

GRAFENO BICAPA CON UN MICROSCOPIO CUÁNTICO DE ROTACIÓN

A. Martín¹, L. Wang¹, F.H.L. Koppens^{1,2}, C. Rubio-Verdú¹

¹ICFO-Institut de Ciències Fotòniques, Av. Carl Friedrich Gauss 3, 08860, Castelldefels, Spain.

²ICREA—Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats, Barcelona, Spain.

alejandro.martin@icfo.eu

Resumen: La posibilidad de controlar el ángulo relativo entre materiales bidimensionales ha abierto una nueva vía para explorar la física de los moiré, que puede surgir al apilar dos cristales bidimensionales (2D) con un ángulo de giro relativo. Un ejemplo destacado es el grafeno bicapa rotado un ángulo mágico (MATBG, por sus siglas en inglés), un sistema donde se han observado estados exóticos de la materia como la superconductividad no convencional [1,2]. Sin embargo, la ausencia de un sistema experimental que permita un control dinámico del grado de libertad angular ha limitado la exploración completa del mismo. Esto cambió con el desarrollo del microscopio cuántico de rotación (QTM) [3], una técnica revolucionaria que permite por primera vez un control in-situ de la orientación relativa entre cristales 2D. En este trabajo mostramos el estado actual de nuestro propio QTM y presentamos los datos que validan su funcionamiento.

Palabras clave: Materiales 2D, Materiales de moiré, Microscopio Cuántico de Rotación, Grafeno bicapa rotado.

1.- INTRODUCCIÓN.

El descubrimiento de los materiales bidimensionales (2D) revolucionó la física de la materia condensada, ofreciendo nuevos materiales donde estudiar una amplia gama de propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas. Los átomos de estos materiales presentan fuertes enlaces covalentes el plano y débiles fuerzas de van der Waals (VdW) fuera de él. Esto permite separar láminas, en ocasiones con un solo átomo de grosor, de un cristal tridimensional. El ejemplo más emblemático es el grafeno: un material hecho de una capa monoatómica de carbonos que se disponen en una red hexagonal.

Tras su descubrimiento, el grafeno generó gran expectación debido a su excepcional conductividad eléctrica y térmica. Pero también por su asombrosa flexibilidad y transparencia óptica [4, 5]. Una de sus propiedades más característica es la dispersión que presentan sus bandas energéticas, que como se muestra en la **Figura 1**, es lineal. Esto da lugar a lo que se conoce como un cono de Dirac y es especialmente relevante para entender algunas de sus propiedades electrónicas, como por ejemplo su comportamiento semi-metálico.

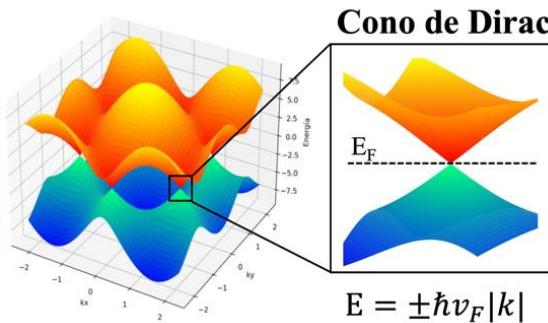


Figura 1. Estructura de bandas del grafeno en la primera zona de Brillouin. A la derecha se muestra un zoom a uno de los 6 conos de Dirac.

Otras materiales 2D presentan propiedades muy diferentes. Por ejemplo, el nitrógeno de boro hexagonal (hBN) tiene también una red hexagonal compuesta por átomos de boro y nitrógeno, pero en este caso con una distancia interatómica ligeramente menor. A diferencia del grafeno, el hBN es un excelente aislante lo que lo convierte en un candidato ideal para utilizarse en heteroestructuras de vdW, creadas al apilar distintos materiales 2D unos encima de otros. Al hacerlo, es posible alterar notablemente las propiedades de los componentes originales, lo cual ha permitido en los últimos años diseñar sistemas completamente novedosos [6].

Hoy en día, las técnicas de fabricación se han sofisticado lo suficiente como para explorar un grado libertad extra: la orientación relativa entre capas. Así se ha abierto la puerta al estudio de la física de los moirés.

Un moiré es un patrón de interferencia que aparece al superponer dos estructuras periódicas. En el contexto de los materiales 2D, surgen de dos formas: por desajuste de red o por ángulo de giro. El primer caso ocurre, por ejemplo, al alinear grafeno con hBN; el segundo, cuando se rotan dos capas de grafeno una respecto a otra, dando lugar a lo que se conoce como grafeno bicapa rotado (tBLG) (ver **Figura 2**). En ambos casos el moiré genera una nueva periodicidad cuya distancia característica puede ser órdenes de magnitud mayor a los parámetros de red originales.

