

University of Groningen

## Spintronics and thermoelectrics in exfoliated and epitaxial graphene

van den Berg, Jan Jasper

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

2016

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

van den Berg, J. J. (2016). *Spintronics and thermoelectrics in exfoliated and epitaxial graphene*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. Rijksuniversiteit Groningen.

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

---

## Uitgebreide Nederlandse samenvatting

**G**rafeen is een vorm van koolstof die behoort tot de zogenaamde tweedimensionale materialen vanwege zijn dikte van slechts één atoom. We weten al langer dat grafiet bestaat uit miljoenen laagjes van dit materiaal, maar pas vrij recentelijk werd ontdekt dat het mogelijk is om zo'n enkele laag te isoleren. Sindsdien is grafeen erg populair onder wetenschappers vanwege zijn specifieke eigenschappen, zoals een extreem goede elektrische en warmtegeleiding. Grafeen wordt door velen dan ook beschouwd als een veelbelovend materiaal voor elektronische toepassingen.

De eigenschappen van grafeen zijn terug te leiden naar de structuur van het materiaal, waarbij vooral de ordening van de elektronen in het 2D-kristal van grote invloed is. Die specifieke ordening is bepaald door de elektronische dispersierelatie. Dit is de relatie tussen de energie van de elektronen en hun golfgetal, die sterk samenhangt met hun impuls. In grafeen hebben de geleidingselektronen een lineaire dispersierelatie, in tegenstelling tot de elektronen in de meeste andere vaste stoffen, waar de dispersie bij benadering kwadratisch is. De typische dispersierelatie in grafeen zorgt dat de elektronen met een constante en zeer hoge snelheid door het materiaal bewegen. Ook zijn ze relatief ongevoelig voor verstrooiing door defecten of andere onregelmatigheden in het materiaal.

Daarbij is het mogelijk om in grafeen de energie van de geleidingselektronen te veranderen onder invloed van een elektrisch veld. Een elektrisch veld wordt in elektronische componenten zoals transistoren vaak gecreëerd door een stuurspanning aan te leggen met behulp van een zogenaamde *gate*. Met behulp van een grafeen-transistor kunnen we de elektronen dus beïnvloeden: door controle uit te oefenen op hun energieniveau kunnen we het aantal elektronen dat bijdraagt aan de geleiding, of ook wel hun ladingsdragerdichtheid, veranderen. Het is zelfs mogelijk om het type ladingsdragers te veranderen, van negatief geladen elektronen naar positief geladen deeltjes die we "gaten" noemen. Het verschijnsel dat elektrische stroom wordt gedragen door gaten is al langer bekend in de zogenaamde p-type halfgeleiders, waar onzuiverheden in het materiaal fungeren als acceptor voor elektronen. Deze gaten zijn de positief geladen tegenhangers van elektronen, de ladingsdragers in n-type

halfgeleiders, die juist elektronendonoren bevatten. Het beïnvloeden van de ladingsdragerdichtheid en het type ladingsdragers in halfgeleiders met behulp van specifieke onzuiverheden wordt ook wel dotering genoemd. Dit proces is noodzakelijk voor het maken van elektronische devices zoals transistoren, LED's en zonnecellen. In grafeen is het dus mogelijk om het materiaal als het ware te doteren met behulp van een aangelegde spanning, in plaats van het veranderen van het zuivere materiaal met atomen van een ander materiaal. Die unieke eigenschap maakt het een zeer interessant materiaal om te bestuderen.

Het produceren van grafeen in het lab gebeurt in de meeste gevallen met behulp van een stukje plakband, waarmee zeer dunne laagjes van grafiet kunnen worden afgepeld. Deze verbazend simpele methode produceert grafeen van zeer hoge kwaliteit maar is erg tijdrovend, en de grafeenlaagjes hebben een oppervlak van slechts enkele vierkante micrometers. Het opschalen van grafeenproductie is mogelijk door het te groeien op een silicium carbide (SiC) substraat. Door het SiC gecontroleerd te verhitten, sublimeren de siliciumatomen aan het oppervlak, waarna de achtergebleven, vrije koolstofatomen recombineren tot een enkel laagje grafeen. Dit grafeen is gecorreleerd met de kristalstructuur van het onderliggende SiC en wordt daarom epitaxiaal grafeen genoemd. Een bijkomend voordeel is dat SiC een isolerend materiaal is bij kamertemperatuur, waardoor het epitaxiaal grafeen klaar is voor gebruik in een elektronisch circuit.

