

## Nanotecnología y Metrología: cooperación entre IMDEA Nanociencia y el Centro Español de Metrología

M. Menghini<sup>1</sup>, I. Figueruelo<sup>1</sup>, J. García<sup>1</sup>, M. Acebrón<sup>1</sup>, F. Raso<sup>2</sup>, L. Matías<sup>2</sup>, D. Peral<sup>2</sup>, Y. Álvarez<sup>2</sup>, J. Díaz de Aguilar<sup>2</sup>, E. Cánovas<sup>1</sup>, D. Granados<sup>1</sup>, J. A. Robles<sup>2</sup> y R. Miranda<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IMDEA Nanociencia, C/ Faraday 9 (Campus Universitario de Cantoblanco), 28049 Madrid

<sup>2</sup>Centro Español de Metrología (CEM), C/ Alfar 2, 28760 Tres Cantos

<sup>1</sup>mariela.menghini@imdea.org

**RESUMEN:** En esta ponencia se presentará la colaboración bilateral entre IMDEA Nanociencia y el Centro Español de Metrología. Además de presentar los objetivos y la evolución de la colaboración, se discutirán resultados experimentales relacionados con el desarrollo y estudio de dispositivos basados en grafeno para su implementación como patrón de resistencia eléctrica.

### 1. INTRODUCCIÓN

El Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Nanociencia (IMDEA Nanociencia) fue creado hace quince años por iniciativa del Gobierno de la Comunidad de Madrid y el Ministerio de Educación y Ciencia. Desde 2019 investiga junto con el Centro Español de Metrología (CEM) en posibles soluciones de base nanotecnológica a los desafíos de la Metrología actual.

IMDEA Nanociencia congrega a más de dos centenares de investigadores de distintas disciplinas (física, química, biología, bioquímica, ingeniería y ciencia de materiales) encuadrados en diversos programas de investigación en áreas tales como materiales y dispositivos cuánticos, nanomagnetismo, nanomedicina o nanociencia para sostenibilidad y materiales críticos, entre otras.

El CEM es un organismo autónomo adscrito a la Secretaría General de Industria y de la Pequeña y Mediana Empresa del Ministerio de Industria, Comercio y Turismo. Fue creado por la Ley 31/1990 de Presupuestos Generales del Estado de acuerdo con lo previsto en la Ley 3/1985, de 18 de marzo, de Metrología. El Centro Español de Metrología es, en aplicación del Artículo 149 de la Constitución Española, el máximo órgano técnico en el campo de la metrología en España. Una de sus funciones es la Ejecución de proyectos de investigación y desarrollo en el ámbito metrológico.

#### 1.1 Cooperación entre el IMDEA Nanociencia y el CEM

El enfoque multidisciplinar del IMDEA Nanociencia junto con la experiencia del CEM en el desarrollo de soluciones innovadoras en materia metrológica, han permitido crear una sinergia entre ambas instituciones que desde marzo del 2020 se encuentra formalizada en un convenio bilateral (BOE-A-2020-4190). El propósito principal de este acuerdo es aunar tecnologías, conocimientos, experiencia y capacidades con el fin de producir una mejora de la infraestructura

metrología nacional y en consecuencia una mejora de la capacidad técnica de innovación en España.

En concreto, se apunta a alcanzar los objetivos propuestos a través de la colaboración entre el CEM y el IMDEA en actividades de desarrollo de métodos y procedimientos de medida y trazabilidad metrología; proyectos de I+D+i; formación, divulgación y asesoramiento científico y tecnológico en el campo de la Metrología. En el marco de esta cooperación se han establecido inicialmente tres líneas principales de investigación y desarrollo de interés mutuo:

- a. Nano-patrones dimensionales.
- b. Grafeno para uso en metrología.
- c. Métodos de caracterización de nanopartículas

Además, IMDEA Nanociencia y el CEM, junto a los institutos nacionales de metrología de Alemania (PTB), Italia (INRIM), Francia (LNE), Polonia (GUM) y Turquía (TUBITAK) e instituciones académicas (TU Dresden, Helmholtz-Zentrum Dresden y Politecnico di Torino), colaboran en un proyecto (coordinado por el CEM) del programa EMPIR (*European Metrology Programme for Innovation and Research*) centrado en explorar el potencial de materiales bidimensionales metal-orgánicos novedosos para desarrollar futuros patrones de resistencia eléctrica (ver Ponencia nº S6-2-R51-OP).

