



Grafeen: basis voor nieuwe elektronica

Tot enkele jaren geleden dacht men dat grafeen niet kon bestaan. Intussen is onderzoek aan grafeen – één enkele atoomlaag grafiet – uitgegroeid tot een van de meeste actieve gebieden in de vastestoffysica. De overweldigende belangstelling voor dit nieuwe materiaal komt voort uit de combinatie van de ongewone elektronische eigenschappen van grafeen, en het reële potentieel voor toepassingen in nano-elektronica.

Lieven Vandersypen en Alberto Morpugo

16

Grafeen is een tweedimensionaal kristal, opgebouwd uit een zeshoekig rooster van koolstofatomen, één atoomlaag dik (figuur 1). Anders dan in grafiet leidt de symmetrie van het kristalrooster ertoe dat elektronen in grafeen zich gedragen als relativistische deeltjes waarvan de beweging wordt beschreven door de relativistische Diracvergelijking in plaats van door de 'gewone' Schrödingervergelijking (zie kader). Dit leidt tot bijzonder verrassende en interessante elektronische eigenschappen. Zo is de snelheid van ladingsdragers in grafeen constant, zowat 300 keer lager dan de lichtsnelheid. Verder is grafeen elektrisch geleidend zelfs wanneer de ladingsdich-

heid naar nul gaat; een waarneming die nog steeds maar ten dele begrepen is. En grafeen is het eerste materiaal waarin het quantum-Halleffect bij kamertemperatuur is waargenomen (zie figuur 2), een quantum-Halleffect dat bovendien gekenmerkt wordt door half-gehele geleidingsplateaus in plaats van de conventionele gehele geleidingsplateaus.

Ook de optische, magnetische en mechanische eigenschappen zijn opmerkelijk. Zo leidt het spectrum van grafeen ertoe dat het materiaal $1/\pi \alpha$ ofwel $\sim 2,3\%$ van wit licht absorbeert (α is de fijnstructuurconstante, dus de absorptie hangt enkel af van fundamentele constanten). Hoewel het maar één atoomlaag dik is, is grafeen daardoor met het blote oog zichtbaar.

Ondanks die minimale dikte is grafeen ook ongewoon stijf en kan het vele micrometers horizontaal van een rand uitsteken zonder onder zijn eigen gewicht neer te vouwen zoals een blad papier.

Grafeen is echter niet alleen interessant vanuit een fundamenteel oogpunt. Er bestaat ook een reële kans dat dit nieuwe materiaal de basis kan vormen voor belangrijke nieuwe toepassingen van chemische sensoren tot batterijen en elektronica. De ver-

wachtingen voor toepassingen in de elektronica zijn gebaseerd op de hoge mobiliteit van elektronen in grafeen, die mee bepalend is voor de snelheid van transistors. Zelfs met de rudimentaire "plakbandmethode" voor de fabricage van grafeen (zie verderop in dit artikel) wordt nu al een mobiliteit van meer dan $10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ verkregen bij kamertemperatuur: tien keer hoger dan in silicium. Deze hoge mobiliteit blijft bestaan zelfs bij hoge dichtheden van ladingsdragers. Intrinsiek zou in grafeen van hoge kwaliteit een mobiliteit van $200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mogelijk moeten zijn bij kamertemperatuur, begrensd door verstrooiing aan roostertrillingen. De tweedimensionale structuur van grafeen biedt bovendien

Lieven Vandersypen (1972) is Antoni van Leeuwenhoek hoogleraar bij het Kavli Instituut voor Nanoscience aan de TU Delft. Hij deed zijn studies in Leuven en is gepromoveerd aan de Stanford Universiteit (2001). Sindsdien werkt hij bij de TU Delft.



L.M.K.Vandersypen@tudelft.nl

Alberto Morpugo (1968) haalde zijn Master aan de Universiteit van Genova (Italië). Voor zijn promotie-onderzoek aan de Universiteit van Groningen (1998) ontving hij de Miedema Prijs (2000). Na een tweejarig postdoctoraal verblijf aan de Stanford Universiteit is hij naar Delft getrokken, waar hij tot voor kort werkzaam was. Hij is nu hoogleraar aan de Universiteit van Genève in Zwitserland.



