

Grafen – dwuwymiarowy materiał przyszłości

Dwa wymiary grafenu



ANDRZEJ WYSMOLEK

Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego
 andrzej.wymolek@fuw.edu.pl
 Dr hab. Andrzej Wymolek pracuje w Zakładzie Fizyki
 Ciała Stałego Instytutu Fizyki Doświadczalnej
 na Wydziale Fizyki UW, od roku 2008 jest prodziekanem
 ds. studenckich Wydziału Fizyki UW



JAKUB TWORZYDŁO

Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego
 jakub.tworzydlo@fuw.edu.pl
 Dr hab. Jakub Tworzydło pracuje w Katedrze Fizyki
 Materii Skondensowanej Instytutu Fizyki Teoretycznej
 na Wydziale Fizyki UW



ANETA DRABIŃSKA

Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego
 aneta.drabinska@fuw.edu.pl
 Dr Aneta Drabińska pracuje w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego
 Instytutu Fizyki Doświadczalnej na Wydziale Fizyki UW



JACEK BARANOWSKI

Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego
 Rada Naukowa Instytutu Fizyki, Warszawa
 Polska Akademia Nauk
 jacek-m.baranowski@fuw.edu.pl
 Prof. dr hab. Jacek Baranowski pracuje w Instytucie Technologii
 Materiałów Elektronicznych i w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego
 Instytutu Fizyki Doświadczalnej na Wydziale Fizyki UW

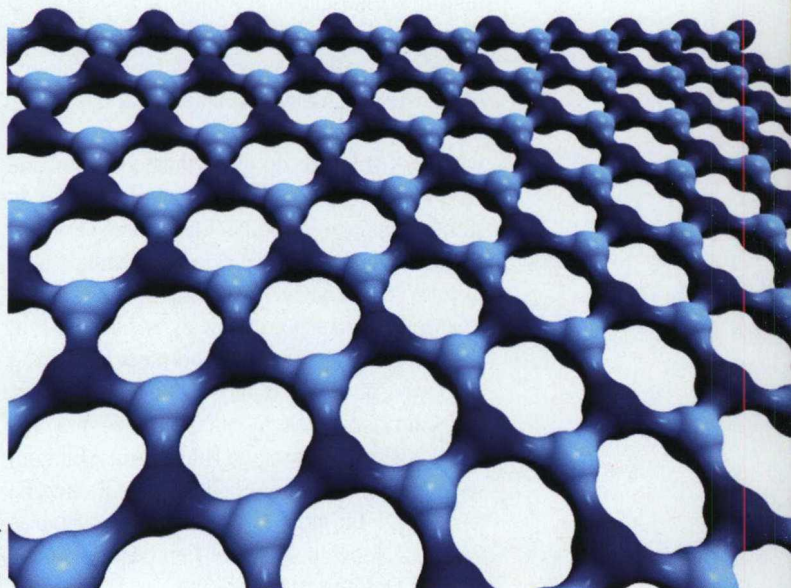
W ubiegłym roku Nagroda Nobla z fizyki została przyznana za badania nad grafenem – dwuwymiarową, płaską formą węgla o grubości jednego atomu, tworzącą kryształ o strukturze plastra miodu

Grafen jako płaska, jednoatomowa warstwa węglowa o heksagonalnym ułożeniu znana była od wielu lat jako podstawowy budulec grafitu. Pierwsze doniesienie o wytworzeniu grafenu datuje się na rok 1975, kiedy to van Bommel ze współpracownikami z laboratorium Philipsa w Holandii stwierdził obecność monoatomowej warstwy węgla o heksagonalnym