## 1.2 Grafeno para uso en metrología

Como se ha mencionado en la Sección anterior, el uso de dispositivos basados en grafeno en metrología es uno de los temas de interés común entre el IMDEA y el CEM. Una de las aplicaciones más claras del grafeno en metrología es la realización de la unidad de resistencia eléctrica, el Ohm, mediante el efecto Hall cuántico (EHC) [1].

El EHC, que se observa en sistemas de electrones bidimensionales a bajas temperaturas y altos campos magnéticos, es de hecho utilizado como patrón de resistencia eléctrica desde su descubrimiento en 1980 [2]. En estas condiciones la resistencia Hall ( $R_{xy}$ ) es independiente del campo magnético y es sólo función de la constante de Planck ( $h$ ) y la carga del electrón ( $e$ ) que tienen valores numéricos exactos asignados en el Sistema Internacional de unidades (SI) desde mayo del 2019:

$$R_{xy} = h/ve^2$$

donde  $v$  es un número entero relacionado con los niveles de energía de Landau del sistema de electrones.

En particular, el interés del grafeno para esta aplicación reside en que es posible observar el EHC en grafeno en condiciones experimentales más accesibles en comparación con el caso de heteroestructuras de GaAs/AlGaAs que se utilizan en los patrones actuales de resistencia eléctrica [3,4]. Esto es debido a que la relación de dispersión lineal de los electrones en grafeno da lugar a que el espectro de niveles de Landau presente una separación entre los dos primeros niveles de energía mucho más grande que en el caso de GaAs/AlGaAs [1] permitiendo observar el EHC a campos magnéticos más bajos y temperaturas más altas. En el caso de heteroestructuras de GaAs/AlGaAs las medidas metrologías del EHC se realizan usualmente a una temperatura de 1.3 K y un campo magnético de 10 T [3].

Sin embargo, se ha observado que los dispositivos basados en grafeno son inestables y se degradan con el tiempo lo cual ha causado que patrones de resistencia basados en grafeno no sean aún adoptados en forma extensa por los centros nacionales de metrología. En esta

ponencia se presentarán los resultados obtenidos dentro del convenio de colaboración entre el IMDEA Nanociencia y el CEM en el estudio del EHC en grafeno que tiene como objetivo principal determinar estrategias para desarrollar un patrón de resistencia eléctrica estable basado en grafeno.

## 2. DESARROLLO/DESCRIPCIÓN

Se desarrollaron dispositivos Hall en el Centro de Nanofabricación de IMDEA Nanociencia a partir de películas epitaxiales de grafeno. Las películas de grafeno fueron adquiridas en Graphensic ([www.graphensic.com](http://www.graphensic.com)) y se encuentran crecidas sobre sustratos de SiC de 7.5 mm x 7.5 mm. El proceso de fabricación consistió en una litografía óptica seguida de un ataque de iones reactivo para definir geometrías Hall sobre zonas de grafeno bien definidas y de distintas áreas. Se fabricaron un total de 9 dispositivos por muestra. Luego se realizó una segunda litografía óptica para definir las áreas correspondientes a los contactos eléctricos. Finalmente, por medio de una evaporación de Ti y Au y un proceso de *lift-off* se obtuvieron dispositivos como el que se muestra en la Fig. 1. Cada dispositivo se puede identificar por las dimensiones relevantes  $L \times W$  donde  $L$  es la separación entre contactos de voltaje y  $W$  es el ancho del puente (ver Fig. 1). Los resultados experimentales que se presentan a continuación fueron todos obtenidos en un puente Hall de  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ .

Las medidas de resistencia longitudinal ( $R_{xx}$ ) y resistencia Hall o transversal ( $R_{xy}$ ) en función de temperatura y campo magnético fueron realizadas en un criostato de flujo de  $^4\text{He}$  que cuenta con un solenoide superconductor con el que es posible generar campos magnéticos de hasta 9 T y con un inserto de temperatura variable que permite variar la temperatura entre 300 K y 1.5 K.