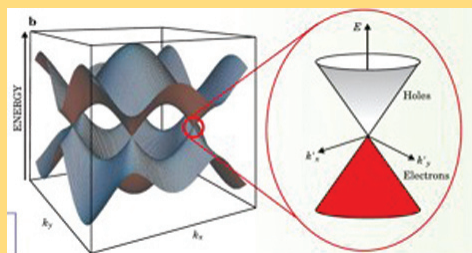
Grafeen in een notedop

De bandenstructuur voor het zeshoekige grafeenrooster kan eenvoudig berekend worden via een 'tight-binding' aanpak. Bij lage energie blijken de geleidings- en valentieband elkaar op 2 sets discrete punten raken (de zogeheten K en K' Diracpunten), die samen een zeshoekig rooster vormen in de reciproke ruimte. De dispersierelatie rond die punten is lineair (zie figuur), wat betekent dat elektronen en gaten door het materiaal bewegen met een constante snelheid (de Fermisnelheid, v_F). Ze gedragen zich dus als massaloze relativistische deeltjes, waarbij $v_F \sim 10^6$ m/s de rol speelt van een 'effectieve lichtsnelheid'.

Maar er is meer. De eenheidscel in een zeshoekig rooster bestaat uit twee atomen (de zogeheten A- en de B-atomen). De

golffunctie in grafeen heeft dan ook twee componenten, en wordt voorgesteld door een spinor of pseudo-spin, in analogie met de echte spin, die ook aanwezig is. Pseudo-spin 'op' ('neer') betekent dan dat de golffunctie volledig op de A-atomen (B-atomen) is geconcentreerd.

De Hamiltoniaan bij elk K-punt is dan een 2×2 matrix, en de bewegingsvergelijking is de tweedimensionale Diracvergelijking. Nu blijkt dat voor positieve (negatieve) eigentoestanden van de Hamiltoniaan rond K, de pseudo-spin steeds in (tegensteld aan) de bewegingsrichting wijst. Dit betekent dat elektronen (en gaten) chiraal zijn. Deze chiraliteit is ook aanwezig in dubbellaags grafeen hoewel ze in belangrijke details verschilt van die in enkellaags grafeen.



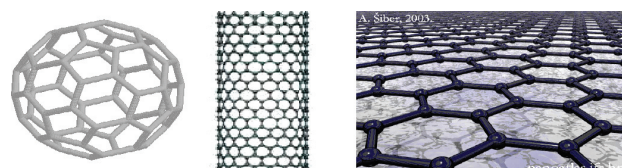
een praktisch voordeel voor elektronische toepassingen, in vergelijking met bijvoorbeeld eendimensionale koolstofnanobuisjes. Daarnaast laten de materiaaleigenschappen van zuiver grafeen naar verwachting relatief lange spinrelaxatie- en coherentietijden toe, wat aantrekkelijke perspectieven biedt voor spintronica en quantumrekenen.

Focus

Ons onderzoek gesubsidieerd door een FOM programma, richt zich op het begrijpen en in de greep krijgen van de fundamentele elektronische eigenschappen van grafeen, op het realiseren van nieuwe grafeen nanostructuren met potentieel voor praktische toepassingen, en op het ontwikkelen van geschikte technieken voor de synthese van grafeen. Voorbeelden van mogelijke componenten zijn veld-effecttransistoren gebaseerd op nieuwe schakelmechanismen, spin-injectie en gerelateerde componenten, qubits gemaakt met quantumpunten, en componenten die gebruik maken van onconventionele vrijheidsgraden.

De fundamentele en toepassingsgerichte aspecten van het onderzoek zijn onlosmakelijk met elkaar verbonden. Goed fundamenteel begrip is noodzakelijk om vruchtbare strategische keuzes te maken voor de realisatie van praktische grafeencomponenten. Deze zijn op hun beurt cruciaal voor het bestuderen van de fundamentele eigenschappen van grafeen.