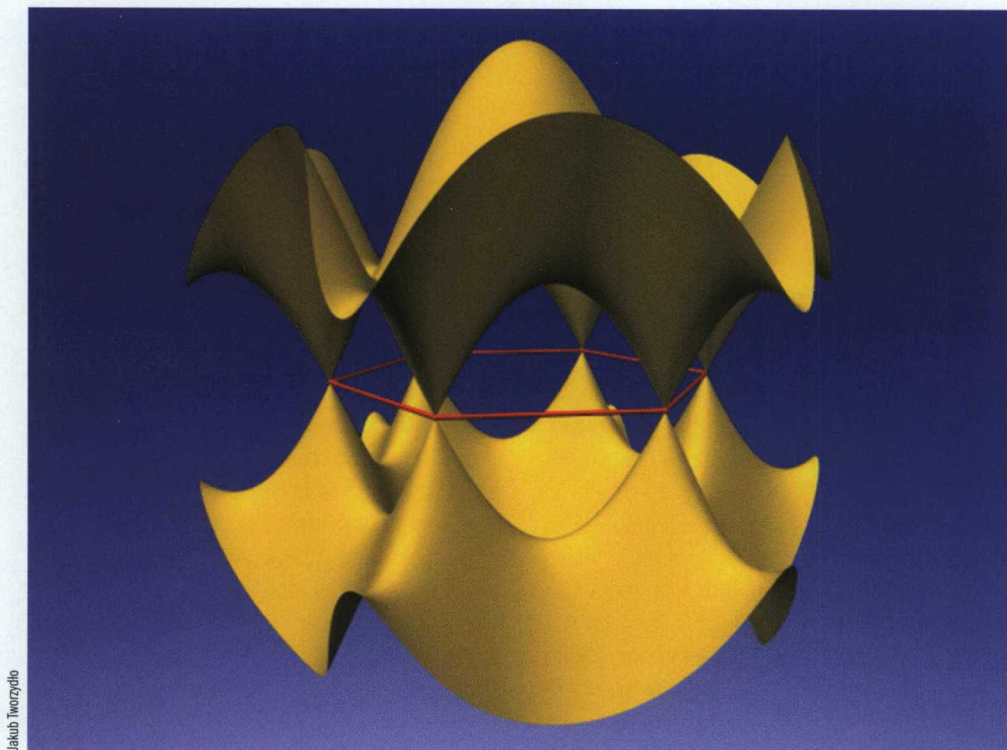
ułożeniu atomów na powierzchni wygrzewanego w wysokiej temperaturze węgla krzemu. Niestety, badacze nie zaciekawili się tym osiągnięciem i trzeba było czekać aż do roku 2004, kiedy to dwóch fizyków z Uniwersytetu w Manchester w Wielkiej Brytanii do uzyskania grafenu użyło grafitu i taśmy klejącej. Za badania, zapoczątkowane tym eksperymentem, Andrej Geim i Konstantin Novoselov uzyskali w 2010 roku Nagrodę Nobla. Wynik ich doświadczeń zaskoczył środowisko fizyków, gdyż był sprzeczny z przewidywaniami teoretycznymi, które wykluczały istnienie swobodnych, termodynamicznie stabilnych dwuwymiarowych kryształów.

Po entuzjastycznym doniesieniu o uzyskaniu płaskiej, pojedynczej warstwy węglowej zaczęły się badania właściwości nowego materiału. Już rok później w magazynie *Nature* pojawiło się potwierdzenie jego unikatowych właściwości. Pierwsze otrzymane płatki grafenu były stosunkowo małe, o wymiarach około kilku-kilkudziesięciu mikrometrów. Ich jakość pozwoliła jednak na przeprowadzenie wielu pomiarów. Wstępne wyniki od razu sugerowały, że grafen jest obiecującym kandydatem do przyszłych zastosowań

Sieć krystaliczna grafenu – atomy tworzące dwie podsieci wyróżnione zostały innym odcieniem