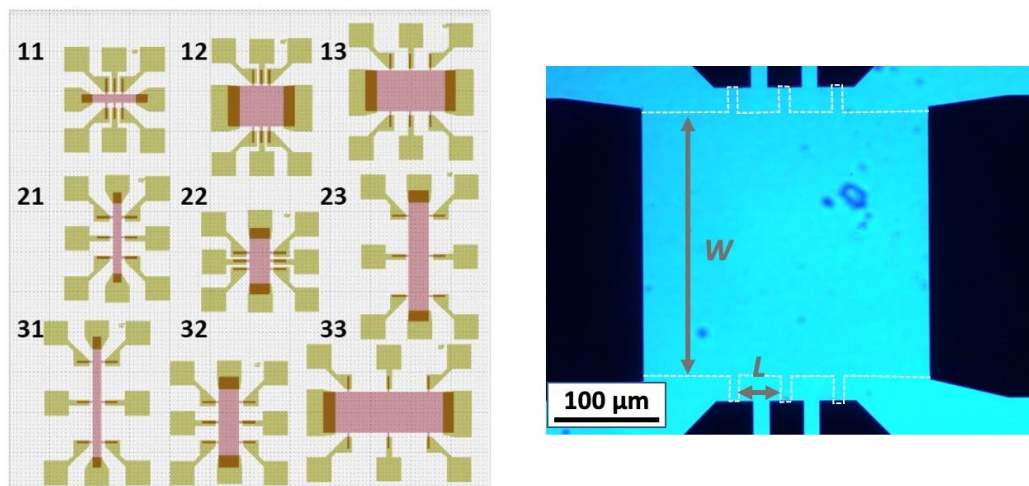


Figura 1 Esquema de todos los dispositivos fabricados sobre el sustrato de SiC de 7.5 mm x 7.5 mm e imagen óptica del dispositivo 13 donde se pueden ver los contactos eléctricos de corriente y voltaje en negro. La línea punteada blanca indica el borde de la zona cubierta de grafeno.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar, se realizaron medidas de  $R_{xx}$  y  $R_{xy}$  en función del campo magnético ( $B$ ) a diferentes temperaturas para determinar la movilidad ( $\mu$ ) y la densidad de portadores ( $n$ ) en el dispositivo de grafeno estudiado utilizando las siguientes ecuaciones:

$$R_{xx} = \frac{ne\mu L}{W} \quad R_{xy} = \frac{1}{ne} B$$

Como se puede ver en la Fig. 2(a) la movilidad a 250 K es de 3826 cm<sup>2</sup>/Vs mientras que la densidad de portadores es 5.32 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup> y que la movilidad aumenta y la densidad de portadores disminuye a medida que disminuye la temperatura. A partir del signo de la pendiente de R<sub>xy</sub> con respecto a B es posible concluir que el dopaje en grafeno es por electrones, es decir el dopaje es tipo n.

