



POLITECHNIKA WARSZAWSKA

WYDZIAŁ FIZYKI



PRACA DYPLOMOWA MAGISTERSKA

WŁASNOŚCI TRANSPORTOWE POJEDYNCZYCH
I WIELOKROTNYCH WARSTW GRAFENOWYCH

Autor:

Krzysztof GIBASIEWICZ

Promotor:

dr inż. Jarosław JUDEK

WARSZAWA, 3 sierpnia 2013

DEDYKACJA

This book is dedicated to one of the greatest mathematicians of all time: Carl Friedrich Gauss. Without him, this book wouldn't have been possible.

Dedykacja	i
Spis treści	ii
Wstęp	iv
1 Grafen	1
1.1 Struktura atomowa i własności mechaniczne	2
1.2 Własności elektronowe	2
1.2.1 Struktura pasmowa	3
1.2.2 Ruchliwość	4
1.2.3 Minimalna przewodność i gęstość stanów	5
1.2.4 Przerwa energetyczna	6
1.2.5 Efekty środowiskowe	7
1.2.6 Inne właściwości	8
1.3 Metody otrzymywania grafenu	8
1.3.1 Eksfoliacja	9
1.3.2 Epitaksja na węglu krzemu	10
1.3.3 Metoda CVD	10
1.4 Zastosowania	12
2 Transzystor FET z kanałem grafenowym	14
2.1 Tradycyjny tranzystor FET z izolowaną bramką	14
2.2 Transzystor FET z kanałem grafenowym	14
2.3 Proces produkcji tranzystorów z kanałem grafenowym	14
2.3.1 Struktury tranzystorów	14
2.3.2 Metoda produkcji tranzystorów	14
3 Pomiary elektryczne tranzystorów	15
3.1 Charakterystyki przejściowe i wyjściowe	15
3.2 Proces wygrzewania prądowego tranzystorów grafenowych	15

3.3 Ewolucja charakterystyk elektrycznych tranzystorów grafenowych wystawionych na działanie atmosfery	15
4 Podsumowanie	16
Spis tablic	17
Spis rysunków	18

Tutaj mają być jakieś słodkie ładne rzeczy o tym jaki to ten grafen jest super i jak ładnie zrewolucjonizuje elektronikę i ją zmniejszy żeby spełnione było prawo Moora.

Zgodnie z najnowszą definicją grafen to: „Cienka monowarstwa zbudowana z atomów węgla, ułożonych w dwuwymiarowej sieci o strukturze plastra miodu. Grafen jest podstawowym budulcem dla materiałów grafitowych o innych wymiarach. Może być zwinięty tworząc zero-wymiarowe fullereny, zrolowany w jednowymiarowe nanorurki lub spiętrzony w stos tworząc trójwymiarowy grafit”¹

Ta definicja pokazuje, że grafen stanowił ważny materiał, jeszcze zanim udało się znaleźć metodę jego otrzymywania,² ponieważ odgrywał ważną rolę w modelowaniu właściwości innych materiałów zbudowanych z węgla (fullereny, nanorurki).

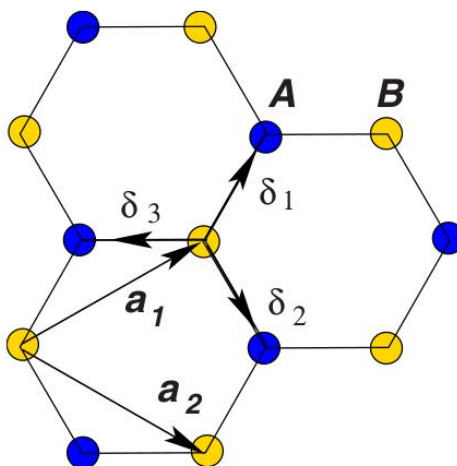
Poniższy rozdział ma na celu przybliżenie własności grafenu, dzięki którym możliwe zastosowania stanowią o dzisiejszym, niesamowitym zainteresowaniu ze strony naukowców z całego świata. Dodatkowo zostanie zaprezentowana i omówiona metoda jego otrzymywania, w której upatruje się największe nadzieje na otrzymywanie przemysłowych ilości tego niezwykłego materiału. Na sam koniec przedstawione zostaną niektóre z wielu zastosowań grafenu z naciskiem na tranzystory polowe z kanałem grafenowym, które stanowią główną oś niniejszej pracy.

¹(odnośnik do Geim, A. K. and Novoselov, K. S. (2007). "The rise of graphene". Nature Materials 6 (3): 183–191. Bibcode:2007NatMa...6..183G. doi:10.1038/nmat1849. PMID 17330084.)

²tutaj o początkach grafenu

1.1 Struktura atomowa i własności mechaniczne

Jeżeli skupimy się na pojedynczym atomie węgla tworzącym grafen, wtedy okaże się, że mamy do czynienia z hybrydyzacją typu sp^2 . Takie oddziaływanie między orbitalami s i p prowadzi do powstania bardzo silnych wiązań typu σ pomiędzy sąsiednimi atomami węgla. Te wiązania mają, zgodnie z zasadą Puliego, wypełnione powłoki elektronowe i tworzą głębokie pasmo walencyjne. Długość tego wiązania wynosi $1,42 \text{ \AA}$ i leżą one w jednej płaszczyźnie. To te wiązania decydują o tak dużej stabilności tego układu i o jego niezwykłych właściwościach mechanicznych. Wygląd tak powstałej sieci widoczny jest na rysunku 1.1.



