

Grafeen: een wereld van nieuwe fysica

Jos Giesbers (1981) heeft natuurkunde gestudeerd in Nijmegen en is in 2005 afgestudeerd in AFM-lithografie in halfgeleider heterostructuren. Sindsdien zet hij dit project voort als promovendus aan het Laboratorium voor Hoge Magneetvelden (HFML) van de Radboud Universiteit Nijmegen. Bovendien is hij met de in dit artikel beschreven activiteiten over grafeen een nieuwe veelbelovende onderzoekslijn begonnen.

J.Giesbers@science.ru.nl



Uli Zeitler (1964) heeft natuurkunde gestudeerd in Konstanz en Grenoble. Na een promotieonderzoek aan het Max-Planck-Institut in Grenoble en postdocs in Nijmegen, Nottingham en Hannover is hij sinds 2002 werkzaam als UHD in de gecondenseerde materie bij het HFML in Nijmegen. Zijn onderzoek richt zich op quantumverschijnselen in hoge magneetvelden; sinds twee jaar omvat dit in het bijzonder ook de hoogveldeigenschappen van het nieuw ontdekte materiaal grafeen.

U.Zeitler@science.ru.nl



Jan Kees Maan (1949) is sinds 1992 hoogleraar in de gecondenseerde materie en directeur van het HFML in Nijmegen. Zijn onderzoek betreft de fundamentele eigenschappen van zowel top-down nanostructuren van halfgeleiders als bottom-up systemen gemaakt middels chemische zelforganisatie. Gezien de unieke mogelijkheden van het HFML spelen creatieve toepassingen van hoge magneetvelden een belangrijke rol.

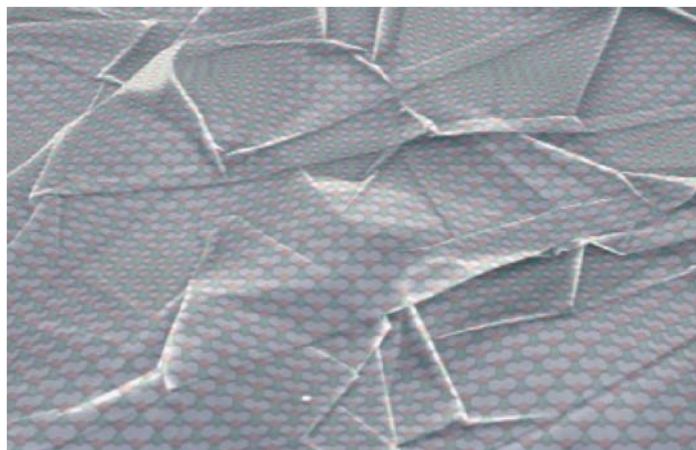
JC.Maan@science.ru.nl



Nieuwe materialen hebben eigenschappen die vaak beschreven kunnen worden met bestaande fysische modellen. Toch biedt dat soms nieuwe inzichten. Het recent ontdekte grafeen is hiervan een prominent voorbeeld. Grafeen is een enkele laag grafiet; koolstofatomen in de vorm van een tweedimensionale honingraat. Het heeft een uitstekende kristalkwaliteit en bijzondere elektronische eigenschappen. Elektronen in grafeen gedragen zich als massaloze relativistische deeltjes waardoor het als het ware mogelijk wordt om de quantumelektrodynamica te bestuderen in een potloodstreep. Daarnaast verandert het oude bekende heeltallige quantum-Halleffect in een halftallig quantum-Halleffect, wat tot op kamertemperatuur zichtbaar blijft; wel tien keer hoger dan ooit gezien. Deze laatste waarneming is niet alleen van grote betekenis voor ons begrip van quantumverschijnselen maar maakt ook de weg vrij voor tot nu toe nog ongekennde hoge-temperatuurtoepassingen van de quantumfysica in vaste stoffen.

