



Grafén/arany hibrid nanoszerkezetek vizsgálata pásztázó alagútmikroszkópiával

OTDK dolgozat

Pálinkás András
Fizikus MSc. II. évfolyam,
kutatófizikus szakirány
BME TTK

Témavezető: Dr. Osváth Zoltán
Tudományos munkatárs
MTA EK MFA
Nanoszerkezetek Osztály

Tanszéki konzulens: Dr. Csonka Szabolcs
Docens
BME Fizikai Intézet
Fizika Tanszék

Utolsó módosítás: 2014. október 27.

XXXII. OTDK
Fizika, Földtudományok és Matematika Szekció
UBB - BBTE
2015



Kivonat

Grafén/arany hibrid nanoszerkezetek vizsgálata pásztázó alagútmikroszkópiával

Pálinkás András, BME TTK, Fizika MSc. II. évf.

Témavezető: dr. Osváth Zoltán, MTA EK MFA

A grafén már tíz éve a nanotechnológiai kutatások középpontjában álló kétdimenziós kristály. Nem szűnő érdeklődés övezi mind az alapkutatásban, mind az ipari szereplők körében. Sokat ígérő fizikai tulajdonságainak kihasználásához azonban elengedhetetlen a környezettel, a hordozó felülettel való kölcsönhatásának részletes vizsgálata. A grafén és különböző fém nanorészecskékből kialakított hibrid szerkezetek kiegészítő új tulajdonságokkal rendelkezhetnek a grafén és a nanorészecskék közti kölcsönhatás miatt.

Munkámban grafit hordozón kialakított grafén/arany hibrid nanoszerkezeteket vizsgáltam pásztázó alagútmikroszkóppal (STM) és alagútspektroszkópiával (STS). A fő cél az volt, hogy feltárjam a grafén állapotsűrűségében az arany nanorészecskékkel való kölcsönhatás következtében bekövetkező változásokat. Állandó áramú STM méréssel vizsgáltam az arany nanorészecskékre helyezett grafén topográfiáját, illetve STS üzemmódban a töltéshordozók állapotsűrűségét. Megállapítottam, hogy az arany hordozó jelentősen befolyásolja a grafén lokális állapotsűrűségét. Ez függ az arany és a grafén közötti csatolástól, az arany kristályszerkezetétől, valamint a két kristályszerkezet közti elforgatás mértékétől is.

STM-mel megfigyeltem a grafén és az arany felület kristályszerkezetének egymáshoz viszonyított elforgatásából adódó, néhány nanométer periódusú ún. Moiré mintázatokat. Megállapítottam, hogy a Moiré mintázat periódusa is modulálja a grafén lokális állapotsűrűségét. Ezzel ellentétben, azokon a részeken ahol nem figyeltem meg Moiré mintázatot, a grafén állapotsűrűség görbéje nem mutatott grafénos (lineárisan növekvő) jelleget, feltehetően az aranyhoz való erős csatolás miatt. Ezeken a részeken inkább fémes karakterisztikákat mértem, amelyekkel kimutattam a grafén alatt levő kristályos arany Shockley-féle felületi állapotát is.

A mintákat különböző hőmérsékletű hőkezeléseknek vetettem alá, és vizsgáltam a hőkezelésnek az arany nanorészecskék felületi kristályosodására gyakorolt hatását. Megállapítottam, hogy hőkezelés hatására az arany nanorészecskék felülete kizárólag azokon a területeken kristályosodik, amelyek grafénnal fedettek. Az alacsonyabb, 350 °C-on végzett hőkezelés esetén a felületi kristályosodás részleges, míg a magasabb, 650 °C-os hőkezelés esetén minden grafénnal fedett arany nanorészecske felülete kristályos lesz.

A dolgozatomban bemutatott eredmények a grafénnal bevont fémes felületek lokális elektronszerkezetének tervezett kialakításához járulhatnak hozzá.

Abstract

Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of graphene/gold hybrid nanostructures

András Pálincás, BME TTK, Physics MSc. II. class

Supervisor: dr. Zoltán Osváth, MTA EK MFA

Graphene, this two dimensional crystal has been in the centre of nanotechnology related research for ten years. It has an uninterrupted interest in both basic research and industrial development. However, in order to fully exploit its outstanding physical properties, is necessary to study the interaction of graphene with its environment, especially with the substrate on which is supported. Hybrid structures made of graphene and different metallic nanoparticles may provide additional new properties due to the interaction between graphene and nanoparticles.

In this work I investigated by scanning tunneling microscopy (STM) and spectroscopy (STS) graphene/gold hybrid nanostructures prepared on graphite (HOPG) substrate. The main goal was to investigate the changes in the local density of states (LDOS) of graphene originating from the interaction with gold nanoparticles. The topography of graphene transferred onto gold nanoparticles was studied in constant current STM mode, while the LDOS was investigated in STS mode. I found that the gold substrate influences significantly the LDOS of graphene. This originates partly from the coupling between graphene and gold, partly from the crystalline structure of the gold surface, and partly from the rotation angle between the two crystal structures.