Rysunek 1.1: Sieć atomowa grafenu

Na rysunku możemy zobaczyć, że sieć grafenu zbudowana jest z dwóch dwuwymiarowych sieci Bravais'ego (kolory niebieski i żółty), oznaczone literami A i B. Dodatkowo widoczne są wspomniane wcześniej trzy wiązania σ . Warto też wspomnieć o dwóch wektorach a_1 i a_2 , tworzących pojedynczą sieć Bravais'ego. O ile nie mają one, większego znaczenia dla samego opisu grafenu, o tyle warto o nich wspomnieć w kontekście nanorurek węglowych. Dzięki wielokrotnościom tych wektorów określa się tak zwany wektor chiralności nanorurki. Dzięki temu można poznać charakter nanorurki (metaliczny czy półprzewodnikowy).

Jako wynik takiej budowy sieci grafenu, jest on bardzo wytrzymały. Teoretycznie 100 razy bardziej wytrzymały niż stal o takiej samej grubości. Mimo wszystko jest on też bardzo lekki. Istnieje bardzo obrazowe porównanie obu tych właściwości. Gdyby wytworzyć grafenowy hamak o powierzchni 1 m^2 , to taki hamak byłby w stanie wytrzymać 4-kilogramowego kota. Jednocześnie sam hamak ważyłby mniej niż jego pojedynczy wąs. Dokładniej ważyłby $0,77 \text{ mg}$, jest to 10^5 razy mniej niż waga arkusza papieru o tej samej powierzchni.

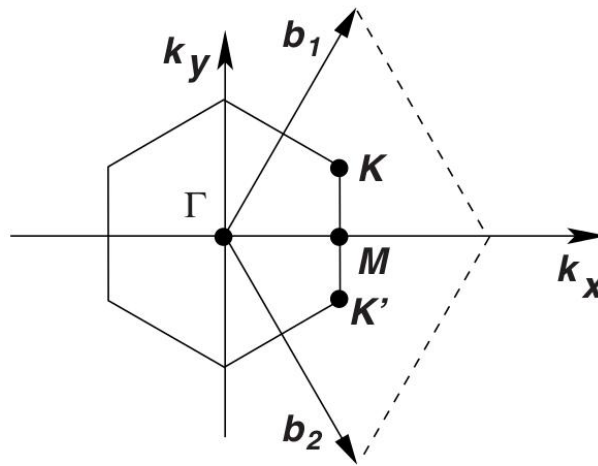
1.2 Własności elektronowe

Po utworzeniu 3 par typu sp^2 pozostaje jeden orbital typu p, będący prostopadły do powierzchni tworzonej przez wiązania typu σ . Wraz z niesparowanymi orbitalami typu p pocho-

dzącymi od sąsiednich atomów, tworzy on zdelokalizowane wiązanie typu π . Wiązania typu π są znacznie słabsze niż wiązania typu σ . Dodatkowo są one wypełnione tylko w połowie elektronami. Dlatego właśnie to wiązanie decyduje o niezwykłych właściwościach elektronicznych grafenu.

1.2.1 Struktura pasmowa

Na początku omówienia właściwości elektronicznych grafenu warto przedstawić sieć odwrotną dla tego materiału. Schemat pierwszej strefy Brillouina znajduje się na rysunku 1.2.



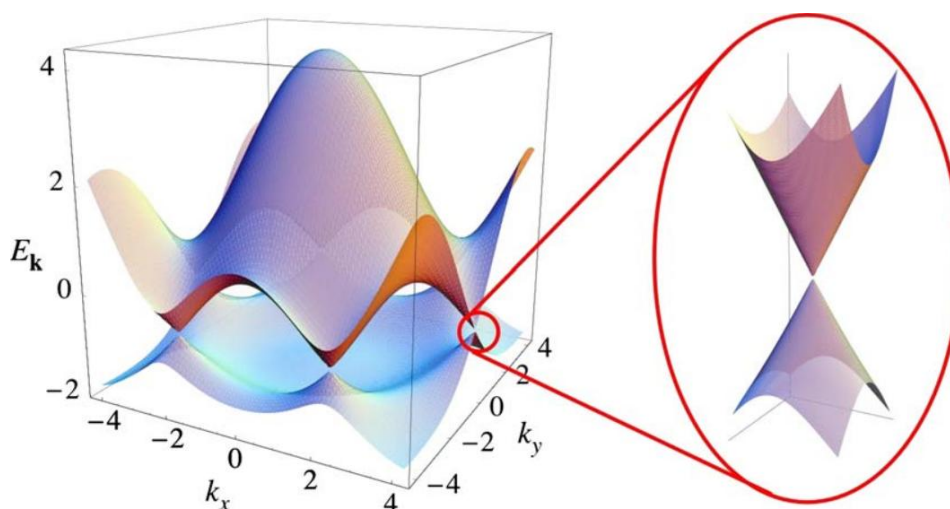
Rysunek 1.2: Sieć odwrotna grafenu

Zaznaczone są na nim punkty wysokiej symetrii (Γ , K i M). Dodatkowo pokazane zostały wektory b_1 i b_2 , opisujące sieć odwrotną. Warto zauważyć, że sieć odwrotna bardzo przypomina sieć atomową. Z geometrycznego punktu widzenia sieć odwrotna jest to obraz sieci atomowej obrócony o 30° . Operując w sieci odwrotnej można wyprowadzić zależność energii od położenia na płaszczyźnie wektora k . Najprostszą metodą otrzymania takiej zależności jest metoda ciasnego wiązania (*ang. Tight-binding method*). Prowadzi ona do następującej zależności energii:

$$E(\vec{k})_{\pm} = \pm t \sqrt{3 + f(\vec{k})} - t' f(\vec{k}) \quad (1.1)$$

$$f(\vec{k}) = 2 \cos(\sqrt{3} k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2} k_x a\right) \quad (1.2)$$

Oznaczenie t występujące w zależności 1.1 jest to energia przeskoku pomiędzy danym atomem a jego najbliższym sąsiadem (zmiana podsieci). Natomiast t' jest to energia przeskoku pomiędzy następnym najbliższym sąsiadem. Wartość $t \approx 2,8$ eV, natomiast $t' \approx 0,2$ eV. Na podstawie oby tych zależności 1.1, został narysowany wykres zależności energii w pierwszej strefie Brillouina, który został przedstawiony na rysunku 1.3. Ze wzoru 1.1 wynika też, że jeżeli energia t' jest różna od zera, wtedy pasmo przewodnictwa i walencyjne są asymetryczne. Dodatkowo zaznaczony został obszar w pobliżu punktu K .



