

Författare: Filip Herbertsson
Handledare: Stefan Rosén, Omid Habibpour
Datum: 30-04-2019



Undersökning av laddningsbärarnas typ, densitet och mobilitet i väteinterkalerat epitaxiellt grafen

Gymnasiearbete 100p
Naturvetenskapsprogrammet
Haganässkolan, Älmhult

Abstract

Graphene is an allotrope of carbon that has sparked a lot of interest because of its recently discovered extraordinary properties. Due to the promising potential of graphene in high frequency electronic devices, electric properties of hydrogen intercalated epitaxial graphene is assessed through the van der Pauw method. The attributes tested are the density, mobility and type of the charge carriers as well as the sheet resistance of the sample. The density was determined to be around $1,8 \cdot 10^{13} / \text{cm}^2$ and the carrier type is holes. The switch from electrons to holes as the majority carrier is thought to be caused by the hydrogen atoms giving the graphene a positive doping. It is also a sign of the successful intercalation of the sample, meaning the substrate is no longer a large contributor of charge to the graphene. The mobility was around $1900 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Through a literature study it is demonstrated that the mobility is mostly restricted by the large carrier density through carrier-carrier interactions. In order to further increase mobility it is proposed to limit the doping by hydrogen.

Inledning

Utvecklingen av elektronisk utrustning har under de senaste årtiondena exploderat och lett fram till den högteknologiska värld som vi lever i idag. Den mest grundläggande delen för beräkningsförmågan hos en dator ligger i transistorerna i processorn. De kan släppa igenom eller stoppa elektriska strömmar, och när de kombineras till logiska grindar kan elementära operationer genomföras på binära tal (1). Moores-lag, som förutspår att utvecklingen av processorerna gör att de blir dubbelt så snabba vartannat år, har hittills uppehållits främst genom att göra transistorerna mindre så att allt fler får plats på kretskortet. Fler transistorer leder till högre frekvens, vilket innebär högre beräkningsförmåga (2).

Dagens transistorer är beroende av grundämnet kisel på grund av att det kan agera som en halvledare. Utvecklingen av kiseltransistorer har dock börjat nå sina gränser då det inte längre går att göra dem mindre och snabbare. För att kunna ge datorerna ytterligare högre frekvens krävs därför ett nytt material till transistorerna som har möjlighet att skapa mindre kretsar, varav ett sådant material är grafen (3). Grafen är ett material som består av ett lager kol med tjockleken av en atom. Kolatomerna sitter i ett hexagonalt mönster och detta mönstret ger upphov till elektriska egenskaper som är fördelaktiga i teknologiska applikationer (4).

Det som leder elektricitet genom ett material är så kallade laddningsbärare. En laddningsbärare kan antingen vara en elektron eller ett hål där en elektron kunde ha varit (5). Om den dominerande laddningsbäraren är elektroner är materialet negativt dopat eftersom elektroner är negativt laddade. Om istället elektronhålerna är i majoritet är materialet positivt dopat. Dopningen av ett material är en egenskap som bland annat används när man tillverkar transistorer. Dopningen kan även vara stark eller svag vilket visar sig i densiteten av laddningsbärarna. Ifall laddningsbärardensiteten är hög innebär det att det finns många av de dominanta laddningsbärarna och därför är även materialet starkt dopat (6).

Det är olika lätt för laddningsbärare att ta sig fram i olika material. Denna egenskap kallas för laddningsbärarnas mobilitet och är av extra stor betydelse eftersom den bestämmer vid vilken frekvens ett material kan arbeta. I ett material med hög mobilitet har elektronerna större möjlighet att röra sig vilket innebär att en ström kan uppstå och avta snabbare och kretsen kan

därmed växla strömmen med en högre frekvens (7). Här spelar grafen en viktig roll eftersom det i tidigare studier har visats att grafen har exceptionellt hög mobilitet (8). Kopplat till mobiliteten finns också resistiviteten som säger hur stor spänning som krävs för att föra en viss ström genom materialet. Då grafen är ett material med en tvådimensionell struktur används lagerresistans som mått istället för den normala resistiviteten.

