medidas pertinentes en la muestra.

Para fabricar esta heteroestructura haremos uso de la sala blanca de la Universidad de Salamanca y para hacer las medidas de magnetotransporte usaremos el laboratorio de bajas temperaturas.

Abstract

In this work we are going to focus on the study of graphene and certain physical phenomena in this material, some of them such as the Hall effect (both integer and fractional), the valley degeneration associated with the breaking of the time inversion symmetry and others that we will mention.

To carry it out, we will first do the theoretical study of these phenomena in the first chapter where fundamental concepts of the physics of the solid state and of materials in two dimensions are developed. Later we will create from scratch a heterostructure of graphene encapsulated in hBN, from which we can make the necessary measurements to observe the phenomena explained above. This manufacturing process is explained in detail in chapter two. Finally we will make a study of the results obtained when making the pertinent measurements in the sample.

To manufacture this heterostructure we will use the clean room of the University of Salamanca and to make the magnetotransport measurements we will use the low temperature laboratory.

Palabras clave

Grafeno, efecto Hall cuántico, efecto Hall de valle (VHE), litografía por haz de electrones, exfoliación.

Key words

Graphene, quantum Hall effect, valley Hall effect (HEV), electron beam lithography, exfoliation.

Introducción y motivación

En la historia de la física el primer material bidimensional que se logró aislar fue el grafeno, en la Universidad de Manchester en 2004. Los físicos rusos que consiguieron esta hazaña fueron Andre Geim y Konstantin Novoselov los cuales decidieron poner en tela de juicio un teorema, el de Mermin-Wagner, el cual indicaba la imposibilidad de obtener cristales bidimensionales debido a que las fluctuaciones térmicas deberían de romperlo.

Para ello lo que hicieron fue usar cinta adhesiva para exfoliar, es decir, ir separando las capas (como si de un libro con hojas se tratara) de un fragmento de grafito, que es una de las formas alotrópicas en las que se puede presentar el carbono en la naturaleza. De este modo, que en principio es una una forma relativamente rudimentaria, lograron obtener mecánicamente por repetición, una capa de un átomo de espesor de grafito, el grafeno. Este proceso y descubrimiento les valió el premio Nobel unos años después, en 2010.

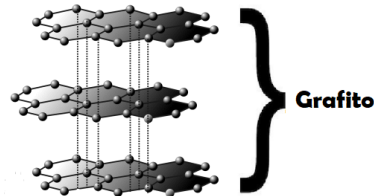


Figura 1: Esquema de la estructura del grafeno y grafito

Una vez realizado el experimento y demostrada la posibilidad de obtener monocapas, se abrió un nuevo mundo, el de los materiales bidimensionales. En diferentes laboratorios del mundo empezaron a exfoliarse otros materiales y a día de hoy tenemos cientos de ellos, algunos como el fosforeno, antimoneno o nitruro de boro hexagonal (con el que trabajaremos en este TFG). Además de esto, también se abrieron nuevas vías con el hecho de superponer monocapas de diferentes materiales y de esta forma obtener nuevos materiales con nuevas propiedades, ya que se veía que las propiedades resultantes eran diferentes a las de los materiales primigenios. Para algunos científicos la física del estado sólido se convirtió en un juego de LEGOS en el cual se trataba de combinar capas y estudiar las nuevas propiedades.

En nuestro caso vamos a centrarnos en el estudio del grafeno debido a sus excelentes propiedades, entre ellas algunas como ser el material más resistente del mundo, tener una gran conductividad eléctrica y térmica... Además de por aspectos físicos muy importantes como el transporte eléctrico. Los electrones en el grafeno se mueven como partículas ultrarrelativistas, se desplazan a una cierta velocidad, la velocidad de Fer-

mi, independientemente de la energía que tengan. En nuestro caso vamos a replicar la forma de obtención del grafeno mediante el método que les valió el premio Nobel a A. Geim y K. Novoselov

El estudio de los materiales bidimensionales dio un paso más en el año 2018 cuando el físico español Pablo Jarillo Herrero, profesor del MIT, tuvo la idea de en vez de únicamente colocar una capa encima de otra, colocarlas rotadas un cierto ángulo una encima de la otra. Para ello lo que hizo (y haremos nosotros) es usar un copo de grafeno suficientemente grande, romperlo y coger uno de los trozos, rotarlo un cierto ángulo (θ) y ponerlo encima del anterior.

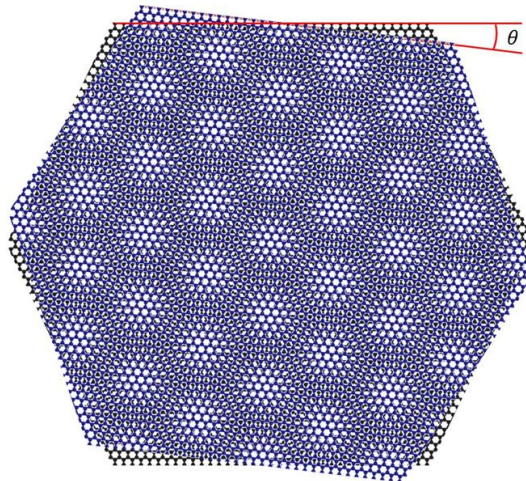


Figura 2: Patrones de Moire al rotar dos capas de grafeno

Cuando colocamos dos redes periódicas una encima de otra rotada se generan unos patrones llamados patrones de Moire y, para sorpresa de la comunidad científica, se observaron propiedades especiales para un ángulo concreto de rotación, para 1.1° , el grafeno rotado tenía unas características impresionantes, desde la superconductividad hasta convertirse en un tipo especial de aislante, de tipo Mott.

Capítulo 1

Conceptos teóricos

1.1. El grafeno y sus propiedades

El grafeno es un material bidimensional, consiste en una única capa de un átomo de grosor. Esta capa está formada por átomos de carbono, que es una forma alotrópica de este, es decir, una forma en la que se presenta el carbono (otras formas conocidas son el grafito o el diamante).

Algunas de las propiedades más relevantes del grafeno son:

- **Ligereza:** es un material ultraligero, una lámina de este material de 1 metro cuadrado pesa 0.77 miligramos, lo que es unas 200 veces menor en comparación al acero.
- **Flexibilidad:** tiene una gran flexibilidad y maleabilidad debido a su alto módulo de Young de 1TPa, medido mediante técnicas de microscopía de fuerza atómica. Datos como poder doblarse hasta un 20% sin romperse o estirarse un 10% de su tamaño de forma reversible nos demuestran grandes propiedades mecánicas.
- **Dureza:** a pesar de la flexibilidad estamos ante un material con una dureza superior al diamante y con una resistencia mecánica de 42N/m (para comparar usaremos el acero que tiene una resistencia de 0.4N/m).
Los ya mencionados descubridores del grafeno pusieron como ejemplo que el material es tan fuerte que una hamaca de un metro cuadrado de superficie (pesando como dijimos menos de un miligramo) sería capaz de soportar el peso de un gato sin romperse.
- **Transparencia:** en lo referido a las propiedades ópticas estamos ante un material que es prácticamente transparente, una monocapa absorbe aproximadamente un 2.3% de la luz blanca incidente.
- **Gran conductividad térmica y eléctrica.** La conductividad térmica permite disipar el calor y soportar intensas corrientes eléctricas sin calentarse.
- **Capacidad para soportar la radiación ionizante,** al incidir la luz sobre él, emite energía pero sin llegar a ionizarse.
- **Es un multiplicador de frecuencias.**

- Propiedades biosanitarias como ser bactericida ya que inhibe el crecimiento de microorganismos como bacterias virus y hongos. Además es biocompatible ya que el óxido de grafeno en estudios recientes no reporta toxicidad para las células biológicas en concentraciones bajas y medias.

1.1.1. Estructura cristalina

Los sólidos cristalinos desde el punto de vista de su estructura se pueden definir mediante una red y una base.

La red cristalina o red de Bravais se puede entender como el conjunto de puntos tales que sus posiciones y distancias entre ellos respecto a uno de ellos considerado el origen es independiente del punto escogido como dicho origen. Para definir la red se necesitan tantos vectores linealmente independientes como dimensiones tengamos. En nuestro caso tenemos un sistema bidimensional de modo que cada punto de la red se expresará de la siguiente forma:

$$\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.1)$$

donde n y m serán números enteros y \vec{a}_1 \vec{a}_2 son los vectores anteriormente mencionados que son linealmente independientes y se les llama vectores fundamentales. A cada punto de esta red le añadimos un conjunto de elementos iguales y con la misma orientación, lo cual se denomina base, de modo que podamos definir así la estructura en todo el espacio.

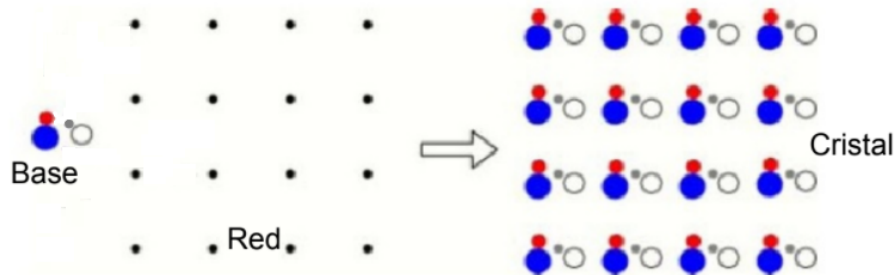


Figura 1.1: Esquema de una red y la base para formar un cristal en 2D

Como podemos ver en la imagen 1.1 la elección de los vectores fundamentales no es unívoca. Estos vectores forman un paralelepípedo en el caso tridimensional y una superficie en el caso bidimensional que se considera la celda primitiva y cumple que en ella se encierra un único punto de la red (si además esta celda contiene todas las simetrías del sistema se llama celda de Wigner-Seitz).

Para el caso del grafeno tenemos una red hexagonal la cual tiene una base formada por dos átomos de carbono por celda (los cuales designaremos por A y B).

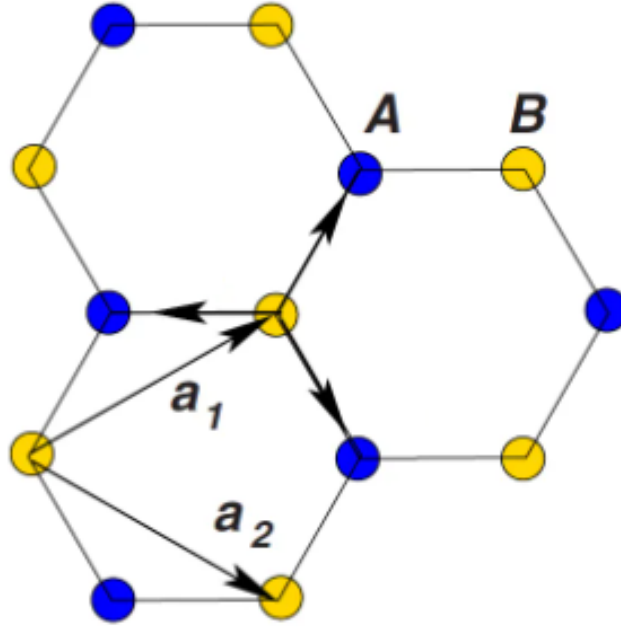


Figura 1.2: Estructura cristalina hexagonal del grafeno donde se pueden observar los dos tipos de átomo A y B, aún siendo ambos carbonos

De esta figura podemos definir los vectores fundamentales ya mencionados como:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})\end{aligned}$$

Como podemos ver, estos vectores tienen el mismo módulo y entre ellos forman un ángulo de 60 grados.