Rysunek 1.3: Struktura pasmowa grafenu

Wyróżniony obszar to tak zwany stożek Diraca. Jest to w zasadzie najciekawsze miejsce na krajobrazie pasmowym z co najmniej dwóch powodów. Po pierwsze jest to miejsce, gdzie stykają się pasma przewodnictwa i walencyjne. Po drugie w pobliżu punktu K mamy do czynienia z liniową zależnością energii od wektora falowego. Najczęściej tą relację w przybliżeniu przybliża się w poprzez rozwinięcie w szereg i ograniczenie się do pierwszego wyrazu liniowego:

$$E(\vec{k}) = \pm v_F |\vec{k}| \quad (1.3)$$

Gdzie $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$ i jednocześnie $|\vec{q}| \ll |\vec{K}|$. v_F Jest to tak zwana prędkość Fermiego i wynosi $v_F = \frac{3ta}{2}$, a co do wartości $v_F \approx 10^6 \frac{m}{s}$. Taki wynik jest bardzo różny od typowej zależności dla materiałów stosowanych w elektronice, ponieważ zazwyczaj zależność energii jest funkcją kwadratową wektora falowego. Liniowa zależność świadczy o występowaniu cząstek bez masowych, zwanych bez masowymi fermionami Diraca. Taka zależność została potwierdzona eksperymentalnie. Takie kwazicząstki są bardziej podobne do fotonów niż do elektronów. To właśnie ta właściwość nośników występujących w grafenie stanowi o jego niespotykanych pośród innych materiałów właściwościach.

1.2.2 Ruchliwość

Dodatkowo bezmasowość nośników stanowi o bardzo wysokich ruchliwościach zarówno dla przewodnictwa dziurowego jak i elektronowego, co ważne nawet w temperaturach pokojowych. Jest to powszechnie uważane za największą zaletę tego materiału.

Ruchliwości z zakresu 10 000 - 15 000 $\frac{cm^2}{V \cdot s}$ są typowe dla grafenu eksfoliowanego na podłożu z SiO₂.¹ Jednak teoretyczne ograniczenia dla tego typu układów zostały przewidziane na 40 000 - 70 000 $\frac{cm^2}{V \cdot s}$ ²

¹Chen, J-H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M. & Fuhrer, M. S. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. Nature Nanotech.3, 206–209 (2008).

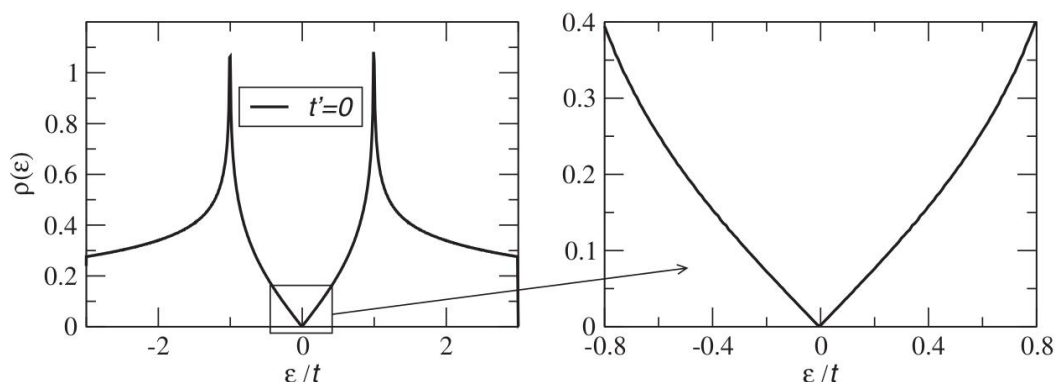
²to co wyżej i Chen, F., Xia, J., Ferry, D. K. & Tao, N. Dielectric screening enhanced performance in graphene FET. Nano Lett. 9, 2571–2574 (2009).

Co więcej przy założeniu braku defektów struktury i rozpraszaniu tylko na fononach akustycznych, przewidywana ruchliwość wynosi $200\,000 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ ³. Co ciekawe donosi się o zmierzonej ruchliwości dla grafenu zawieszonego swobodnie wynoszącej $10^6 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ ⁴. Dla grafenu otrzymanego metodą CVD na folii niklowej i przetransferowanego na podłoże, zmierzona ruchliwość przekraczała $3\,700 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ ⁵. Donosi się też o uzyskaniu grafenu wytwarzanego metodą CVD dającego średnią ruchliwość wynoszącą $7\,000 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ ⁶. Z punktu widzenia niniejszej pracy największe znaczenia mają wyniki otrzymywane dla grafenu CVD, ponieważ próbki tego typu były mierzone podczas pomiarów.

Te liczby robią wrażenie. Jednak należy na nie patrzeć trochę z dystansem porównując je z typowymi materiałami półprzewodnikowymi. Głównym powodem tego jest brak przerwy energetycznej. Ten problem zostanie omówiony szerzej w późniejszym podrozdziale, jednak problem został zaznaczony już tutaj.

