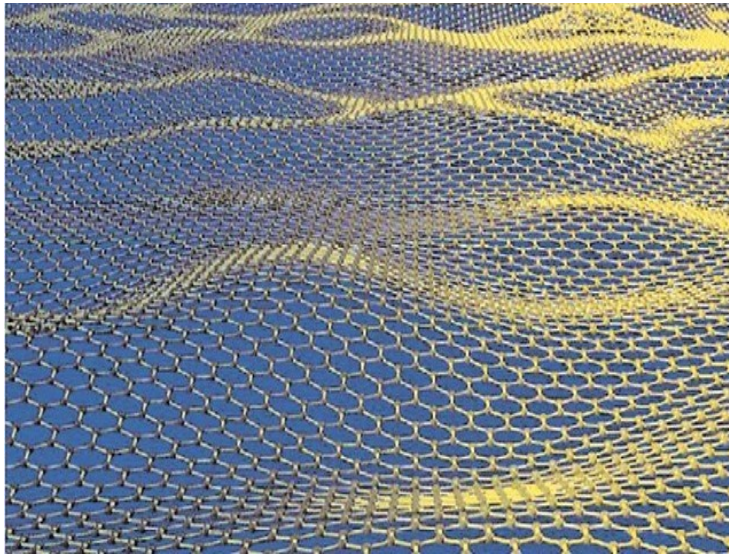


ΓΡΑΦΕΝΙΟ

ΑΤΟΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

Ραπτάκης Γ. Αντώνης
raptakisjunior@gmail.com



Εικόνα 1: κυματισμός φύλλου γραφενίου

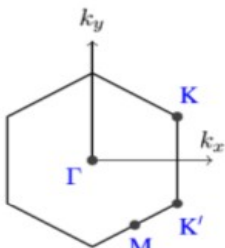
Ο όρος γραφένιο πρωτοεμφανίστηκε το 1987, προκειμένου να περιγράψει μονά φύλλα γραφίτη. Χρησιμοποιήθηκε επίσης στις πρώτες περιγραφές των νανοσωλήνων άνθρακα, καθώς και για την κρυσταλλική αύξηση του γραφενίου και τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Το 2004, ο Andre Geim και ο Konstantin Novoselov κατάφεραν να εξάγουν κρυσταλλίτες από ακατέργαστο γραφίτη στο Πανεπιστήμιο του Μαντσεστερ ^[1].



Το γραφένιο είναι ένα κρυσταλλικό αλλότροπο του άνθρακα με ιδιότητες δύο διαστάσεων. Τα άτομα απέχουν μεταξύ τους $1,42 \text{ \AA}$. Κάθε άτομο άνθρακα έχει διαθέσιμους τέσσερις δεσμούς. Σχηματίζει τρεις ισχυρούς δεσμούς σ στο επίπεδο με άλλα τρία άτομα τριγύρω του, και έναν ασθενή δεσμό π εκτός επιπέδου. Στην διπλανή εικόνα, περιγράφεται η sp^2 υβριδική δομή ενός ενιαίου εξαγωνικού μοριακού πλαισίου του γραφίτη. Φαίνονται τα π τροχιακά σε κάθε εξάγωνο επικαλύπτονται και περιβάλλουν τα έξι άτομα άνθρακα υπό μορφή δακτυλίου και τα έξι ηλεκτρόνια απεντοπισμένα σε όλα τα π τροχιακά, τα οποία χαμηλώνουν την ενέργεια και βοηθούν στην σταθεροποίηση του μορίου. Τα στρώματα έχουν απόσταση $0,335 \text{ nm}$ το οποίο αντανακλά στην ασθενή σύνδεση τους με δυνάμεις Van der Waals ^{[2][3]}.

Τα $2p_z$ ηλεκτρόνια σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς, τους π δεσμούς, και το 'ηλεκτρονικό νέφος' κατανέμεται κανονικά στο επίπεδο που ενώνονται τα άτομα άνθρακα. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι ασθενώς συνδεδεμένα στον πυρήνα και για αυτό το λόγο απεντοπισμένα, υπεύθυνα δε, για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου ^{[4][6]}.

Η ατομική δομή του γραφενίου, απομονώθηκε και μελετήθηκε από το μικροσκόπιο TEM (Transmission Electron Microscopy). Στην Εικόνα 1 φαίνεται ένας "κυματισμός" του φύλλου γραφενίου με πλάτος περίπου 1 nm . Αυτές οι διακυμάνσεις ίσως είναι εσωτερικές στο υλικό, ως αποτέλεσμα της αστάθειας των 2-D κρυστάλλων, ίσως και να προέρχεται και από κάποια "βρωμιά" που υπάρχει στο μικροσκόπιο κατά τη λήψη της εικόνας ^[2].



Το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος, επειδή οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους συμπίπτουν με τα Dirac-points. Τα Dirac-points είναι έξι σημεία στο χώρο των k , στην άκρη της ζώνης Brillouin, διαιρούμενο σε δύο μη ισοδύναμα σύνολα των τριών σημείων. Τα δύο σύνολα είναι τα K και K' , όπως φαίνονται στη διπλανή εικόνα. Αυτά τα σύνολα δίνουν στο γραφένιο τον εκφυλισμό $g_v=2$. Αντιθέτως, για τους παραδοσιακούς ημιαγωγούς, το βασικό σημείο ενδιαφέροντος είναι το Γ , όπου $k=0$. (Το M είναι το μέσο των δύο εφαπτόμενων εξαγωνικών πλευρών.) ^[3]

Με χρήση της LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), καταλήγουμε ότι η σχέση διασποράς περιγράφεται ως: $E(k) = \pm \sqrt{\gamma_0^2 (1 + 4 \cos^2(\frac{k_y a}{2}) + 4 \cos(\frac{k_y a}{2}) \cos(\frac{k_x \sqrt{3} a}{2}))}$, όπου το $\gamma_0 = 2,8$ eV και η σταθερά πλέγματος είναι $a = 2,46 \text{ \AA}$. Οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους αντιστοιχούν σε διαφορετικά σημεία. Τα δύο από τα έξι Dirac points είναι ανεξάρτητα, ενώ τα υπόλοιπα είναι ισοδύναμα λόγω συμμετρίας. Στα σημεία γύρω από τα K και K', η σχέση διασποράς είναι γραμμική ως προς το κυματόνυσμα $\vec{k} = (k_x, k_y)$ και ταυτίζεται με αυτή που προκύπτει σε ένα ελαστικό σωματίδιο [5].

