

El grafeno, una lámina de carbono cuyo espesor puede ser de un solo átomo, muestra propiedades electrónicas exóticas que revisten un gran interés para la investigación fundamental y el desarrollo de nuevos materiales

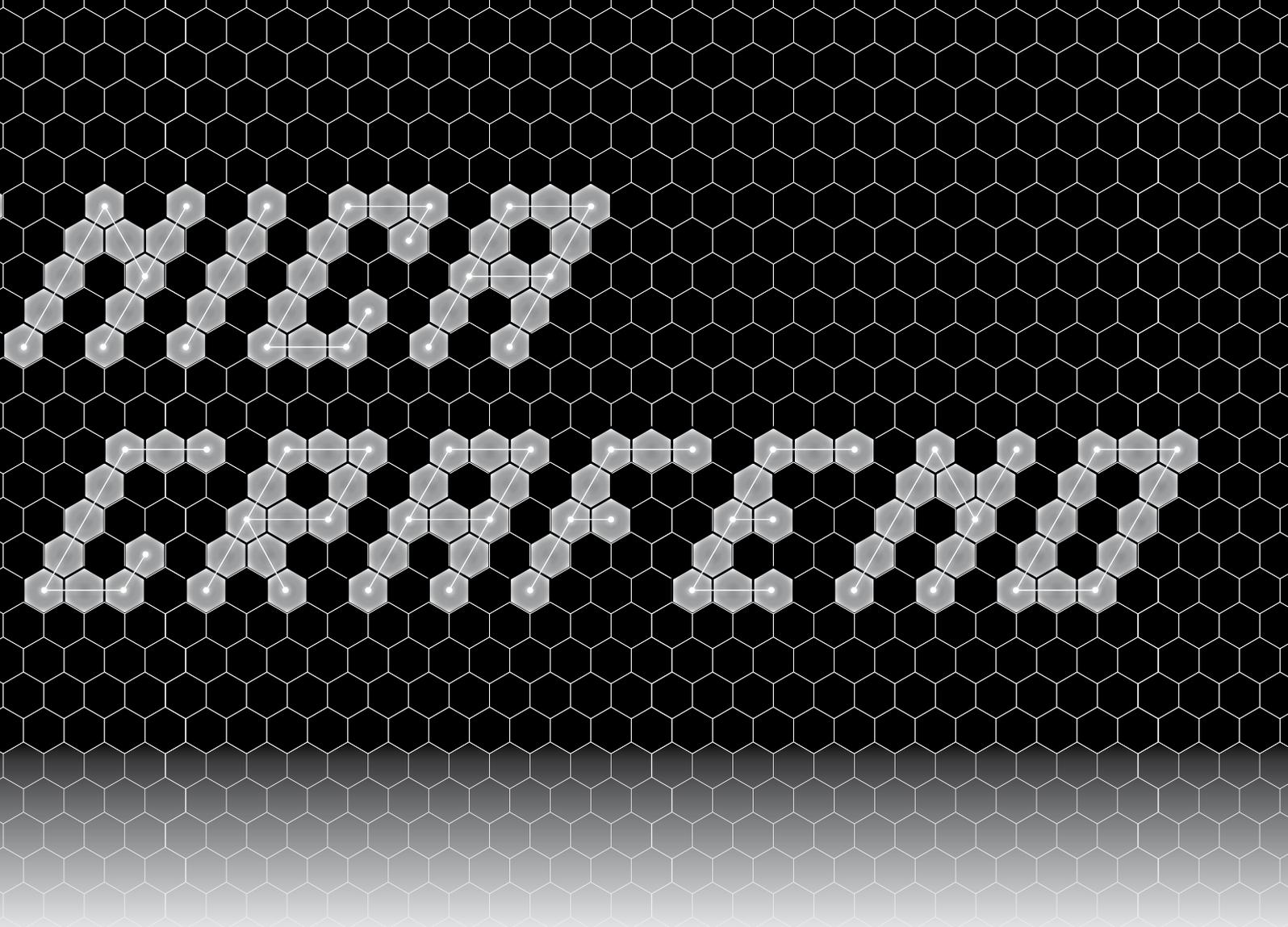
José González Carmona,
M.^a Angeles Hernández Vozmediano
y Francisco Guinea

El carbono es el elemento químico más estudiado. Resulta fundamental en biología y medicina, pero también en la producción de energía y la conservación del medio. A través de sus compuestos, forma parte de numerosos materiales de gran importancia en nuestra vida cotidiana. La síntesis del carbono en las estrellas constituye una etapa básica del ciclo por el cual se forman muchos otros átomos.

Durante largo tiempo se consideró que el carbono puro, a temperatura y presión ambientales, existía en forma de dos tipos de materiales: el grafito, que utilizamos en las minas de los

lápices, constituido por láminas apiladas fáciles de separar, y el diamante, de estructura cúbica cristalina. Se sabe que el grafito es ligeramente más estable que el diamante. No es frecuente que existan materiales con características muy distintas formados por el mismo elemento químico. Resulta por ello bastante sorprendente que la investigación científica durante el último tercio del siglo xx y los años que llevamos del XXI haya descubierto aún más formas de carbono en la naturaleza.

En los años setenta del siglo pasado se estudiaron los compuestos intercalares de grafito. Constan de láminas muy finas de grafito, que



pueden ser superconductoras, entre capas de otros materiales. También en los setenta se estudiaron de forma intensiva polímeros como el poliacetileno, que puede considerarse una cadena muy larga de átomos de carbono, con algunos enlaces saturados con hidrógeno.