1.2.3 Minimalna przewodność i gęstość stanów

Inną ważną właściwością jest minimalna przewodność grafenu występująca również blisko punktów Diraca. Według rozważań teoretycznych przewodność ta powinna wynosić $4 \frac{e^2}{h}$ (4 wynika z czterokrotnego zdegenerowania). Ta wartość jest poparta wynikami teoretycznymi⁹. Należy jednak pamiętać, że grafen na podłożu SiO_2 , wykazuje pewne pofalowanie co znajduje swoje odzwierciedlenie jako pojawienie się lokalnych nośników i co z tym związane: zwiększenie tej wartości. Istnienie takiej minimalnej przewodności związane jest z funkcją gęstości stanów w grafenie. Dla uproszczenia założmy, że pasma przewodnictwa i walencyjne są symetryczne. Wykres dla takiego założenia przedstawia obrazek 1.4.



Rysunek 1.4: Gęstość stanów

Założenie o symetrii pasm jest w pełni akceptowalne pod warunkiem ograniczenia się do punktów z bliskiego sąsiedztwa punktów Diraca w przestrzeni wektora falowego. W takim re-

³Morozov, V. S. et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. Phys. Rev. Lett. 100, 016602 (2008).

⁴Geim, A. Graphene update. Bull. Am. Phys. Soc. 55, abstr. J21.0004, <http://meetings.aps.org/link/BAPS.2010.MAR.J21.4> (2010).

⁵Kim, K-S. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. Nature 457, 706–710 (2009).

⁶<http://meetings.aps.org/Meeting/MAR13/Session/B6.6>

⁹Geim, A. K. and Novoselov, K. S. (2007). "The rise of graphene". Nature Materials 6 (3): 183–191. Bibcode:2007NatMa...6..183G. doi:10.1038/nmat1849. PMID 17330084.

żymie zależność energii od wektora falowego jest liniowa, zgodnie ze wzorem 1.3. Dodatkowo funkcję gęstości stanów można przedstawić przy pomocy następującego wzoru:

$$\rho(E) = \frac{2A_c}{\pi} \frac{|E|}{v_F^2} \quad (1.4)$$

Co zostało przedstawione w prawej części wykresu 1.4. Co świadczy o dobrym przybliżeniu gęstości stanów równaniem 1.4 dla dostatecznie małych energii. Wzór ten odpowiada gęstości stanów w komórce elementarnej. Uwzględniono w nim już poczwórną degenerację.

1.2.4 Przerwa energetyczna

Ze struktury pasmowej i funkcji gęstości stanów wynika, że grafen jest materiałem mającym charakter półmetal. Jest to o tyle ważne, że nie posiada on przerwy energetycznej. Przez wielu jest to uważane za główną wadę grafenu, co dyskwalifikuje go w ewentualnym zastąpieniu krzemu w dzisiejszej masowej produkcji elektroniki, która oparta jest na technologii CMOS (*ang. Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*). Taki brak przerwy powoduje, że urządzenia zbudowanego z użyciem grafenu jako głównego komponentu, nie dało by się po prostu wyłączyć, a jedynie sprowadzić do stanu minimalnego przewodnictwa. Wiąże się to z dużymi stratami mocy co oczywiście z punktu widzenia ewentualnych urządzeń elektronicznych jest niedopuszczalne. Jednak trwają usilne próby mające na celu otwarcie przerwy energetycznej grafenu. Jak na razie przedstawione zostały trzy główne metody. Są nimi: wytworzenie nanowstążki⁷, zastosowanie dwuwarstw, wytworzenie silnego odkształcenia jednoosiowego.⁸

Oczywiście każda z tych metod ma swoje wady. Nanowstążki muszą być bardzo wąskie (rzędu kilkudziesięciu nanometrów), dodatkowo, co bardzo ważne, muszą mieć bardzo dobrze zdefiniowane brzegi (nie ma znaczenia czy zig-zag, czy armchair). Jest to niezwykle trudne zadanie, co ogranicza je w przemysłowym zastosowaniu. Dodatkowym minusem jest znaczne zmniejszenie ruchliwości (głównej zalety grafenu) do poziomu poniżej $200 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ dla nanowstążek o szerokości 1-10 nm,⁹ oraz $1\,500 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ dla nanowstążki o szerokości 14 nm¹⁰. Dlatego pozwalając na upodobnienie grafenu do typowych materiałów półprzewodnikowych skutkuje zniszczeniem jego największej zalety, ogromnej ruchliwości.

Jeżeli chodzi o dwuwarstwę to dużym problemem staje się to, że pasma zaczynają stawać się paraboliczne. Przypominają te z typowych półprzewodników. Dodatkowo przerwa otwarta w ten sposób jest dość wąska i wynosi ok 200-250 meV. Znowu widoczne jest pogorszenie się ruchliwości.

Ostania metoda jest chyba najciekawsza. Zakłada ona silne, globalne odkształcenie jednoosiowe materiału. Przewiduje się, że odkształcenie powinno wynosić powyżej 20%. Na pierwszy rzut oka takie rozwiązanie wydaje się być najprostsze ze wszystkich. Jednak trudno jest je wykonać w praktyce. Dodatkowo nie wiadomo jaki wpływ mają odkształcenia nieosiowe lub lokalne na przerwę w grafenie. Na razie są to rozważania teoretyczne.

⁷nanoribbon

⁸Tutaj nawstawiać odnośników z grafenowego tranzystora

⁹26,62 grafenowy tranzystor

¹⁰45, grafenowy tranzystor

Podsumowując choć jest znanych co najmniej trzy metody otwarcia przerwy energetycznej w grafenie to jednak należy założyć, że póki co nie mają one znaczenia z punktu widzenia zastosowania ich do ewentualnej technologii produkcji przyrządów elektronicznych.