376

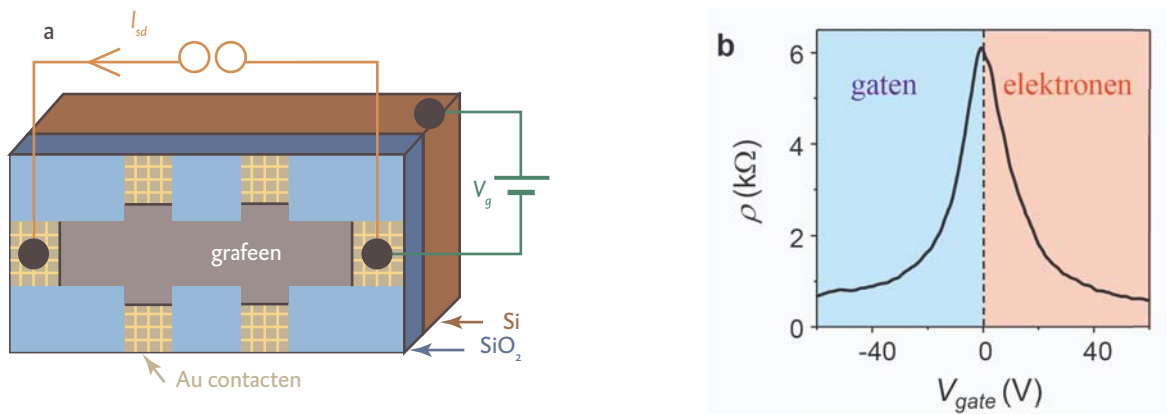
Figuur 1 Grafeen onder een elektronenmicroscoop. De projectie laat een artistieke impressie van het gegolfde honingraat-rooster zien.



WAT IS GRAFEEN?

Koolstof vormt de basis van de organische chemie en van de meest complexe structuren in de levende natuur, zoals dieren en planten. Er zijn verschillende verschijningsvormen van koolstof. Diamant is driedimensionaal, evenals grafiet, een opeenstapeling van tweedimensionale grafeenlaagjes. De recent gevonden koolstof nanobuisjes zijn fysisch gezien ééndimensionaal, terwijl fullerenen, ook wel buckyballen geheten, nuldimensionaal zijn. Tot nu toe werd verondersteld dat geïsoleerde grafeenlaagjes thermodynamisch onstabiel zouden zijn (theoretische schattingen wezen erop dat het spontaan zou kreukelen) waardoor grafeen alleen een puur theoretisch model was. In 2004 liet de groep van Andre Geim aan de Universiteit Manchester echter zien, dat een enkele laag van koolstof niet alleen bestaat als vrijstaand membraan (zie figuur 1), maar dat het bovendien echte tweedimensionale hexagonale kristallen van zeer hoge kwaliteit vormt [1].

De fabricagemethode voor grafeen is verrassend eenvoudig: een stukje plakband, een microscoop en een stukje grafiet volstaan. Met het plakband trekt men een paar lagen van het grafiet af, die men vervolgens door voorzichtig wrijven op een geschikt substraat kan brengen. Het is dan alleen nog maar een kwestie van zoeken naar de enkele laag grafeen tussen een veelvoud van dikkere grafietvlokken. Als substraat dient een silicium schijf met een 300 nm dikke isolerende oxidelaag. Het grafiet beïnvloedt het in-



Figuur 2 a) Ambipolaire veldeffecttransistor uit grafeen op een Si-SiO₂-substraat gemeten bij 4,2 K. b) Door aanleggen van een positieve (negatieve) spanning tussen de Si-gate en het grafeen worden elektronen (gaten) in de grafeenlaag geïnduceerd en de weerstand daalt. Opmerkelijk is dat de weerstand eindig blijft ($\pm 6 \text{ k}\Omega$) zelfs als er bij $V_g = 0$ noch elektronen noch gaten aanwezig zijn.

terferentiepatroon in dit tweelagensysteem (vergelijkbaar met de kleuren in een olievlék) waardoor een enkele laag grafeen al met een simpele optische microscoop te herkennen is.