En los años ochenta se descubrió, en el espacio interestelar, el fullereno, una molécula de sesenta átomos de carbono (C_{60}) y con forma de balón de fútbol. Se sintetizaron moléculas de carbono parecidas de mayor tamaño. En los noventa se descubrieron los nanotubos de carbono, láminas muy finas de grafito enrolladas en forma de tubo. Finalmente, a principios del presente siglo, se demostró que podían aislarse y manipularse láminas de grafito con un espesor de un solo átomo: el grafeno.

La investigación sobre el grafeno ha protagonizado un auge desbordante desde 2005. En ese año, investigadores de la Universidad de Manchester demostraron que las láminas de grafeno se podían obtener de una forma sencilla. El grupo, dirigido por Andre K. Geim, también caracterizó muestras de distintos espesores, y demostró que el número de portadores de corriente en su interior, electrones o huecos, podía ajustarse mediante electrodos

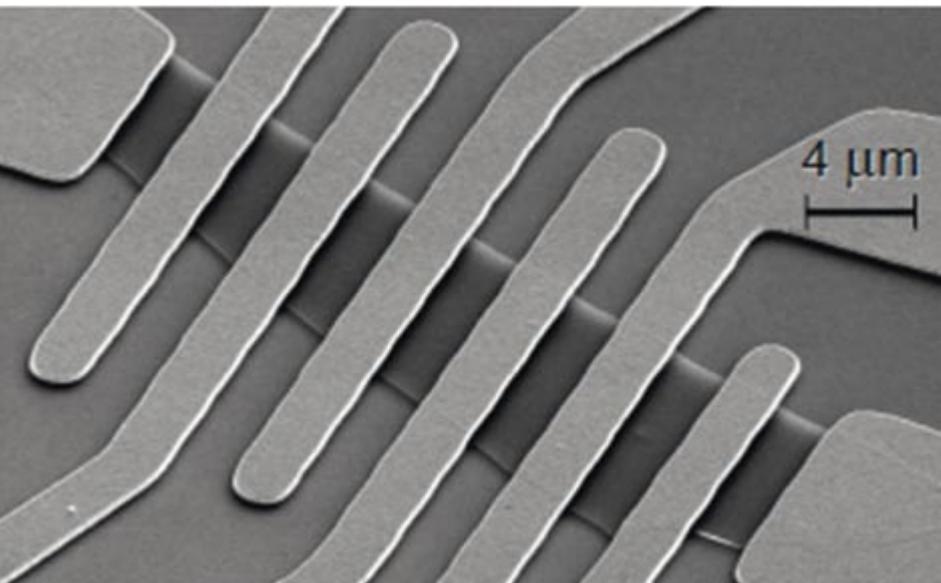
1. EL GRAFENO SE EXPANDE mucho más que cualquier otro material cristalino. La red puede estirarse, de forma reversible, hasta un 10 por ciento.

externos [véase “Grafeno”, por Andre K. Geim y Philip Kim; INVESTIGACIÓN Y CIENCIA, junio de 2008]. El grafeno puede generarse también en la superficie del carburo de silicio (SiC) por evaporación del silicio, o en la superficie de metales, por descomposición de moléculas absorbidas.

El único precedente de una actividad investigadora tan intensa e interdisciplinar como la desarrollada en torno al grafeno es el estudio de los superconductores de alta temperatura, iniciado en los años ochenta. El grafeno es el material más bidimensional que pueda imaginarse. Asimismo, se puede variar el número de electrones en su interior. Materiales conductores de espesor reducido constituyen la base de los circuitos electrónicos que hacen funcionar muchos de los dispositivos que utilizamos en nuestra vida cotidiana. Las propiedades de materiales de pequeña dimensión (meso o nanoscópicos) difieren cualitativamente

CONCEPTOS BASICOS

- El grafeno es el único material constituido por una sola capa de átomos que puede ser sintetizado y estudiado en detalle. Es el objeto más bidimensional que existe.
- Las propiedades electrónicas del grafeno son inusuales y pueden modificarse externamente.
- El estudio de las propiedades exóticas del grafeno ha puesto de manifiesto interesantes relaciones entre los modelos usados en ciencia de materiales y en física teórica. Las nuevas características del grafeno quizá permitan el desarrollo de aplicaciones y dispositivos irrealizables con otros materiales.



2. GRAFENO SUSPENDIDO, contactado por electrodos metálicos. La movilidad de los electrones en esta muestra es comparable a la de los mejores materiales semiconductores utilizados en dispositivos electrónicos.

te de las propiedades de átomos y moléculas, y también de los materiales macroscópicos (de escala humana), compuestos por cantidades elevadísimas de átomos.

Finalmente, dado que las leyes de la física cuántica describen por igual el comportamiento de las partículas subatómicas y el movimiento de los electrones en un metal, el grafeno constituye un universo en miniatura, con propiedades que antes se habían estudiado sólo en partículas de gran energía y con velocidades próximas a la de la luz.

Estructura cristalina

El grafeno es el cristal bidimensional más delgado de la naturaleza. Su espesor, de un átomo, hace que no se pueda definir su anchura de una forma inequívoca (se considera de 3 ángstrom, que es la fluctuación observada en medidas de barrido electrónico). La existencia de un cristal bidimensional es un tanto contradictoria: excepto a temperatura cero, los

materiales no se encuentran en un estado de perfecto equilibrio; además, las fluctuaciones térmicas en una y dos dimensiones son suficientemente importantes como para que no se pueda definir con rigor el orden cristalino a grandes distancias.