1.2.5 Efekty środowiskowe

Innym problemem jest oddziaływanie grafenu z otoczeniem. Ze względu na swoje rozmiary, grafen jest podatny na wszelkiego rodzaju zanieczyszczenia osiadające na jego powierzchni. Oczywiście tę wadę można przekuć w zaletę, np. wykorzystując ją do produkcji różnego rodzaju detektorów, nawet pojedynczych cząsteczek ¹¹. Niemniej jednak w zastosowaniach w charakterze tranzystorów jest to dość poważna wada. Chociażby z tego względu, że chcielibyśmy, aby nasze urządzenia posiadały tak stabilne parametry jak to tylko możliwe. Dodatkowo należy pamiętać, że same metody wytwarzania pozostawiają po sobie różnego rodzaju zanieczyszczenia, które w ogólności zachowują się jak domieszki. Dlatego proces produkcji grafenu praktycznie zawsze wymaga jakiegoś dodatkowego etapu, mającego zmniejszenie liczby zanieczyszczeń. Metody te nie są też doskonałe i otrzymany nimi grafen często posiada wady strukturalne (w zasadzie nie dotyczy to tylko grafenu otrzymywanego metodą eksfoliacji) .

Jedną z metod mających na celu poprawę jakości, jest tak zwane czyszczenie grafenu poprzez wygrzewanie gotowego urządzenia prądem elektrycznym o dużej gęstości, najczęściej w próżni. Taki proces zostanie opisany dokładniej w trakcie omawiania zagadnień dotyczących tranzystorów z kanałem grafenowym.

Innym problemem są zaburzenia w wysokości grafenu, spowodowane np. oddziaływaniem z podłożem. Takie fluktuacje wysokości zaburzają delikatną strukturę wiązań typu π , które jak już zostało wspomniane wcześniej mają najbardziej znaczący wpływ na własności elektronowe grafenu. Niestety nie ma na razie prostego sposobu rozwiązania tego problemu. Dodatkowo takie odkształcenia powodują również powstanie lokalnych naprężeń, co jak pokazano wcześniej może prowadzić nawet do otwarcia przerwy energetycznej.

Problematyczne są również wszelkie defekty struktury (pochodzące głównie z niedoskonałości procesu wytwarzania). Ich występowanie ma znaczący wpływ na pogorszenie się ruchliwości, poprzez zwiększenie rozpraszania na właśnie tych defektach. Dodatkowo takie defekty mogą powodować efekty tożsame z domieszkowaniem grafenu, co jest również niepożądanym efektem. Co ciekawe istnieją metody na poprawę jakości strukturalnej grafenu. Jedną z nich jest bombardowanie powierzchni grafenu atomami węgla w odpowiednich warunkach. Podczas tego procesu dochodzi do samonaprawy defektów polegających na braku atomu w węźle. Co ciekawe taka samonaprawa możliwa jest również w obecności niektórych gazów lub nawet bez żadnej "pomocy z zewnątrz" w postaci ciepła, ciśnienia, bombardowania cząstkami. ¹² Jest to naprawdę ciekawa właściwość tego materiału raczej niespotykana nigdzie indziej.

Podsumowując, wszystkim tym problemom możemy przyporządkować trzy podstawowe wpływy na własności elektronowe grafenu. Są nimi: pojawienie się przerwy energetycznej, degradacja ruchliwości i wreszcie efekty, które można utożsamiać z domieszkowaniem. Problem przerwy energetycznej był już omawiany oddzielnie dlatego nie będzie omawiany teraz. Degra-

¹¹odniesienie

¹²Graphene Reknits Its Holes

dacja ruchliwości jest przede wszystkim następstwem wytworzenia przerwy energetycznej w grafenie, defektami lub domieszkami. Ogólnie mówiąc wszystko co może zwiększyć rozpraszanie elektronów będzie prawdopodobnie degradowało ruchliwość w grafenie. Efekty domieszkowania są o tyle uciążliwe, że mają bardzo duży wpływ na własności gotowych urządzeń. Jak już wspomniano wcześniej grafen bardzo łatwo ulega domieszkowaniu co powoduje znaczne przesunięcia poziomu Fermiego w strukturze pasmowej. Jest to o tyle istotne, że nawet w obecności normalnej atmosfery widoczny jest ten efekt. Prawdopodobnie głównym winowajcą jest tutaj wszechobecna wilgoć i wytwarzanie się cienkiej warstewki wody na powierzchni grafenu, co w połączeniu z ewentualnymi większymi zanieczyszczeniami prowadzi do znacznych przesunięć poziomu Fermiego. Dla idealnie czystego i idealnie strukturalnego grafenu, poziom Fermiego znajduje się dokładnie na styku pasma przewodnictwa i walencyjnego, w stożku Diraca. Zmiana tego poziomu powoduje bardzo duże zmiany w charakterystykach np. tranzystorów typu FET (*ang. Field Effect Transistor*), co jest niedopuszczalne dla przemysłu. Jest to tematyka dość obszernie poruszona w niniejszej pracy, dokładniej w części eksperymentalnej.

1.2.6 Inne właściwości

Oczywiście grafen posiada wiele różnych innych właściwości czyniących go bardzo pożądanym materiałem. Do nich należą między innymi : wysoka przewodność cieplna ¹³ oraz mała absorbcja ¹⁴ światła z zakresu widzialnego. Ze względu na skończoną objętość niniejszej pracy zdecydowano o nie rozwijaniu tych właściwości jako mało istotnych z punktu widzenia zakresu materiału, o którym traktuje niniejsza praca.