Los vectores que unen los diferentes átomos A y B con sus vecinos más cercanos (B y A) son

$$\begin{aligned}\vec{R}_1 &= a(1, 0) \\ \vec{R}_2 &= \frac{a}{2}(-1, \sqrt{3}) \\ \vec{R}_3 &= -\frac{a}{2}(1, \sqrt{3})\end{aligned}\tag{1.2}$$

Donde de nuevo el módulo de los tres vectores es el mismo $|\vec{R}_1| = |\vec{R}_2| = |\vec{R}_3| = a$. Si quisiésemos hacer el cálculo de la red recíproca tendríamos que calcular los vectores de esta base haciendo uso de la expresión: $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ de modo que obtenemos:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{4\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \\ \vec{b}_2 &= \frac{4\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})\end{aligned}$$

Los cuales cumplen la relación de módulos: $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = \frac{8\pi}{3a}$ y si representamos esta red tendría la forma igual que la red directa pero rotada 90°

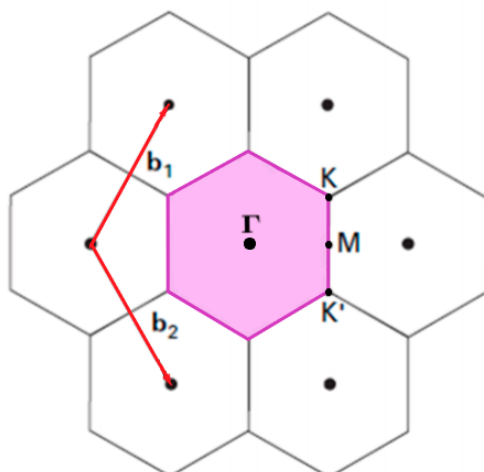


Figura 1.3: Estructura cristalina hexagonal recíproca del grafeno

1.1.2. Orbitales atómicos

Los orbitales atómicos son la región del espacio en la cual hay una solución particular independiente del tiempo de la ecuación de Schrödinger para el caso de electrones bajo un potencial de Coulomb, de modo que nos darán la distribución de estos electrones alrededor del núcleo.

Cada átomo de carbono tiene seis electrones (la configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^2$) de los cuales 4 son de valencia y ocupan los orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

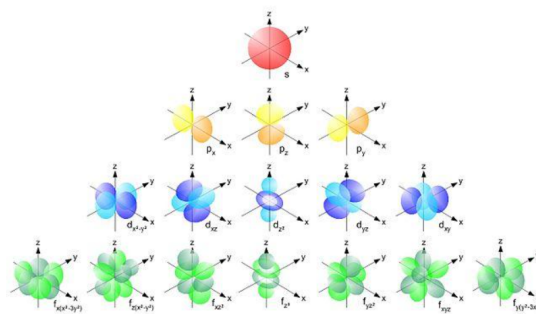


Figura 1.4: Principales orbitales y sus formas

Para el caso del grafeno hay una interacción entre los electrones de los orbitales $2s$ y los de los $2p_x$, $2p_y$ la cual se conoce como hibridación. Esto produce tres orbitales híbridos sp^2 por átomo que se sitúan en el plano del grafeno y están separados 120° . El orbital restante ($2p_z$) está en la dirección normal al plano creado por los otros tres y al mezclarse con los orbitales del mismo tipo de los átomos vecinos forma orbitales π . Únicamente tendremos en cuenta este orbital de forma que los estados electrónicos cerca del nivel de Fermi quedan bien definidos.

1.1.3. Estructura electrónica

En esta parte vamos a tratar de obtener la estructura de bandas del grafeno de forma analítica de modo que podamos estudiar su comportamiento a diferentes energías y las dependencias con el nivel de Fermi. Para realizar el estudio vamos a hacer uso del método de enlace fuerte, también llamado Tight Binding, además de otras aproximaciones como la del hamiltoniano monoeléctrico [A.1] o el uso de las condiciones de Born-Von Karman [A.3].

El objetivo fundamental es resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

donde H es el operador hamiltoniano, E las energías permitidas (autovalores), ψ la función de onda del electrón y \mathbf{k} el vector de onda.

Usando el método Tight-Binding vamos a considerar la función de onda siguiente (es una combinación de orbitales atómicos(LCAO)):

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\vec{R}} (c_A \phi_A(\vec{r} - \vec{R}) + c_B \phi_B(\vec{r} - (\vec{R} + \vec{a}) + \vec{l}))$$

Esta función de onda cumple el teorema de Bloch [A.2]. Las funciones de ϕ_A y ϕ_B pertenecen a un tipo de funciones llamadas de Wannier, y son ortonormales, además están suficientemente localizadas de tal manera que, a distancias cada vez más lejanas de \vec{R} caen rápidamente a 0. Para nuestro caso los orbitales son los híbridos sp^2 del carbono.

Si expresamos en notación de Dirac la ecuación anterior nos quedará de la siguiente forma:

$$|\psi\rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\vec{R}} (c_A |A; \vec{R}\rangle + c_B |B; \vec{R} + \vec{a}\rangle)$$

Si ahora definiésemos los primeros vecinos de un átomo cualquiera obtendríamos tres vectores con la forma de la ecuación 1.2. Ahora para el método consideraremos las siguientes aproximaciones:

- Principio de no solapamiento: las funciones de onda de un electrón en una celda solo pueden solaparse con ellas mismas: $\langle A; \vec{R} | A; \vec{R}' \rangle = \delta_{\vec{R}\vec{R}'}$
- Interacción a primeros vecinos: solo hay transiciones a los átomos más cercanos de modo que las energías de transición serán:

$$\begin{aligned} \vec{R} = 0 &\rightarrow \langle A; 0 | H | A; 0 \rangle = E_{AA} \\ \vec{R} = \vec{R}_1 &\rightarrow \langle A; 0 | H | B; \vec{R}_1 \rangle = E_{AB1} \\ \vec{R} = \vec{R}_2 &\rightarrow \langle A; 0 | H | B; \vec{R}_2 \rangle = E_{AB2} \\ \vec{R} = \vec{R}_3 &\rightarrow \langle A; 0 | H | B; \vec{R}_3 \rangle = E_{AB3} \end{aligned} \tag{1.3}$$

Pero como los primeros vecinos están a la misma distancia del átomo central, entonces todas estas energías son iguales ($E_{AA} = E_{AB1} = E_{AB2} = E_{AB3}$) y los estados corresponden todos al mismo estado asociado al orbital híbrido sp^2 el cual es simétrico respecto al eje z .

Planteado esto, tenemos entonces un sistema de ecuaciones que es un problema de autovalores del cual “despejando” $E(k)$ obtenemos la relación de dispersión:

$$E(k) = E_{AA} \pm \alpha \sqrt{1 + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_x}{2}\right)\cos\left(\frac{3ak_y}{2}\right)}$$

Donde el término $\alpha = \sqrt{E_{AB}E_{BA}}$

Si ahora representamos estas bandas de energía en el espacio de momentos considerando $E_{AA} = 0$ obtenemos:

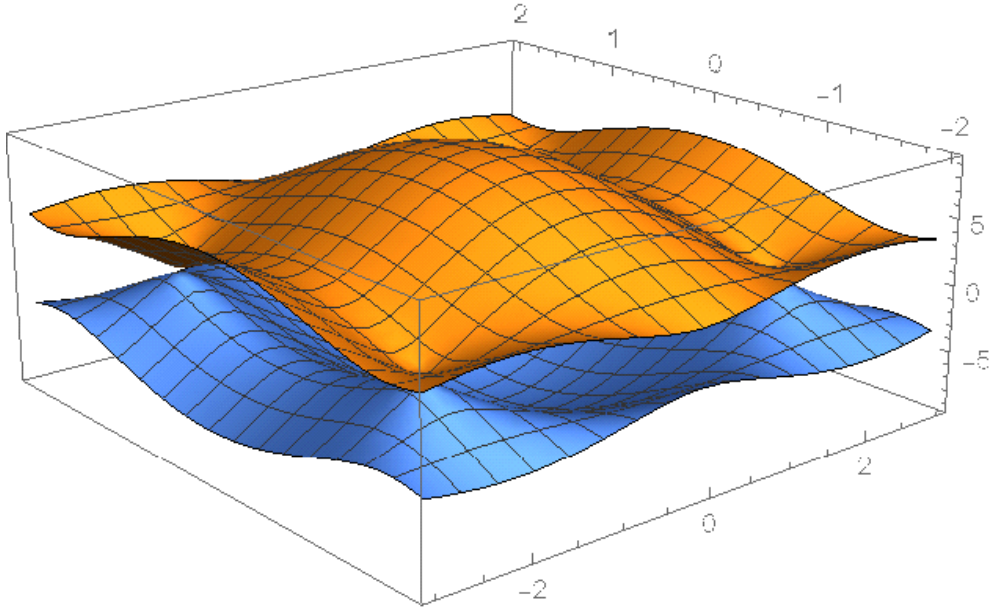


Figura 1.5: Bandas de energía del grafeno

Se puede ver como no hay GAP entre las bandas. Las propiedades eléctricas se pueden describir mediante un hamiltoniano de Dirac para partículas sin masa. Dada esta relación entre las bandas podemos considerar el grafeno como un semiconductor de GAP nulo.

1.2. Efecto Hall

En esta sección vamos a estudiar el efecto Hall cuántico en el grafeno además de algunos otros efectos como la degeneración de valle. Consiste en el estudio teórico de someter al grafeno a un campo magnético perpendicular al confinamiento y observar sus niveles de Landau. Esto nos ayudarán a obtener una expresión de la conductividad Hall para el grafeno.

1.2.1. Niveles de Landau

Niveles de Landau en un gas de electrones 2D

Consideremos la cuantización de Landau convencional, de modo que los electrones son no relativistas y tendrán masa. En el caso bidimensional sin considerar el espín,

las bandas de energía para un gas de electrones (válido también para semiconductores 2D), vienen dadas por:

$$\epsilon = \epsilon_n + \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m^*}$$

donde la m^* hace referencia a la masa efectiva en el plano de movimiento libre (x, y) y ϵ_n es la energía de cada nivel debido al confinamiento en un pozo de potencial.