ELEKTRISCH VELDEFFECT

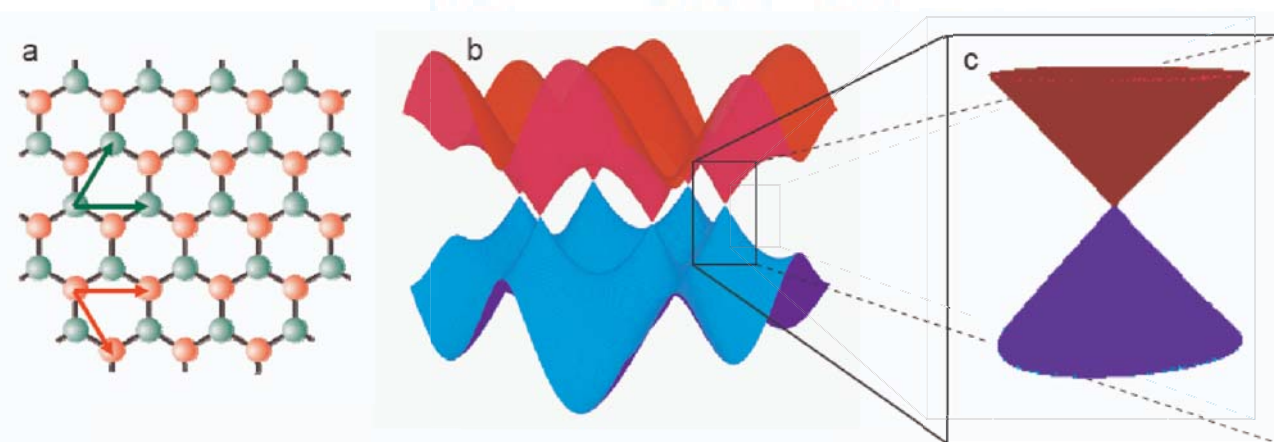
Dat grafeen zoveel aandacht krijgt komt vooral door zijn uitzonderlijke elektrische eigenschappen. De combinatie van grafeen en een Si/SiO₂-substraat levert een veldeffecttransistor (FET) (zie figuur 2). De FET bestaat uit een geleidingskanaal van grafeen tussen twee goudcontacten, waarvan de geleiding beïnvloed kan worden door een spanning, en daarmee een elektrisch veld, aan te leggen op de Si-gate. Een positieve gatespanning induceert een elektronenconcentratie, een negatieve gatespanning een gaten-

concentratie. De weerstand neemt af met een toenemende absolute waarde van de gatespanning. Als FET is grafeen in bepaalde zin uniek omdat zowel elektronen als gaten kunnen worden geïnduceerd (ambipolaire FET) en omdat de weerstand eindig is, zelfs als de ladingdragerconcentratie nul is (als er noch elektronen noch gaten in het geleidingskanaal aanwezig zijn). Bovendien geven de grote elektronensnelheden in grafeen aanleiding tot zeer snelle transistors, die in principe ook nog bij hoge temperaturen kunnen werken.

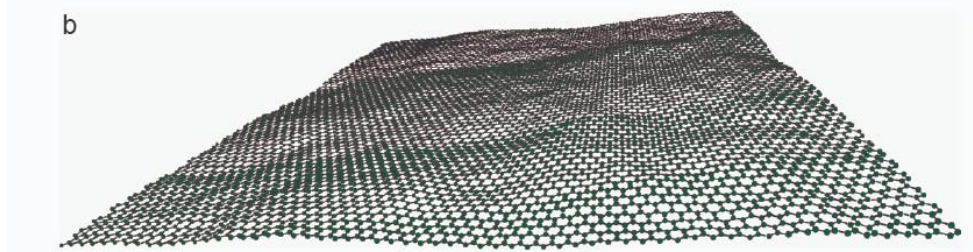
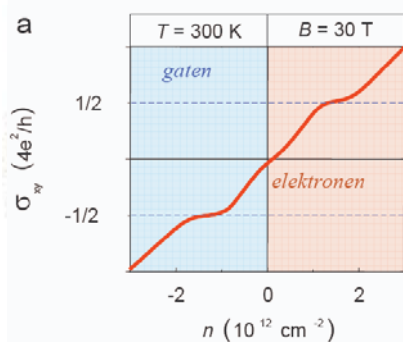
RELATIVISTISCHE ELEKTRONEN