Grafenet som undersöks är epitaxiellt grafen tillverkat genom att det har kristalliserats ovanpå ett substrat av kiselkarbid. Mellan kiselkarbiden och grafenlagret finns en gränsyta bestående av grafen som är bundet till kiselkarbiden. Det har även väteinterkalerats, vilket innebär att det har genomgått en behandling med vätgas under höga temperaturer. En teori är att väteinterkaleringen bryter de kovalenta bindningarna mellan gränssytan och substratet vilket skulle skapa ett till grafenlager. Vätet kan även binda till de lösa kiselbindningar i substratet som kan bidra med elektroner till grafenlagret genom att förflytta elektroner till gränssytan och på så sätt förstärka en negativ dopning av materialet. Förhoppningen är att om dessa bindningar blir mättade samt om gränssytan inte är bunden till substratet kommer den inte påverka de elektriska egenskaperna av grafenet i samma utsträckning (8).

Syftet med undersökningen är att utforska de elektriska egenskaperna hos väteinterkalerat epitaxiellt grafen. Laddningsbärarnas densitet, mobilitet samt materialets lagerresistans ska utredas. Även materialets dopning ska bestämmas. Huruvida dessa egenskaper kan förbättras för att materialet ska bli bättre lämpat för teknologiska applikationer ska utredas, och genom en litteraturstudie förklaras vad som påverkar mobiliteten. Dessutom bedöms om produktionsmetoden lyckats skapa ett preparat med uniforma egenskaper.

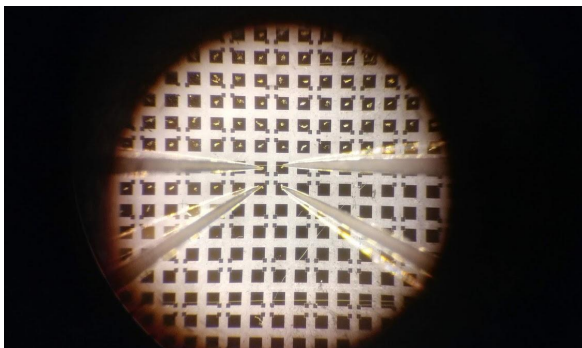
Metod

Preparatet som testades bestod av 132 enheter med grafenprov fördelat på 12 rader och 11 kolumner. Varje enhet består av ett grafenprov i mitten med fyra elektroder som har stor kontaktyta placerade utanför grafenets hörn, vilket kan ses i figur 1. Elektrodena och grafenet är sammankopplat med varandra genom en mindre bit elektriskt ledande material för att säkerställa att mätningarna utgår så nära hörnen av grafenet som möjligt. Metoden drar nytta av Hall-effekten som innebär att elektriskt laddade partiklar som rör sig i ett magnetiskt

fält kommer påverkas av en kraft som är vinkelrät mot magnetfältet och rörelseriktningen. Utförandet av testet följer Van der Pauw-metoden som består av att fyra sonder placeras i hörnen på det materialet som man vill testa (9), som i figur 1 och figur 2.

Därefter mäts resistansen längs med de fyra längderna och lagerresistansen kan beräknas. Sedan förs en magnet över provet och en ström förs genom två hörn. Då uppstår en Hall-spänning mellan de två hörnen som är vinkelräta mot strömmen och denna mäts. Därefter roteras magneten och testet utförs en gång till, den här gången med omvänt magnetiskt fält. Med dessa mätningar kan laddningsbärarnas densitet samt mobilitet beräknas. Från densiteten bestäms även om dopningen är positiv eller negativ (9).

Testet utfördes i en HL5500PC Hall Effect Measurement System från Bio-Rad. Mätdata beräknades direkt om till testvärdena i styrprogrammet till mätmaskinen. Alla tester genomfördes vid rumstemperatur.



Figur 1: Grafenpreparatet sett genom ett mikroskop. De svarta kvadraterna är elektroder och mellan fyra elektroder sitter ett grafenprov.