I observed Moiré patterns of several nanometers in period, which form as a result of the superposition of graphene on the crystalline gold surface. STS measurements show that the LDOS of graphene is modulated also by the periodicity of the Moiré pattern. In contrast, in areas where Moiré pattern could not be observed, the graphene LDOS spectra did not show graphene-like (linearly increasing) character, probably due to strong coupling to the gold. On these regions I measured rather metal-like characteristics, and I was able to identify the Shockley surface state of the crystalline gold surface below the graphene.

I investigated the effect of annealing at various temperatures on the surface crystallization of gold nanoparticles. I found that the surface of gold nanoparticles crystallizes upon annealing only in the areas that are covered with graphene. While at lower temperatures (350 °C) the crystallization is only partial, at higher temperatures (650 °C) all graphene covered gold nanoparticle surfaces are crystallized.

The results presented in this work can contribute to the realization of graphene covered metallic surfaces with electronic properties tailored at the nanoscale.

A dolgozatban használt rövidítések

AFM	Atomerő mikroszkóp, Atomic Force Microscope
CVD	Kémiai gőzfázisú leválasztás, Chemical Vapor Deposition
FCC	Lapcentrált köbös rácsszerkezet, Face Centered Cubic
HCP	Szoros illeszkedésű hexagonális rácsszerkezet, Hexagonal Close-Packed
LDOS	Lokális állapotsűrűség, Local density of states
HOPG	Grafit, Highly Oriented Pyrolytic Graphite
SPM	Pásztázószondás mikroszkóp, Scanning Probe Microscope
STM	Pásztázó alagútmikroszkóp, Scanning Tunneling Microscope
STS	Pásztázó alagút spektroszkópia, Scanning Tunneling Spectroscopy

Önállósági nyilatkozat

Alulírott *Pálincás András*, a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem fizikus mesterképzés (MSc.) kutatófizikus szakirányának hallgatója kijelentem, hogy ezt a dolgozatot meg nem engedett segédeszközök nélkül, önállóan, a témavezető irányításával készítettem, és csak a megadott forrásokat használtam fel.

Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból vettem, a forrás megadásával jelöltem.

A Magyar Tudományos Akadémia Energiatudományi Kutatóközpontjában, a Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet Nanoszerkezetek Csoportjában folyó kutatásokba kapcsolódtam be több, mint két évvel ezelőtt. Jelen dolgozatomban közölt eredmények egy Marie Curie program által finanszírozott projektbe kapcsolódnak. Mivel ez egy több éves kutatási program, amelyben részt veszek, a mintakészítést nem én, hanem témavezetőm és munkatársai végezték. Erre az adott szövegben is kitérek, hogy így megkülönböztethető legyen a saját magam által végzett munka a többi kutatóétól.

.....

Budapest, 2014. október 27.

Köszönetnyilvánítás

Hálával tartozom elsősorban témavezetőmnek, Osváth Zoltánnak, aki az egész dolgozatomat végigkísérte hatalmas munkával, segítséggel, iránymutatással. Áldozatos munkája nélkül ez a dolgozat nem jött volna létre. Sokat tanulhattam tőle precizitásban és igényességben. Köszönöm Biró László Péternek és Tapasztó Leventének, hogy az intézetben világszínvonalú berendezésekkel végezhettem a munkámat, melyben végig támogattak.

Tartalomjegyzék

Kivonat.....	I
Abstract.....	II
A dolgozatban használt rövidítések.....	III
Önállósági nyilatkozat	IV
Köszönetnyilvánítás	IV
Tartalomjegyzék.....	V
I. Bevezetés.....	1
I. 1. Grafén	3
I. 1. 1. A grafén kristályszerkezete	3
I. 1. 2. A grafén sávszerkezete	5
I. 2. Az arany felületek kristály- és sávszerkezete	7
I. 3. Pásztázószondás mikroszkópok	10
I. 3. 1. Az STM alapötlete és elvi felépítése	11
II. Saját mérések és eredmények	14
II. 1. Minták előállítása	14
II. 2. Grafén/arany hibrid nanoszerkezetek vizsgálata STM-mel	15
II. 3. Rendezett, kristályos arany felületek előállítása grafén segítségével	18
II. 4. Grafén/arany hibrid nanoszerkezetek STS vizsgálata	19
II. 5. A Moiré mintázat állapotsűrűség-módosító hatása, töltéssűrűség-hullám grafénban.....	24
III. Összefoglalás, Folytatási lehetőségek.....	31
IV. Irodalomjegyzék	33
V. Függelék	36
1. Függelék.....	36

I. Bevezetés

A 2004-ben felfedezett grafén [1] mára a nanoméretű anyagok vizsgálatának az egyik leggyorsabban fejlődő kutatási területévé vált. A grafén volt az elsőként előállított valódi 2 dimenziós anyag, amely a kísérleti fizika egy új területét nyitotta meg. Számos egyedülálló tulajdonsága miatt érthető, hogy a kutatók közt ilyen népszerű vizsgálati célpont, de mivel gyakorlati alkalmazása már a közeljövőben is sokat ígérő, ezért a laikusok számára is rendkívüli érdekességekkel szolgálhat.