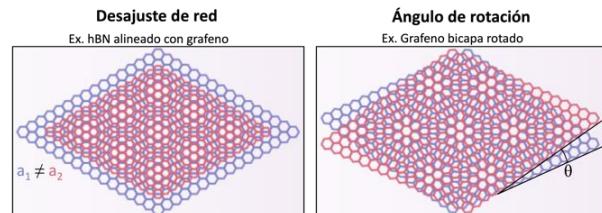


Figura 2. Patrones de moiré formados por desajuste de red (izquierda) y por ángulo de rotación (derecha).

El efecto de estos nuevos patrones no se restringe únicamente a lo visual. La orientación relativa entre materiales 2D tiene un impacto muy profundo en las propiedades de los materiales. Por ejemplo, en el grafeno rotado un ángulo mágico (MATBG por sus siglas en inglés), compuesto por dos capas de grafeno rotadas 1.1° , la aparición de superconductividad no convencional es sensible a desalineamientos tan pequeños como 0.1° - 0.2° .

Para estudiar este tipo de propiedades, es común fabricar dispositivos encapsulados con doble *gate*. Esto implica crear una heteroestructura de seis capas: 1) *gate* superior, 2) hBN, 3-4) MATBG, 5) hBN y 6) *gate* inferior (ver **Figura 3**). La fabricación de estas heteroestructuras presenta numerosos desafíos debido a la complejidad de hacerlas sin defectos. Por ejemplo, la aparición de burbujas o inhomogeneidades en el ángulo puede comprometer seriamente la calidad de los dispositivos. Además, una vez se fabrica la heteroestructura, el ángulo queda fijado por lo que hacer un estudio exhaustivo de la dependencia de las propiedades con ángulo es altamente complejo.

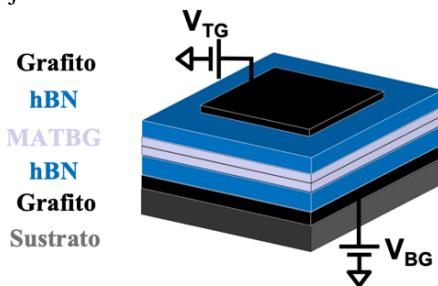


Figura 3. Dispositivo de MATBG con doble *gate*.

El desarrollo reciente del microscopio cuántico de rotación (QTM por sus siglas en inglés) [3] supone un gran avance en este aspecto. Se trata de una nueva técnica de microscopía local que permite un control dinámico y preciso del ángulo de rotación entre materiales 2D. Ello da pie a realizar por primera vez experimentos de *twistronica in-situ*, donde se miden las propiedades electrónicas de forma continua mientras se modifica el ángulo de rotación.

Esta técnica innovadora ofrece una plataforma sin precedentes para estudiar el comportamiento electrónico en sistemas de moiré, abriendo la puerta a nuevos descubrimientos en física de la materia condensada.

2. MICROSCOPIO CUÁNTICO DE ROTACIÓN.

El QTM nace como la modificación de un microscopio de fuerzas atómicas (AFM), por lo que se trata de un montaje casero. Contiene dos modificaciones principales: 1) una sonda de medida completamente innovadora y 2) un avanzado mecanismo de rotación. Con este nuevo enfoque, somos capaces de dividir el dispositivo encapsulado en dos mitades e inducir una rotación relativa entre ambas. Como resultado, se obtiene un control sin precedentes sobre el grado de libertad angular.

La nueva sonda del QTM modifica la sonda original del AFM para convertirla en una parte activa del sistema

rotado. Consta de una micropalanca de AFM plana donde se construye una pirámide de platino y sobre esta se deposita una heteroestructura de vdW (ver **Figura 4**). Lo ingenioso de este enfoque es que, en el vértice de la pirámide la heteroestructura forma una meseta, generando así un cristal 2D de varios cientos de nanómetros de longitud. Por otro lado, se fabrica la muestra, otra heteroestructura de vdW sobre un sustrato plano. Ambas heteroestructuras por separado no son de gran interés pues cada una solo contiene una capa de grafeno. Esto cambia cuando nos aprovechamos de la tecnología heredada del AFM original para poner, con gran precisión, la punta y la muestra en contacto. Gracias al *feedback loop* de éste, es posible mantener ambas partes juntas durante todo el experimento.

