

Újszerű tulajdonságokkal rendelkező grafén nanoszerkezetek létrehozása és vizsgálata

(Zárójelentés - szakmai beszámoló)

OTKA azonosító: 84244/91160 Típus: PD

Vezető kutató: Tapasztó Levente

Intézmény: MTA Természettudományi Kutatóközpont Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

1. Bevezetés

A jelen pályázat időtartama alatt a grafén kutatása nagyon dinamikusan fejlődött, nem kis részben köszönhetően annak is, hogy a projekt megkezdését követő hónapban a Fizikai Nobel-díjat a grafén terén végzett úttörő kutatásokért ítelték oda. Ezáltal, még inkább a fókuszpontba került a grafén kutatás, újabb és újabb csoportok csatlakoztak világszerte a témához. Ahhoz, hogy versenyképesek maradjunk ezen a „forró” területen, menet közben is szükség volt a javasolt részfeladatok közötti hangsúlyok eltolására, amely azonban minden esetben úgy történt, hogy a fő célkitűzéshez (újszerű tulajdonságokkal rendelkező grafén nanoszerkezetek létrehozása) közelebb vigyen.

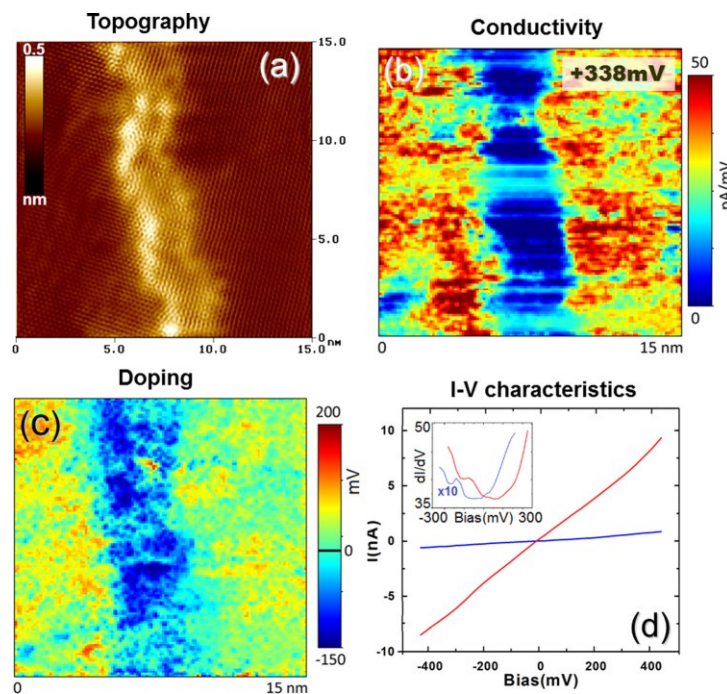
2. Grafén minták előállítása és jellemzése

A grafén mintákat, részben mechanikai exfoliálás módszerével (SiO_2/Si hordozó felületén), részben pedig koreai együttműködés keretében, kémiai gőzfázisú lecsapatás (CVD) módszerével állítottuk elő. Ez utóbbi mintákat réz hordozó felületére növesztettük. A hosszú távú célokat szem előtt tartva, a CVD módszerrel növesztett minták alkalmazását részesítettük előnyben, ugyanis csak ez a módszer alkalmas nagy felületű, tehát az alkalmazások számára is megfelelő minták előállítására.

Ahhoz azonban, hogy a CVD grafén mintákból reprodukálható tulajdonságokkal rendelkező újszerű nanoszerkezeteket állítsunk elő, először a CVD grafén tulajdonságait kellett feltérképeznünk, amely több ponton is eltér az ideális, illetve a már jól karakterizált mechanikai exfoliálással előállított grafén mintáktól.