Αδιαμφισβήτητα, εξίσωση του Schrödinger παίζει κυρίαρχο ρόλο στο Φυσική Στερεάς Κατάστασης, ωστόσο δεν είναι αρκετά επαρκής για να περιγράψει τις ηλεκτρικές ιδιότητες των ορισμένων υλικών. Το γραφένιο αποτελεί μια εξαίρεση, διότι οι φορείς φορτίου του μιμούνται σχετικιστικά σωματίδια και είναι πιο εύκολο και φυσικό να περιγραφούν, ξεκινώντας από την εξίσωση Dirac και όχι από την εξίσωση του Schrödinger. Αν και δεν υπάρχει τίποτα ιδιαίτερα σχετικιστικό για τα ηλεκτρόνια που κινούνται γύρω από τα άτομα άνθρακα, η αλληλεπίδραση τους με το περιοδικό δυναμικό του πλέγματος δημιουργεί ήμι-σωματίδια που σε χαμηλές ενέργειες περιγράφονται με ακρίβεια από την 3-D εξίσωση Dirac με ταχύτητα φωτός $V_f = 10^6$ m/s. Αυτά τα σωματίδια ονομάζονται massless Dirac fermions και μπορούν να θεωρηθούν ως ηλεκτρόνια που έχουν χάσει την μάζα ηρεμίας τους, m_0 .

Έτσι, η γραμμική σχέση διασποράς που προκύπτει στην περίπτωση των σημείων γύρω από τα K και K', δίνεται από τη σχέση $E(|\vec{k}|) = \hbar v_f \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ [5].

Παραπάνω περιέγραψα τα massless electrons. Υπάρχουν όμως και τα massive electrons (βαριά ηλεκτρόνια). Η μοναδιαία κυψελίδα του γραφενίου έχει δύο πανομοιότυπα άτομα άνθρακα και δύο μηδενικές ενεργειακές καταστάσεις, η μία στην οποία βρίσκεται το ηλεκτρόνιο στο άτομο A και η άλλη στην οποία βρίσκεται στο άτομο B. Οι δύο καταστάσεις έχουν μηδενικές ενέργειες. Αν τα δύο άτομα στην κυψελίδα δεν είναι όμοια, η κατάσταση αλλάζει. Η τοποθέτηση hBN σε επαφή με το γραφένιο μπορεί να αλλάξει το δυναμικό που αισθάνθηκε το άτομο A έναντι του B, αρκεί να τα ηλεκτρόνια να αναπτύξουν μάζα, το οποίο συνοδεύεται με αύξηση χάσματος κατά 30 meV. Η μάζα που προκύπτει μπορεί να είναι είτε θετική είτε αρνητική. Ένα ηλεκτρόνιο που ταξιδεύει από μία περιοχή με θετική μάζα σε περιοχή με αρνητική μάζα, θα πρέπει να διασχίσουν μία ενδιάμεση περιοχή, όπου η μάζα του και πάλι γίνεται μηδέν. Αυτή η ενδιάμεση περιοχή δεν έχει χάσμα (gapless region) και επομένως είναι μία μεταλλική περιοχή [7].

Το γραφένιο είναι ένα ιδανικό υλικό για spintronics (ανάπτυξη ηλεκτρονικών με βάση το spin). Αυτό οφείλεται στη μικρή αλληλεπίδραση spin-στροφορμής και την παρολίγον απουσία πυρηνικών μαγνητικών ροπών στα άτομα του άνθρακα [8].

Κατά την περιγραφή των massless electrons, ανέφερα ότι το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. Οι φορείς του φορτίου μπορούν να ρυθμίζονται συνεχώς μεταξύ των ηλεκτρονίων και των οπών σε υψηλές συγκεντρώσεις όπως $n = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ και η ευκινησία τους, μ μπορεί να υπερβεί τα $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπλέον η παρατηρούμενη ευκινησία είναι σχεδόν ανεξάρτητη από την θερμοκρασία T. Αυτό σημαίνει ότι η ευκινησία, μ στους 300K εξακολουθεί να είναι περιορισμένη λόγω της σκέδασης προσμείξεων, και ως εκ τούτου μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά ίσως ακόμα και μέχρι περίπου $100.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η κινητικότητα μ παραμένει σε υψηλά επίπεδα ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις ($n > 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) [9].

Αναφορές (References):

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene#History>
- [2] <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene#Structure>
- [3] http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/6985/3/Nimertis_Seremetis%28phys%29.pdf
- [4] Κβαντομηχανική 1, Στέφανος Τραχανάς, σελ. 609-623
- [5] http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene#Electronic#dispersion_relation
- [6] Φυσική Στερεάς Κατάστασης 1 και 2, Ελευθέριος Οικονόμου
- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene#.22Massive.22_electrons
- [8] http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene#Spin_transport
- [9] http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene#Electronic#electron_transport