1.3 Metody otrzymywania grafenu

Na dzień dzisiejszy znanych jest już kilka metod otrzymywania grafenu na potrzeby różnych zastosowań. Iskrą zapalną dla poszukiwań takich metod stało się doniesienie przez grupę naukowców z Manchesteru o opracowaniu metody otrzymywania tego materiału ¹⁵. Wcześniej panowało powszechne przekonanie, że grafen jako materiał dwuwymiarowy nie może istnieć w takiej postaci, ze względu na zbyt duże oscylacje termicznie poszczególnych atomów co w konsekwencji miałyby prowadzić do jego niestabilności. Był to przez długie lata główny powód dla, którego sprawa grafenu stanowiła tak zwaną ziemię niczyją". Po 2004 roku kiedy okazało się, że jednak grafen jest stabilny termodynamicznie i istnieje metoda jego otrzymywania, działalność twórcza wielu naukowców zwróciła się w jego stronę. Dlatego też w stosunkowo krótkim czasie powstało wiele różnych metod otrzymywania. W niniejszym podpunkcie zaprezentowana zostaną metody najbardziej typowe i dające stosunkowo najlepsze rezultaty. Warto jednak podkreślić, że próbki otrzymane różnymi metodami różnią się od siebie.

¹³przewodność cieplna

¹⁴mała absorbcja

¹⁵Tutaj odniesienie do pierwszej pracy

1.3.1 Eksfoliacja

Jak zostało wspomniane, metoda eksfoliacji jest pierwszą metodą otrzymywania grafenu w sposób powtarzalny. Została ona przedstawiona przez grupę naukowców z Manchesteru w 2004 roku. Jako ciekawostkę można powiedzieć, że przynajmniej w początkowej fazie, prace nad nią należały do tak zwanych "piątkowych projektów". Dopiero, gdy okazało się, że faktycznie możliwe jest wytworzenie grafenu tą metodą rozpoczęto poważne prace nad nią.

Ogólnie metoda opiera się na fakcie, że grafit jest materiałem zbudowanym z gotowych, niezliczonych warstw grafenowych. Wystarczy je tylko od siebie rozseparować. Dodatkowo wiadomo, że atomy w warstwach grafenu są ze sobą silnie związane wiązaniami typu σ . Natomiast poszczególne warstwy są ze sobą związane przy pomocy dużo słabszych wiązań Van der Waalsa. Do separacji warstw wykorzystano taśmę klejącą. Po nałożeniu na taśmę fragmentu grafitu, dokonywano wielokrotnych złożeń, przy każdym złożeniu rozdzielając warstwy. Po bardzo dużej liczbie takich złożeń taśmę z warstwami umieszczano w acetonie gdzie następował rozkład taśmy i kleju. Otrzymano warstwy grafenowe zawieszone w acetonie. Kolejnym krokiem było umieszczenie ich na podłożu krzemowym, pokrytym SiO_2 o odpowiedniej grubości. Grubość tlenku ma tutaj zasadnicze znaczenie ze względu na absorpcję światła przez grafen. Dla tlenków o grubościach 10 nm i 300 nm obserwuje się maksymalny kontrast pomiędzy obszarem pokrytym grafenem i obszarem podłoża. Ten rodzaj eksfoliacji nazywany jest mokrym, ze względu na użycie rozpuszczalnika pomiędzy procesem separacji a transferu.

Po około roku metoda została ulepszona przez usunięcie etapu rozpuszczania taśmy w acetonie, a transferu dokonuje się bezpośrednio z taśmy klejącej. W tym przypadku mówi się o suchej eksfoliacji. Po procesie transferu, następuje czasochłonny etap poszukiwań pojedynczych warstw. Do tego celu używany jest mikroskop optyczny dysponujący odpowiednim powiększeniem. Powiększenie jest niezbędne ze względu na małe rozmiary otrzymywanych warstw. W tym momencie ujawnia się największa wada tej metody. Nie może być mowy o jakiegokolwiek powtarzalności. Próbkę zazwyczaj są małe, rzędu pojedynczych mikrometrów, choć donosi się o warstwach grafenu otrzymanych tą metodą rzędu milimetrów i widocznych gołym okiem na powierzchni podłoża. Drugą wadą tej metody jest cena tak pozyskiwanego materiału, z uwzględnieniem znikomej wydajności i ogromu czasu potrzebnego na zlokalizowanie odpowiedniej warstwy.

Jednak ta metoda ma niezaprzeczalną zaletę. Grafen otrzymany dzięki niej jest bardzo wysokiej jakości strukturalnej, w zasadzie najlepszej. Dzięki czemu jest bardzo pożądanym do celów naukowych. Dodatkowo do jego wytworzenia nie są potrzebne ani wyspecjalizowany sprzęt. Ze względu na prostotę metodę można stosować nawet w warunkach domowych. Niestety wady tej metody całkowicie eliminują ją w zastosowaniach przemysłowych.

Warto wspomnieć, że sukces tej metody otworzył przed naukowcami możliwości badania również innych materiałów warstwowych np. siarczku molibdenu, lub siarczku wolframu. Oba te materiały są bardzo obiecującymi, wschodzącymi materiałami dla nanoelektroniki.

1.3.2 Epitaksja na węglu krzemu

Ta metoda w przeciwieństwie do poprzedniej wymaga już dość skomplikowanego sprzętu laboratoryjnego. Do wytwarzania grafenu tą metodą potrzeba bardzo wysokich próżni, rzędu 10^{-6} torra, przy jednocześnie zapewnieniu bardzo wysokich temperatur, rzędu 1 100 °C. Takie warunki są potrzebne ze względu na mechanizm tworzenia grafenu, jakim w tym przypadku jest, odparowywanie atomów krzemu z podłoża. Nadmiarowe atomy węgla organizują się wtedy do postaci grafenu. Dodatkowo ważne jest czy grafen będzie tworzony po stronie węglowej SiC czy po stronie krzemowej. Ma to duże znaczenie dla przyszłych właściwości grafenu.

Pomimo znacznego skomplikowania tej metody w porównaniu do poprzedniej. Ta metoda zapewnia grafen o dużych powierzchniach, porównywalnych do powierzchni podłoża na którym został przeprowadzony proces. Jest to zatem pierwszy warunek umożliwiający wdrożenie jej do przemysłowej produkcji grafenu.