Jakub Tworzydło



Jacek Tworzyno

Struktura pasmowa grafenu w heksagonalnej strefie Brillouina (zaznaczonej na czerwono pomiędzy pasmem przewodnictwa i pasmem walencyjnym)

w elektronice, takich jak np. balistyczne tranzystory polowe. Takie zastosowania wymagają jednak otrzymywania grafenu na dużych powierzchniach, tak by nadawał się do technik litografii elektronowej. Jedną z bardzo obiecujących metod, która może spełnić ten warunek, jest otrzymywanie grafenu przy użyciu metody sublimacji krzemu z węgla krzemowego (SiC). Technika ta została zapoczątkowana w 2004 roku w Georgia Institute of Technology w USA. W roku 2007 badania nad otrzymywaniem grafenu metodą sublimacji krzemu na politypach 6HSiC i 4HSiC rozpoczęto w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie we współpracy z Instytutem Fizyki Doświadczalnej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego.

Struktura pasmowa grafenu

Struktura krystaliczna grafenu charakteryzuje się ułożeniem atomów węgla w tzw. „plaster miodu” oraz posiada dwuatomową komórkę elementarną. Najniższe pasmo przewodnictwa i najwyższe pasmo walencyjne utworzone są ze stanów orbitali typu p . Orbitale te są prostopadłe do płaszczyzny węglowej i posiadają niewielkie przykrycie pomiędzy sąsiednimi atomami, które prowadzi do powstawania stanów pasmowych typu π . W sześciu punktach pasma stykają się, co odpowiada pojawieniu się zerowej przerwy energetycznej. Wystarczy

wybrać dwa z tych punktów, gdyż pozostałe są im równoważne. W pobliżu tych punktów relacja dyspersji ma kształt stożka i odpowiada liniowej zależności energii $E = vp$ od długości dwuwymiarowego kwazipędu $p = \hbar|k|$. Zależność dyspersyjna jest zatem taka, jak dla fotonu, a stała v odgrywa rolę prędkości światła ($v \approx c/300$). Mimo że prędkość v jest dużo mniejsza od prędkości światła, to jednak wzbudzenia elektronowe w grafenie opisane są przez równanie falowe relatywistycznej mechaniki kwantowej. Jest to równanie Diraca dla cząstki o zerowej masie.

Konsekwencją symetrii inwersji atomów w komórce elementarnej sześciokątnej sieci krystalicznej jest symetria cząstka-dziura wzbudzeń w grafenie. Każdemu stanowi o energii E (elektronowemu) odpowiada stan o energii $-E$ (dziurowy) z odwróconym kierunkiem pseudospinu. Zarówno wzbudzenia elektronowe (w pasmie przewodnictwa), jak i dziurowe (w pasmie walencyjnym) charakteryzuje liniowa relacja dyspersji i zerowa masa. Z tego względu zarówno elektrony, jak i dziury w grafenie będą zachowywały się inaczej niż w typowych półprzewodnikach czy metalach, gdzie energia jest paraboliczną funkcją wektora falowego.

Technika przyszłości

Po niezwykłych elektronowych własnościach grafenu wiele obiecuje sobie przemysł

Grafen – dwuwymiarowy materiał przyszłości

elektroniczny. Wyznaczone eksperymentalnie ruchliwości nośników w grafenie są o przeszło rząd wielkości większe niż dla tranzystorów krzemowych. Spodziewane teoretyczne wartości ruchliwości nośników w temperaturze pokojowej są rzędu $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Zapewnia to balistyczny transport na odległości rzędu wielu mikronów. Należy zatem spodziewać się, że z pomocą litografii elektronowej mogłyby powstawać przyrządy elektroniczne o bardzo dobrych parametrach.

Inny interesujący kierunek badań to własności spinowe pasków grafenu, które mogą być półprzewodnikami lub metalami w zależności od tego, jak są wycięte. Ze względu na zaniedbywalne oddziaływanie spin-orbita polaryzacja spinowa w grafenie może utrzymywać się dla dużych odległości. Wycinając odpowiedni pasek z warstwy grafenu, można uzyskać przeciwne polaryzacje spinowe na obu brzegach paska, co pozwala na otrzymanie pół-metalu o równowadze spinowej nośników. Zastosowanie pola elektrycznego może zburzyć tę równowagę i daje szansę na strojenie koncentracji nośników o określonym spinie. Dzięki temu paski grafenu mogą znaleźć zastosowanie w spintronice.