Met behulp van deze FET's kan nu gekeken worden naar de elektronische eigenschappen van grafeen die in vergelijking met traditionele half-

geleiders uniek zijn. In conventionele halfgeleiders vertonen ladingdragers in het algemeen een kwadratische energie-impulsrelatie van massieve klassieke deeltjes, $E = p^2 / 2m^*$ (zie ook figuur 6a). m^* is hier de effectieve elektronenmassa bepaald door de bandstructuur van het materiaal, bijvoorbeeld $m^* = 0,067 m_e$ in GaAs en $m^* = 0,19 m_e$ in Si. Deze 'klassieke' beschrijving volstaat echter niet meer om het gedrag van ladingdragers in grafeen te begrijpen. Grafeen heeft namelijk een unieke bandstructuur bestaande uit een valentieband en een geleidingsband die elkaar in zes punten (de K -punten) van de Brillouinzone raken (zie figuur 3b). Bijzonder in grafeen is de lineaire relatie tussen de energie en het bijbehorende moment $\hbar k$ van elektronen en gaten rond de K -punten (zie



Figuur 3 Bandstructuur van grafeen. a) Het honingraatrooster van sterk covalent gebonden koolstof met een ongebonden elektron dat zich vrij over het tweedimensionaal grafeen kan verplaatsen. Het rooster bestaat uit twee driehoekige eenheidscellen, in de figuur aangegeven door de rood en groen gekleurde koolstofatomen. b) Bandstructuur van grafeen in een *tight-binding* model. Valentieband (blauw) en geleidingsband (rood) raken elkaar in de K -punten van de Brillouinzone. Rond het K -punt wordt de dispersie beschreven door een lineaire relatie, $E = \pm \hbar v_F |k|$. Het gevolg is dat elektronen effectief massaloes zijn en zich als het ware gedragen als een 'elektrisch geladen foton' oftewel chirale massaloeze Diracfermionen. Dit bijzondere punt wordt daarom ook wel Diracpunt genoemd.



Figuur 4 a) Kamertemperatuur quantum-Halleffect in grafen. Bij variatie van de concentratie ladingsdragers laat de Hallgeleiding plateaus bij waarden van $\pm 2e^2/h$ zien. Deze plateaus blijven in hoge magnetevelden (30 T) zelfs bij kamertemperatuur zichtbaar. b) Een met behulp van Monte Carlo-simulaties berekend oppervlak van grafen [6]. Duidelijk zichtbaar zijn de ribbels die zich in dit tweedimensionale kristal vormen.

figuur 3c). Deze zogenaamde dispersierelatie wordt beschreven door $E = \pm c\hbar|k|$ met een ladingsdragersnelheid $c \approx 10^6$ m/s, die onafhankelijk is van hun energie.

Omdat het honingraatrooster van grafen uit twee onafhankelijke driehoekige elementaire cellen bestaat, (zie rode en groene subrooster in figuur 3a), zijn er ook twee equivalente punten K en K' in de Brillouinzone nodig, om de elektronische toestanden in grafen volledig te beschrijven. Deze extra vrijheidsgraad wordt chiraliteit genoemd. Samen met de lineaire dispersie in grafen leidt dit ertoe, dat de ladingsdragers voldoen aan de Diracvergelijking (in tegenstelling tot de Schrödingervergelijking voor de 'klassieke' deeltjes). In plaats van de spin in de gewone Diracvergelijking voor vrije elektronen en positronen treedt de chiraliteit op als topologisch vrijheidsgraad. De ladingsdragers in grafen gedragen zich dus als chirale, massalose Diracfermionen. Zo kunnen verschijnselen van de quantumelektrodynamica, een gebied dat tot nu toe voorbehouden was aan hoge-energiefysici, nu ook in een redelijk eenvoudig vastestofstelsel onderzocht worden.