Todo cristal bidimensional presenta defectos, y los más frecuentes son pares de dislocaciones. El grafeno destaca por poseer pocos defectos, una rigidez excepcional y la posibilidad de expandirse mucho más que cualquier otro material cristalino. Se ha demostrado que la red del grafeno puede estirarse, de forma reversible, hasta un diez por ciento. La mayoría de los sólidos dejan de ser estables para deformaciones inferiores al tres por ciento. Las membranas de grafeno pueden soportar átomos de metales pesados, como el oro o el níquel, prácticamente sin deformarse. La masa de estos átomos es cuatro o diez veces mayor que la del carbono. Sin embargo, las muestras de grafeno nunca son completamente planas; presentan rugosidades a escala nanoscópica cuyo origen se desconoce.

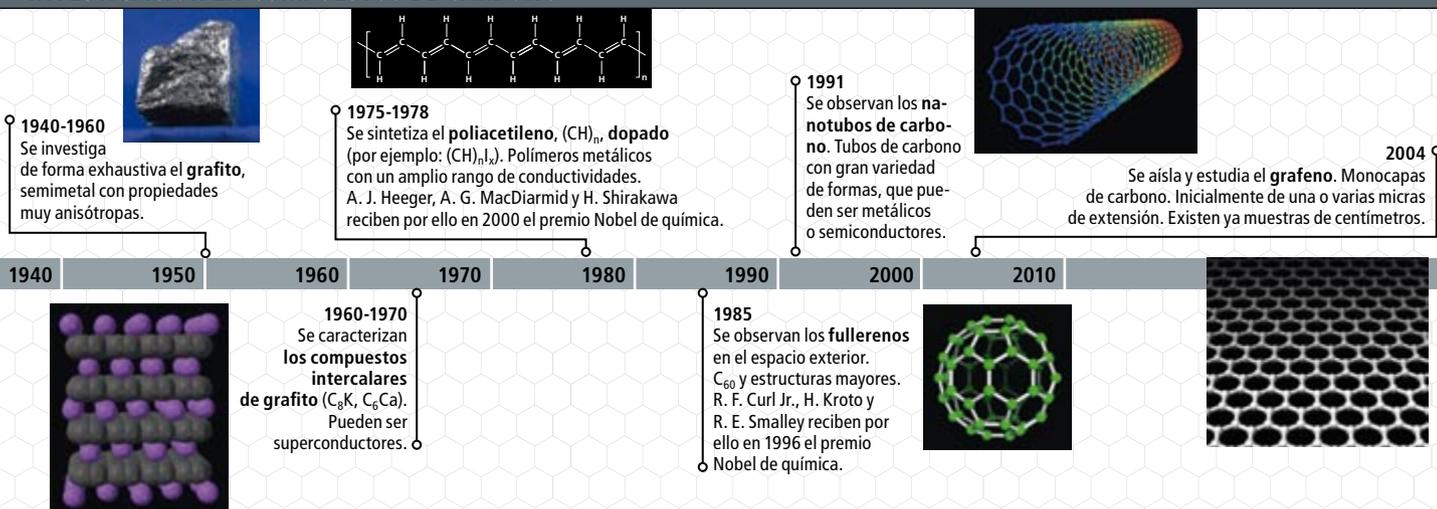
Propiedades extrínsecas

El grafeno se puede ver como un objeto que es todo él su superficie. Se halla, por tanto, mucho más expuesto a influencias del medio externo que otros materiales. Los procesos de síntesis y crecimiento, a presión atmosférica y a temperatura ambiente o más elevada, no permiten un control preciso del entorno. Ello puede ser la causa de que las propiedades de conducción del grafeno no lleguen todavía a igualar las de los semiconductores más utilizados en la fabricación de circuitos integrados, obtenidos en salas blancas mediante un proceso finamente controlado (lo que conlleva un gran coste económico).

A pesar de la limitada calidad de las primeras muestras, la especial estructura electrónica

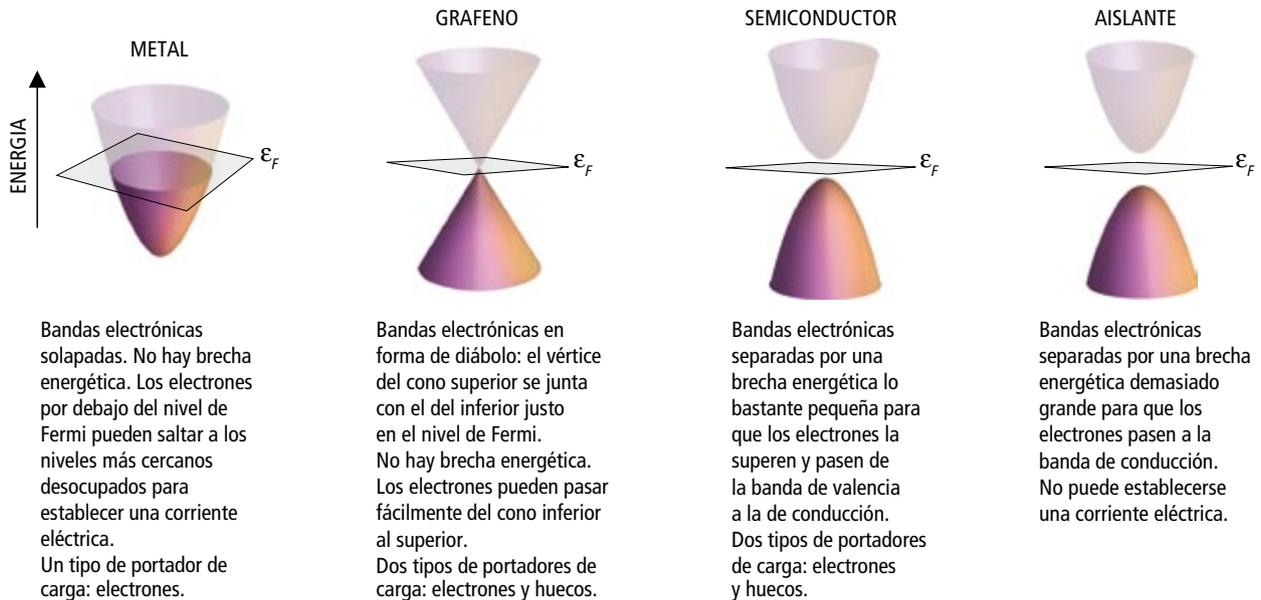
UNIVERSIDAD DE MANCHESTER (Grafeno suspendido)