A CVD grafén jellemzése területén a következő eredményeket értük el [1]:

- Kimutattuk, hogy a CVD módszerrel növesztett grafén jellemzően polikristályos, a szemcseméret tipikusan néhány száz nanométertől több mikronig változhat az előállítási paraméterek függvényében.
- Azt találtuk, hogy a szemcsehatárok szöge véletlenszerű, gyakoriak a nagyszögű határok. Atomi szerkezetük rendezetlen, nem illik rá a legegyszerűbb elméleti modell által javasolt, periodikus nem hatszöges gyűrűk beillesztéséből felépített szerkezet.
- Alagútspektroszkópiai mérésekkel megmutattuk, hogy a szemcsehatárok (alagútazási) vezetőképessége akár egy nagyságrenddel is kisebb lehet, mint a hibátlan grafén esetében, így elektromos szempontból a polikristályos CVD grafén minta jól vezető szigetekre esik szét, amelyeket kevésbé vezető szemcsehatárok határolnak.
- Kimutattuk, hogy a szemcsehatárok mentén n-dópolású csatornák jöhetnek létre, az egyébként enyhén p-dópolált hibátlan grafén rácsban. A n-dópolás eredetéhez a szemcsehatárokon adszorbeált szennyeződések, illetve a hibás és hibátlan grafén rács közötti töltéstranszfer egyaránt hozzájárul.



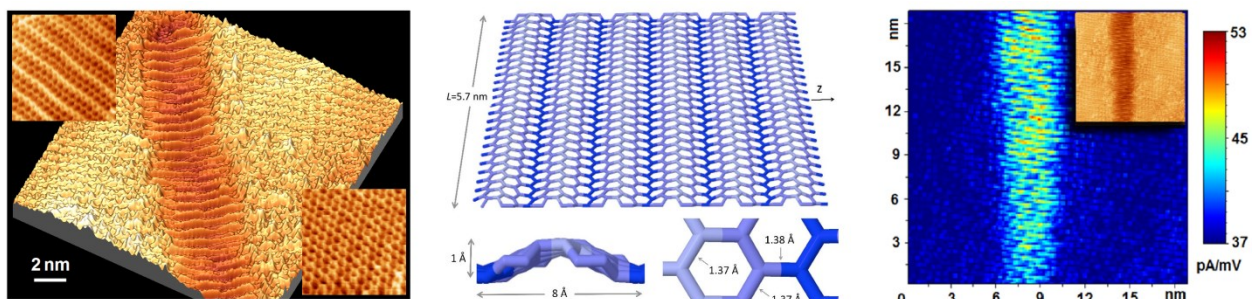
1. Ábra. Grafén szemcsehatár STM képe (a), lokális (alagútazási) vezetőképesség térkép (b), illetve dópolási térképe (c). d) Egyéni alagút-áram feszültség karakterisztikák a hibátlan grafénon (piros), illetve a szemcsehatáron (kék) [L. Tapasztó et al. Appl. Phys. Lett. 100, 053114 (2012)]

A CVD módszerrel növesztett grafén másik jellegzetessége, hogy morfológiája jelentősen eltérhet a sík geometriától. Ennek a domborzatnak a feltárására dolgoztunk ki egy gyors és egyszerű módszert, amely optikai mikroszkópiás jellemzést tesz lehetővé. Polarizált fényt

használva, a lépcsőzetesen korrugált grafén elszíneződik a polarizátor és analizátor megfelelő szögű állása esetében [2]. A módszer kitűnően alkalmazható a sík, illetve jelentősen korrugált grafén területek gyors elkülönítésére a megfelelő alkalmazások igényei szerint.