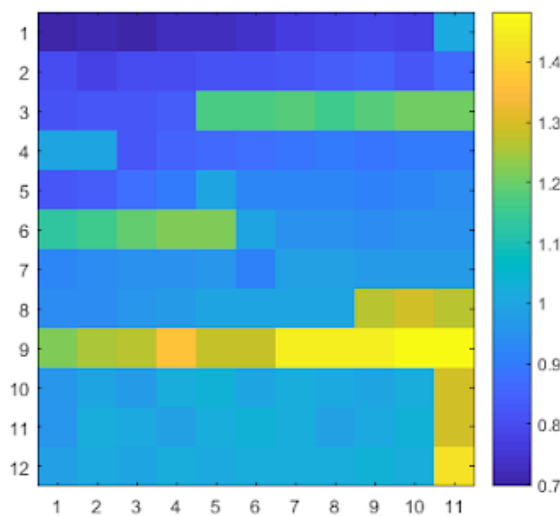


Figur 2: Visar mätmaskinen. Sonderna i Hall-effektmetaren är placerade på elektroderna i varsitt hörn i en grafenbit.

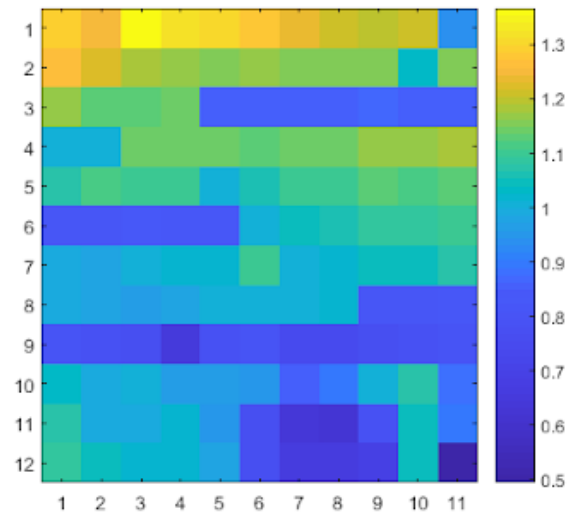
Resultat

Under försöket upptäcktes ett antal enheter som inte fungerade korrekt och därför gav ett annat utslag än närliggande enheter, vilket tydligast kan ses i figurerna 3a, 3b. Dessa kunde identifieras genom att de hade dålig symmetri mellan resistansmätningarna i de olika längderna. Det gick även att utläsa visuellt på enheterna då samtliga hade repor som korsade två eller fler av elektroderna, och på så sätt givit elektriciteten en annan väg att gå.

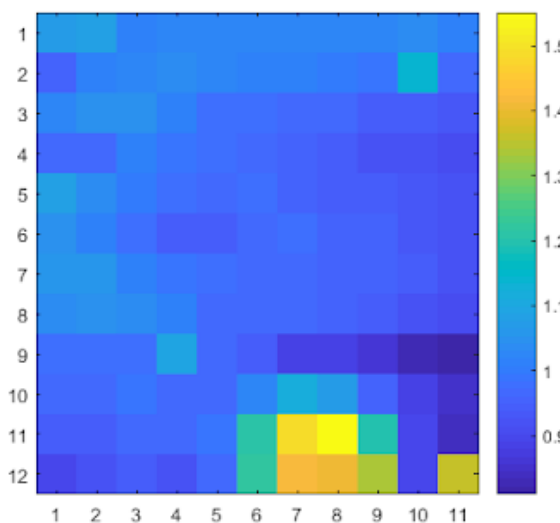
a)



b)



c)