Dit onderzoek vergt op alle vlakken een nauwe samenwerking tussen theorie, experimenten, en materiaalontwikkeling. Daarom brengen zeven groepen uit vier Nederlandse universiteiten hun expertise samen (Delft, Groningen, Leiden en Nijmegen). Meteen na de ontdekking van grafeen zijn Nederlandse groepen begonnen met onderzoek op grafeen, wat Nederland een uitstekende uitgangspositie heeft opgeleverd. Een nieuw FOM programma moet toelaten deze uitgangspositie te verzilveren.

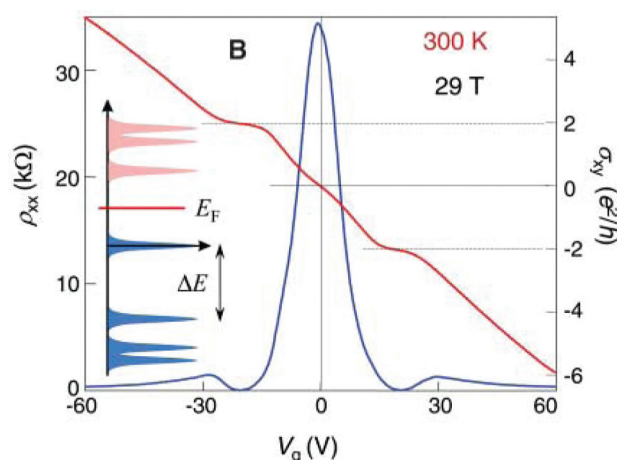


Figuur 1 Grafeen (rechts) is het twee-dimensionale (2D) broetje van fullerenen (0D; links) en koolstof nanobuisjes (1D, midden), die beide tot fascinerende ontdekkingen hebben geleid en nieuwe onderzoeksgebieden hebben ingeluid.

Diracdeeltjes doorgronden

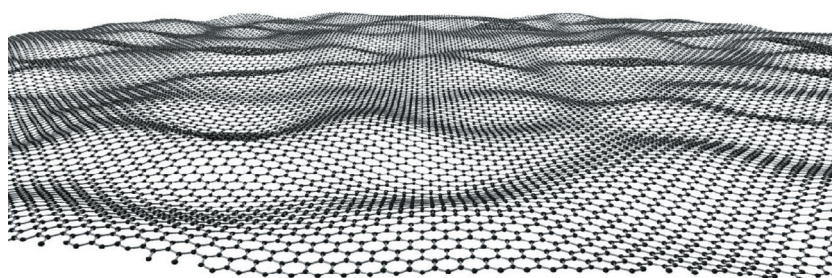
De microscopische eigenschappen van Dirac-elektronen verschillen in belangrijke mate van deze van elektronen beschreven door de Schrödingervergelijking. De oorsprong hiervan gaat terug naar de zeshoekige symmetrie van zowel het rooster in de reële ruimte als het rooster in de reciproke ruimte (zie kader), die leidt tot het bestaan van een 'pseudo-spin', 'chiraliteit', een lineaire dispersierelatie, een energiespectrum zonder bandkloof (bandgap), en symmetrie van elektronen en gaten.

De uitdaging is om te begrijpen welke gevolgen deze ongewone eigenschappen hebben voor de manier waarop Dirac-elektronen zich voortbewegen in het rooster en hoe de ladingsdra-



Figuur 2 Het quantum-Halleffect in grafeen is zelfs bij kamertemperatuur waargenomen zoals in deze data uit Nijmegen, en vertoont verschoven gekwantiseerde geleidingsplateaus [Science 315, 1379 (2007)].

Figuur 3 Grafeen blijkt enigszins gerimpeld te zijn, zoals in dit plaatje dat gebaseerd is op elektro-nendiffractie en berekeningen van een Stuttgart/Manchester/Nijmegen samenwerking [Nature, 446, 60 (2007)]. Het kwantitatieve effect van deze rimpels op de elektronische eigenschappen is momenteel nog een punt van discussie.



gers elkaar beïnvloeden. Nu al zijn theoretisch meerdere nieuwe verschijnselen voorspeld die uniek zijn voor Dirac-elektronen, en die experimenteel getest kunnen worden: instelbaar magnetisme aan de randen van smalle grafeenstrips, perfecte transmissie door potentiaalbarrières zonder beperking van hun hoogte, nieuwe quantum-Halltoestanden in zowel enkellaags als dubbellaags grafeen, ongewoon interferentiegedrag, enzovoort.