GRAFEEN IN EEN MAGNETISCH VELD

Een duidelijk gevolg van het relativistische gedrag van de ladingsdragers in grafen is te zien als we het in een magnetisch veld plaatsen. Algemeen geldt dat in een tweedimensionaal elektronensysteem in een loodrecht magnetisch veld de elektronenenergieën opsplitsen in discrete energieniveaus, zogenaamde Landauniveaus. Dit leidt tot het optreden van precies gequantiseerde plateaus in de Hallweerstand (de weerstand dwars op de stroomrichting), een verschijnsel dat quantum-Halleffect genoemd wordt (zie kader Quantum-Halleffect) [2]. De waarde van deze plateaus wordt alleen bepaald door de natuurconstanten h (constante van Planck) en e (elementaire lading) en een geheel getal N :

$$R_H = (1/N) \cdot (h/ge^2). \quad (1)$$

De extra factor g staat voor de ontarding van elk Landauniveau, bijvoorbeeld is $g=2$ in GaAs/AlGaAs-heterostructuren en $g=4$ in Si-MOFET's.

Ook in het tweedimensionale elektronensysteem in grafen is een quantum-Halleffect zichtbaar, maar hier blijkt de Hallweerstand gequantiseerd op halftallige waarden [3]:

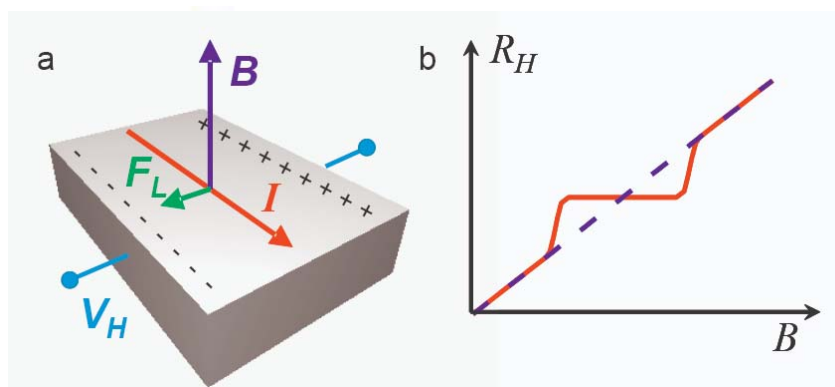
$$R_H = (1/(N+1/2)) \cdot (h/ge^2). \quad (2)$$

Net als in silicium is in grafen de ontardingsfactor $g=4$.

Deze nieuwe halftallige variant van het quantum-Halleffect is het relativistische equivalent van het klassieke heeltallige quantum-Halleffect en dus een direct gevolg van de eigenaardige Landauniveau structuur van chirale, massalose Diracfermionen (zie kader: Quantum-Halleffect in grafen).

QUANTUM-HALLEFFECT BIJ KAMERTEMPERATUUR

Tot voor kort was het quantum-Halleffect alleen meetbaar bij temperaturen onder de 30 Kelvin. In grafen echter, blijft dit effect zelfs bij kamertemperatuur bestaan [4] (zie figuur 4). Deze ontdekking is mede te danken aan de hoge magnetevelden (33 T) die in Nijmegen kunnen worden bereikt. Het quantum-Halleffect bij zulke hoge temperaturen is alleen zichtbaar indien de afstand tussen opeenvolgende Landauniveaus voldoende groot is. Als gevolg van het relativistische gedrag van de ladingsdragers in grafen en de daaruit volgende Landauniveau structuur is de afstand tussen het nulde en eerste Landauniveau bij 30 T bijna een factor 10 groter dan $k_B T$ bij kamertemperatuur. Deze situatie is echter niet voldoende om een quantum-Halleffect bij kamertemperatuur te kunnen waarnemen; een stof als InSb heeft een soortgelijke energieafstand en vertoont toch geen quantum-Halleffect. De noodzakelijke voorwaarde is de aanwezigheid van gelocaliseerde toestanden tussen de Landauniveaus (zie kader Quantum-Halleffect). In conventionele halfgeleiders wordt deze lokalisatie al voor temperaturen rond de 30 Kelvin volledig vernietigd. Bij grafen blijft het echter tot op hoge temperaturen bestaan vanwege het unieke potentiaallandschap. Dit landschap is speciaal omdat het tweedimensionale vrijstaande grafen kristal niet volko-