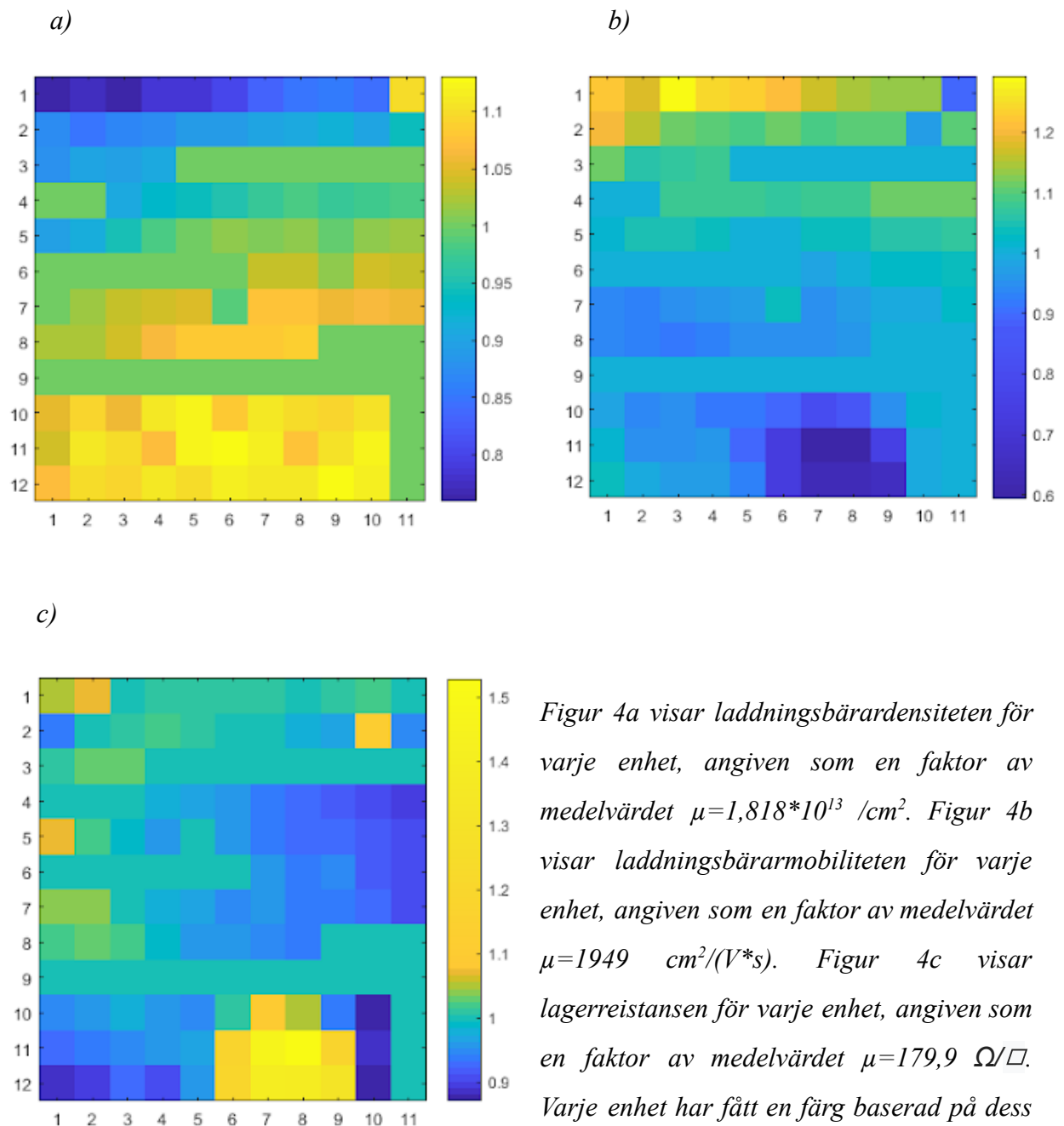


Figur 3a visar laddningsbärardensiteten för varje enhet, angiven som en faktor av medelvärdet $\mu=1,979 \cdot 10^{13} / \text{cm}^2$. Figur 3b visar laddningsbärarmobiliteten för varje enhet, angiven som en faktor av medelvärdet $\mu=1844 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Figur 3c visar lagerreistansen för varje enhet, angiven som en faktor av medelvärdet $\mu=177,2 \Omega/\square$. Varje enhet har fått en färg baserad på dess värde. Fyra av enheterna var så skadade att det inte

gick att få fram några mätdata, dessa fick istället medelvärdet av resterande enheters värden.