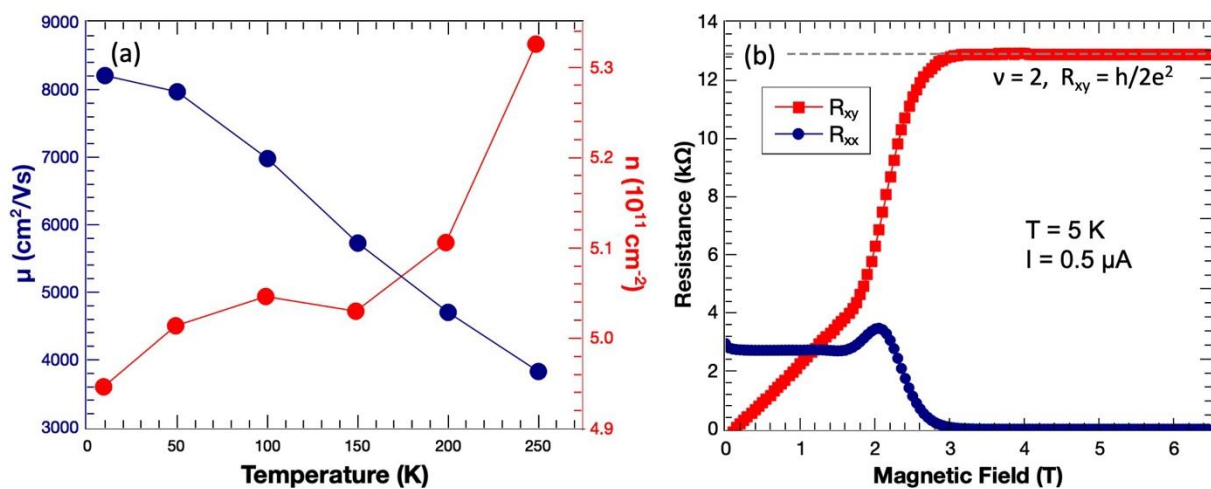


Figura 2 (a) Movilidad (azul) y densidad de portadores (rojo) en función de la temperatura. (b) Resistencia longitudinal (R<sub>xx</sub>) y resistencia Hall (R<sub>xy</sub>) en función del campo magnético a T = 5 K. Los resultados mostrados corresponden a un dispositivo de grafeno de 100 μm x 100 μm y a medidas realizadas con una corriente aplicada de 0.5 μA.

La Fig. 2(b) muestra la R<sub>xx</sub> y R<sub>xy</sub> a 5K en función del campo magnético donde se evidencia el EHC. Es de destacar que el *plateau* de la resistencia Hall correspondiente a ν = 2 comienza para campos magnéticos del orden de 3 T, lo cual confirma la ventaja de utilizar grafeno en lugar de heteroestructuras de GaAs/AlGaAs como patrón de resistencia eléctrica. Como es de esperar la R<sub>xx</sub> resulta cero cuando la resistencia Hall se cuantiza.

Como se ha mencionado en la Introducción, uno de los problemas que presentan los dispositivos basados en grafeno es su inestabilidad con el paso del tiempo debido principalmente al cambio en dopaje causado por la adsorción en la superficie de distintas especies químicas como por ejemplo O<sub>2</sub> o nitrógeno [5]. Hemos caracterizado la evolución de las propiedades eléctricas del dispositivo Hall de grafeno en función de su envejecimiento. Además de las medidas experimentales presentadas en la Fig. 2, se realizaron medidas posteriores para 90 y 200 días. En el período entre medidas, los dispositivos se mantuvieron en un desecador de muestras con una presión del orden de 10<sup>-3</sup> mbar excepto durante el tiempo necesario para realizar las conexiones eléctricas del dispositivo al porta-muestras y el tiempo de montaje en el criostato. En la Fig. 3 reportamos los resultados obtenidos 90 días y 200 días después de las primeras mediciones. Por un lado, se observa que ambos el máximo y mínimo de la resistencia longitudinal disminuye con el tiempo mientras que el *plateau* ν = 2 se mueve hacia campos más altos. Por otro lado, el *plateau* ν = 6 se extiende en un rango más grande de campos magnéticos a medida

que pasa el tiempo (para  $t = 0$  la extensión es de apenas 1 T mientras que después de 200 días es de más de 2 T).

En la literatura se encuentra reportado que la irradiación con luz ultravioleta (UV) permite modificar el dopaje de películas de grafeno [5]. Por lo tanto, hemos realizado una irradiación de nuestros dispositivos con luz UV durante 5 s con el objetivo de determinar el cambio provocado en el EHC. Los resultados para  $R_{xx}$  y  $R_{xy}$  luego de exponer el grafeno a luz UV se pueden ver en la Fig. 3 (curvas con símbolos verde abiertos). Los resultados obtenidos demuestran que la irradiación con UV causa un cambio en  $R_{xx}$  y  $R_{xy}$  similar al cambio producido a lo largo del tiempo (es decir el *plateau*  $\nu = 2$  se mueve hacia campos más altos). Esto indica que en ambos casos se produce una disminución de moléculas de  $O_2$  adsorbidas en la superficie que causan un dopaje tipo p en grafeno [5].