Al aplicar un campo magnético perpendicular al plano XY el movimiento de los electrones describe órbitas ciclotrónicas perpendiculares a dicho campo B. La frecuencia de estas órbitas se llama frecuencia ciclotrónica y se obtiene al considerar el equilibrio entre la fuerza de Lorentz y la centrífuga:

$$\omega_c = -\frac{eB}{m^*}$$

Los autovalores de este movimiento son los del oscilador armónico con frecuencia ω_c . Resolviendo la ecuación de Schrödinger en la que incluimos el potencial vector correspondiente llegamos a una expresión que es análoga a un oscilador armónico desplazado. Los niveles de energía que la satisfacen son

$$\epsilon = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

estos niveles están equiespaciados entre sí, dependiendo esta separación del campo magnético y de la masa efectiva. Si particularizamos esta expresión para un semiconductor con dos bandas de energía que se tocan a energía cero obtenemos:

$$\epsilon = \pm \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

donde el signo \pm hace referencia a cada una de las banda. El grado de degeneración (N_L) de cada nivel de Landau viene dado por eB/h , sin incluir el espín ni la degeneración de valle. Si un estado de Landau se encuentra a una temperatura suficientemente baja y por debajo del nivel de Fermi, estará ocupado por N_L electrones. Al incrementar el campo magnético la diferencia entre niveles aumenta, así como su degeneración, por lo que algún nivel de Landau puede superar la energía de Fermi. Este nivel estará vacío, pasando el exceso de electrones a un nivel inferior (posible por el incremento de N_L).

Niveles de Landau en el grafeno

Ahora, en el caso del grafeno debemos considerar fermiones relativistas sin masa que se mueven a la velocidad de Fermi (lo cual es una característica fundamental del grafeno). Igual que antes, aplicamos un campo magnético perpendicular $B = (0, 0, B)$. Por la doble degeneración de los puntos de Dirac, nuestro hamiltoniano del grafeno pasa a expresarse como una matriz 4×4 . Incluimos por tanto un término de acoplamiento:

$$p \rightarrow p + \frac{eA}{c} = -i\hbar\nabla - \frac{eB}{c}u_x$$

usando e como la carga del electrón y $A = (-yB, 0, 0)$ como gauge de Landau. Si calculamos las energías para el punto K de Dirac son

$$\epsilon^k = \pm \hbar\omega_D \sqrt{n}$$

donde hemos considerado $\omega_D = v_f \sqrt{\frac{2eB}{c\hbar}}$

1.2.2. Efecto Hall

El efecto Hall fue descubierto por Edwin Hall en 1879. Se dió cuenta que al introducir una corriente J a través de una muestra, podemos medir el voltaje a lo largo de este material ($V = IR$ con R la resistencia eléctrica del material). Pero si además aplicamos un campo magnético perpendicular a la muestra y a la corriente, también aparece una diferencia de potencial entre los lados opuestos de la muestra, a la que se denominó voltaje Hall (V_H). Esto se debe a que los portadores de carga, los cuales llevan una velocidad dada, se ven afectados por la fuerza de Lorentz y obtienen una componente de velocidad en la otra dirección, por lo que se desplazan a uno de los lados de la lámina. Aparece entonces un exceso de carga en ambos lados de la muestra pero de distinto signo, lo cual crea un campo eléctrico, una diferencia de potencial.

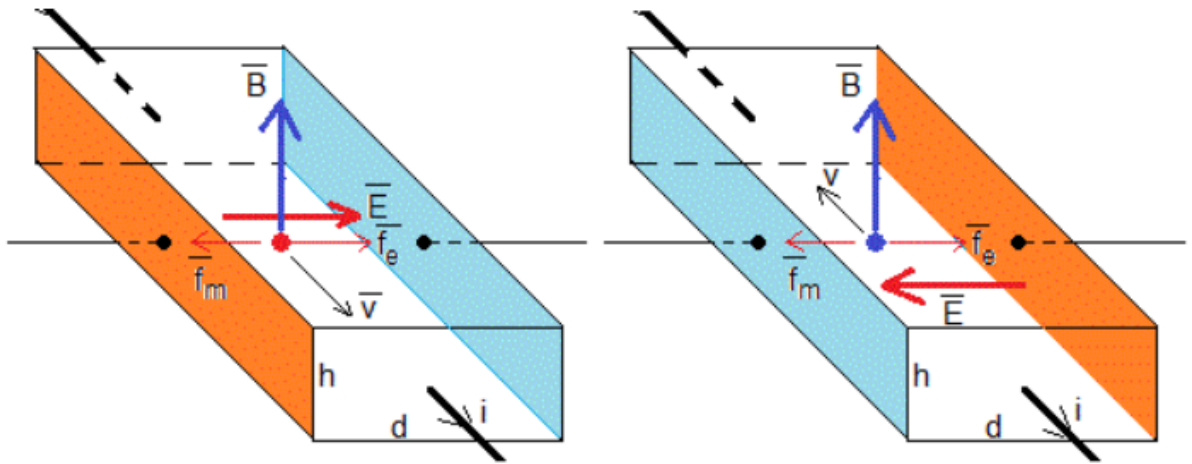


Figura 1.6: Efecto Hall

Se puede obtener teóricamente el valor del voltaje Hall:

$$V_H = JBned$$

Siendo J la corriente, B el campo magnético, n la densidad de portadores, e la carga de estos y d la distancia entre los lados donde se produce el efecto.

1.2.3. Efecto Hall cuántico

El efecto Hall cuántico entero (IQHE) lo descubrió Klaus von Klitzing en 1980, llevándole a ganar el Premio Nobel en 1985.

Con este fenómeno encontró un método muy preciso para determinar la constante de estructura fina: $\alpha \approx 1/137$. El sistema de medida es igual que para el efecto Hall pero a bajas temperaturas y considerando campos magnéticos más intensos. Observó que la resistencia Hall, el cociente entre el voltaje en una dirección y la intensidad en la dirección transversa estaba cuantizada en múltiplos enteros de la unidad fundamental de resistividad. Esta fase no rompía ninguna simetría pero presentaba esta característica tan distintiva:

$$R_H = \frac{h}{e^2g}$$

Podemos comprobar que esta expresión está formada por constantes, lo cual es curioso ya que no depende de las propiedades del material.

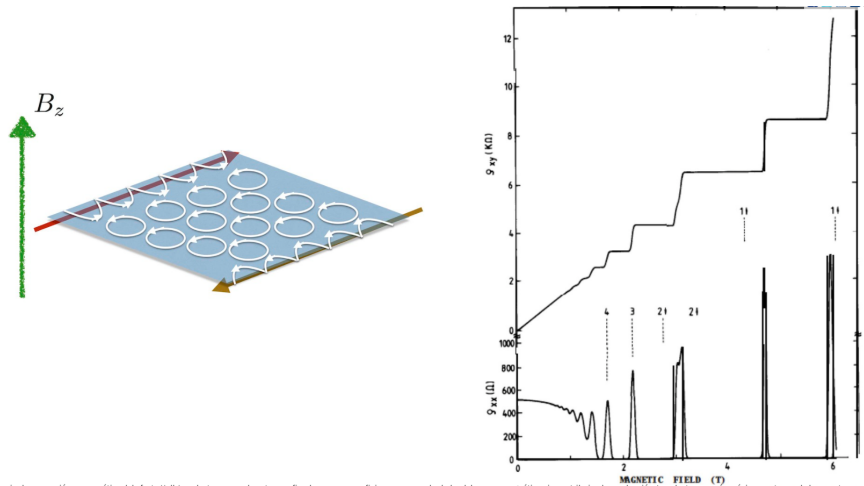


Figura 1.7: Derecha: Datos originales del efecto Hall cuántico tal y como fue medido por K. von Klitzing. Los platós en la resistividad están cuantizados en unidades de la unidad de resistencia

Los electrones en el centro están confinados a una superficie donde se mueven en circunferencias perpendiculares al campo magnético sin contribuir a la conducción. Los electrones más próximos extremo de la muestra son forzados a conducir a lo largo del borde sin disipación.

Tras el descubrimiento del efecto Hall cuántico entero se abrieron otras investigaciones, una de ellas dos años después haciendo uso de una heteroestructura GaAs-GaAlAs que llevó al descubrimiento del efecto Hall cuántico fraccionario (FQHE) por D. C. Tsui, H. L. Störmer y A. C. Gossard, . En este fenómeno los platós de conductividad aparecen para determinados números fraccionarios, encontrándose en el primer experimento los factores $1/3$ y $2/3$ sobre e^2/h . Para entender este efecto tenemos que tener en cuenta las interacciones entre electrones, no se puede comprender haciendo uso únicamente de electrones libres.

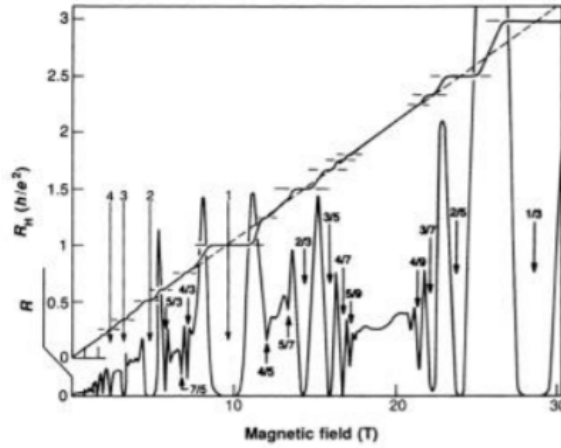


Figura 1.8: Datos originales del efecto Hall cuántico fraccionado. Los platós en la resistividad están cuantizados con fracciones

Efecto Hall cuántico en grafeno

Hemos expuesto las diferencias entre las cuantizaciones de Landau para el caso convencional y el del grafeno. Para el primero los niveles de energía viene dados por la expresión .

$$\epsilon = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Recordamos que están equiespaciados y que no existe el nivel de energía cero. En cambio, para el caso del grafeno, los niveles se describen mediante

$$\epsilon^k = \pm \hbar\omega_D \sqrt{n}$$

por lo que, al revés que para el otro caso, no estarán equiespaciados. Esto se debe al espectro lineal inicial (antes de introducir el campo magnético). Además, en este sí existirá el nivel de energía nula para $n=0$, lo cual tiene implicaciones importantes en las propiedades de transporte.

Para el grafeno los valores discretos de conductividad (y resistividad) cumplen

$$g = \pm 2(2n + 1)$$

por lo que la conductividad Hall incrementa de cuatro en cuatro unidades en comparación con el caso convencional. Esto se debe a la degeneración cuádruple del grafeno (contando ambos puntos de Dirac). De modo que:

$$\sigma_{xy} = \pm \frac{e^2}{h} 2(2n + 1)$$

Que si lo representamos obtenemos:

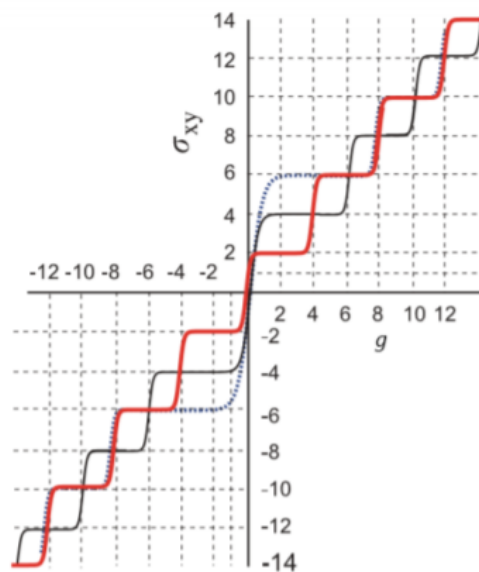


Figura 1.9: Conductividad Hall en grafeno: en rojo para el caso monocapa, en negro para el bicapa y en punteado para tres capas

Efecto Hall de Valle

Este efecto hall especial en el grafeno fue propuesto por primera vez en 2007 por Di Xiao, Wang Yao y Qian Niu. Este efecto Hall de valle (VHE) es un fenómeno en el que, al introducir un campo eléctrico en un material y producirse la ruptura de la simetría de inversión espacial, se generan corrientes de valle en las direcciones transversales a dicho campo.