### Dit proefschrift

In dit proefschrift onderzoek ik twee onderwerpen: grafeen spintronica en grafeen thermo-elektricititeit. Beide fenomenen zijn een vorm van elektronentransport. In elektronische circuits worden elektronen normaalgesproken beïnvloed door het aanleggen van een elektrische potentiaal, bijvoorbeeld met behulp van een batterij. De elektronen volgen de elektrische veldlijnen, omdat ze een lading hebben. Het is echter ook mogelijk om elektronen in een materiaal te transporteren door gebruik te maken van andere eigenschappen dan hun lading. Eén zo'n eigenschap is hun spin: het feit dat elk elektron ook een klein magnetisch moment heeft met twee mogelijke toestanden: *up* of *down*. De elektronspin kan worden beïnvloed met behulp van een aangelegd magnetisch veld. Het creëren en aansturen van spinstromen is wat we bestuderen in het vakgebied met de naam spintronica.

We kunnen, naast lading en spin, ook de warmte-energie van de elektronen gebruiken om ze aan te sturen. Elektronen wisselen hun warmte uit met elkaar om thermisch evenwicht te bereiken. Als we door verhitting een temperatuurverschil veroorzaken in een materiaal, zorgt die warmte-uitwisseling voor een warmtestroom. Omdat elektronen warmtedragers zijn, maar ook ladingsdragers, zal een temperatuurverschil ook een ladingstroom veroorzaken. Omgekeerd veroorzaakt een aangelegde spanning een warmtestroom. Zulke effecten worden thermo-elektrische effecten genoemd. Een klassiek voorbeeld is het Peltier-effect, een effect dat plaatsvindt op het grensvlak tussen twee materialen waar een elektrische stroom doorheen vloeit.

Zo'n elektrische stroom gaat gepaard met een warmtestroom naar of weg van het grensvlak, waardoor het opwarmt of afkoelt.

Grafeen is een interessant materiaal voor het bestuderen van zowel spintronische als thermo-elektrische effecten. Spins kunnen in grafeen ongestoord reizen over een afstand van meerdere micrometers bij kamertemperatuur, meer dan in welk ander materiaal. En de sterkte van het Peltier-effect in grafeen kan worden gereguleerd met behulp van een gate-spanning, waarbij kan worden geschakeld tussen koeling en opwarming afhankelijk van het type ladingsdragers, elektronen of gaten.

### **Spintronica in epitaxiaal grafeen**

In een niet-magnetisch materiaal kunnen we een spinstroom creëren door een inbalans te veroorzaken in de spinoriëntatie van de vrij bewegende elektronen. Dit doen we door een ladingsstroom te sturen vanuit een magnetisch contact, waar deze inbalans al natuurlijk aanwezig is. Om het effect van de spins te kunnen meten, moeten we het onderscheiden van het ladingsgerelateerde signaal. Een spinafhankelijk signaal kunnen we isoleren door het niet-lokaal te meten, buiten het stroompad van de ladingsstroom.

Een belangrijke parameter die kan vertellen hoe goed grafeen spins kan transporteren is de spinrelaxatielengte. Dit is de typische afstand die elektronen gemiddeld afleggen voordat ze hun oorspronkelijke spinoriëntatie verliezen, door interacties met hun omgeving. De spinrelaxatielengte kan worden berekend als de spinrelaxatietijd en de spindiffusiecoëfficiënt bekend zijn. De spinrelaxatietijd is de tijd waarin spins hun oriëntatie verliezen, de diffusiecoëfficiënt vertelt hoe snel de spins zich door het materiaal verspreiden. Deze spintransporteigenschappen kunnen we experimenteel bepalen door het aanleggen van een extern magnetisch veld dat ervoor zorgt dat de spins roteren in het vlak loodrecht op het veld. Dit rotatie-effect wordt Hanle-precessie genoemd.

De grafiek die het effect weergeeft van Hanle-precessie op het niet-lokale spinsignaal heeft een kenmerkende vorm en noemen we kortweg de Hanle-curve. De spinrelaxatietijd, de spindiffusiecoëfficiënt en de spinrelaxatielengte kunnen experimenteel bepaald worden door het bestuderen van de gemeten Hanle-curve. Dit wordt gedaan door de data te vergelijken met een *best fit* met de oplossing voor de Bloch-vergelijking, de formule die de spindynamica in het materiaal beschrijft. Het bestuderen van de Hanle-curve geeft belangrijke inzichten over hoe geschikt het materiaal is voor spintronische toepassingen. Bovendien kan het gebruikt worden als karakterisatiemethode om zo informatie te verkrijgen over verschillende processen in het materiaal.

Voor het werk dat ik in dit proefschrift beschrijf, hebben we de spintransporteigenschappen van epitaxiaal grafeen op SiC bestudeerd. Daarvoor hebben we een methode ontwikkeld waarmee we niet-lokale spin-devices hebben gemaakt van epitaxiaal grafeen op een standaard SiC substraat. We hebben deze devices gebruikt voor Hanle-precessie-experimenten en observeerden een zeer smalle Hanle-curve, wat doorgaans betekent dat het materiaal een zeer hoge spinrelaxatietijd heeft. We zagen

ook een zeer lage spin diffusiecoëfficiënt, veel lager dan de ladingsdiffusiecoëfficiënt die we in onafhankelijk experiment hebben bepaald.