Warto wspomnieć również o możliwych natychmiastowych praktycznych zastosowaniach grafenu. Ostatnio wykazano, że grafen może absorbować cząsteczki z otaczającej atmosfery, co prowadzi do jego „domieszkowania” elektronami lub dziurami, w zależności od rodzaju adsorbowanego gazu.

kontrolowanym rozpadem SiC w wysokich temperaturach w ramach współpracy Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) w Warszawie z Instytutem Fizyki Doświadczalnej Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Hodowane w ITME warstwy węglowe badano przy użyciu technik eksperymentalnych dostępnych na Wydziale Fizyki UW, takich jak mikroskopia sił atomowych (AFM), skaningowa mikroskopia tunelowa (STM), nieelastyczne rozpraszanie światła (efekt Ramana) oraz transmisja optyczna. Pierwsze w Polsce warstwy grafenu uzyskano na atomowo gładkiej powierzchni pochodzącej z frontu krystalizacji kryształu objętościowego 6HSiC(0001) o polarności krzemowej. Na obrazach z mikroskopu tunelowego (STM), otrzymanych dla próbek wyhodowanych w ITME, widać wyraźnie sieć jasnych punktów, występujących w odległościach 2,45 Å, związanych z siecią atomową grafenu. Na strukturę grafenu nałożona jest struktura „makroskopowa”, występująca w odległościach 17,5 Å, pochodząca z oddziaływania grafenu z podłożem SiC. Oznacza to, że otrzymana warstwa grafenu jest cienka, jedno- lub dwuatomowa. Później warstwy grafenu otrzymywane były również na innych politypach SiC, a także na warstwach epitaksjalnych.

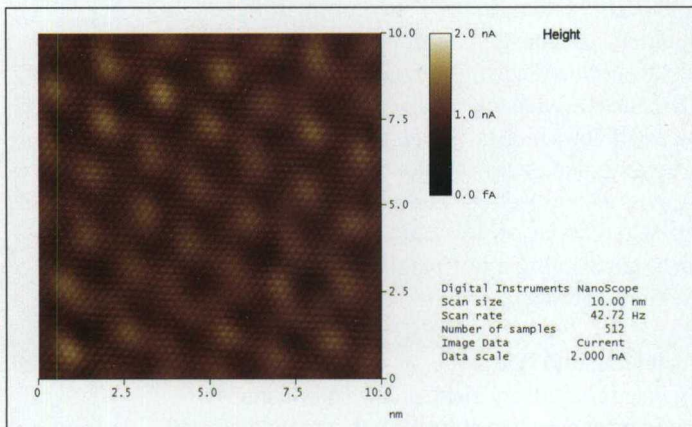
Obecnie ITME jest jednym z niewielu ośrodków w Europie mogącym wytwarzać grafen na SiC. Ogromne zainteresowanie tym materiałem zaowocowało nawiązaniem kontaktów naukowych z najlepszymi laboratoriami w Europie i na świecie. Współpraca z Grenoble High Magnetic Field Laboratory umożliwiła przeprowadzenie na próbkach z Warszawy pomiarów magnetoptycznych w dalekiej podczerwieni. Wyniki tych badań okazały się niezbędne dla zrozumienia własności grafenu.

Bardzo ciekawe własności grafenu wykazuje również w badaniach absorpcyjnych w świetle widzialnym. Jednoatomowa warstwa grafenu absorbuje 2,3 % światła niezależnie od długości fali. Taką różnicę w natężeniu światła z łatwością wykrywa ludzkie oko. Rozważając warunki brzegowe na granicach powietrze-grafen oraz grafen-SiC, stwierdzamy, że transmisja przez N warstw grafenu epitaksjalnego również nie zależy od długości fali,

Obraz otrzymany w skaningowym mikroskopie tunelowym na Wydziale Fizyki UW dla warstwy grafenu na kryształach 6HSiC(0001) z ITME