Para detectar las corrientes de valle necesitamos hacer medidas no locales de resistencia (una medida no local es la que se realiza entre dos contactos alejados y no alineados de la corriente que circule por la muestra, por lo que en teoría la medida de la corriente debería ser nula). Para las medidas locales ocurre al contrario, se establecen entre contactos por los que sí pasa la corriente, de modo que esta sea longitudinal o transversal. Para hacer esta experiencia haremos uso de una barra Hall de grafeno encapsulado en hBN. Para obtener el Efecto Hall de Valle no es necesario tener un campo eléctrico. El hBN tiene una estructura hexagonal con una constante de red similar a la del grafeno. Si colocamos sobre éste una capa de grafeno aparece un patrón de Moiré dependiente de las rotaciones, que da lugar a potenciales débiles periódicos. Estos producen minibandas con su GAP asociado en las bandas de energía del grafeno si el alineamiento angular es el apropiado, para ello en la fabricación de la heteroestructura tenemos que tener un rotador que permita la alineación correcta. La modulación del potencial rompe la simetría de inversión espacial permitiendo que se produzca el efecto Hall de valle.

1.3. Espectroscopia Raman

Necesitaremos aclarar unos conceptos previos:

- La espectroscopia consiste en el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia basándose en la absorción o emisión de energía radian-

te.

- El efecto Raman consiste en la dispersión inelástica de un fotón en la interacción con un átomo. Cuando un haz de fotones es dispersado por un átomo del material que sea, la mayor parte de los fotones son dispersados elásticamente (tienen la misma energía y por tanto la misma longitud de onda), pero hay una pequeña parte de los fotones que es dispersado inelásticamente de modo que tienen diferentes energías. Este descubrimiento le valió al científico indio Sir C. V. Raman el premio Nobel en 1930.

El análisis mediante espectroscopia Raman aunque en principio es una técnica de caracterización no destructiva, en ocasiones la gran intensidad de la luz que se emplea (necesaria por el bajo porcentaje de dispersiones inelásticas) puede suponer un problema con algunos tipos de muestras.

El análisis se basa en el estudio de la luz dispersada por un material cuando hacemos incidir sobre él un haz de luz láser (en nuestro caso de 532nm 1.10a) de modo que los cambios en la frecuencia de los fotones que han sufrido el efecto Raman al interactuar con la red nos harán un gráfico donde se representa la intensidad de fotones dispersados por la muestra en función del cambio en la frecuencia que han experimentado. A partir del cual en nuestro caso podremos verificar si estamos ante una monocapa de grafeno o un trozo de grafito. La máquina y el láser usados vienen en la figura siguiente 1.10



(a) Láser

(b) espectroscopio y microscopios

Figura 1.10: Espectroscopía Raman

En nuestro caso usaremos este método para determinar si estamos ante grafeno ya que por error también se puede confundir con el grafeno bicapa en el microscopio debido a que las tonalidades a veces pueden ser similares. Los diferentes espectros que podremos encontrar son

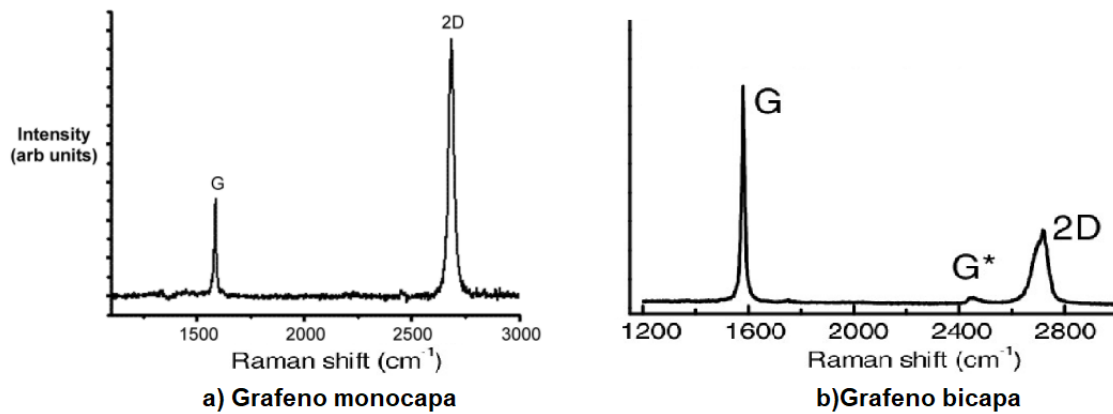


Figura 1.11: Espectro Raman del grafeno monocapa y bicapa

En nuestro caso para la muestra utilizada, marcamos con el láser un punto aleatorio del flake y obtuvimos el siguiente espectro:

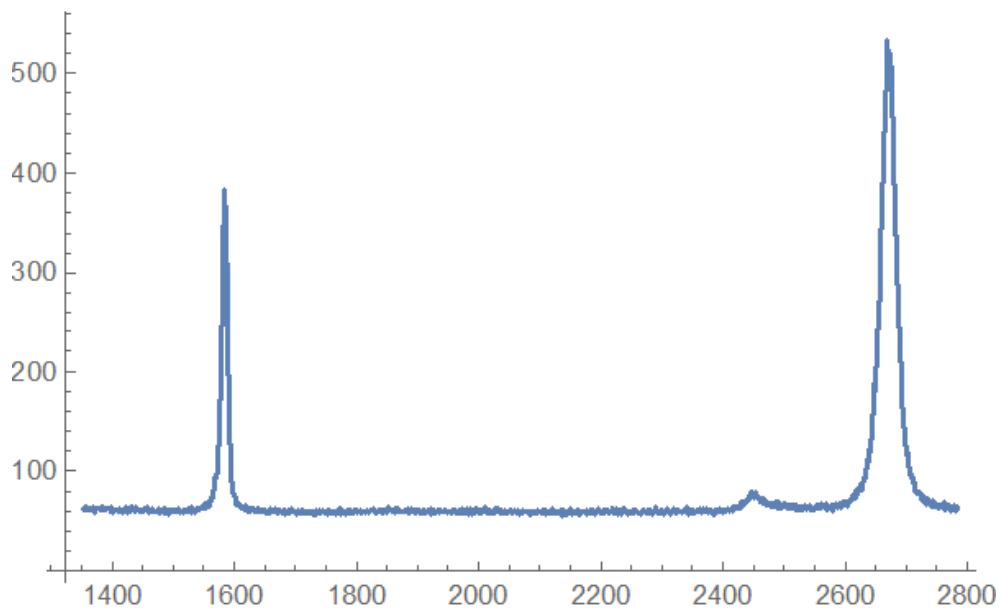


Figura 1.12: Espectro Raman de nuestro flake

Pudiendo ver claramente el pico G y como el pico 2D se ve mayor. Comprobamos entonces que estábamos ante grafeno.

Capítulo 2

Fabricación de la heteroestructura

En nuestro caso vamos a tratar de hacer un encapsulado de grafeno en hBN (Nitruro de Boro hexagonal). Esto consiste en poner una capa de hBN por encima y por debajo del grafeno de modo que este queda confinado entre dos capas de hBN. Para nuestro caso vamos a intentar alinear los ejes cristalográficas de todos los flakes de modo que se genere un patrón de Moiré. En este caso el patrón se produce debido a que el hBN tiene una estructura de red ligeramente diferente al grafeno, pero siendo hexagonal, de modo que esta diferencia de tamaño será la que produzca el patrón.

2.1. Obtención del grafeno

El proceso para tratar de obtener un "flake" o copo de grafeno es mediante la exfoliación mecánica.

Para realizar esto se hace en una sala blanca. En nuestro caso estamos en una sala de tipo 1000, lo cual nos indica que el valor máximo de partículas en el aire es menor a 1000. Además es una sala en la que las condiciones ambientales como la temperatura o la presión están muy controladas para evitar que la suciedad e impurezas que hay en el aire se deposite en las muestras haciendo que la muestra se pierda o deteriore. El proceso consta de las siguientes partes:

2.1.1. Selección del sustrato

Para ello lo primero que haremos será coger una oblea de silicio (diámetro de unos 15 cm) a la cual se le ha crecido encima óxido de silicio de espesor 300 micras. Debido a que el tamaño de la oblea es grande haremos partes de un tamaño aproximado de 2 cm^2 de esta, para ello usaremos un lapicero de punta de diamante y ayudados con una regla marcaremos por donde queremos cortar. A continuación presionando ligeramente se quebrará por ese sitio, aunque no siempre rompa por el sitio concreto, pues a veces los ejes cristalográficos tienen mayor facilidad, dejando la muestra con una forma más irregular, de modo que al final tendremos aproximadamente un rectángulo. Una vez hecho eso procedemos a la limpieza de este sustrato.

2.1.2. Limpieza del sustrato

Para limpiar el sustrato vamos a hacerlo en dos pasos:

- Lo primero que haremos es introducir el sustrato en acetona unos segundos y acto seguido introduciremos el vaso con acetona y el sustrato en una maquina de ultrasonidos durante tres minutos a 45°C , de modo que queda hecho el primer lavado. A continuación, lo sacaremos de la acetona y lo introducimos en isopropanol (IPA) esto se hace debido a que la acetona deja restos en nuestro sustrato al evaporarse y el IPA se encarga de eliminarlos ya que son residuos no deseados. Una vez esperado unos segundos lo extraemos con cuidado con las pinzas y lo secamos con una pistola de nitrógeno (el motivo de usar nitrógeno para el secado se debe a que si lo secásemos con óxido podríamos inducir una oxidación de la superficie, lo cual estropearía la muestra).



Figura 2.1: Zona de trabajo para esta parte, donde se ven los vasos con los compuestos, la máquina de ultrasonidos y la pistola de nitrógeno

- A continuación procedemos a introducir la muestra en una maquina la cual limpia con plasma la superficie del sustrato. Para ello lo primero será introducirla puesta sobre un vidrio que hace de soporte y encender una bomba de vacío conectada a la cámara. Una vez estabilizado el vacío en unos 200mtorr procedemos a encender la maquina e inyectar el ozono, con la bomba encendida, hasta que veamos que el flujo se mantiene constante, de modo que el ozono que entra es igual al que absorbe. Una vez llegados a este punto (el cual es a aproximadamente 1200mtorr) podremos encender la máquina la cual produce el plasma que ayuda a homogeneizar la superficie. La muestra permanecerá en la maquina aproximadamente 10 minutos. Una vez finalizado el tiempo procedemos a extraer la muestra haciendo una descompresión de la cámara de forma progresiva para evitar que la muestra salga despedida.