Grafen otrzymany tą metodą jest dobrej jakości zarówno pod względem strukturalnym jak również pod względem parametrów elektronowych. Jak przykład wystarczy podać, że pierwsza wizualizacja struktury pasmowej w szczególności stożków Diraca została przeprowadzona po raz pierwszy w grafenie otrzymanym tą metodą. W materiale otrzymanym tą metodą obserwowane są bardzo wysokie ruchliwości, utrzymujące się nawet w wysokich temperaturach. Przez bardzo wysokie rozumie się tutaj bardzo zbliżone do tych otrzymywanych dla grafenu eksfoliowanego na powierzchni SiO_2 .

Kolejną zaletą jest to, że tak otrzymany grafen można poddawać procesom technologicznym, stosowanym już w przemyśle. Niestety wady tej metody z punktu widzenia zastosowań są znaczne. Przede wszystkim wysokie koszty sprzętu, wysokie ceny samych podłoży SiC, sprawiają, że grafen otrzymywany tą metodą jest po prostu drogi. Do tego dochodzą problemy z jego transferem na inne podłoża. Nie jest on niemożliwy jednak jest skomplikowany i znacznie pogarsza właściwości grafenu.¹⁶ Jak już wspomniano proces jest dość skomplikowany i zależy od bardzo wielu czynników. Jednak przy masowej produkcji nie ma to większego znaczenia, ponieważ po opanowaniu tego procesu i przy odpowiednim finansowaniu można przejść do używania tej metody na skalę przemysłową. Oczywiście metoda ta jest w dalszym ciągu rozwijana i ulepszana.

1.3.3 Metoda CVD

Pomimo, iż niniejsza metoda wydaje się być prosta, przynajmniej z pojęciowego punktu widzenia. To wcielenie jej w życie jest już sprawą dalece bardziej skomplikowaną. Mówiąc najprościej CVD polega na osadzeniu reagentów w postaci gazowej na powierzchni próbki. Jest to osiągnięte przy pomocy gazów pomocniczych będących nośnikami molekuł mających być osadzonymi na powierzchni próbki. Takie gazy o temperaturze zazwyczaj pokojowej, wprowadzane są do reaktora, osadzają się na powierzchni próbki. Należy dodać, że w reaktorze skład atmosfery jest dobrany w odpowiedni sposób. Całość jest ogrzewana. Gdy reagenty dotrą do powierzchni próbki zaczyna się reakcja syntezy, która tworzy ciekłą warstwę. Reagenty

¹⁶Transfer of graphene layers grown on SiC wafers to other substrates and their integration into field effect transistors

osadzają się na zasadzie kondensacji z formy gazowej. Następnie zużyte gazy są odpompowywane z reaktora. Temperatura próbki odgrywa bardzo istotną rolę, ponieważ to ona decyduje o charakterze zachodzących reakcji. Dlatego dokładana kontrola i stabilność temperatury jest w zasadzie podstawowym kryterium.

Sam proces osiadania cząsteczek gazu na próbce jest zazwyczaj bardzo powolny. Co skutkuje bardzo powolnym wzrostem warstw, typową prędkością wzrostu jest mikrometr na godzinę. Zaletą tak powolnego wzrostu jest możliwość precyzyjnej kontroli grubości warstw jak również dobra jakość otrzymanego materiału. Dlatego też metoda ta znajduje zastosowania również w produkcji materiałów półprzewodnikowych, często dla optoelektroniki. Istnieją dwie typowe odmiany tej metody różniące się wartością próżni w komorze reaktora. Próżnia jest bardzo pożądanym zjawiskiem podczas reakcji syntezy ze względu na ograniczenie prawdopodobieństwa zachodzenia innych, niepożądanych reakcji. Objawia się to czystością tak powstałej warstw i jednocześnie zapewnia równomierny wzrost na powierzchni całej próbki.

Wadą tej metody jest konieczność stosowania bardzo toksycznych i niebezpiecznych gazów jako prekursorów dla przyszłych warstw. Często są one dość niestabilne (jednak muszą być na tyle stabilne by w ogóle dało się je wprowadzić do komory reaktora). Dodatkowo zmieszane gazy wychodzące muszą być utylizowane w odpowiedni sposób, ponieważ zazwyczaj są one niebezpieczne dla życia i zdrowia ludzi. Często obecny wodór dodatkowo stwarza niebezpieczeństwo wybuchu.

Ograniczmy się jednak teraz tylko do grafenowego kontekstu tej metody. Ten proces składa się z dwóch podstawowych etapów. W pierwszym uzyskuje się prekursor do syntezy w reaktorze. Zazwyczaj taki prekursor powstaje w procesie pirolizy, co doprowadza do pojawienia się wolnych atomów węgla. Następnie tak otrzymane atomy wprowadzone zostają do komory reaktora, gdzie zachodzi drugi etap. Podczas tej fazy następuje synteza grafenu na powierzchni próbki. Problematiczne staje się już samo wprowadzenie takich rozseparowanych atomów węgla, ponieważ bardzo łatwo tworzą one węgiel amorficzny (sadzę). Innym problemem jest sam proces pirolizy, który wymaga bardzo dużych ilości ciepła, co wymaga stosowania metalicznych katalizatorów dla zmniejszenia potrzebnych temperatur.