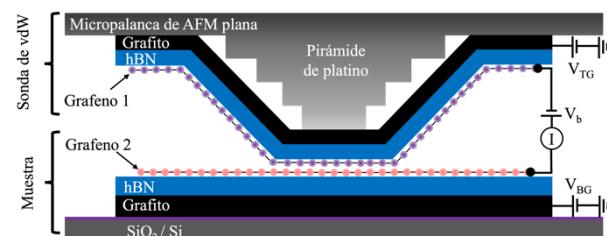


Figura 4. Corte transversal de la posición de contacto del QTM.

El área de contacto combina las dos heteroestructuras formando un nuevo dispositivo 2D, en este caso una heteroestructura encapsulada con doble *gate*.

La segunda modificación relevante se realiza en el porta muestras. A este se le añade un avanzado mecanismo de rotación. Esto permite inducir un giro relativo entre ambas mitades del dispositivo y acceder con facilidad al grado de libertad angular.

Aunque en general los cristales de la sonda y la muestra pueden ser diferentes, en este trabajo nos centramos únicamente en un caso con grafenos en ambos lados. Esto da lugar a una interfaz de grafeno bicapa rotado.

3. MATERIALES Y MÉTODOS.

3.1 Experimento de *twistronica in-situ*.

En los experimentos de *twistronica in-situ* muestra y sonda se encuentran en contacto y aplicamos un voltaje de polarización (V_b) entre ambas (ver **Figura 4**). Al hacerlo, una corriente eléctrica fluye a través del punto de unión lo cual nos da información de las propiedades electrónicas de la bicapa. Al mismo tiempo, podemos accionar el mecanismo de rotación para cambiar la orientación entre los grafenos y así acceder a las propiedades del sistema en función del ángulo de giro.

La medición se realiza mediante un amplificador *lock-in*, que aplica el voltaje de polarización y mide simultáneamente la corriente y/o la conductancia diferencial (dI/dV). Si se desea, se pueden aplicar tensiones *gate* superior (V_{TG}) e inferior (V_{BG}) a los grafitos correspondientes, permitiendo así controlar el nivel de Fermi y el campo eléctrico en la interfaz rotada.

3.2 Fabricación.

Los métodos de fabricación necesarios para llevar a cabo experimentos con el QTM se centran principalmente en la obtención de la sonda de vdW y la muestra. Aunque ambas partes comparten pasos comunes, se abordan por separado, y el éxito del experimento depende de lograr una alta calidad en ambas.

Para fabricar la muestra, lo primero es construir la heteroestructura. Para ello se apilan las distintas capas que la componen (grafito, hBN y grafeno) siguiendo un orden preciso y una metodología cuidadosa (ver Figura 5 a-c). Se utiliza una herramienta denominada *stamp*, que contiene un polímero pegajoso (PPC) con el que somos capaces de levantar las capas de sus sustratos originales. Una vez terminado el apilamiento, se despega la película de PPC (Figura 5d), se le da la vuelta y se deposita sobre el sustrato final (Figura 5e). Posteriormente, se recuece en vacío para eliminar el polímero (Figura 5f). Por último, se evaporan los contactos eléctricos al grafeno y el grafito. Con el fin de no contaminar la superficie del grafeno, se utiliza una máscara rígida que se alinea con la heteroestructura (Figura 5 g-h).

La fabricación de la sonda sigue una lógica similar: se parte de una micropalanca de AFM plana, sobre la cual se construye una pirámide de platino y sobre ella se deposita la heteroestructura previamente ensamblada. Tras un recocido adicional, se evaporan los contactos eléctricos con el mismo procedimiento que para la muestra.

La obtención de muestras y sondas de alta calidad ha representado uno de los mayores desafíos del proyecto. La razón principal es la naturaleza de superficie abierta de las heteroestructuras, que ha obligado a evitar cualquier contacto con potenciales contaminantes. Dado que los métodos estándar de fabricación no contemplan esta limitación, se requirió el desarrollo de soluciones específicas y protocolos altamente optimizados, como por ejemplo el uso de la máscara rígida.

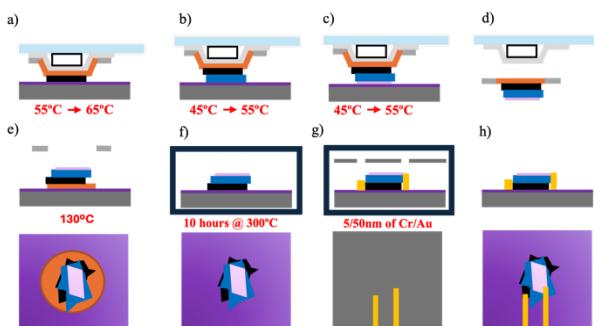


Figura 5. Resumen de la fabricación: a) Recogida de grafito. b) Recogida de hBN. c) Recogida de grafeno. d) Desprendimiento de la película de PPC. e) Deposición de la heteroestructura. f) Recocido en vacío. g) Evaporación de contactos con máscara rígida. h) Dispositivo final.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El principal resultado de este trabajo es la implementación del experimento de *twistrónica in-situ* con una sonda y una muestra de grafeno. Para lograr una

medición exitosa, tuvimos que desarrollar el protocolo de fabricación anteriormente descrito por lo que éste también puede considerarse como un resultado en sí. El mayor logro de este protocolo es la ausencia casi total de ningún tipo de residuo en la superficie del grafeno.