Figuur 5 a) Bewegende elektronen in een magnetisch veld ondervinden een Lorentzkracht wat leidt tot een Hallspanning loodrecht op het magnetisch veld en de stroomrichting. b) De Hallspanning neemt lineair toe met het magnetisch veld (blauwe curve). Voor een tweedimensionaal elektronensysteem gebeurt hetzelfde, alleen bij lage temperaturen vertoont de Hallspanning plateaus (rode curve), dit is het quantum-Halleffect.

men vlak is. Om de thermodynamische instabiliteit van een enkele grafietlaag tegen te gaan, vormt het kristal ribbels [5]. Dat het oppervlak van grafeen gegolfd is, volgt ook uit directe atomaire Monte Carlosimulaties [6] (zie figuur 4b). Dit gegolfde grafeenoppervlak geeft de grote potentiaalfuctuaties die nodig zijn voor het behouden van lokaliteit bij hoge temperaturen en dus van het quantum-Halleffect.

Naast zijn fundamentele betekenis wordt het quantum-Halleffect toegepast in een nauwkeurige weerstandsstandaard. De ontdekking van een quantum-Halleffect op kamertemperatuur in grafeen maakt dan de weg vrij voor een mogelijke hoogtemperatuur quantumstandaard van de elektrische weerstand.

EEN WERELD VAN NIEUWE FYSICA

Bovenstaande voorbeelden vormen een kleine selectie uit de vele fascinerende nieuwe verschijnselen, die het recent begonnen experimentele onderzoek aan grafeen heeft opgeleverd. Een onlangs verschenen overzichtsartikel behandelt daar een aantal van [7]. De verwachting is dat deze ontdekkingen nog maar het topje van de ijsberg zijn. Om het systeem volledig te begrijpen en toe te passen in nieuwe technologieën, is nog veel werk te doen. Zonder enige twijfel zal in de nabije toekomst meer nieuwe fysica worden ontdekt, waarbij hoge magneetvelden een toonaangevende rol zullen blijven spelen.

REFERENTIES

- 1 K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004); K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov and A.K. Geim, *PNAS* **102**, 10451 (2005).
- 2 K.v. Klitzing, C. Dorda and M. Pepper, *PRL* **45**, 494 (1980).
- 3 K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005); Y. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).
- 4 K.S. Novoselov, Z.Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J.C. Maan, G.S. Boebinger, P. Kim, A.K. Geim, *Science* **315**, 1379 (2007); A.J.M. Giesbers, U. Zeitler, M.I. Katsnelson, L.A. Ponomarenko, T.M. Ghulam, J.C. Maan, *Physical Review Letters*, in druk, arXiv:0706.2822 (2007).
- 5 J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, *Nature* **446**, 60 (2007).
- 6 A. Fasolino, J. H. Los, M. I. Katsnelson, *Nature Materials*, advanced online publication, doi:10.1038/nmat2011, 23 september 2007.
- 7 A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials* **6**, 183 (2007).

QUANTUM-HALLEFFECT

Elektronen met een snelheid v loodrecht op een magneetveld B , ondervinden een Lorentzkracht $F_L = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$, loodrecht op hun bewegingsrichting en loodrecht op het magneetveld. Dit veroorzaakt opbouw van ladingsdragers aan de randen van een sample en dus een spanning loodrecht op de stroomrichting (zie figuur 5a). Uiteindelijk compenseert de elektrostatistische kracht, veroorzaakt door deze zogenaamde Hallspanning, de Lorentzkracht waardoor de elektronen rechtdoor kunnen bewegen. De Hallspanning neemt lineair toe met het aangelegde magneetveld (zie figuur 5b).

In 1980 deed de Duitse fysicus Klaus von Klitzing de verrassende ontdekking dat de Hallweerstand R_H in een tweedimensionaal elektronen systeem (2DES) bij lage temperaturen afwijkt van dit eenvoudige lineaire verband en gequantiseerde plateaus in de weerstand R_H vertoont [2]: $R_H = (1/N) \cdot (h/ge^2)$. (3) N is een geheel getal, h de constante van Planck, e de elementaire lading en g de ontarding van het systeem (bijvoorbeeld $g=2$ voor GaAs en $g=4$ voor Si).