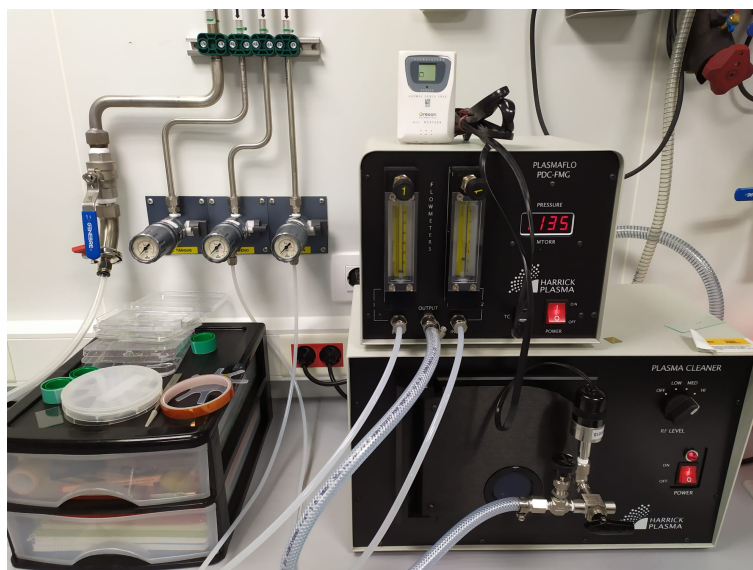


Figura 2.2: Plasma cleaner con el manómetro digital y a la izquierda la toma de oxígeno

2.1.3. Exfoliación del grafito

Mientras esperamos a la limpieza con plasma procederemos al proceso de exfoliación, en nuestro caso, como ya mencionamos, vamos a hacer exfoliación mecánica (o método Scotch Tape).

Para ello lo que haremos será cortar un trozo de celofán de una longitud de unos 10 cm al cual le haremos a los extremos unas dobleces para tener por donde sujetarlo sin tener que tocar el pegamento.

A continuación, con unas pinzas pondremos unos copos de grafito en la superficie con el pegamento y una vez hecho esto empezaremos a plegar el celofán sobre si mismo, pegándolo y despegándolo de modo que el grafito se distribuya uniformemente por todo el trozo. Haciendo esto conseguimos que las capas del grafito se vayan separando hasta llegar a la deseada monocapa de grafito, el grafeno.



Figura 2.3: Cinta adhesiva y grafito exfoliado listo para usar sobre el sustrato

2.1.4. Deposición del grafeno

Tras el limpiado con el Plasma Cleaner, tenemos que sacar la muestra y depositar rápidamente (pues el efecto del plasma cleaner es breve) sobre la cara del sustrato el celofán (en el cual habrá grafeno y grafito) siendo cuidadosos para tratar de no

generar burbujas de aire puesto que eso supondría zonas en las cuales no hay material depositado.

Una vez hecho esto iremos a un Hot Plate a 373K, en el cual pondremos durante aproximadamente tres minutos la muestra. La razón de realizar este calentamiento es debido a que cuando se calienta el conjunto se ha comprobado que se adhiere más material al sustrato.



Figura 2.4: Hot Plate usado para que se adhiere más material sobre el sustrato

Acabado esto procedemos a despegar el celofán tratando de tirar hacia arriba siempre (movimiento de cizalla) puesto que esto favorecerá a que no se rompa o despegue algún flake del sustrato. Acabado esto estaremos preparados para introducir el sustrato con el posible grafeno y grafito en el microscopio.

2.1.5. Búsqueda del flake

Una vez preparado lo anteriormente mencionado ahora trataremos de caracterizar estos flakes haciendo uso de microscopia óptica, de modo que buscaremos los posibles flakes usando en un primer barrido el objetivo 10× y una vez localizados y observados mejor usando objetivos 100×. Una vez encontrado el flake haremos la espectroscopia Raman para comprobar si estamos ante grafeno 1.10a



Figura 2.5: Flake que encontramos y usaremos para la fabricación de la heteroestructura. Como podemos ver hay un par de esquirlas de grafito que produjeron algún problema a lo largo del proceso.

2.2. Obtención del hBN

Para obtener el hBN usaremos una cinta de menor fuerza de adhesión que ya está exfoliada en la sala. De modo que solo necesitamos recortar el sustrato y limpiarlo (en este caso sin necesidad del plasma cleaner), una vez hecho esto pondremos el hBN exfoliado encima del sustrato y lo tendremos en el Hot Plate 3 minutos.

El motivo por el cual no se prepara tanto el sustrato en esta parte es porque buscamos hBN pero no necesitamos que sea monocapa. Lo que si buscaremos es que haya una línea cristalográfica clara de modo que nos facilite la orientación de nuestros flakes. En nuestro caso los que encontramos y usamos fueron:

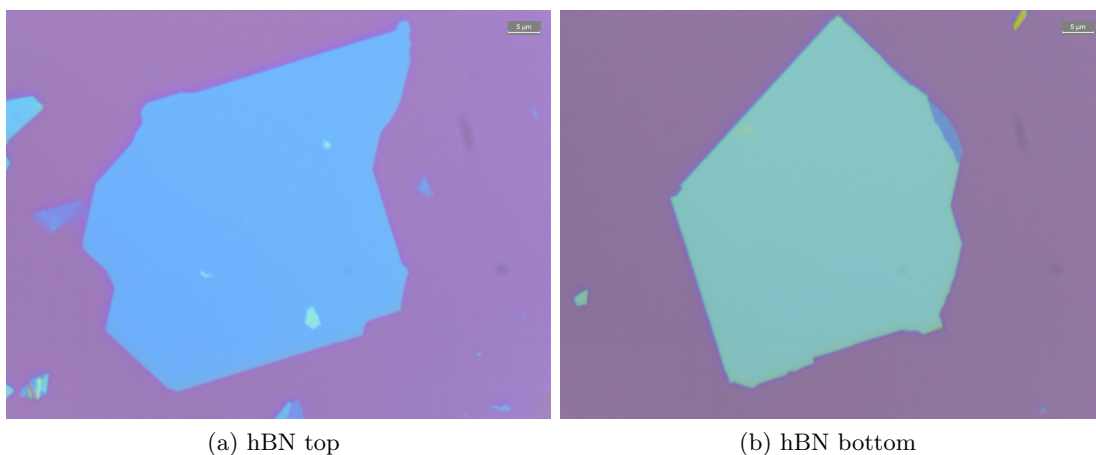


Figura 2.6: Flakes de hBN empleados

Es importante señalar que el bottom de hBN se exfolia sobre un sustrato con markers, estos son unas marcas con oro hechas en la propia sala blanca de modo que a la hora de hacer la litografía sea posible establecer puntos de referencia.

2.3. Sistema de transferencia

2.3.1. Preparación del dispositivo

En esta parte vamos a tratar de hacer el encapsulado controlando el ángulo de rotación para los ejes cristalográficos. Lo primero que haremos será obtener el film, el cual sacamos de un policarbonato disuelto en cloroformo, para ello lo que haremos será depositar unas gotas de esta disolución entre dos cristales y esperar unos minutos de forma que al separarlos tendremos en cada uno de ellos el film en la superficie.

Lo siguiente que haremos será hacer una ventana en el tape, lo cual con ayuda de un bisturí se hace de forma sencilla y una vez hecho, lo siguiente será ponerlo sobre el film que sea más homogéneo.

Una vez hecho esto estamos en disposición de poner el tape con la ventana con el film en la pirámide de transferencia (pirámide truncada fabricada con PDMS).

Ahora con el microscopio podremos ver según donde enfoquemos tanto el film como el flake, ya que estos elementos se encuentran alineados verticalmente por lo tanto comenzamos con el proceso de transferencia.

2.3.2. Transferencia

Lo primero que haremos será con el film coger el hBN y depositarlo sobre el flake de grafeno, controlando el ángulo siempre de forma que quede alineado usando el sistema de rotación. Una vez puesto encima calentamos la base de modo que el film se funda dejando así el hBN sobre el grafeno. Lo siguiente será dejarlo un día en cloroformo de modo que deshaga el film que queda.

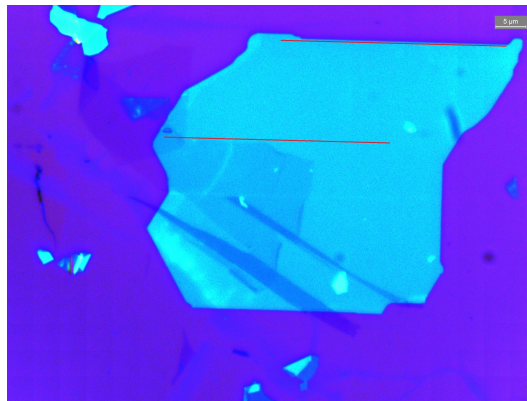


Figura 2.7: hBN top con el grafeno, donde se marcan las líneas cristalográficas y como se ve el alineado. Se ve además una fisura que se originó durante el proceso

A continuación lo que hicimos fue preparando de nuevo un tape con ventana de film, ahora cogemos el grafeno con el hBN, y de nuevo alineamos y depositamos, usando los dos enfoques del microscopio y el rotador, con el hBN base.

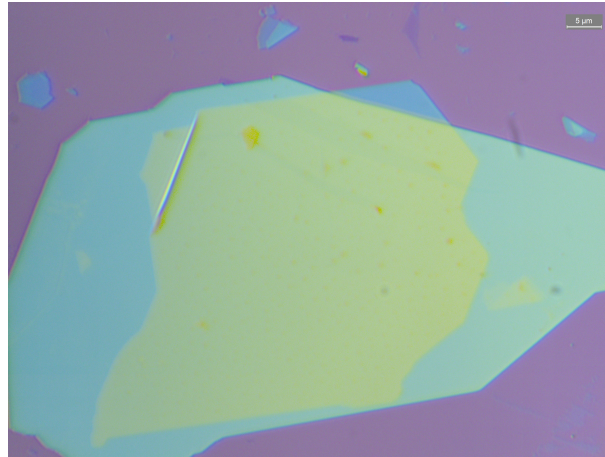


Figura 2.8: Heteroestructura completa donde podemos ver los flakes de hBN. El grafeno, que está en el medio no se puede observar debido a que su grosor es mucho menor que el de los dos flakes de hBN

Habrá que dejarla de nuevo una noche en cloroformo para eliminar el film que queda en la parte superior tras haberse fundido.

2.4. Litografía por haz de electrones

La litografía por haz de electrones (EBL) es una técnica de nanofabricación que se basa en la irradiación controlada de una muestra cubierta con una resina sensible a través de un haz enfocado de electrones. La EBL generalmente se realiza mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) integrado con un sistema litográfico para el control del haz.

El proceso EBL estándar consta esencialmente de tres partes: exposición, revelado y transferencia.