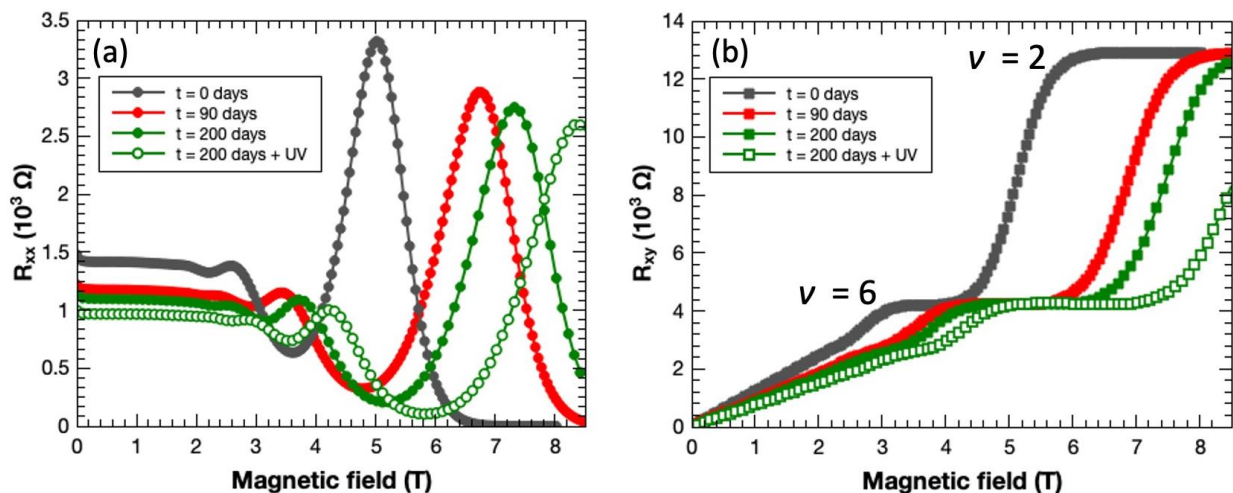


Figura 3 (a)  $R_{xx}$  y (b)  $R_{xy}$  en función de campo magnético a 5 K y su evolución a lo largo del tiempo. Los datos con símbolos verdes abiertos han sido obtenidos después de irradiar el dispositivo con luz ultravioleta (UV) por 5 s.

#### 4. CONCLUSIONES

Desde hace unos años el IMDEA Nanociencia y el CEM están aunando esfuerzos desde el ámbito de la nanociencia y la metrología respectivamente, para generar una mejora de la infraestructura metrológica española que contribuirá en gran medida a un avance en la innovación tecnológica nacional. La complementariedad de ambas instituciones ha sido fundamental para poder lograr importantes resultados como por ejemplo el desarrollo y caracterización de dispositivos de grafeno con perspectivas de uso como patrón de resistencia eléctrica. Los siguientes pasos de la colaboración serán dedicados a definir procesos que permitan extender la vida útil de los dispositivos basados en grafeno y a su caracterización con precisión metrológica.

#### 5. REFERENCIAS

- [1] M. Kruskopf and R. E. Elmquist, *Metrologia* 55 (2018) R27.
- [2] K. von Klitzing, G. Dorda, M. Pepper. *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 494.
- [3] R. Ribeiro-Palau *et al.*, *Nat. Nanotech.* 10 (2015) 965.

- [4] M. Kruskopf et al., IEEE Trans. Electr. Dev. 68 (2021) 3672.  
[5] H. I. Wang et al., J. Phys. Chem. 121 (2017) 4083.

## 6. AGRADECIMIENTOS

IMDEA Nanociencia agradece al Programa para centros de investigación de excelencia "Severo Ochoa" (MINCINN, SEV-2016-0686) y al PGC2018-098613-B-C21: *SporQuMat*. IMDEA y CEM agradecen al proyecto EMPIR 20FUN03 COMET *Two dimensional lattices of covalent- and metal-organic frameworks for the Quantum Hall resistance standard* está financiado por el programa *European Metrology Programme for Innovation and Research (EMPIR)*, cofinanciado por los estados participantes y el programa de investigación e innovación de la Unión Europea, Horizonte 2020.