3. Grafén elektronszekezetének hangolása mechanikai feszültséggel

A grafén, az első kétdimenziós anyag, egyszerre egy tökéletes kristály és egy hajlékony, atomi vékonyságú membrán. Ezt az egyedi tulajdonságkombinációt kihasználhatjuk arra, hogy a grafén elektromos tulajdonságait a síkra merőleges periodikus deformációkkal hangoljuk. Az elektromos tulajdonságok akkor változnak számottevően, ha a deformációk hullámhossza a nanométeres tartományba esik. Jelen projekt keretében, először sikerült létrehozni ilyen nanométeres periódusú hullámokat felfüggesztett grafén membránban. A szuszpendált nanomembrán létrehozásához, egy hordozó felületébe nanoméretű árkokat kell definiálni, amelyek felett a grafén szabadon kifizítható. Ehhez kihasználtuk, hogy a réz (111) felületén hasonló rekonstrukciók jönnek létre magas hőmérséklet és a megfelelő atmoszférában történő hőkezelés hatására. A réz hordozóra növesztett grafén rétegben a mechanikai feszültség generálására, pedig a grafén anomális hőkiterjedését használtuk, azaz, hogy melegítésre összehúzódik, hűtésre, pedig kitágul. A folytonos grafén réteget a réz hordozó felületére 1000°C-on növesztettük. Amikor erről a hőmérsékletről szobahőmérsékletre hűtjük a mintát, a réz hordozó összehúzódik, a grafén pedig kiterjedne, ha nem csatolódna mechanikailag a réz felületéhez. E csatolás miatt azonban a grafénban egy összenyomó síkbeli feszültség indukálódik. Ez a feszültség a nanoméretű árkok felett, ahol a rézhez való kötődés nem akadályozza meg a síkra merőleges deformációt, szerkezeti hullámok formájában relaxálódik. Az így készített mintát pásztázó alagútmikroszkóppal megvizsgálva az találtuk, hogy a felfüggesztett részen a grafénban nanométeres periódusú szerkezeti hullámok jönnek létre.



2. ábra. Grafén nanohullámok pásztázó alagútmikroszkópos leképezése (bal), atomi szintű szerkezeti modellje (közép), illetve a hullámok által indukált elektromos szuperrács képe (jobb). [L. Tapasztó et al. Nature Physics, 8, 739 (2012)]

A grafén nanohullámok terén elért legjelentősebb eredményeink [3]:

- Először sikerült kísérletileg megvalósítani a grafén szerkezeti hullámzását nanométeres hullámhosszal, mechanikai feszültség segítségével. Ez a jelenleg létező legprecízebb grafén „strain-engineering” eljárás.
- Megmutattuk, hogy a kontinuum mechanika egyenletei nem alkalmazhatók a grafén nanométeres skálájú (síkra merőleges) deformációira. Kidolgoztunk egy új, a szén-szén kötések kvantumos természetét is figyelembe vevő mikroszkopikus elméleti modellt a kísérleti eredmények értelmezésére.
- Alagút-spektroszkópiai mérésekkel bebizonyítottuk, hogy a nanohullámok segítségével hangolható a grafén membrán elektronszerkezete. Létrehoztunk egy úgynevezett elektromos szuperácsot, a töltés-sűrűség eloszlás ugyanis a hullámokkal korrelált modulációt mutat.

Bár a fent részletezett munka nem szerepelt explicit módon a jelen projekt előzetes terveiben, az elvégzett munka és az elért eredmények is teljes összhangban vannak a projekt fő célkitűzésével, mivel a nanométeres skálán hullámos grafén nanomembránok valóban olyan grafén nanoszerkezetek, amelyek eddig még nem megvalósított újszerű (elektromos) tulajdonságokkal rendelkeznek.