INVESTIGACION EN COMPUESTOS DE CARBONO



GRAFENO: ENTRE METAL Y SEMICONDUCTOR

Las propiedades metálicas o aislantes de un material vienen determinadas por la posición del nivel de Fermi (ϵ_F) y su estructura de bandas electrónicas. El nivel de Fermi corresponde al nivel energético más alto ocupado. Los niveles energéticos desocupados más bajos conforman la banda de conducción (*lila*); los niveles ocupados de mayor energía, la banda de valencia (*fucsia*). En los metales, la banda de conducción y la de valencia se solapan. En los no metales, en cambio, aparece una brecha energética que dificulta el paso de los electrones de una banda a otra. El grafeno es un material fuera de lo común. Sus propiedades electrónicas lo sitúan a caballo entre los metales y los semiconductores.



del grafeno ya ha permitido observar procesos como el efecto Hall cuántico, de gran interés desde el punto de vista de la investigación fundamental, así como por sus posibles aplicaciones. Este efecto se ha medido en grafeno a temperatura ambiente (hasta ahora, su observación en silicio o germanio exigía enfriar las muestras a la temperatura del helio líquido, 4 °K).

La actividad investigadora para separar las propiedades intrínsecas del grafeno de las inducidas por el medio y mejorar la calidad del material es muy intensa. La situación cambia prácticamente de mes en mes. Se ha pasado de las escasas muestras iniciales de dimensiones de milésimas de milímetro a capas de centímetros. La movilidad de los portadores de corriente ha aumentado en más de dos órdenes de magnitud; para ello se han aplicado técnicas de expulsión de contaminantes de las muestras y se ha experimentado con muestras suspendidas que minimizan el contacto con otras partes del dispositivo (véase la figura 2). En octubre de 2009 se publicó que el grafeno presentaba uno de los estados más exóticos de la materia: el efecto Hall cuántico fraccional.

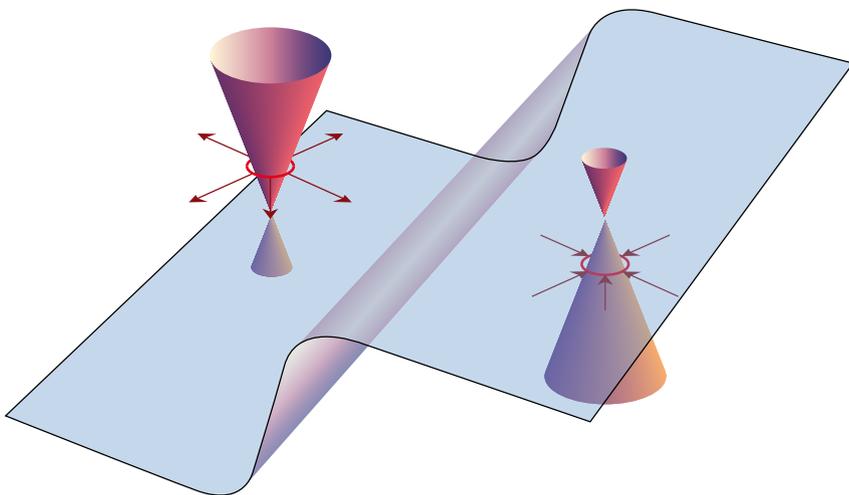
Propiedades electrónicas

Los materiales se clasifican en metálicos y aislantes, según los electrones en su interior

puedan desplazarse mediante campos eléctricos o no. Esta clasificación constituyó uno de los primeros éxitos de la aplicación de la mecánica cuántica al estudio de los sólidos. La naturaleza ondulatoria de los electrones induce su difracción por la red cristalina; ello genera regiones prohibidas de energía (brechas), en las que los electrones no se pueden propagar. Sólo cuando la brecha de energía no es excesivamente grande (del orden de 1 electronvolt), ésta puede superarse bajo ciertas condiciones, lo que caracteriza a los materiales semiconductores (véase el recuadro “Grafeno, entre metal y semiconductor”).

El grafeno es un material fuera de lo común. Sus propiedades electrónicas lo sitúan a caballo entre el conjunto de los metales y el de los semiconductores. ¿Puede existir una situación intermedia entre tener o no el nivel de Fermi (nivel energético más alto ocupado) en la brecha que separa las bandas de energía? La respuesta a esta pregunta se encuentra en la sorprendente forma de las bandas del grafeno: en las proximidades del nivel de Fermi, el valle de la banda desocupada de menor energía (banda de conducción) se halla pegado en un solo punto a la cima de la banda ocupada de mayor energía (banda de valencia).