Para comparar una muestra limpia con una sucia, tomamos imágenes topográficas medidas con un AFM en modo de “no contacto”. Las imágenes muestran que la heteroestructura sucia (Figura 6 a-b), fabricada con un protocolo sub-óptimo, presenta residuos (probablemente restos de PPC). En cambio, en la heteroestructura limpia (Figura 6 c-d), no hay señales de contaminación; las rugosidades observadas provienen del hBN subyacente.

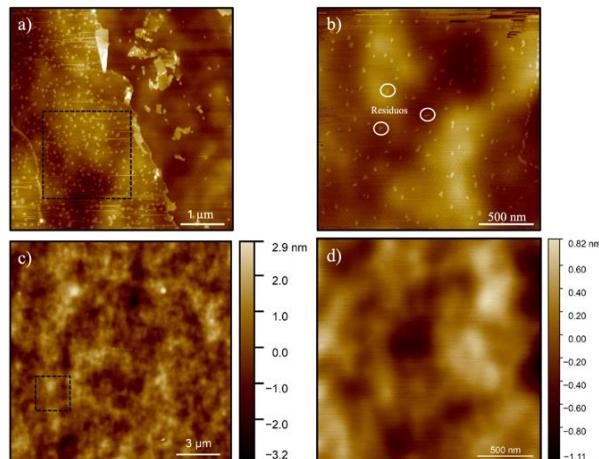


Figura 6. Imágenes de AFM de una muestra sucia (a-b) y una limpia (c-d). El recuadro en a (c) corresponde aproximadamente a la zona escaneada en b (d).

Una vez optimizado el proceso de fabricación, se logró medir correctamente la conductancia en la interfaz de grafeno bicapa rotado. La Figura 7 muestra la conductancia en función del ángulo de rotación.

En la medida podemos reconocer tres características distinguibles. Primeramente, encontramos dos mesetas muy claras alrededor de 0° y 60° . Segundo, el comportamiento general de la conductancia es aproximadamente simétrico presentando un mínimo a 30° , como cabe esperar debido a la simetría hexagonal de la red. Y por último, aparecen dos picos prominentes a 21.8° y 38.1° , coincidiendo aproximadamente con dos de los ángulos commensurables del tBLG.

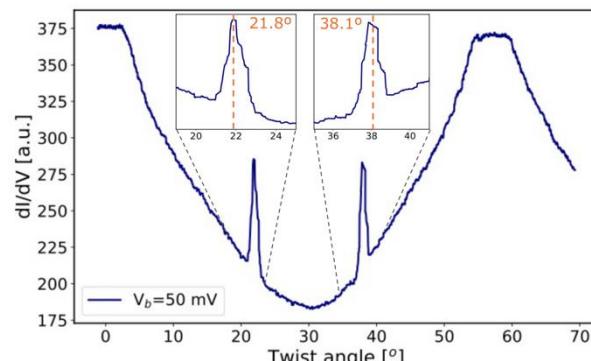


Figura 7. Conductancia del grafeno bicapa en función del ángulo de rotación. Medida realizada a temperatura ambiente.

Las mesetas observadas cerca de 0° y 60° se deben a la resistencia de contacto, es decir, la resistencia lejos de la interfaz de interés. Este comportamiento resistivo limita la cantidad de corriente que puede fluir a través de la unión e impone un umbral a la conductancia medida. Por lo tanto, no nos aporta nada de información sobre el sistema de estudio.

Por otro lado, la evolución en forma de "U" en la conductancia refleja una propiedad intrínseca de la unión de la que sí podemos aprender física. En el grafeno bicapa rotado (tBLG), la hibridación entre capas se encuentra fuertemente suprimida para ángulos grandes ($|\theta| > 10^\circ$). Esto, en un principio, debería hacer que la corriente desapareciese y midiésemos una conductancia despreciable. Al no haber hibridación de las capas los electrones de una no deberían poder pasar a la otra. Sin embargo, medimos una conductancia por lo que debe existir un mecanismo que facilite el salto de electrones de una capa a la otra.