4. Nanolitográfia

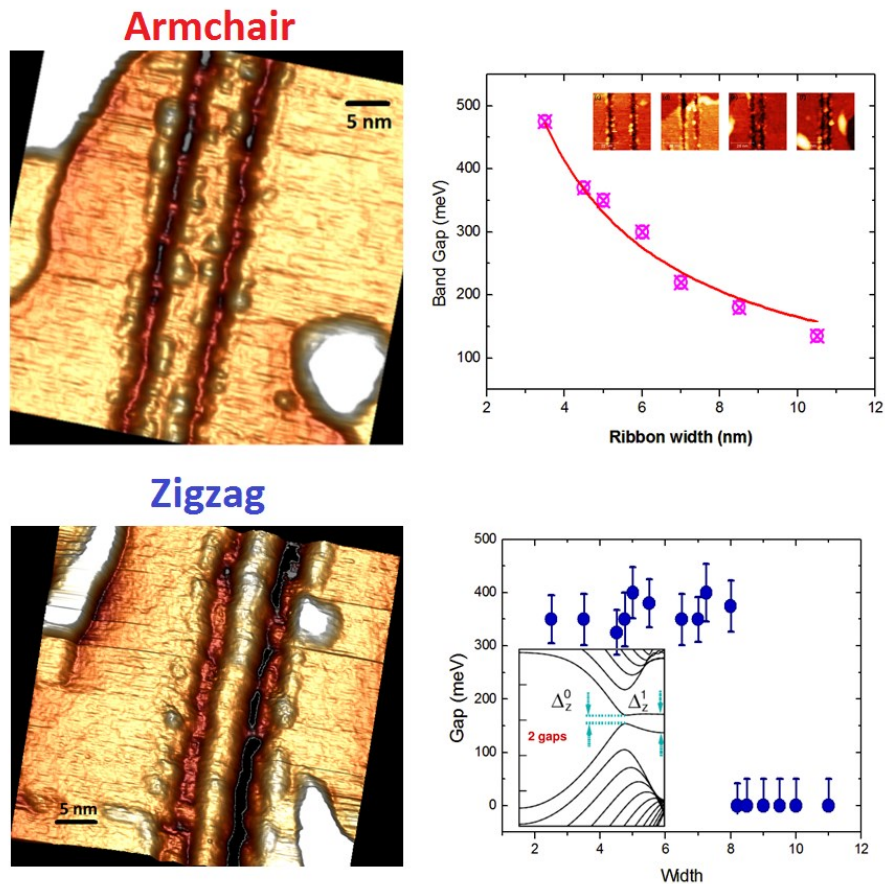
A jelent projekt egyik fő célkitűzése volt az STM litográfias eljárás optimalizálása és alkalmazása grafén nanoszerkezetek létrehozására. Az STM litográfias eljárás saját fejlesztés, és mind a mai napig a grafén legpontosabb nanolitográfias megmunkálási módszere, valamint az egyedüli, amely segítségével egyszerre kontrollálható a szalag szélessége, illetve az élek kristálytani orientációja. Így jelenleg is az egyetlen olyan módszer, amely lehetővé teszi előre tervezett elektromos tulajdonságokkal rendelkező grafén nanoszerkezetek létrehozását. Az első feladat ezzel kapcsolatban az STM litográfias eljárás adaptálása volt CVD grafén megmunkálásra. Kiderült, hogy a CVD grafén közvetlenül a réz felületén nem munkálható meg, ugyanis a grafén STM-mel történő „felvágása” után (a vágás oxigéntartalmú környezetben történik) a szabaddá váló réz felület gyorsan oxidálódik meg, megakadályozva a további vizsgálati lehetőségeket. Ezért kidolgoztunk egy transzferálási módszert, amely segítségével a CVD grafént a réz felületéről, egy speciális, atomi simaságú arany felületre transzferáltuk. A legnagyobb kihívás, olyan felület előkészítése volt, amely a megfelelő mértékben hat kölcsön a grafénnal. Ha a kölcsönhatás nagyon erős, a szubsztrát elektronszerkezete fog dominálni, és sem az atomi felbontású leképezés, sem a litográfias megmunkálás nem működik megfelelően. Ellenkező esetben, ha a kölcsönhatás túl gyenge, a nanoszerkezetek a kivágásuk után már nem „tapadnak” stabilan a felülethez, így

vizsgálatuk nehézkessé válik. Végül egy speciálisan előkészített, csillám felületére párologtatott, és onnan frissen leválasztott arany hordozó bizonyult ideálisnak a CVD grafén STM litográfiájához.

Ezek után lehetőségünk nyílt, hogy szisztematikusan feltérképezzük, a különböző orientációjú (karosszék, cikk-cakk) élekkel rendelkező és előre meghatározott szélességű grafén nanoszalagok elektronszerkezetét.

Az elért eredmények a következők [4,5,6]:

- A karosszék típusú élekkel rendelkező grafén nanoszalagok tiltott sávval rendelkeznek, a tiltott sáv szélessége fordítottan arányos a szalag szélességével. A kísérletileg észlelt függés nagy pontossággal visszaadja a kvantumos bezártság (részecske a potenciáldobozban) következtében megjelenő gap értékét, az elméleti jósolatokkal teljes összhangban.
- A szalagok szélességével sikerült 3 nm alá lemenni, így az általunk létrehozott tiltott sáv szélessége (0.45 eV) elegendő a szobahőmérsékleten történő megbízható kapcsoláshoz tranzisztor konfigurációban.
- Megmutattuk, hogy karosszék típusú élek esetében is megvalósítható az él-szelektív kémiai marás, amelyet a jövőben az STM litográfiával létrehozott szalagok éleinek további „simítására” tervezünk alkalmazni.
- A cikk-cakk élű szalagok esetében a széles ($w > 8\text{nm}$) szalagok, az egyszerű sáv szerkezet számításoknak megfelelően, fémes viselkedést mutattak.
- A 8nm-nél keskenyebb cikk-cakk élű szalagok esetében tiltott sáv nyílik, amelyet a szalagok élein kialakult állapotokban fellépő elektron-elektron kölcsönhatással magyarázunk. E kölcsönhatás következtében az elektronok a szalag cikk-cakk élein spin-polarizálttá válnak. Továbbá a két él között fellépő kicserélődési kölcsönhatás miatt a szalag két éle antiferromágneses konfigurációt vesz fel, ennek következtében nyílik a tiltott sáv. A szalagok szélességének növelésével a két él közötti kölcsönhatás csökken, így a termikus fluktuációk megszüntethetik az élek közötti csatolást és ezáltal az antiferromágneses rendezettséget, azaz a gap eltűnik a szélesebb szalagok esetében.
- A cikk-cakk szalagokon észlelt tiltott sáv az eddigi legerősebb kísérleti bizonyíték, hogy a grafén szalagok élein szobahőmérsékleten is stabil mágneses rendeződés léphet fel, amely számos, elsősorban spintronikai alkalmazás számára nyithatja meg az utat a jövőben.

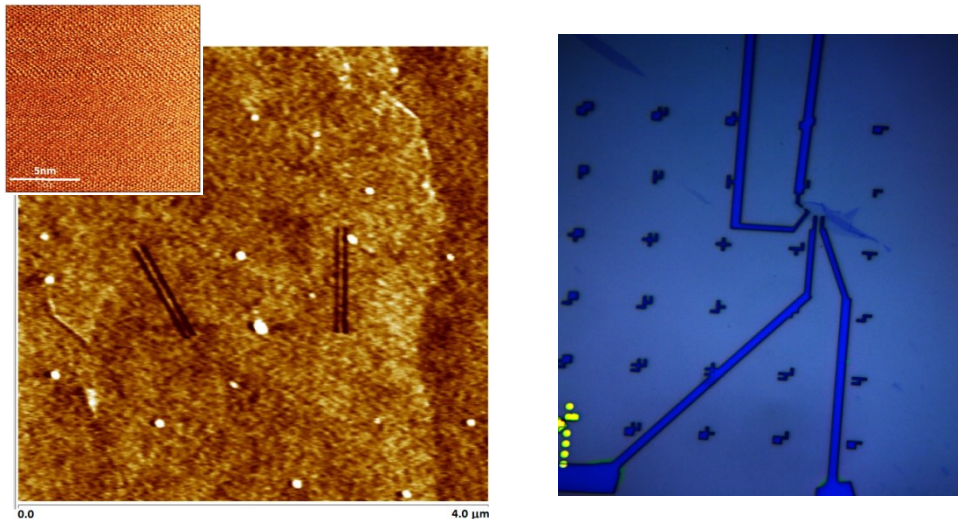


3. ábra. Karosszék és cikk-cakk típusú grafén nanoszalagok elektronszerkezete, illetve az észlelt tiltott sáv függése a szalag szélességétől.

Bár a részeredményekből több publikáció is született már, a fentebb ismertetett legfontosabb eredményekből jelenleg készül a kézirat, amelyet természetesen, a jelen OTKA támogatás feltüntetésével fogunk publikálni.

A tervek között szerepelt, hogy grafén nanoszalagokat szigetelő hordozón hozzunk létre, amelyek direkt módon alkalmasak elektromos transzport mérések kivitelezésére. Számos próbálkozást követően, arra jutottunk, hogy jelenlegi eszközökkel, szigetelő hordozón az STM litográfias eljárást nem lehetséges az elvárt pontosságúra optimalizálni. Hogy az ilyen irányú terveinket ne kelljen teljesen feladni, kidolgoztunk egy alternatív nanolitográfias eljárást, amely az atomerő mikroszkópra (AFM) támaszkodik és alkalmazható a grafén szigetelő hordozón történő nanostruktúrálására. Az általunk kidolgozott eljárás során egy gyémánt hegyű AFM tű segítségével mechanikailag „vágjuk ki” a kívánt grafén nanoszerkezeteket. Az irodalomban található AFM litográfias eljárásokkal szemben az általunk fejlesztett módszer alapvető előnye, hogy mi képesek vagyunk kristálytanilag orientált élű szalagokat létrehozni AFM Litográfia segítségével is. A módszerünk e kulcsfontosságú előnye azon alapul, hogy rutinszerűen sikerül elérni a rácsfelbontást a grafén mintákon, az AFM-nek egy speciális úgynevezett súrlódási