Van groot belang daarbij is de relatie tussen de elektronische en structurele eigenschappen van grafeen. Met name rimpels in het grafeenkristal (zie figuur 3), roosterdefecten en de koppeling met het substraat kunnen beperkingen inhouden voor de mobiliteit, spin-coherentietijden, en andere karakteristieken die van belang zijn voor de prestaties van toekomstige grafeencomponenten. Daarom zullen we metingen van de bulk elektronische eigenschappen correleren aan metingen van de lokale toestandsdichtheid

met probes zoals een rastersonde-microscop (STM). Verder zullen we bestuderen hoe de bandstructuur en de elektronische eigenschappen van grafeen beïnvloed worden door het substraat waarop het grafeen ligt.

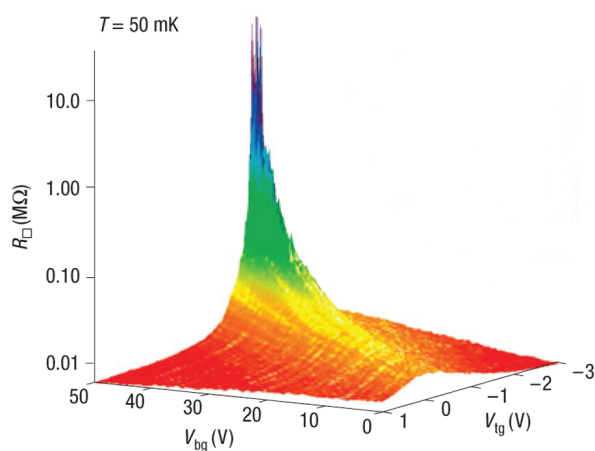
Grafeenschakelaars

Grafeen is een halfgeleider zonder bandkloof. In conventionele elektronica is de bandkloof echter essentieel om potentiaalbarrières voor elektronen aan en uit te schakelen, en zo elektrische stromen aan of uit te schakelen. Hoe kunnen we grafeen dan toch gebruiken in transistors?

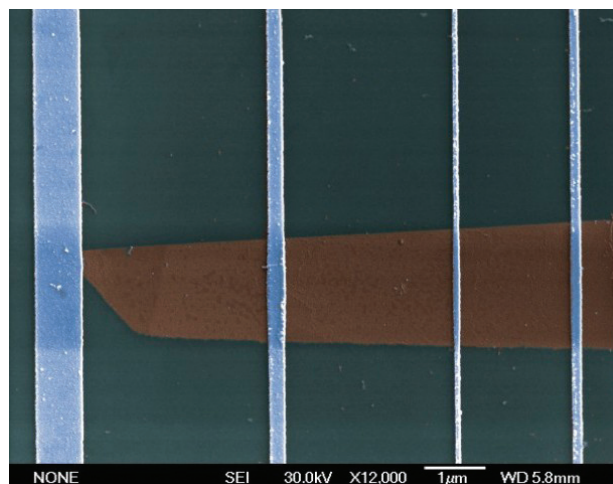
Een eerste aanpak die we zullen uittesten bestaat erin om grafeen zo te wijzigen dat toch een bandkloof gevormd wordt. Het blijkt dat dit mogelijk is door in structuren van dubbellaags grafeen een elektrisch veld aan te bieden loodrecht op de lagen. Dit elektrisch veld breekt de symmetrie in de potentiaal van de twee lagen en leidt zo tot het ontstaan van een bandkloof en halfgeleidend gedrag (zie figuur

4). Grafeen wordt ook halfgeleidend wanneer het uitgebeiteld wordt tot smalle reepjes (nanoribbons). Nanoribbons met een breedte van < 10 nm moeten volstaan om een bandkloof te creëren die groot genoeg is om bij kamertemperatuur te werken. Dergelijke ribbons kunnen zowel met 'top-down' (etsen) als 'bottom-up' (langs chemische weg) methodes vervaardigd worden.