Totalt uppgick det till 33 skadade enheter. Då dessa inte var representativa för materialets egenskaper gavs de medelvärdet av resterande enheter och nya grafer togs fram.

I samtliga av figurerna 4a, 4b och 4c kan man nu se en lutning av värdena vertikalt, där densiteten ökar medan mobiliteten och lagerresistansen minskar när man kommer längre ner



Figur 4a visar laddningsbärardensiteten för varje enhet, angiven som en faktor av medelvärdet $\mu=1,818 \cdot 10^{13} / \text{cm}^2$. Figur 4b visar laddningsbärarmobiliteten för varje enhet, angiven som en faktor av medelvärdet $\mu=1949 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Figur 4c visar lagerresistansen för varje enhet, angiven som en faktor av medelvärdet $\mu=179,9 \Omega/\square$. Varje enhet har fått en färg baserad på dess värde. 33 av enheterna hade missvisande värden till följd av skada och fick genomsnittet av resterande enheters värden.

på preparatet. En svag lutning i horisontalld är också synlig, mest framträdande på lagerresistansen. Det är också tydligt att ett halvcirkelformat område med avvikande egenskaper fortfarande kvarstår, även efter exkluderingen av enheterna med dålig symmetri. Det syns tydligast i figurerna 4b & 4c och tycks sänka mobiliteten samt öka lagerresistansen. Medelvärdena för respektive egenskap syns i Tabell 1.

Tabell 1: Medelvärdet för varje uppmätt egenskap efter att de 33 skadade enheterna exkluderats.

Egenskap	Medelvärde μ
Laddningsbärardensitet	$1,818 \cdot 10^{13} / \text{cm}^2$
Laddningsbärarmobilitet	$1949 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$
Lagerresistans	$179,9 \Omega/\square$

Begränsningar av mobiliteten

Mobiliteten i ett material påverkas av hur ofta laddningsbärarna sprids när de färdas genom materialet. Det kan bland annat bero på att de krockar med defekter och föroreningar i kristallstrukturen, att de krockar med andra laddningsbärare eller att de sprids av vibrationer (10). I epitaxiellt grafen består defekter exempelvis av att grafenet har fått fel struktur och inte följer det förväntade hexagonala mönstret överallt. I tidigare studier har det dock visats att behandlingen med väte har medfört att effekterna av dessa defekter på laddningsbärarnas mobilitet till viss del har minskats, och därför bör defekter inte vara en av de främsta orsakerna som begränsar mobiliteten (8).

Atomerna i ett material är i konstant rörelse på grund av värmeenergi. För ett ämne som grafen med en kristallstruktur innebär det att atomerna vibrerar runt ett centralt läge. Dessa vibrationer kan sammanfalla med varandra och ge upphov till akustiska vågor genom materialet. Vågorna kan ses som kvasipartiklar som heter fononer och rör sig genom materialet. Laddningsbärare kan krocka med dessa kvasipartiklar vilket ger upphov till elektron-fonon spridning. Temperaturbaserade undersökningar har visat att trots att

elektron-fonon spridning är en viktig orsak till elektronspridning i epitaxiellt grafen i allmänhet är det inte en bidragande faktor till sänkt mobilitet i väteinterkalerat grafen (11).

Laddningsbärare sprids även när de interagerar med varandra. Det gör att en högre laddningsbärardensitet medför försämrad mobilitet. I obehandlat epitaxiellt grafen kan laddningsbärare tillföras från substratet samt från gränssytan mellan substratet och grafenlagret (8). Det bidraget kan förhindras med väteinterkalering, vilket höjer mobiliteten (12). Denna spridningsmekanismen finns dock alltid eftersom materialet i sig innehåller laddningsbärare. Väteinterkaleringen kan dessutom ha tillfört laddningsbärare till grafenet (8,15).