Más sorprendente si cabe es la forma de diábolo que presentan las dos bandas del gra-



3. ESTADOS ELECTRONICOS del grafeno a los dos lados de una barrera energética. A la izquierda, los portadores de carga son electrones; a la derecha, huecos. La propagación de los portadores conserva la dirección de los pseudospines (flechas). El electrón que incide sobre la barrera continúa al otro lado en forma de hueco; la probabilidad de que sea reflejado es nula.

feno, juntándose el vértice del cono superior con el del cono inferior justo en el nivel de Fermi. La singularidad cónica puede representarse por una dependencia de la energía E en función del momento \vec{p} del electrón dada por $E(\vec{p}) = \pm v|\vec{p}|$, siendo el módulo del momento en dos dimensiones $|\vec{p}| = \sqrt{p_x^2 + p_y^2}$.

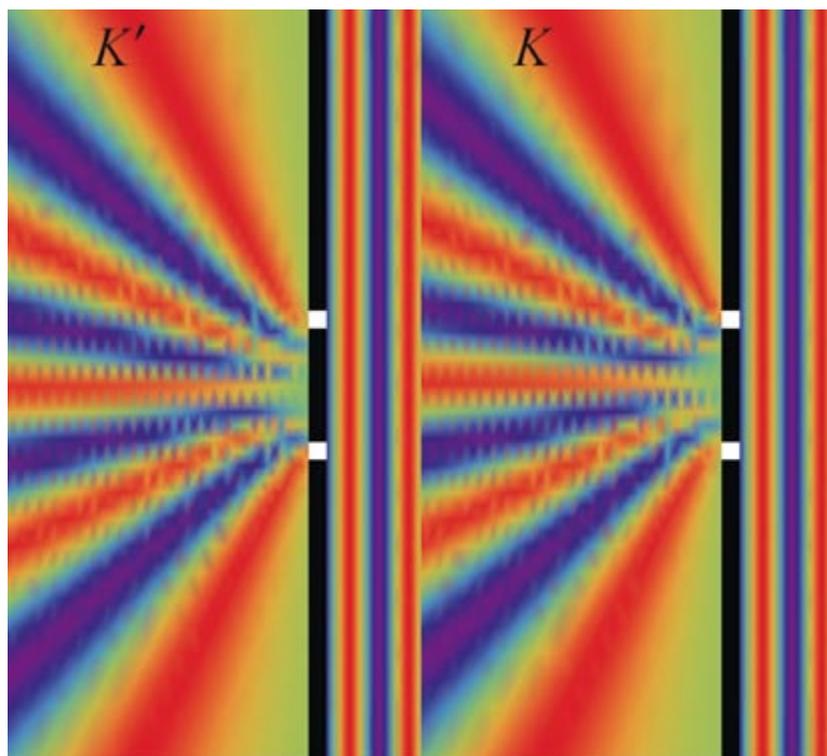
Así, el grafeno parece participar de lo mejor de los dos mundos: el de los metales y el de los semiconductores. Con los metales, el grafeno tiene en común que la brecha energética entre la banda de valencia y la de conducción es nula; ello facilita el paso de los electrones desde el cono inferior, por debajo del nivel de Fermi, al cono superior. Con los semiconductores, que cuenta con dos tipos de portadores de carga: electrones y huecos. Puede generarse

una corriente de electrones (cargas negativas) mediante la ocupación del “valle” del cono superior, o bien una corriente de huecos (cargas positivas) mediante el vaciado de los niveles más energéticos del cono inferior.

Las propiedades exóticas de las bandas de energía del grafeno se hallan en el origen de las posibles aplicaciones técnicas de este material y lo convierten en un excelente banco de pruebas para la investigación de fenómenos físicos fundamentales.

En los metales, los portadores de carga muestran en su movimiento cierta inercia, que se caracteriza por una masa efectiva (distinta de la masa real del electrón en el vacío). Dicha inercia procede de una interacción compleja con los campos electrostáticos de la red cristalina. La relación lineal de dispersión, $E(\vec{p}) = \pm v|\vec{p}|$ de las bandas electrónicas del grafeno implica que la masa efectiva de los portadores de carga es cero. En un sistema ideal, donde los portadores no puedan ser obstaculizados por impurezas u otras fuentes de difusión, la velocidad de los mismos debería mantenerse invariable y fijada por la constante de proporcionalidad v (que toma en el grafeno un valor considerable del orden de 10^6 m/s).

Pero no se acaban ahí las propiedades notables del grafeno. La relación lineal entre la energía y el momento de los electrones conduce a consecuencias de mayor alcance desde el punto de vista de la física fundamental. La ley $E(\vec{p}) = \pm v|\vec{p}|$ introduce propiedades “relativistas” en el movimiento de los electrones del grafeno, del mismo modo que el principio de la relatividad de Einstein habla de la equivalencia entre las variables de espacio y tiempo. Según este principio, en las ecuaciones relativistas, cualquier dependencia funcional en la distancia espacial, x^2 , debe ir acompañada de un término similar dependiente del intervalo de tiempo c^2t^2 , siendo c la velocidad de la luz. En la mecánica cuántica, el momento constituye la variable conjugada del espacio, mientras que la energía corresponde a la variable conjugada del tiempo. En la dinámica de los electrones en el grafeno, la dependencia



4. DIFRACCION DE LOS ELECTRONES del grafeno por una doble rendija. Hay dos tipos de electrones, que provienen de puntos diferentes en la zona de Brillouin cristalina, el espacio de posibles momentos en la red. La existencia del pseudospín hace que la figura de difracción formada por uno de ellos esté ligeramente desplazada hacia la parte superior, mientras que la de la otra se desplaza hacia abajo. Las franjas de interferencia de electrones sin pseudospín estarían distribuidas simétricamente respecto a las dos rendijas.

en E^2 es equivalente a la dependencia en $v^2 p^2$. Las ecuaciones que rigen el movimiento de los portadores de carga adquieren entonces, aunque sea sólo de manera formal, la misma simetría que existe en la teoría de la relatividad, con la salvedad de que la velocidad de la luz que aparece en ella es aquí sustituida por la velocidad de Fermi, v .