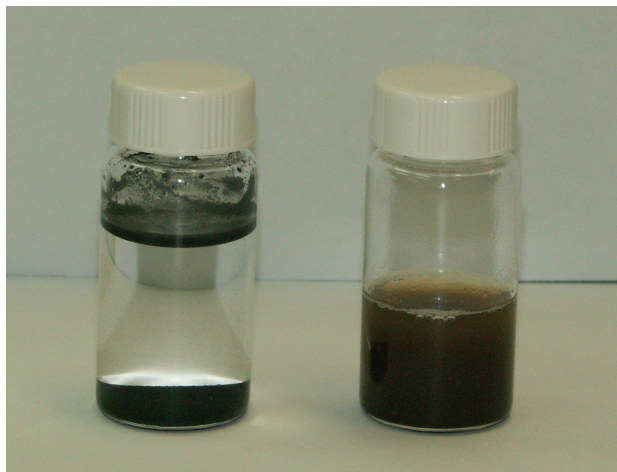
Een tweede strategie is om volledig nieuwe schakelmechanismen te bedenken. Een mooi voorbeeld hiervan is valleytronics, waarbij gebruik gemaakt wordt van een onconventionele vrijheidsgraad als informatiedrager: bezetting van de K-vallei (de toestanden rond het K-punt, zie kader) stelt een 0 voor, bezetting van de K'-vallei een 1. Er bestaan intussen reeds voorstellen voor filters die enkel elektronen in de ene of de andere vallei doorlaten. Twee opeenvolgende filters kunnen dienen als schakelaar: enkel als beide filters elektronen in dezelfde vallei doorlaten loopt er stroom. Om de vallei-vrijheidsgraad niet te verstoren moeten de randen van de grafeenstructuren wel langs een welbepaalde kristalrichting liggen. Dit is technologisch een hele opgave, maar niet ondenkbaar. Ook willen we het potentieel onderzoeken dat grafeen biedt voor spintronica en quantum-informatie met spins. De verwachting is dat spincoherentie- en spin-relaxatietijden erg lang kunnen zijn in grafeen omdat de twee belangrijkste intrinsieke spindecoherentiemechanismen veel zwakker zijn dan in andere materialen. Eerste



Figuur 4 De weerstand van dubbellaags grafeen verhoogt met enkele ordegrottes wanneer een elektrisch veld wordt aangelegd loodrecht op het grafeen, zoals uit dit resultaat van een meting in Delft blijkt [Nature Materials 7, 151 (2008)].



Figuur 5 Een stuk grafeen (in bruin) met kobaltcontacten (blauw-grijs), waarmee in Groningen spingepolariseerde elektronen zijn geïnjecteerd in grafeen, en gemeten is over welke afstand deze spinpolarisatie behouden blijft [Nature, 448, 571 (2007)].



Figuur 6 Zuiver grafiet is niet oplosbaar in water. Door het grafiet te oxideren, kunnen laagjes grafeenoxide losgemaakt worden van het grafiet en deze kunnen wel opgelost worden in water. Na enkele vervolgstappen kunnen via deze weg grafeenvlokken op een substraat verkregen worden. (foto RU Groningen).

metingen (zie figuur 5) geven aan dat verdere ontwikkelingen nodig zijn om deze lange tijden ook echt te halen.

Van plakband tot elektronica

Om grafeen te kunnen gebruiken in elektronische toepassingen, moet een technologie ontwikkeld worden voor goedkope massaproductie van grafeen van hoge kwaliteit. Vandaag worden bijna alle grafeen-experimenten uitgevoerd met vlokken grafeen die letterlijk met plakband zijn afgepeld van een korrel grafiet (grafiet wordt in mijnen gevonden maar is ook een bijproduct van hoogovens). Het plakband wordt dan op een siliciumoxide-silicium substraat gedrukt en sommige vlok-