We hebben een verklaring voor deze observaties ontwikkeld, in de vorm van een spintransportmodel voor een diffuus kanaal met daaraan gekoppeld gelokaliseerde toestanden. Een transportelektron dat normaalgesproken vrij reist door het materiaal, wordt tijdelijk vastgezet in zo'n gelokaliseerde toestand. Het gekoppelde systeem kan worden beschreven met een effectieve Bloch-vergelijking die inderdaad een smallere Hanle-curve voorspelt. We vermoeden dat deze gelokaliseerde toestanden sterk samenhangen met de aanwezigheid van een bufferlaag: een dunne, niet-geleidende koolstoflaag die typisch voorkomt bij epitaxiaal grafeen op het silicium kristalvlak van SiC. Deze bufferlaag is weer te verwijderen door het materiaal op hoge temperatuur bloot te stellen aan waterstofgas, een proces dat waterstofintercalatie heet. In dit laatste geval zagen we geen versmalling van de Hanle-curve, waaruit valt te concluderen dat de gelokaliseerde toestanden inderdaad sterk samenhangen met de aanwezigheid van de bufferlaag.

In een ander experiment zagen we niet alleen een versmalde Hanle-curve, maar ook een verandering in vorm van de curve. Daardoor was het niet meer mogelijk de Hanle-curve te analyseren door een fit met de oplossing van de Bloch-vergelijking. Met behulp van een simulatie konden we laten zien dat zo'n verandering van vorm kan optreden in een specifiek regime met gemiddeld sterke koppeling. We konden ook laten zien dat het effect sterk verschilde tussen twee samples die waren gemaakt met behulp van twee verschillende groeimethoden. Het experiment kan dus worden gebruikt om informatie te verkrijgen over de structuurverschillen die ontstaan door het specifieke groeiproces.

We hebben een uitbreiding van het model van gelokaliseerde toestanden ontwikkeld voor een meer gedetailleerde verklaring. In deze uitbreiding nemen we aan dat de gelokaliseerde toestanden niet één koppelingssterkte hebben, maar dat deze continu verspreid zijn over een heel bereik aan koppelingssterktes. We gebruikten hier een specifieke distributie, gebaseerd op een transportmodel dat, ruwweg beschreven, aanneemt dat ladingsdragers tijdelijk kunnen stilstaan in "ladingsvallen", met een tijd die exponentieel afhankelijk is van de energie van zo'n val. We konden laten zien dat de temperatuurafhankelijkheid van de Hanle-curve informatie kan bevatten over de energieafhankelijkheid van de ladingsvallen.

We hebben ook epitaxiaal grafeen op het koolstof kristalvlak van SiC bestudeerd, een interessant materiaal omdat het géén bufferlaag heeft. We zagen hier een zelfde soort verschil tussen de spin- en de ladingsdiffusiecoëfficiënt als bij het materiaal met bufferlaag, alhoewel het effect hier een orde van grootte zwakker was. Daaruit concludeerden we dat de gelokaliseerde toestanden ook aanwezig kunnen zijn in materiaal zonder bufferlaag, en dat ook een grafeen-SiC-grensvlak de zogenaamde ladingsvallen kan bevatten.

### **Het Peltier effect in een grafeen-goud junctie**

Om het Peltier-effect in grafeen te onderzoeken hebben we een device ontworpen en gemaakt bestaande uit een grafeen-goud grensvlak en een zeer gevoelige temperatuursensor. Hiervoor gebruikten we thermokoppels op nano-schaal, zeer kleine thermometers die heel lokaal de temperatuur kunnen waarnemen. De gevoeligheid van deze methode was in de orde van milli-Kelvins, groot genoeg voor de gemeten temperatuursverandering van maximaal 15 mK. We konden deze precieze waarde afschatten door een model op te stellen dat alle warmtestromen in het device kan beschrijven. Daarna lieten we zien dat het gemeten effect ook daadwerkelijk het Peltier-effect betrof, door te schakelen tussen elektronen- en gatentransport en daarmee te wisselen van opwarming naar koeling van het grensvlak.

Het Peltier-effect in grafeen is belangrijk voor het bevestigen van vermoedens over fundamentele thermodynamische relaties in grafeen. Ook kan het gebruikt worden voor elektronische koeling in nano-devices, vooropgesteld dat de koeling efficiënter wordt. Dit zou bijvoorbeeld kunnen door het gebruik van meer complexere nanomaterialen. In de toekomst zou de door ons ontwikkelde methode voor dergelijke studies zeer geschikt kunnen zijn.