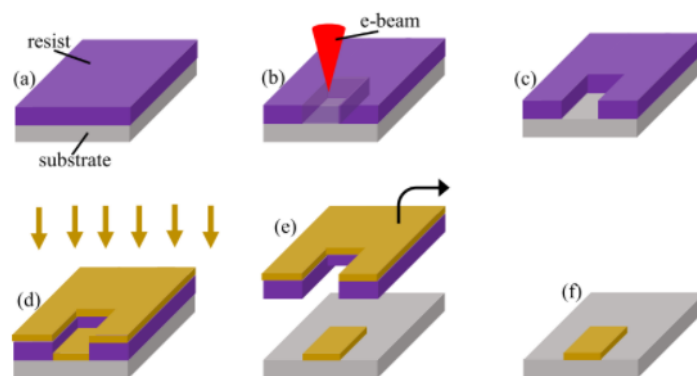


Figura 2.9: Esquema estándar de una litografía

A continuación detallaremos el proceso de litografía que seguimos para obtener nuestro dispositivo

2.4.1. Espineado

En esta parte del proceso lo que haremos será introducir nuestra heteroestructura de nuevo en acetona para limpiarla como ya hicimos anteriormente y una vez limpia procederemos a colocarla en la spineadora. Esta máquina lo que hace es rotar la muestra sobre si misma (para no salir despedida hace uso de un sistema de vacío).

Una vez colocada la muestra pondremos encima unas gotas de PMMA (polimetilmetacrilato) diluido al 4% en clorobenceno y procedemos a activar la máquina a 4000 rpm durante 60 segundos, de este modo el PMMA se distribuirá homogéneamente por todo el sustrato y obtendremos una capa de aproximadamente 220nm de espesor.

Esta resina formada en la superficie se endurecerá poniéndola sobre un hotplate a 160°C durante 10 minutos. De este modo obtenemos nuestra muestra con la resina sensible al haz de electrones.

2.4.2. SEM

Lo siguiente que hacemos es introducir la muestra en el SEM, donde usando tres de los markers que hay en el sustrato podremos definir el plano de trabajo.

Una vez realizado esto hacemos un spot, lo cual consiste en hacer una pequeña prueba alejada de la muestra de forma que se puedan corregir los parámetros de apertura astigmatismo y enfoque del haz, de modo que estemos seguros de que estamos en condiciones de hacer el grabado.

Lo siguiente será cargar el CAD diseñado para el dispositivo. En nuestro caso una barra Hall de 8 contactos.

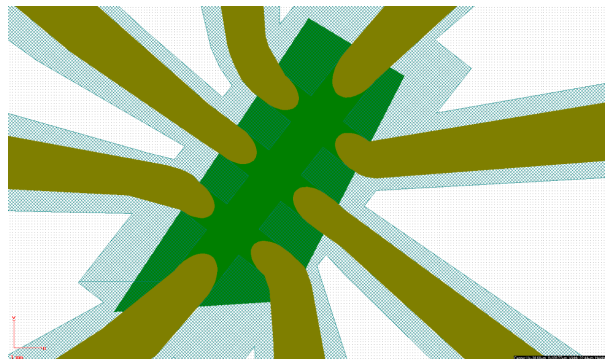


Figura 2.10: Barra Hall de 8 contactos diseñada para nuestro dispositivo

Una vez cargada y acotado el espacio (usamos un espacio de $500 \times 500 \mu m$) y usando una apertura del haz de $10 \mu m$ se procede a hacer el grabado.

El fundamento de esta parte consiste en que el haz ataca la resina debilitándola en la sección deseada, pero no eliminándola.

Una vez acabado se hace el revelado en una solución de MIBK:IPA en proporción 1:3 en volumen durante tres minutos de forma que eliminamos la resina de las zonas no deseadas, previamente debilitadas por el SEM. A continuación lo volvemos a limpiar en isopropanol.

2.4.3. ICP-RIE

A continuación vamos a hacer el ataque físico o dry etching, para ello usaremos una máquina que genera plasma, en nuestro caso atacará la muestra durante 12 segundos

y deja solo la parte que diseñamos en el CAD, de modo que en resumen lo que hará será eliminar con cierto ángulo parte del hBN dejando así el grafeno más al descubierto, para que pueda posteriormente hacer mejor contacto con las correspondientes conexiones

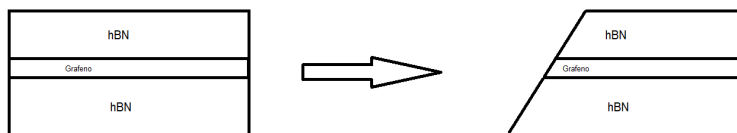


Figura 2.11: Esquema del funcionamiento del Dry Etching (no a escala), de modo que se puede ver como se facilita la posterior posición de los contactos

Una vez realizado esto tendremos que recocer la muestra en la RTP durante 10 minutos a 380°C en una atmósfera de CF_6 de forma que se limpian las impurezas de la resina y aumenta la calidad de la heteroestructura.

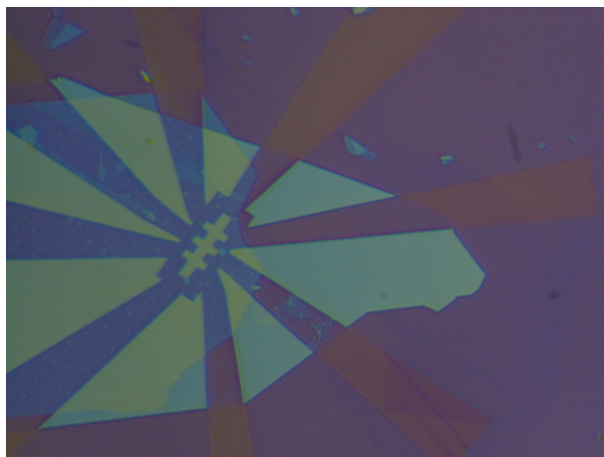


Figura 2.12: Imágenes de la muestra tras hacer el recocido

Como se puede ver ya tenemos la barra Hall diseñada y los huecos donde irán parte de los contactos también.

2.4.4. Segundo spineado

De nuevo volveremos a repetir esta parte del proceso pero ahora la resina que pondremos será con una concentración de PMMA al 5% de modo que obtendremos una resina con un grosor superior (aproximadamente 320nm).

Estará nuevamente a 4000rpm pero ahora 3 minutos. Seguidamente volveremos a colocarla sobre el hot plate durante 3 minutos.

2.4.5. SEM y ataque físico

Nuevamente introduciremos la muestra en el SEM donde ahora cargaremos el CAD con los contactos y los PADS (lugar al que van los contactos exteriores, los cuales tienen un tamaño mucho mayor).

El proceso será el mismo que antes pero ahora tenemos que tener en cuenta que lo que vamos a cargar es mucho más grande y por ende necesitaremos menos resolución, por ello usaremos para los contactos la apertura de $10\mu m$ y para los pads la apertura de $60\mu m$.

Una vez acabado procedemos al revelado al igual que la vez anterior de modo que ya tenemos preparada la resina electrónica en las posiciones deseadas.

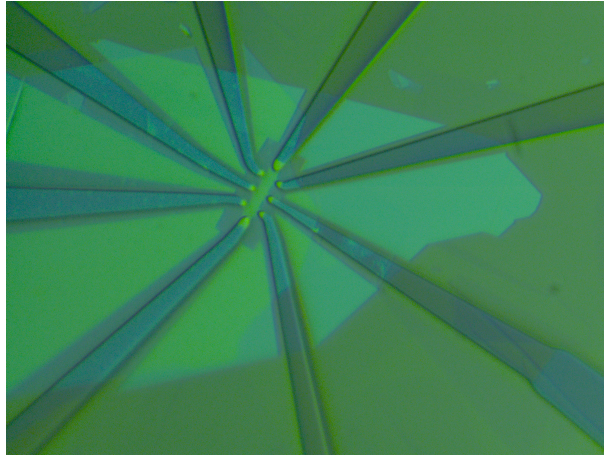


Figura 2.13: Imágenes de la muestra con los huecos para los contactos

De nuevo volvemos a realizar el grabado usando el plasma aunque esta vez durante 8 segundos. Tratando de eliminar material únicamente de la parte superior hasta llegar al grafeno, sin llegar a eliminar demasiado del hBN inferior.

2.4.6. Evaporación

A continuación lo que haremos será introducir la muestra en una evaporadora de metales, la cual se encargará de cubrir toda la superficie de cromo y oro.

Lo primero será introducir la muestra en una precámara la cual tiene que alcanzar presiones de aproximadamente 10^{-6} mbar puesto que el interior de la cámara está a 10^{-9} mbar y si se introduce antes la muestra saltaría. Esta parte del proceso de vacío tarda aproximadamente una hora y media.

Una vez llegado a la presión deseada se introduce eléctricamente en la cámara y se deposita sobre la muestra una capa de 10nm de cromo y otra de 50 nm de oro.

Acabado esto tendremos que pasar la muestra por acetona durante 10 minutos lo cual hará que se levante la resina quedando el oro en los lugares deseados.

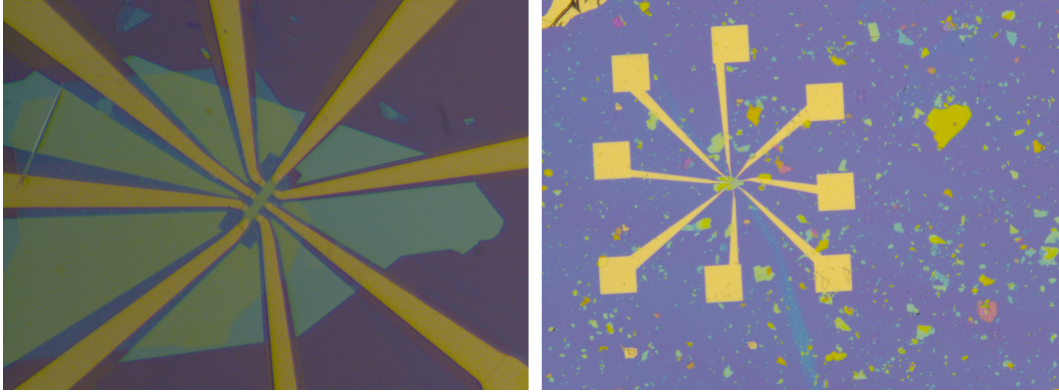


Figura 2.14: Imágenes de la muestra con los huecos para los contactos

2.5. Bonding

Por último lo que haremos será por medio de una máquina específica para esta parte unir cada uno de los pads a uno de los contactos de un chip en el cual previamente habremos pegado nuestro sustrato.