El grafeno posee numerosas propiedades especiales, que no son frecuentes en otros sólidos cristalinos. Su comprensión requiere ahondar en el estudio de los efectos de la mecánica cuántica en sistemas complejos, que ofrecen paralelismos inesperados entre problemas aparentemente distintos. Ofrecemos a continuación una breve descripción de algunas de estas propiedades exóticas.

Pseudoespín

La red del grafeno está formada por la repetición de un patrón unidad que contiene dos átomos de carbono equivalentes. Puede considerarse la unión de dos redes monoatómicas triangulares, de modo que los estados (funciones de onda) de los electrones corresponden a superposiciones de estados definidos en cada una de estas dos redes. La fase relativa entre estas dos componentes permite definir una variable, el pseudoespín, con propiedades análogas a las del espín de un electrón en el vacío.

Una propiedad muy importante del pseudoespín es que su proyección sobre la dirección del movimiento de cada portador de carga debe mantenerse invariable a lo largo del tiempo. El signo de esta proyección (helicidad) puede ser positivo (cuando el pseudoespín posee la misma orientación que el momento \vec{p}) o negativo (cuando las orientaciones son opuestas), por lo que el enunciado anterior viene a decir que la helicidad no puede pasar de positiva a negativa a lo largo de la trayectoria de un electrón, o de un hueco. Ello hace que los portadores de carga no puedan dar marcha atrás en el grafeno,

5. LA INTERACCION ENTRE LOS ELECTRONES del grafeno modifica las bandas electrónicas, que se reducen (cono interno). A energías bajas, la velocidad de los electrones es mayor; ello conlleva una reducción del número de estados y aproxima el comportamiento del grafeno al de un material aislante (si bien no llega a existir una brecha prohibida de energías). Con todo, la velocidad de los electrones no puede aumentar indefinidamente, por mucho que se reduzca la energía, puesto que nunca podrá exceder la velocidad de la luz en el vacío.

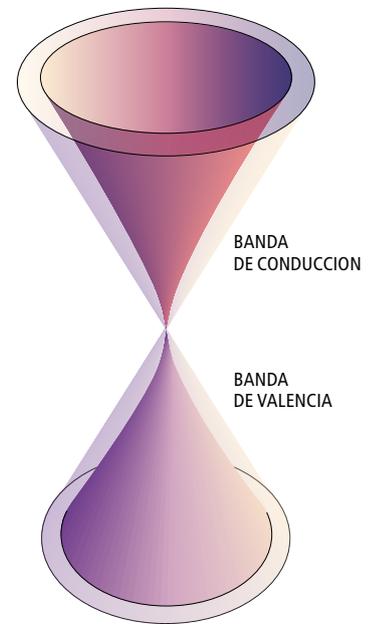
pues la inversión del sentido del movimiento implicaría una inversión de la helicidad, que no está permitida por la ecuación que descubre el movimiento de los electrones. El rebote de los portadores de carga sólo es posible en caso de colisión con impurezas o defectos particulares de la red, que puedan dar un impulso tan grande al electrón como para llevarle más allá de los conos de valencia y conducción.

La existencia del pseudoespín implica que las barreras de potencial que se utilizan para localizar los portadores en semiconductores, y fabricar transistores u otros dispositivos, no pueden confinar los electrones en el grafeno (la paradoja de Klein, que también existe en la física relativista, véase la figura 3). Ello hace que el pseudoespín no sólo revista interés para la investigación fundamental: su existencia complica el diseño de los dispositivos electrónicos de grafeno.

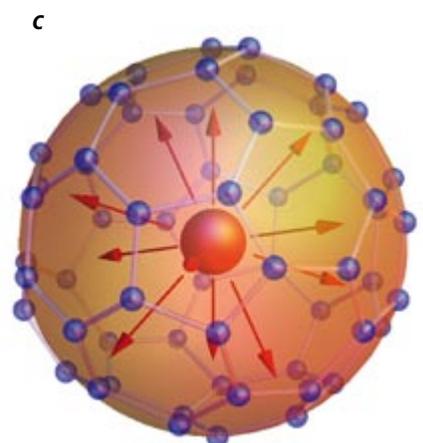
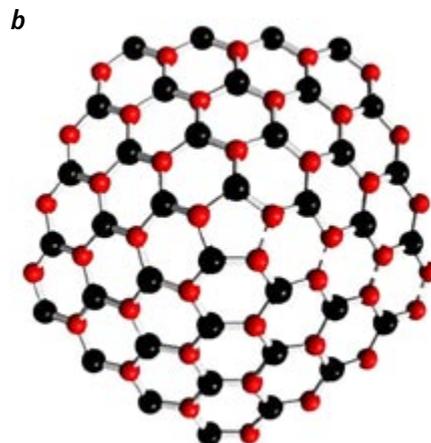
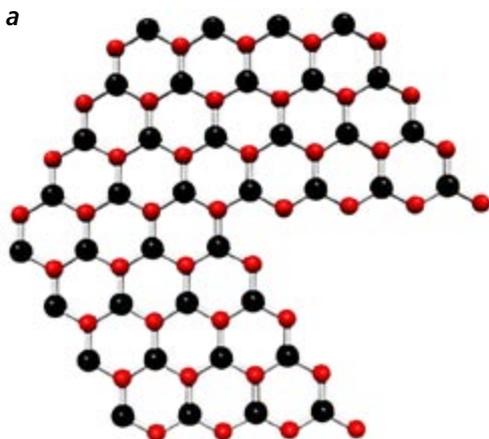
La diferencia entre electrones ordinarios y electrones con pseudoespín podría observarse en uno de los experimentos más conocidos de la mecánica cuántica, la difracción de una partícula que cruza una barrera por una doble rendija (véase la figura 4).