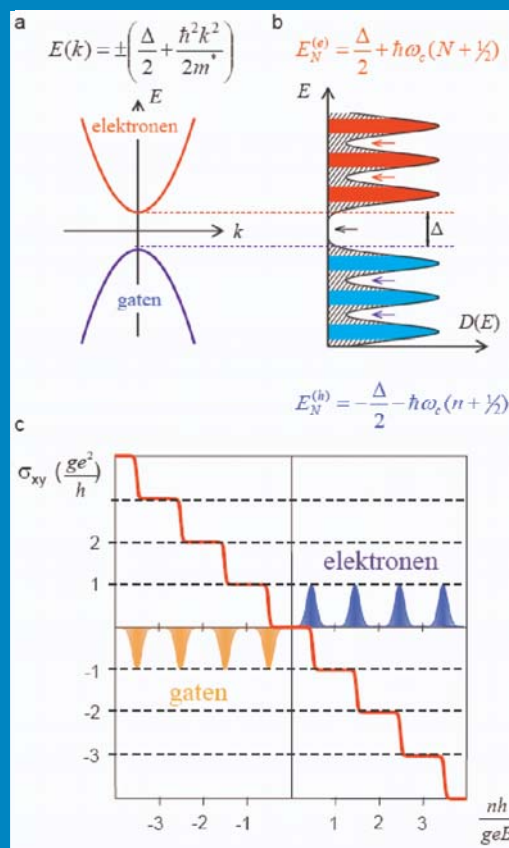
De weerstandswaarde $h/e^2 = 25,812807$ k Ω bevat alleen natuurconstanten en is dus onafhankelijk van het materiaal. Het quantum-Halleffect wordt tegenwoordig dan ook gebruikt om weerstanden met een absolute nauwkeurigheid van 10^{-9} te kalibreren.

Het quantum-Halleffect is gebaseerd op het opsplitsen van elektronische toestanden in een aangelegd magneetveld, in discrete, equidistante energieniveaus, zogenaamde Landauniveaus (zie figuur 6b). In elk niveau zijn $n_L = geB/nh$ (4) toestanden beschikbaar. Met n de tweedimensionale elektronenconcentratie.

Naast de Landauquantisatie is ook lokaliteit van elektronen tussen Landauniveaus nodig (gearceerde deel in figuur 6b). Lokalisatie ontstaat als gevolg van statische potentiaalfuctuaties in het 2DES. Gelokaliseerde elektronen lopen in een magneetveld op gesloten paden rond heuvels en dalen in dit potentiaallandschap en dragen niet bij aan het ladingstransport. In tegenstelling bewegen elektronen in uitgebreide toestanden zich wel van de ene zijde van een sample naar de andere en dragen dus wel bij aan het ladingstransport.

Als we het magneetveld verhogen stijgt het aantal mogelijke toestanden n_L voor elk Landauniveau (zie (4)) en verplaatst de Fermi-energie zich van één Landauniveau naar het volgende, onderliggende niveau (zie figuur 6b). Zolang de Fermi-energie over gelokaliseerde toestanden tussen twee Landauniveaus beweegt vertoont de Hallspanning een constante, gequantiseerde waarde. Zodra we beginnen uitgebreide toestanden nabij het midden van een Landauniveau op te vullen, verandert de Hallweerstand naar het volgende plateau. Lokalisatie van de elektronen tussen Landauniveaus is dus cruciaal om het optreden van gequantiseerde plateaus in de Hallweerstand te kunnen verklaren.

Figuur 6 Illustratie van het quantum-Halleffect in conventionele halfgeleiders: a) Parabolische dispersierelatie van elektronen en gaten in het tweedimensionale elektronengas van een conventionele halfgeleider met een gap Δ tussen valentieband en geleidingsband. Om het eenvoudig te houden gaan we bij deze illustratie uit van een identieke dispersie voor elektronen en gaten. b) Equidistante Landauniveaus van elektronen en gaten in een magneetveld met gelokaliseerde toestanden (gearceerd) tussen de Landauniveaus. c) Hallgeleiding (inverse Hallweerstand) als functie van de relatieve Landauniveaувulling (positief voor elektronen, negatief voor gaten) met plateaus bij heeltallige veelvoud van ge^2/h .