Para ello lo que haremos será con el microscopio ir viendo el pad que queremos unir a su correspondiente contacto y usando oro soldaremos ambos, de modo que al final tendremos un esquema como el de la figura

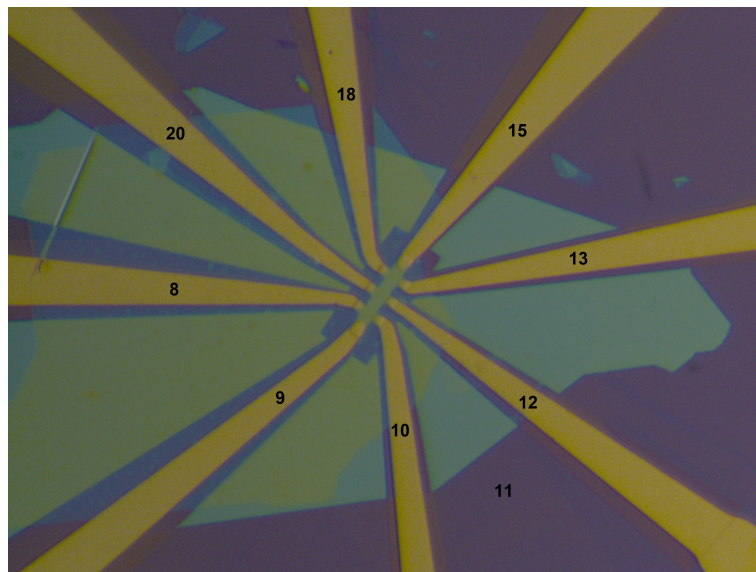


Figura 2.15: Imágenes de la muestra con los contactos numerados

De este modo tendremos el dispositivo a partir del cual podremos hacer las medidas correspondientes haciendo pasar la corriente por las salidas del chip.

Capítulo 3

Realización de medidas

Una vez realizada la heteroestructura con ángulo controlado del encapsulado de grafeno en hBN estamos dispuestos a hacer las medidas correspondientes de los diferentes conceptos mencionados en el capítulo 1.

3.1. Medidas de magnetotransporte

Para esta parte vamos a usar el Teslatron el cual consiste en un sistema imantado con tubos pulsados (no hace uso de criógenos como por ejemplo Helio líquido).

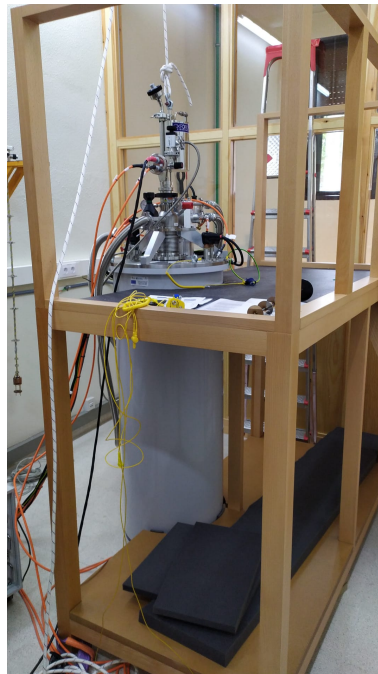


Figura 3.1: Teslatron junto al OVC (cilindro gris)

Con este Teslatron vamos a enfriar el OVC (outer vacuum can) que tiene en su interior el VTI (variable temperature insert) .

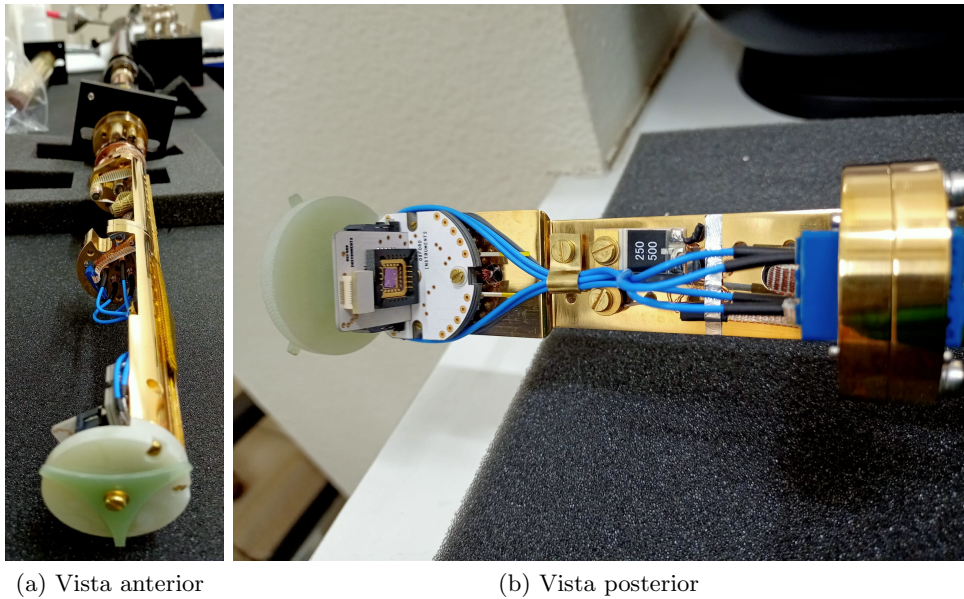


Figura 3.2: Sistema VTI introducido dentro del OVC

El enfriamiento del VTI se produce mediante un ciclo adiabático que consta de cuatro partes:

- El gas a presión mínima va del regenerador del sistema al PT-plate (pulse tube plate) abriendo en el proceso una válvula rotatoria que aumenta su presión pero no cambia su temperatura inicial. A continuación pasa al tubo pulsado y sufre una compresión adiabática que aumenta la temperatura y la presión (conseguimos una presión máxima)
- El gas pasa a un baño térmico a una presión menor a través de una abertura llamada pinhole. Como un gas fluye desde el regenerador hasta el tubo pulsado se mantienen constantes la temperatura y la presión.
- Cuando se cierra el pinhole la válvula rotatoria genera la expansión adiabática del gas, disminuyendo así su temperatura y su presión.
- Mediante otra abertura entre el PT-plate y el tubo pulsado se conectan dos puntos con la misma temperatura, siendo la presión del punto en el PT-plate menor. La temperatura en esta parte es mayor por lo que el gas absorbe calor, llegando de nuevo al punto de inicio: el regenerador.



(a) Amplificadores Lock-in maestro y es-clavos (b) Rack de control de temperatura y campo magnético

Figura 3.3: Maquinaria usada en las medidas de magnetoresistencia

Con este sistema podemos generar campos magnéticos de hasta 14 T y alcanzar temperaturas del orden de los 0.1K.

Una vez alcanzada la temperatura y campo magnéticos buscados inyectamos corriente en la muestra haciendo uso de los amplificadores Lock-in los cuales permiten diferenciar la señal del ruido y medir voltajes en alterna además de intensidades.

Nosotros tenemos tres amplificadores, el maestro que nos muestra la frecuencia de trabajo además de proporcionar la corriente a través de una resistencia de $500M\Omega$, y otros dos llamados esclavos que miden voltajes. Las medidas se establecen haciendo uso de una caja de contactos y los datos se tratan con el programa LabVIEW

3.2. Resultados experimentales

Lo primero que haremos será obtener la movilidad y densidad de la muestra de modo que hacemos medidas de la resistencia en xy en función del campo magnético (perpendicular a nuestra muestra), obteniendo:

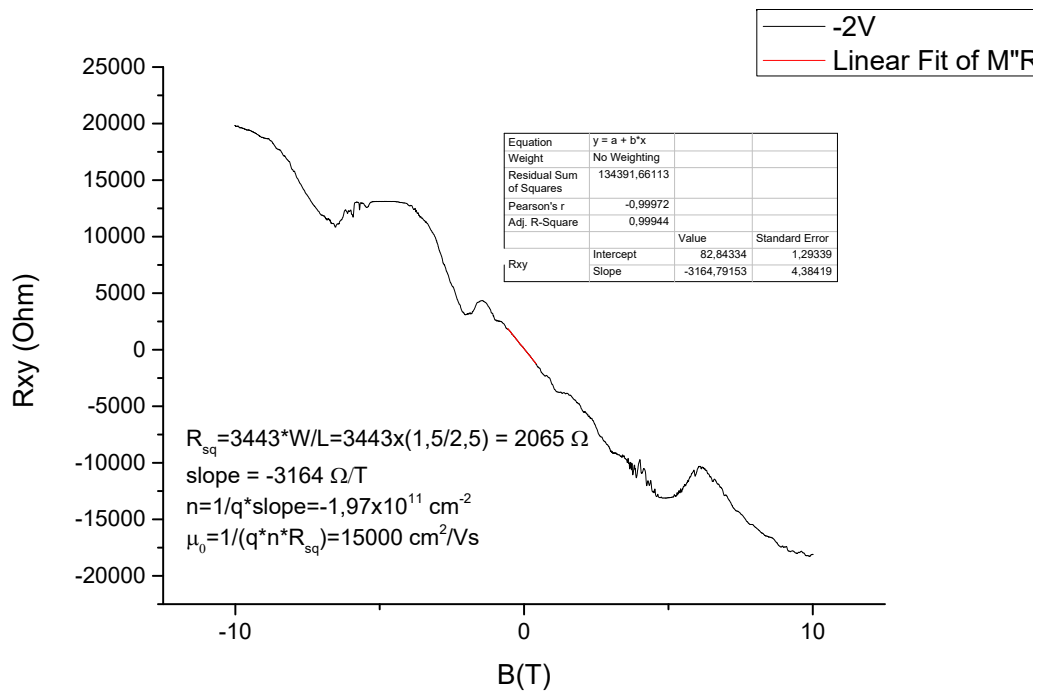


Figura 3.4: Medidas de la densidad y movilidad

A continuación hacemos medidas de resistencia local, esta vez para dos voltajes diferentes (-2 y -5 V)

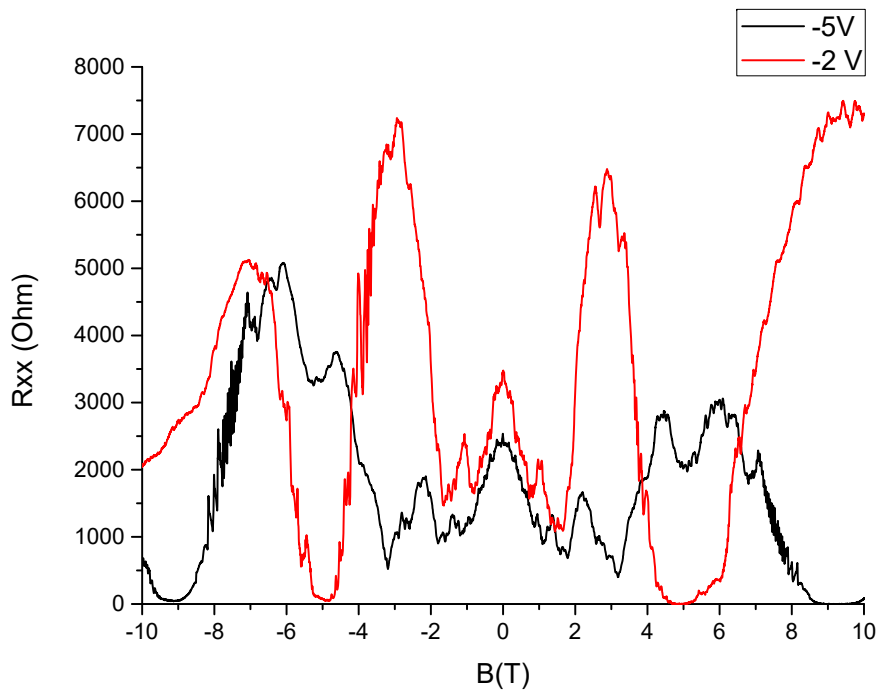


Figura 3.5: Teslatron junto al OVC (cilindro gris)

como podemos observar tenemos diferentes mínimos que corresponden a los mencionados platos de conductividad.