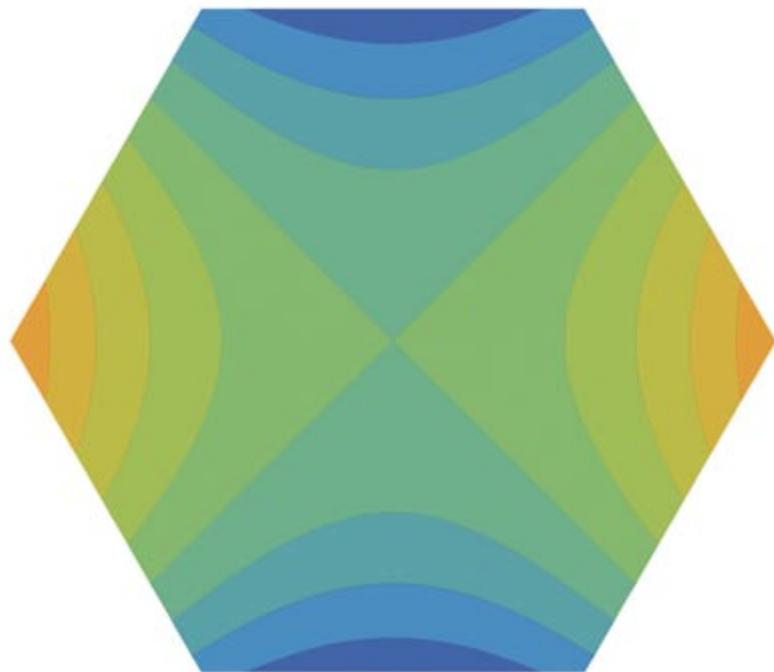
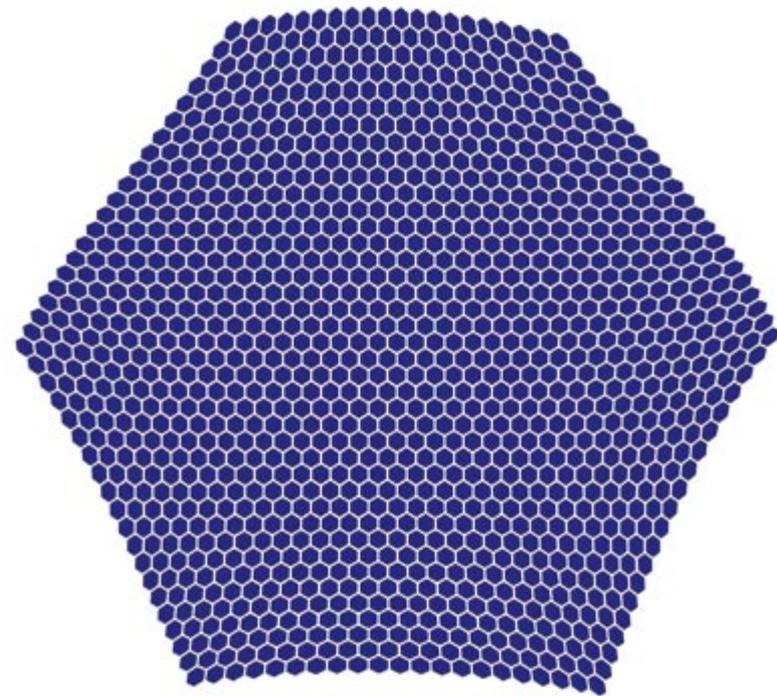
Interacciones complejas

Una carga eléctrica en un metal está apantallada por los electrones del metal. Por ello, las interacciones entre los propios electrones no



6. UN PENTAGONO EN LA RED HEXAGONAL del grafeno constituye un defecto (disclinación). Para obtenerlo, basta con eliminar de la red un sector de 60 grados (a) y pegar los bordes restantes (b). Ello implica distinguir los átomos que ocupan una de las subredes (rojos) de los que forman la otra (negros). Un electrón que recorre una trayectoria cerrada que incluye el defecto debe invertir el pseudoespín. Los doce pentágonos que existen en un fullereno implican que los estados electrónicos se pueden describir como los obtenidos de la ecuación de Dirac en una superficie esférica con un monopolio magnético en su interior (c).





7. LAS DEFORMACIONES DE LA RED de grafeno (izquierda) generan un campo magnético efectivo (derecha) debido a las tensiones internas.

cambian cualitativamente los estados electrónicos, que pueden estimarse, en una primera aproximación, sin tener en cuenta el efecto de las interacciones. Esto no ocurre en los materiales aislantes. En éstos, sin embargo, la existencia de una brecha de energías prohibidas en el espectro de estados electrónicos también permite ignorar el efecto de la repulsión entre los electrones, que, en todo caso, haría al material más aislante todavía.