Tal como señalan Koren et al. [7] y después Inbar et al. [3], este comportamiento es compatible con una conductancia intercapas mediada por fonones. Este tipo de transporte incoherente está mediado por una dispersión inelástica de los electrones con un modo fonónico concreto[8]. Los fonones compensan el desajuste de momento entre los conos de Dirac de las capas superior e inferior de grafeno y abren así un canal de transporte entre capas (ver Figura 8). Sin embargo, esto no explica el comportamiento repentino en 21.8° y 38.1° .

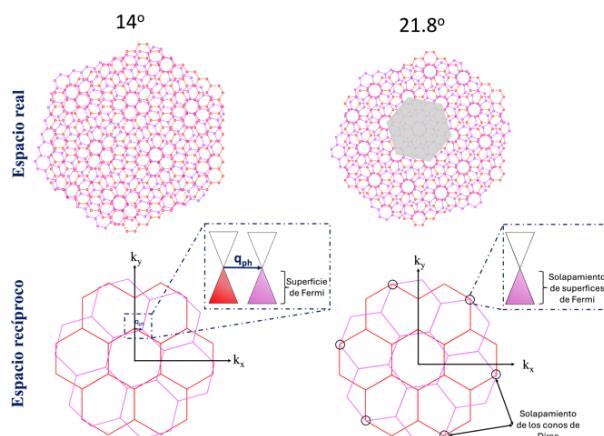


Figura 8. Espacios real y recíproco del tBLG para dos ángulos diferentes. A 14° , los conos de Dirac de ambas capas están completamente desacoplados y no se solapan, por lo que el único mecanismo que permite el paso de un electrón de una capa a la otra es la dispersión con un fonón que compense el desajuste de momento (q_{ph}). A 21.8° , la commensurabilidad en ambos espacios —real y recíproco— produce un solapamiento exacto de las superficies de Fermi, lo que implica la existencia de estados en ambas capas que conservan simultáneamente energía y momento. Adaptado de [3]

Para comprender el origen de estos picos es fundamental recordar que una red commensurable en el espacio real también lo es en el espacio de recíproco. Esto significa que cuando nos encontramos en un ángulo de giro

commensurable, como lo son 21.8° y 38.2° , existen estados electrónicos en ambas capas que coinciden en energía y momento (ver Figura 8). Concretamente, los conos de Dirac de ambas capas se superponen en la tercera zona de Brillouin dando lugar a un solapamiento perfecto de parte de la superficie de Fermi. El solapamiento implica la existencia de una gran cantidad de transiciones que conservan momento y energía lo que hace que la probabilidad de túnel entre capas, y por ende la conductancia, aumente de forma considerable.

5. CONCLUSIONES.

Nuestro recorrido hacia la implementación exitosa de experimentos de *twistrónica in-situ* puso de manifiesto la complejidad y los desafíos asociados a la fabricación y optimización de sondas y muestras para el QTM. La limpieza de las muestras fue uno de los obstáculos clave, que requirió soluciones innovadoras y un trabajo persistente. El método de fabricación resultante permitió obtener superficies extremadamente limpias, lo cual será fundamental para experimentos futuros.

Además, esta técnica de fabricación es compatible con otros experimentos de microscopía de local, como el microscopio de efecto túnel (STM), por lo que otros grupos en el ICFO también se beneficiarán del método optimizado. A medida que sigamos ampliando nuestras capacidades experimentales, el QTM se consolidará como una herramienta poderosa para estudiar las propiedades de sistemas altamente ajustables mediante el ángulo de rotación.

6. REFERENCIAS.

- [1] Cao, Y, et al. "Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices." *Nature* 556.7699 (2018): 43-50.
- [2] Spanton, E., et al. "Observation of fractional Chern insulators in a van der Waals heterostructure." *Science* 360.6384 (2018): 62-66.
- [3] Inbar, A, et al. "The quantum twisting microscope." *Nature* 614.7949 (2023): 682-687.
- [4] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films". *Science* 306 (2004): 666-669.
- [5] Balandin, Alexander A., et al. "Superior thermal conductivity of single-layer graphene." *Nano letters* 8.3 (2008): 902-907.
- [6] Liu, Yuan, et al. "Van der Waals heterostructures and devices." *Nature Reviews Materials* 1.9 (2016): 1-17.
- [7] Koren, E, et al. "Coherent commensurate electronic states at the interface between misoriented graphene layers." *Nature nanotechnology* 11.9 (2016): 752-757.
- [8] Perebeinos, V, et al. "Phonon-mediated interlayer conductance in twisted graphene bilayers." *Physical review letters* 109.23 (2012): 236604.