Diskussion

Fristående grafen är positivt dopat, men på grund av de höga temperaturerna som används när epitaxiellt grafen tillverkas skapas defekter i det samt lösa bindningar i substratet som gör att grafenet normalt är starkt negativt dopat (13). De lösa bindningarna i substratet innebär att det finns elektroner som är fria att förflytta sig från substratet till grafenet (8). Eftersom den uppmätta laddningsbärardensiteten i det väteinterkalerade grafenet är positiv har bärarna ändrats till att främst vara hål, vilket betyder att dopningen har ändrats. Det är ett tecken på att väteinterkaleringen har lyckats och innebär att substratet har fått mindre påverkan på grafenet (14).

Eftersom substratet inte introducerar laddningsbärare till grafenet längre innebär det att väteinterkaleringen kan ha verkat på ett par olika sätt. Det kan ha mättat de lösa bindningarna i substratet och på så sätt gjort att substratet inte bidrar med negativa laddningsbärare längre. Det kan också ha gjort att gränssytan mellan grafenskiktet och substratet har släppt substratet, vilket gör det svårare för substratet att tillföra laddningsbärare till grafenet (8). Dessutom kan vätet ha tillfört positiva laddningsbärare till grafenet som motverkar de negativa laddningsbärarna och ändrar dopningen. Denna teorin förklarar även varför laddningsbärardensiteten fortfarande är högre än förväntat för grafen som genomgått denna processen (8,15).

Den höga laddningsbärardensiteten innebär fler elektronkrokar vilket begränsar mobiliteten av laddningsbärarna. Mobiliteten är därför lägre än vad som går att uppnå med epitaxiellt grafen, och för att förbättra den ytterligare bör dopningen av materialet sänkas. Ett oväntat cirkelformat område på preparatet med utstickande egenskaper syns i figur 4a och 4b. Det tycks sänka mobiliteten och öka lagerresistansen, dock syns inget på densiteten. Det tyder på att mobiliteten försämrats av defekter i substratet då det inte ger någon påverkan på antalet laddningsbärare. Som kan ses i figurerna 4a, b och c skiljer sig egenskaperna upp till 55% från medelvärdet på vissa enheter vilket innebär att preparatet inte kan anses uniformt. Tillverkningsprocessen behöver därför ändras med anledning av denna aspekten för att grafenet ska kunna appliceras i kommersiella produkter, utöver att mobiliteten måste ökas.

Det finns dock anledningar som innebär att resultatet kan vara missvisande. För det första kunde inte alla rutor testas då de hade fått synliga skador mellan att preparatet producerades och att de testades. Vad som orsakade skadorna är oklart, och det är osäkert om de rutor som inte hade synliga skador ändå har påverkats av skadan och därför också har missvisande värden. Samtidigt visar de uppmätta värdena att preparatet inte var uniformt i egenskaperna vilket gör att värdena endast är ungefärliga för grafen som genomgått ovannämnda behandlingen.

Tack

Jag vill tacka min handledare på Haganässkolan Stefan Rosén för att han har inspirerat mig att göra detta arbetet och för allt stöd han givit under arbetets gång. Tack till min handledare på Chalmers avdelning för Mikroteknologi och Nanovetenskap Omid Habibpour för att han har hjälpt mig utforma mitt arbete och för att han tålmodigt svarat på mina frågor. Jag vill även tacka Aida Mansouri på Chalmers för att hon hjälpt mig ta fram figurerna.

Källförteckning

- (1) Galeon, Dom. "Graphene Computers Work 1000 Times Faster, Use Far Less Power". *Futurism*. 15-08-2017.
<https://futurism.com/graphene-computers-work-1000-times-faster-use-far-less-power>
(Hämtad 24-10-2018).