Por último vamos a hacer medidas no locales con las que podamos observar si tenemos la ruptura de la simetría de inversión temporal y por tanto la degeneración de valle. Los resultados obtenidos fueron:

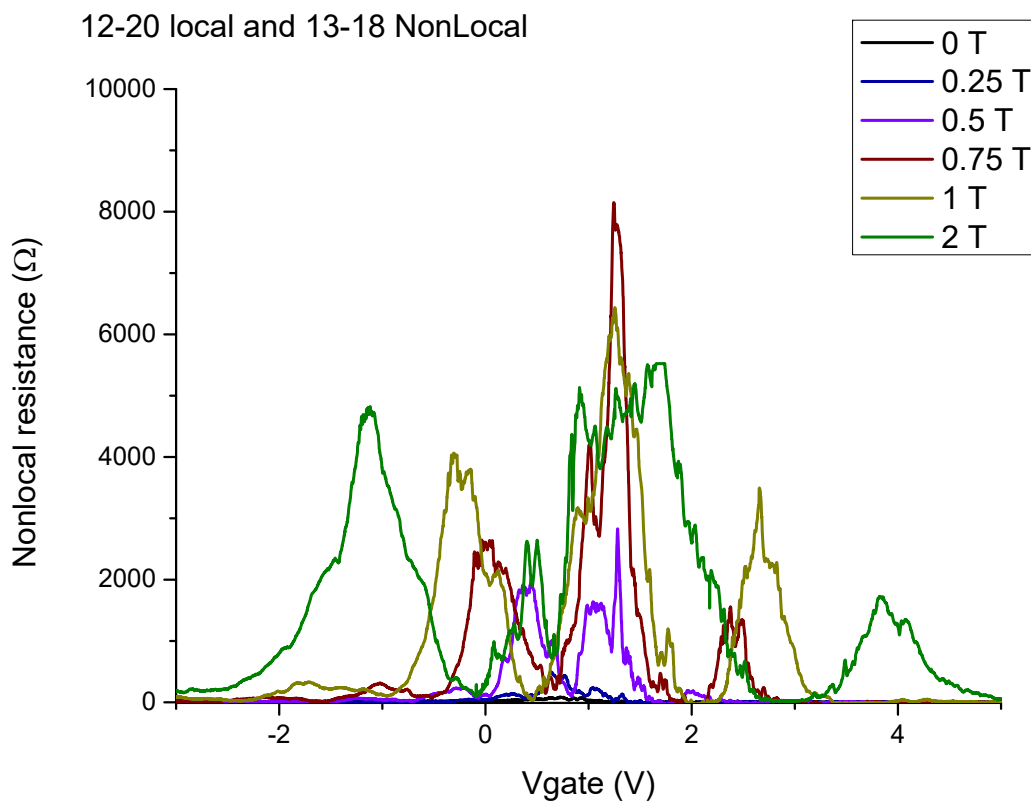


Figura 3.6: Medidas no locales entre los contactos 13 y 18 y medidas locales entre 12 y 20

Como podemos ver conforme aumentamos el campo magnético podemos observar mejor esa degeneración observando así claramente los picos de Dirac secundarios característicos de este fenómeno.

Para su mejor observación los vamos a representar ahora normalizados

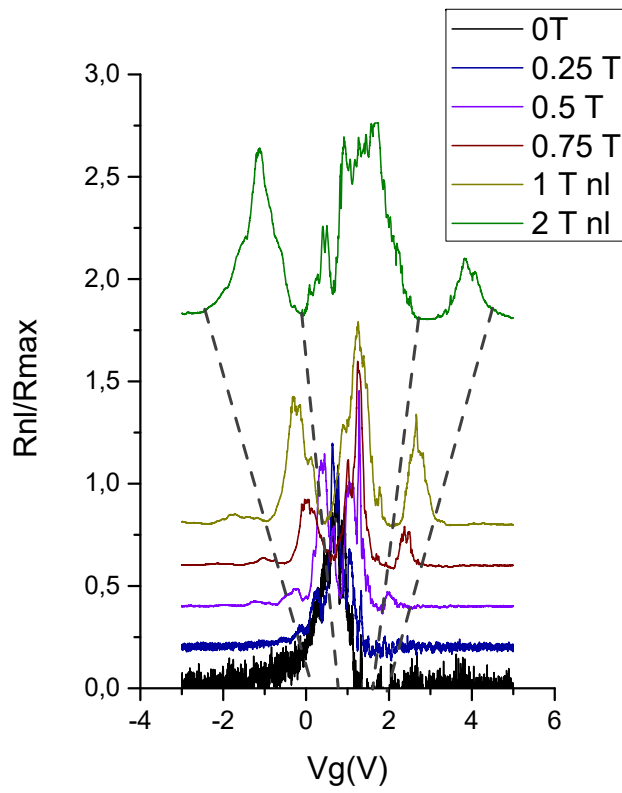


Figura 3.7: Medidas no locales normalizadas

Capítulo 4

Conclusiones

Tras la realización de este trabajo se pueden extraer varias conclusiones.

La estructura cristalina del grafeno puede definirse mediante una red Hexagonal con dos átomos base, ambos de carbono. Además las bandas de energía se pueden obtener de forma aproximada haciendo uso del método de Tight Binding, dando este una aproximación satisfactoria.

Hemos diferenciado entre el efecto Hall cuántico de espín y el efecto Hall de valle. Para que aparezca el primero en el grafeno debemos juntarlo con otros materiales que tengan un acoplamiento espín órbita grande, como los asilantes policristalinos no magnéticos. Así, por proximidad, se induce en el grafeno un acoplamiento espín-órbita notable. Para el caso del VHE podemos juntar el grafeno con otro material, en nuestro caso hBN, para romper la simetría de inversión espacial.

El proceso de fabricación de la heteroestructura es un proceso largo y complejo en el cual se ha trabajado de forma tutelada con un técnico de la sala blanca y gracias a eso no ha habido complicaciones. Para la parte de litografía Vito Clericó fue quien explicó y realizó los pasos debido a su complejidad.

Finalmente la heteroestructura ha servido para tomar las medidas necesarias y observar los fenómenos deseados. Por cuestión de tiempo no han podido ser más, aunque se seguirán tomando posteriormente.

4.1. Conclusions

After carrying out this work, several conclusions can be drawn. The crystal structure of graphene can be defined by a Hexagonal lattice with two base atoms, both carbon. In addition, the energy bands can be obtain an approximate form making use of the Tight Binding method, giving this a satisfactory approximation.

We have differentiated between the quantum Hall effect of spin and the valley Hall effect. For the first to appear in graphene, we must put it together with other materials having a large spin orbit coupling, as polycrystalline asilants do not magnetic. Thus, by proximity, an spin-orbit coupling is induced in graphene. remarkable. In the case of HEV we can join graphene with another material, in our hBN case, to break the spatial inversion symmetry.

The heterostructure manufacturing process is a long and complex process in which has worked in a supervised way with a technician of the clean room and thanks to that there have been no complications. For the lithograph part Vito Cleric was who explained and performed the steps due to their complexity.

Finally, the heterostructure has served to take the necessary measures and observe the desired phenomena. For a matter of time they could not be more, although it will continue to be taken later.

Apéndice A

Teoremas y desarrollos matemáticos

A.1. Aproximación monoeléctronica

El hamiltoniano electrónico está compuesto por dos partes, la asociada a la interacción entre electrones y la asociada a la interacción electrón ion (despreciaremos la interacción con los fonones). De modo que tendríamos:

$$H_{el} = H_{e-e} + H_{ion-e} = \sum_i \frac{e^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i,j} V(r_i, R_j)$$

Debido a que los iones se mueven más lentos que los electrones vamos a considerarlos fijos respecto a estos. La aproximación consistirá en despreciar la interacción electrón electrón, de modo que

$$H_{el} = \sum_i H_i(r_i)$$

donde para cada partícula

$$H_i = -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla + V(r_i)$$

donde V es el potencial cristalino y mide la energía potencial de interacción del electrón con los iones de la red.

A.2. Teorema de Bloch

Cualquier función propia de la ecuación de ondas para un potencial periódico se puede expresar como el producto de una onda plana por una función periódica en R así: $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(r)$ donde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ De aquí podemos deducir lo siguiente:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

De modo que estas funciones describen el estado de los electrones en el sólido y se denominan funciones de Bloch. El valor del vector de onda no es único, cada estado tiene unos \mathbf{K} posibles que se diferencian entre sí por un vector de la red recíproca. Para elegir el \mathbf{k} lo haremos dentro de la primera zona de Brillouin.

A.3. Condiciones de Born-Von Karman

Un problema en el estudio de los sólidos es el hecho de que sean finitos, de modo que se rompa la simetría de traslación. La solución a este problema lo da las condiciones de Born-Von Karman imponiendo que la función de onda es periódica en una red de Bravais.

Para el caso bidimensional nuestro cristal va a tener N celdas primitivas tal que $N = N_1 N_2$. Podemos transformar entonces nuestro cristal real a uno ideal si los bordes cumplen la condición de contorno $\psi(r + N_i a_i) = \psi(r)$ con $i = 1, 2$. Si además aplicamos el teorema de Bloch entonces:

$$\psi_{nk}(r + N_i a_i) = e^{N_i k a_i} \psi_{nk}(r)$$

donde $|e^{N_i k a_i}| = 1$.

Estas condiciones nos limitan los valores permitidos de k , de forma que toman los valores discretos de la forma:

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2$$

donde se cumple que $k_i = \frac{n_i}{N_i}$ y $a_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij}$ que pertenecen a la primera zona de Brillouin si $n_i = 0, \dots, N_i - 1$ y habrá tantos permitidos como celdas primitivas haya en el cristal.

De esta forma podemos limitarnos a los vectores de onda de la primera zona de Brillouin para describir todo el cristal.

Bibliografía

- [1] Andrew R. Barron *et al.* Physical Methods in Chemistry and Nano Science (2015).
- [2] Graphenano *et al.* Que es el grafeno (2017).
- [3] Pablo Solís Fernández *et al.* Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno (2011).
- [4] Gabriel Bolívar *et al.* Orbitales atómicos
- [5] H.-S. Philip Wong and D. Akinwande *et al.* Carbon Nanotube and Graphene Device Physics. Cambridge University Press (2011)
- [6] C. Kittel *et al.* Introducción a la física del estado sólido. Editorial Reverté, 3rd ed., 1997.
- [7] D. Yoshioka, *et al.* The Quantum Hall Effect. Springer, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [8] J.-N. Fuchs and M. Goerbig, *et al.* Introduction to the Physical Properties of Graphene. Lecture Notes, 2008