Elektronikai tulajdonságai bámulatosak és ezeket tekintve egyáltalán nem lepődhetünk meg azon, hogy ennyire sokat várunk a felhasználásától. A grafénban a töltéshordozó koncentráció akár 10^{13} cm^{-2} -t is elérheti, míg mozgékonyaságuk meghaladhatja a $15\,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ -et még normál körülmények között is (levegőn, szobahőmérsékleten). Ezen tulajdonságai a hőmérséklettől csak alig függenek és különleges körülmények között akár $200\,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ töltéshordozó mozgékonyaság is elérhető [2]. Ezen értékek a napjainkban széleskörűen alkalmazott szilícium töltéshordozó mozgékonyaság értékeinél nagyságrendekkel magasabbak, azaz előnyösebb lehet a grafén alkalmazása sok olyan területen, ahol most szilícium alapú félvezetőket használunk.

A grafén jövőbeni ipari felhasználhatóságánál kiemelten fontos szerepet játszik az, hogy megbízható módszereket dolgozzunk ki a nagy méretben való előállításához és a fizikai tulajdonságainak szabályozásához. Az előállítás történhet például kémiai gőzfázisú leválasztásos (Chemical Vapor Deposition, CVD) módszerrel, amelyben magas hőmérsékleten jellemzően arany vagy réz felületre választanak le grafént [3]. Különösen fontos tehát megértenünk a fém felület és a grafén közötti fizikai folyamatokat. Mind a mechanikai, mind pedig az elektromos tulajdonságok nagyban függhetnek a hordozóval való kölcsönhatástól, így a jövőbeli eszközeink teljesítménye is ezektől függhet [4].

A grafén széleskörű ipari alkalmazhatóságához elengedhetetlen, hogy megfelelően tudjuk kontrollálni elektronikai, mechanikai, tágabb értelemben fizikai tulajdonságait, valamint a kölcsönhatását a környezetével, a hordozó felülettel. Ez utóbbi vizsgálata különösen fontos, hiszen a grafén a jövőben pl. valamilyen hordozó felületen, szigetelőn, fémen vagy félvezetőn, egy atomi réteg vastag legfelső rétegeként lesz alkalmazható. Annak feltárása tehát, hogy pl. a fent említett vezetési tulajdonságok hogyan változnak különböző hordozókkal való kölcsönhatás esetén, elengedhetetlen [5]. A dolgozatomban bemutatott eredmények a grafénnal

bevont fémes felületek lokális elektronszerkezetének tervezett kialakításához járulhatnak hozzá.

Figyelmet érdemel az a motiváció is, hogy amennyiben megértjük a grafén és az arany közötti kölcsönhatás főbb vonásait, azt más nemesfém alapú hibrid nanoszerkezetek tanulmányozásához is felhasználhatjuk, mint például nemesfém/szerves nanoréteg alapú hibrid nanoszerkezetek [6].

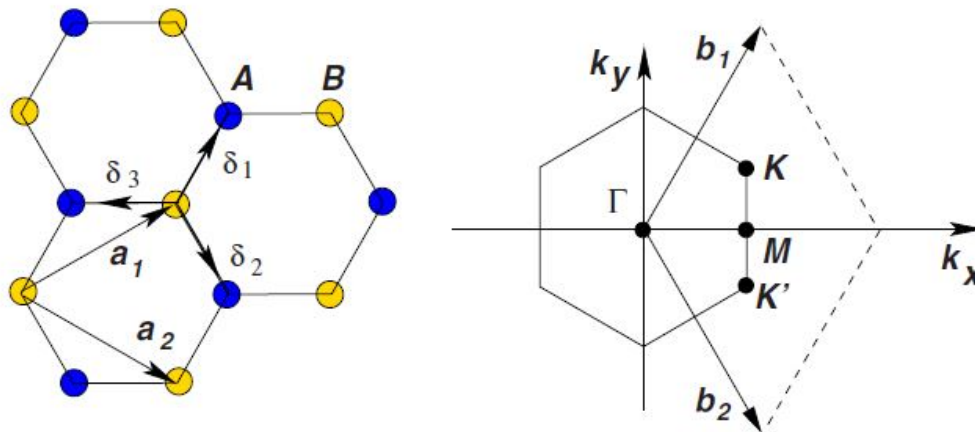
Másrésről a grafén mechanikai tulajdonságai és külső atomok számára való áthatolhatatlansága képessé tehetik arra, hogy pl. a tömbi anyag korrózió védelmét ellássa. Emellett a grafén jól definiált kristályszerkezete a tömbi anyag felületén is okozhat változásokat, ahogy arra munkámban az alábbiakban rámutatok. Nem mellékesen grafén jelenléte is olyan hatást gyakorolhat az alatta lévő hordozóra, amely mind kristály-, mind elektronszerkezeti változáshoz vezethet [7].