keenen blijven achter op het substraat. Met een optische microscoop worden de grafeenvlokken gelokaliseerd. Hoewel dit een bijzonder toegankelijke techniek is in het laboratorium, is hij duidelijk niet geschikt om grote hoeveelheden aan te maken. Daarom zullen we zowel langs chemische weg als met epitaxiale technieken proberen grafeenfilms te maken. Door grafiet te oxideren kunnen individuele lagen (geoxideerd) grafeen worden losgemaakt uit het grafietkristal en in water worden opgelost (zie figuur 6). Het grafeenoxide kan dan naar een substraat getransfereerd worden, en in opeenvolgende stappen gereduceerd worden. Hiermee kunnen in principe grafeenfilms op een substraat worden verkregen, met afmetingen die enkel begrensd zijn door de afmetingen van het oorspronkelijke grafietkristal. Chemische functionalisatie, eventueel in patronen, biedt bijkomende mogelijkheden om grafeen de gewenste eigenschappen te geven. Met epitaxiale technieken zouden films van nage-

noeg onbeperkte afmetingen verkregen kunnen worden.

Het beste moet nog komen

Het onderzoek aan grafeen staat nog maar in de kinderschoenen maar het potentieel voor mogelijke toepassingen is nu al duidelijk. Bedrijven zoals Intel en IBM zijn daarom ook meteen op de kar gesprongen, en ondersteunen of verrichten grafeenonderzoek. Tegelijk biedt grafeen een van de meest vernieuwende platforms voor fundamenteel onderzoek. Waarneming van fenomenen uit de quantumelektrodynamica zoals Klein-tunneling en de Zitterbeweging is in de deeltjesfysica onbereikbaar maar wordt toegankelijk in grafeen-structuren. Het doel van het FOM programma is om vanuit deze fundamentele studies te onderzoeken in welke mate en hoe de belofte voor toepassingen kan waargemaakt worden. Sinds enkele maanden zijn we hard aan de slag.

Referenties

- 1 M.I. Katsnelson, Graphene: Carbon in two dimensions, *Materials Today* 10, 20 (2006).
- 2 A.K. Geim and K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Mat.* 6, 183 (2007).
- 3 A.K. Geim and A.H. MacDonald, Graphene: Exploring carbon flatland, *Physics To-day*, 60, 35 (Aug 2007).

Noot

Dit is de laatste in de serie van onderzoeksvergezichten op basis van goedgekeurde FOM programma's in 2008. Het begon met astrodeeltjesfysica in het maartnummer.

Reactie

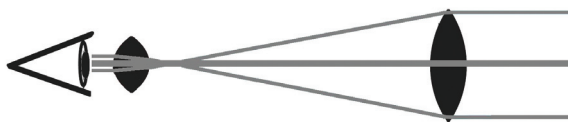
Baanbrekend?

Met veel belangstelling las ik het artikel van Eric Kirchner over de uitvinding van de telescoop in het oktobernummer van dit blad (74-10, pagina's 356-361). Met name de constatering dat de slechte glaskwaliteit de ontdekking van de telescoop in de weg heeft gestaan, is een interessant inzicht. Weer een bewijs, dat de ontwikkeling van wetenschap en techniek (technologie) elkaar beïnvloeden. In hetzelfde artikel doet zich echter een curieus verschijnsel voor. In figuur 2a zien we een brandpunt met, mogen we toch zeggen, baanbrekende kwaliteiten. Maar hoezeer dit ook tot de verbeel-

ding spreekt, het lijkt me toch dat Kepler, toen hij zijn astronomische telescoop bouwde, wist dat lichtstralen alleen breken op een grensvlak bij verschil in brekingsindex. Hieronder staat de figuur weergegeven met daarin de juiste stralengang. De voor veldslagen en zeeslagen belangrijke hoekvergroting van het

beeld komt in dit artikel niet tot uiting. Dit was, gecombineerd met de slechte glaskwaliteit, onvoldoende om het menselijk oog te overtreffen. Vermoedelijk is dit de belangrijkste reden voor de afwijzing van het octrooi door de Staten Generaal.

R.P. Frederik



Gecorrigeerde stralengang zoals hij in figuur 2a van het verhaal van Kirchner had moeten zijn.