üzem módjában. Az általunk, a jelen projekt keretében kidolgozott AFM litográfias eljárás egyetlen hátránya, az STM litográfiahoz viszonyítva, a pontossága. AFM litográfiaival elérhető minimális szalag szélesség 10 nm körüli, míg az STM litográfia esetében ez 2 nm.



4. ábra. AFM litográfiaival létrehozott cikk-cakk, illetve karosszék élű grafén nanoszalagok SiO_2/Si szigetelő hordozó felületén (bal). Elektromos transzport mérések számára kialakított eszköz AFM litográfiaival létrehozott grafén nanoszalagokon (jobb, Tóvári Endrével és Csonka Szabolccsal (BME) együttműködésben).

Az AFM litográfiaival létrehozott nanoszalagok már direkt módon alkalmasak transzport mérések elvégzésére, amelyeket egy BME-s együttműködés keretében Tóvári Endre és Csonka Szabolcs segítségével végeztünk el. A transzport mérések folyamatban vannak, a vágás minőségének ellenőrzésén még javítanunk kell. Az eredmények publikálása a közlejövőben várható, a jelen OTKA támogatás feltüntetésével.

A fent bemutatott kutatásokról az OTKA futamideje alatt, eddig:

5 (+1, pozitív bírálat) folyóiratcikk születet, amelyek össz-impaktfaktora 34,2 (+2.1), és amelyekre eddig 20 független hivatkozás érkezett

Az összes publikáció száma 15 (+1).

A projekt ideje alatt, a grafén nanohullámokon elért eredményekért *Akadémiai Ifjúsági Díj*-ban és *Bolyai János kutatási ösztöndíjban* részesültem, valamint az európai anyagtudományi társaság (*E-MRS*) éves őszi konferenciáján szervezője lehettem a G jelű szimpóziumnak: „Graphene, Nanotubes and Related Materials” (több mint 100 résztvevővel).

Hivatkozások:

[1] Tapasztó L; Nemes-Incze P; Dobrik G; Yoo KJ; Hwang C; Biró LP: ***Mapping the electronic properties of individual graphene grain boundaries***, APPLIED PHYSICS LETTERS, 100, 053114 (2012) IF: 3,794

[2] Kertesz K; Koos AA; Murdock AT; Vertesy Z; Nemes-Incze P; Szabo PJ; Horvath ZE; Tapasztó L; Hwang C; Grobert N; Biro LP: ***Polarized light microscopy of chemical-vapor-deposition-grown graphene on copper***, APPLIED PHYSICS LETTERS, **100**, 213103 (2012) IF:3,794

[3] Tapasztó L; Dumitrica T; Kim SJ; Nemes-Incze P; Hwang C; Biró LP:: ***Breakdown of continuum mechanics for nanometre-wavelength rippling of graphene***, Nature Physics, 8, 739 (2012) IF: 19,352

[4] Biro LP, Nemes-Incze P, Dobrik G, Hwang C, Tapasztó L;: ***Graphene nanopatterns with crystallographic orientation control for nanoelectronic applications***, Diamond and Related Materials, 20, 1212 (2011) IF: 1,709

[5] Dobrik G, Tapasztó L, Biró LP: ***Selective etching of armchair edges in graphite***, Carbon,56, 332 (2013) IF: 5,868

[6] Nemes – Incze P, Tapasztó L, Magda GZ, Osváth Z, Dobrik G, Jin X, Hwang C, Biró LP: ***Graphene nanoribbons with zigzag and armchair edges prepared by scanning tunneling microscope lithography on gold substrates. Appl. Surf. Sci. pozitív bírálat után elfogadásra vár*** IF: 2,112