Warszawski grafen

Otrzymywanie grafenu w Warszawie rozpoczęło się w 2007 r. od badań nad



Rafał Buzek

Chociaż mamy w Polsce duże pokłady węgla, niestety, nie można ich przerobić na grafen, tak jak nie można ich też przerobić na diamenty

ale każda z warstw grafenu epitaksjalnego absorbuje nie 2,3%, ale 1,29% światła padającego. Dzięki temu prosty pomiar absorpcji może służyć jako źródło informacji o liczbie warstw grafenowych wyhodowanych na podłożu SiC.

Metoda CVD

Podczas prac nad udoskonalaniem metody sublimacji dr Włodzimierz Strupiński z ITME zaproponował, żeby zamiast sublimacji spróbować odkładania warstw węglow-

stopniu zależeć od defektów podłoża SiC. Kluczowa okazała się możliwość zablokowania procesu sublimacji poprzez przepływ argonu. Po zablokowaniu sublimacji do argonu dodawano niewielką domieszkę propanu, z którego na powierzchni SiC osadziły się warstwy węglowe.

Wstępne badania przy użyciu różnych technik pokazały, że proponowana metoda wzrostu może dostarczyć bardzo wysokiej jakości warstw grafenowych. Badania przy użyciu metody ARPES (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy) pokazały, że w warstwach uzyskanych metodą CVD nośniki zachowują się jak bezmasowe fermiony Diraca, dla których zależność energii od pędu jest liniowa. Jak wynika z badań ramanowskich, próbki uzyskane metodą CVD są znacznie mniej naprężone przez podłoże i wykazują znacznie lepszą jednorodność od warstw uzyskiwanych metodą sublimacji. Wysoką jakość warstw CVD potwierdzają badania przy użyciu skaningowej mikroskopii tunelowej.

Intensywne prace badawcze prowadzone nad grafenem na całym świecie potwierdzają, że jest to bardzo interesujący materiał z punktu widzenia procesów i zjawisk w nim zachodzących, jak też z punktu widzenia możliwych zastosowań. Bardzo ważne jest to, że w Polsce udało się dołączyć do światowych trendów i wyhodować wysokiej jakości grafen, którego właściwości optyczne, elektryczne nie odbiegają od najlepszych struktur dostępnych obecnie na świecie. ■

Chcesz wiedzieć więcej?

- Drabińska A., Borysiuk J., Strupiński W., Baranowski J.M. (2010). Optical Transmission of Epitaxial Graphene Layers on SiC in the Visible Spectral Range. *Materials Science Forum*, 645-648, 615-618.
- Drabińska A., Grodecki K., Strupiński W., Bożek R., Korona K.P., Wysmolek A., Stępniewski R., Baranowski J.M. (2010). Growth kinetics of epitaxial graphene on SiC substrates. *Phys. Rev. B* 81, 245410.
- Strupiński W., Grodecki K., Wysmolek A., Stępniewski R., Szkopek T., Gaskell P.E., Grneis A., Haberer D., Bożek R., Krupka J., and Baranowski J.M. (2011). Graphene Epitaxy by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* 11 (4), 1786-1791.
- Tworzydło J., Trauzettel B., Titov M., Rycerz A., and Beenakker C.W.J. (2006). Sub-Poissonian shot noise in graphene. *Phys. Rev. Lett.* 96, 246802.
- Wysmolek A., Tworzydło J., Drabińska A. (2011). Grafen - nowy dwuwymiarowy materiał. *Postępy Fizyki*, 62, 3, 94-103.

wych na podłożach SiC, używając metody CVD (Chemical Vapor Deposition). Jedną z zalet wykorzystania metody CVD na węglu krzemu byłoby wykorzystanie istniejących już rozwiązań, stosowanych w technologii urządzeń elektronicznych wykonywanych z SiC. W metodzie tej jakość uzyskiwanych warstw może w mniejszym