Proces syntezy również wymaga dużych ilości ciepła, czyli wysokich temperatur. Bez użycia katalizatorów temperatury muszą sięgać 2 500 °C. Dlatego użycie katalizatorów staje się wręcz niezbędne. Dzięki katalizatorom udaje się obniżyć niezbędną temperaturę w komorze reaktora do poziomu około 1 000 °C. Jednak jego wprowadzenie sprawia, że w komorze mamy dodatkowy czynnik mogący reagować z innymi, przez co mogą zachodzić reakcje niepożądane z punktu widzenia wytwarzania grafenu. Przykładem może być wnikanie atomów węgla w głąb niklu (typowy pierwiastek podłoża używany do syntezy grafenu), efektywnie zmniejszając ilość dostępnych wolnych atomów węgla. Dlatego też bardzo ważne jest, aby móc dokładnie kontrolować warunki panujące na każdym z etapów procesu. Dzięki temu możliwe jest wytwarzanie grafenu o zadowalających właściwościach.

Mając wytworzony grafen wysokiej jakości na miedzianej folii, lub na podłożu z niklu, powstaje potrzeba transferu materiału na inne, często nieprzewodzące podłoże. To jest proces mający szczególne znaczenie dla struktury grafenu, ponieważ podczas tej procedury jest on bardzo podatny na wszelkiego rodzaju uszkodzenia. Co skutkuje obniżeniem jego jakości. Do-

datkowo opracowanie niezawodnej, dobrej metody przeprowadzenia transferu jest o tyle trudne, że nie do końca poznano charakter oddziaływania grafenu z podłożem na, którym został wyhodowany.

Typową metodą transferu, zwłaszcza dużych płatów grafenu jest użycie polimerów. Po wyjściu z reaktora, próbkę pokrywa się polimerem (PMMA). Mającym na celu stworzenie rusztowania dla grafenu. Następnie metaliczne podłoże zostaje wytrawione. Polimer wraz z grafenem zostaje nałożone na nasze docelowe podłoże. Ostatnim etapem jest zmycie polimeru. Ta metoda daje bardzo dobre efekty. To znaczy, nie prowadzi do zniszczeń w strukturze krystalicznej grafenu. Dlatego też, jest dość powszechnie stosowana i w niej upatruje się przemysłowe zastosowania.

Metoda CVD daje dodatkowo inne korzyści. Twierdzi się, że możliwe jest takie przygotowanie podłoża katalitycznego (najczęściej folia miedziana), aby wytworzony materiał od razu był domieszkowany, lub od razu posiadał przerwę energetyczną. Takie postępowanie bardzo ułatwiłoby produkcję, ponieważ skróciło by ewentualne operacje dokonywane na już gotowym materiale.

To wszystko sprawia, że metoda CVD jest bardzo obiecującą metodą w ewentualnych zastosowaniach przemysłowych.

Badania strukturalne grafenu

1.4 Zastosowania

Potencjalnych zastosowań dla grafenu jest bardzo wiele. Niektóre z nich są nieoczywiste na pierwszy rzut oka. Poniżej znajduje się kilka zastosowań, w których upatruje się całkiem spore nadzieje. Każde z zastosowań wykorzystuje jakąś niezwykłą właściwość lub kilka z nich. Jako, że grafen wykazuje niską absorpcję światła w zakresie widzialnym, został on zaproponowany jako przeźroczysta elektroda. Zarówno do ogniw fotowoltaicznych jak i dla wyświetlaczy ciekłokrystalicznych. Dodatkowym atutem grafenu jest jego zdolność do wytrzymywania dużych gęstości prądu. Niektórzy spekulują nawet, że mógłby zostać użyty jako medium przesyłowe.

Z dobrymi własnościami przewodzenia elektrycznego w parze idzie doskonale przewodnictwo cieplne. Znane są już gotowe zastosowania grafenu do odprowadzania ciepła z urządzeń elektronicznych.

Bardzo ciekawym wykorzystaniem własności mechanicznych jest membrana grafenowa, wprawiana w ruch przy pomocy mikroskopu sił atomowych. Dzięki zmianom w częstotliwości rezonansowej możliwe było wykrywanie osadzania się pojedynczych cząsteczek. W ten sposób otrzymano bardzo czułą wagę, lub mówiąc inaczej detektor pojedynczych cząstek.

Dość egzotycznym zastosowaniem tlenku grafenu (GO), jest stworzenie membrany, zdolnej do przepuszczania tylko cząsteczek wody. Dzięki temu można destylować alkohol w temperaturze pokojowej. Co zostało pokazane na przykładzie kiedy to zwiększono zawartość procentową wódki. Takie membrany mogłyby zrewolucjonizować rynek biopaliw, drastycznie obniżając koszty produkcji, oszczędzając przy tym dużo energii. Tę samą właściwość można też wykorzystać w drugą stronę, zbierając tylko przechodzącą wodę. Taki mechanizm pozwoliłby odsalać

wodę znacząco zmniejszając koszty i poprawiając jakość tak otrzymanej wody.

Całą gałąź zastosowań stanowi nanoelektronika.

ROZDZIAŁ 2

TRANZYSTOR FET Z KANAŁEM GRAFENOWYM

2.1 Tradycyjny tranzystor FET z izolowaną bramką

2.2 Tranzystor FET z kanałem grafenowym

2.3 Proces produkcji tranzystorów z kanałem grafenowym

2.3.1 Struktury tranzystorów

2.3.2 Metoda produkcji tranzystorów

Opis metodologii

Zdjęcia optyczne

ROZDZIAŁ 3

POMIARY ELEKTRYCZNE TRANZYSTORÓW

- 3.1 Charakterystyki przejściowe i wyjściowe**
- 3.2 Proces wygrzewania prądowego tranzystorów grafenowych**
- 3.3 Ewolucja charakterystyk elektrycznych tranzystorów grafenowych wystawionych na działanie atmosfery**

ROZDZIAŁ 4 _____

_____ PODSUMOWANIE

	SPIS TABLIC
--	-------------

1.1	Sieć atomowa grafenu	2
1.2	Sieć odwrotna grafenu	3
1.3	Struktura pasmowa grafenu	4
1.4	Gęstość stanów	5