Como se mencionó más arriba, el grafeno no pertenece a ninguna de esas clases de materiales. No es un metal. Tampoco un aislante. La estructura de las bandas no permite a los electrones apantallar del todo potenciales electrostáticos. Como resultado, los estados se modifican, y las propiedades de apantallamiento también. Ello hace que los electrones dentro del grafeno interactúen de manera parecida a como lo hacen los electrones de la física de altas energías. En particular, el largo alcance de la interacción sin apantallar da lugar a problemas técnicos de cálculo (el valor aparente de algunas cantidades es infinito).

Ese problema de cálculo apareció por primera vez en mecánica cuántica cuando se intentaron incluir los campos electromagnéticos en la teoría de partículas elementales. La coincidencia con el grafeno no es casual. Los electrones del grafeno poseen propiedades análogas a los electrones de alta energía en el vacío, salvo que su velocidad es dos órdenes de magnitud menor que la velocidad de la luz. Un tratamiento completo del efecto de

las interacciones en el grafeno requiere los mismos métodos y conceptos que se utilizan en electrodinámica cuántica (la teoría cuántica de partículas cargadas). Nos referimos a la renormalización, un conjunto de técnicas que permiten la descripción de sistemas físicos “divergentes” mediante la redefinición de los parámetros de la teoría en función de la escala de energía del sistema. En el caso del grafeno, ello significa que la estructura de bandas y la velocidad de los electrones dependen de la energía a la que se miden (véase la figura 5).

La importancia de los efectos de renormalización está determinada por el valor, a baja energía, de la constante de estructura fina (variable adimensional), el cociente entre la carga del electrón al cuadrado y la constante de Planck multiplicada por la velocidad de la luz: $\alpha = e^2/(\hbar c) \approx 1/137$. La variable análoga en el grafeno se obtiene mediante la sustitución de la velocidad de la luz por la velocidad de los electrones, y la inclusión, en la definición de la carga del electrón, del apantallamiento debido a efectos externos.

Campos de aforo

En física cuántica, un campo de aforo (*gauge*) modifica las propiedades de las partículas cuando éstas se desplazan. Una partícula que sigue una trayectoria dada, en presencia de un campo de aforo, cambia su estado interno. Ello puede dar lugar a fuerzas adicionales y modificar, a su vez, la trayectoria. El caso más conocido es el campo electromagnéti-

Los autores

José González Carmona, M.ª Angeles Hernández Vozmediano y Francisco Guinea son investigadores del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Guinea y H. Vozmediano trabajan en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid; González, en el Instituto de Estructura de la Materia. Desarrollan modelos para entender las propiedades de sistemas con un gran número de grados de libertad que interactúan entre sí. Los compuestos de carbono, como el grafeno, constituyen un ejemplo muy interesante de este tipo de objetos.

JOSE GONZALEZ CARMONA, M.ª ANGELES HERNANDEZ VOZMEDIANO Y FRANCISCO GUINEA

co, que altera la fase de la función de onda de la partícula. Este cambio de fase modifica las interferencias entre los caminos que una partícula cuántica puede tomar, dando lugar a efectos que permiten medir la naturaleza ondulatoria de los electrones. Las interacciones fundamentales de la naturaleza, con la posible excepción de la gravedad, admiten una descripción en términos de campos de aforo que cada partícula induce a su alrededor, afectando a las demás.

Un ejemplo donde campos de aforo efectivos resultan útiles para describir las propiedades del grafeno es la dinámica de los electrones alrededor de ciertos defectos de la red, como el inducido por la sustitución de un hexágono por un pentágono. Un electrón que sigue una trayectoria muy alejada del pentágono ve un entorno local casi idéntico al grafeno perfecto: cada átomo de carbono está rodeado por tres primeros vecinos. La existencia de un pentágono requiere que las dos subredes que forman la red cristalina se intercambien a lo largo de una dirección dada (véase la figura 6). Como se mencionó más arriba, la fase relativa de las funciones de onda del electrón en cada una de las subredes determina el pseudospín. Como resultado, el pseudospín de un electrón que se mueve alrededor del pentágono se invierte.

Este efecto es el mismo que el que produciría un campo de aforo que actuase sobre el electrón. En particular, la dinámica de un electrón en un fullereno, cuya red contiene doce pentágonos (como un balón de fútbol), se mueve de una forma muy parecida a la de una partícula relativista sobre la superficie de una esfera con un monopolo magnético en su interior.

El movimiento de los electrones en el grafeno también se ve afectado por las deformaciones de largo alcance de la red cristalina. Este efecto se puede describir como un campo de aforo. Debido a la naturaleza “relativista” de los electrones del grafeno, una deformación de la red cristalina modifica el momento lineal de la partícula; el mismo efecto que produce un cambio en la fase de la función de onda. Esta propiedad, que se ha estudiado sólo en el grafeno, hace que determinadas deformaciones generen los mismos efectos que campos magnéticos reales (véase la figura 7), si bien siempre aparecen dos tipos de campos, de signos opuestos.

Además de su interés desde un punto de vista fundamental, se están desarrollando aplicaciones que permitan controlar las propiedades electrónicas del grafeno. De ello se encarga la “ingeniería de tensiones” (*strain engineering*).

Bibliografía complementaria

DRAWING CONCLUSIONS FROM GRAPHENE. Antonio Castro Neto, Francisco Guinea y Nuno Miguel Peres en *Physics World*, vol. 19, págs. 33-37; noviembre de 2006.

THE ELECTRONIC PROPERTIES OF GRAPHENE. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov y A. K. Geim en *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, págs. 109-162; enero de 2009.

GRAPHENE, STATUS AND PROSPECTS. Andre K. Geim en *Science*, vol. 324, pág. 1530; 2009.