- (2) Loeffler, John. "No More Transistors: The End of Moore's Law". *Interesting Engineering*. 29-11-2018.
<https://interestingengineering.com/no-more-transistors-the-end-of-moores-law>
(Hämtad 10-04-2019).
- (3) Schlueb, Mark. "Graphene Transistor Could Mean Computers That Are 1,000 Times Faster". *UCF Today*. 15-06-2017.
<https://today.ucf.edu/graphene-transistor-mean-computers-1000-times-faster/> (Hämtad 24-10-2018).
- (4) Nicol, Will. "What is graphene?". *Digital Trends*. 15-11-2018.
<https://www.digitaltrends.com/cool-tech/what-is-graphene-and-how-will-it-shape-the-future-of-tech/> (Hämtad 24-10-2018).
- (5) Dharan, Gokul. Stenhouse, Kailyn. Donev, Jason. "Charge carrier". *Energy Education*. 11-05-2018. https://energyeducation.ca/encyclopedia/Charge_carrier
(Hämtad 10-04-2019).
- (6) Laube, Philipp. "Fundamentals: Doping: n- and p-semiconductors". *Halbleiter.org*.
<https://www.halbleiter.org/en/fundamentals/doping/> (Hämtad 10-04-2019).
- (7) Ramsden, Edward. *Hall effect sensors*. 2:a upplagan. Newnes. 2006. E-bok. DOI:
<https://doi.org/10.1016/B978-075067934-3/50002-8>
- (8) Pallecchi, E. Lafont, F. Cavaliere, V. Schopfer, F. Mailly, D. Poirier, W. Ouerghi, A. "High Electron Mobility in Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001) via post-growth annealing under hydrogen". *Scientific Reports*. 02-04-2014. DOI: 10.1038/srep04558
- (9) "Resistivity and Hall Measurements". *National Institute of Standards and Technology*. 26-02-2018.
<https://www.nist.gov/pml/engineering-physics-division/popular-links/hall-effect/resistivity-and-hall-measurements> (Hämtad 10-04-2019).
- (10) Smirnov, Sergey. "2.5 Scattering Mechanisms". *Institute for Microelectronics*.
<http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/smirnov/node47.html> (Hämtad 09-02-2019).
- (11) Hajime, Okumura. Hiroshi, Harima. Tsunenobu, Kimoto. Masahiro, Yoshimoto. Heiji, Watanabe. Tomoaki, Hatayama. Hideharu, Matsuura. Tsuyoshi, Funaki. Yasuhisa, Sano. "Carrier Mobility as a Function of Temperature in as-Grown and H-Intercalated Epitaxial Graphenes on 4H-SiC". *Scientific.Net*. 02-2014. DOI:
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.778-780.1146>

- (12) Robinson, Joshua. Hollander, Matthew. LaBella, Michael. Trumbull, Kathleen. Cavalero, Randall. Snyder, David. “Epitaxial Graphene Transistors: Enhancing Performance via Hydrogen Intercalation”. *ACS Publications*. 01-08-2011. DOI: 10.1021/nl2019855
- (13) Iwasaki, Takuya. Sun, Jian. Kanetake, Nozomu. Chikuba, Takuo. Akabori, Masashi. Muruganathan, Manoharan. Mizuta, Hiroshi. “Hydrogen intercalation: An approach to eliminate silicon dioxide substrate doping to graphene”. *IOP Science*. 05-12-2014. DOI: <https://doi.org/10.7567/APEX.8.015101>
- (14) Melios, Christos. Panchal, Vishal. Giusca, Cristina E. Strupiński, Włodek. Silva, Ravi P. Kazakova, Olga. “Carrier type inversion in quasi-free standing graphene: studies of local electronic and structural properties”. *Scientific Reports*. 01-06-2015. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep10505>
- (15) Teodesco, J.L. VanMil, B.L. Myers-Ward, R.L. McCrate, J.M. Kitt, S.A. Campbell, P.M. Jernigan, G.G. Culbertson, J.C. Eddy, C.R. Gaskill, D.K. “Hall Effect Mobility of Epitaxial Graphene Grown on Silicon Carbide”. *Applied Physics Letters*. 21-09-2009. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3224887>