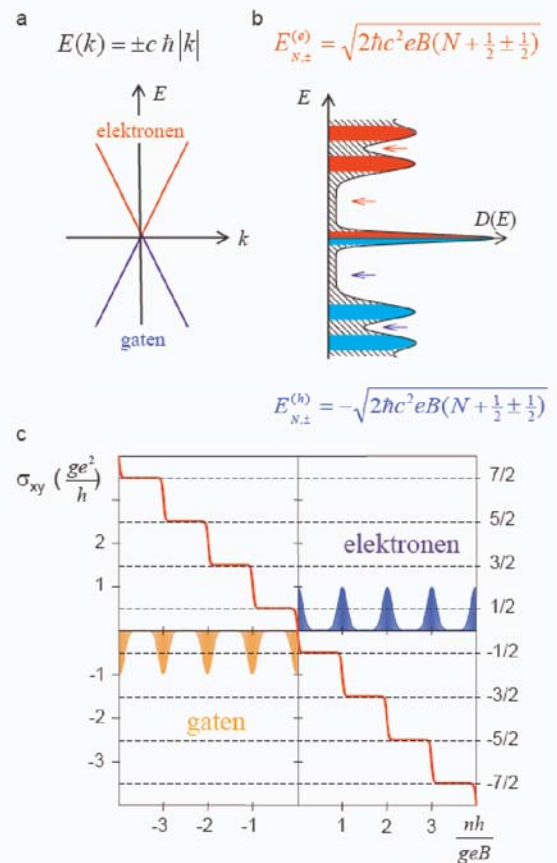
QUANTUM-HALLEFFECT IN GRAFEEN

Ook het energiespectrum van de ladingsdragers in grafeen in een magnetenveld wordt beschreven door discrete Landauniveaus. Echter, omdat grafeen een lineaire dispersierelatie heeft (zie figuur 7a) is de opsplitsing van de energieniveaus niet meer equidistant zoals in het geval van klassieke deeltjes. De Landauniveaus bevinden zich nu op (zie figuur 7b),

$$E_{N,\pm}^{(e,h)} = \pm \sqrt{2\hbar c^2 eB(N + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2})} \quad (5)$$

Het \pm teken voor de wortel staat voor elektronen in de geleidingsband (positieve energieën) en gaten in de valentieband (negatieve energieën) en N is een geheel getal. De Landauniveaus hebben weer een ontarding n_L zoals voor ieder tweedimensionaal systeem (zie vergelijking (4)).

Naast het 'licht'-achtige gedrag van de ladingsdragers leidt de honingraatstructuur van grafeen tot een extra topologische vrijheidsgraad, chiraliteit genaamd. Deze chiraliteit is afkomstig van de twee sub-roosters (zie figuur 3a) en leidt tot de extra $\pm 1/2$ term onder de wortel. Het zorgt er ook voor dat de grondtoestand van het laagste energieniveau voor zowel elektronen als gaten precies bij energie nul ligt. Dit nulde niveau is dus half gevuld met elektronen en half gevuld met gaten (ieder met tegengestelde chiraliteit) waardoor het eerste quantum-Hallplateau al bij een halfvullige waarde verschijnt en het zogenaamde halfvullige quantum-Halleffect optreedt (zie figuur 7c). De Hallgeleiding (de inverse van de Hallweerstand) is nu gequantiseerd in halfvullige veelvouden van ge^2/h .



Figuur 7

Illustratie van het quantum-Halleffect in grafeen: a) Lineaire dispersie van elektronen (rood) en gaten (blauw) in grafeen rond het Diracpunt. b) Niet-equidistante Landauniveaus van massalozе chirale Diracfermionen in een magnetenveld. Het Landauniveau bij $E=0$ wordt gedeeld door elektronen en gaten met tegengestelde chiraliteit. c) Illustratie van het resulterende halfvullige quantum-Halleffect in grafeen met plateaus in de Hallgeleiding bij halfvullige veelvouden van ge^2/h .