Munkám során grafén-arany hibrid nanoszerkezeteket vizsgáltam a fenti motivációk alapján. A továbbiakban ismertetem a grafén és az arany legfontosabb fizikai tulajdonságait, az alkalmazott módszereket, majd bemutatom saját eredményeimet, végül ezek lehetséges alkalmazásait tárgyalom.

I. 1. Grafén

I. 1. 1. A grafén kristályszerkezete

A grafénban a szénatomok hatszöges kristályrács két alrácsán helyezkednek el.



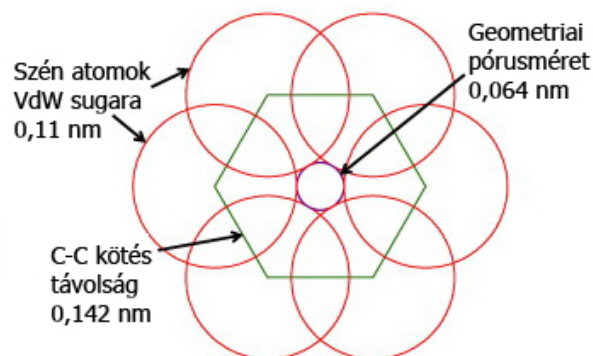
1. ábra. A grafén rácsszerkezete és Brillouin zónájának nevezetes pontjai.[8]

Az 1. ábrán különböző színnel jelöltük az elemi cella két szénatomját (A és B), a_1 ill. a_2 jelöli a lehetséges rácsvektorokat, δ pedig az első szomszédok irányába mutató vektort. Az ábra jobb oldalán látható a grafén első Brillouin zónája és annak nevezetes pontjai. 2004-ben Novoselov és Geim állítottak elő elsőként egyetlen atomi réteg vastagságú grafént [1]. Novoselov csoportja, illetve Philip Kim csoportja írták le először több olyan tulajdonságát is ennek az anyagnak, amely egészen egyedülállóvá teszi az ismert anyagok között [9], [10]. Novoselov és Geim munkáját 2010-ben Nobel-díjjal jutalmazták. Az azóta eltelt időszakban sok kutató igen széleskörűen tanulmányozta a grafén tulajdonságait és gyakorlati alkalmazásának lehetőségeit.

Az 1. ábrán látható, hogy a hatszöges rácsban az egyes szénatomok 3 másik szénatommal alakítanak ki erős kovalens kötést. Ez az úgynevezett sp^2 hibridizáció, amelyben a szén négy külső héjon lévő elektronja közül három vesz részt. Ezek igen erős σ kötést alakítanak ki, melynek hossza $1,42 \text{ \AA}$, amely az egyszeres (C-C) és a kétszeres (C=C) kötéshossz átlaga [11].

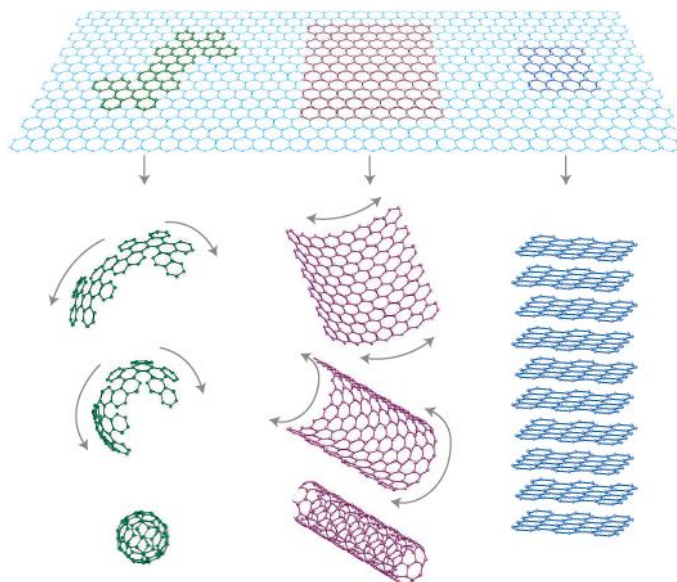
Mint fentebb említettem, a grafénban a szénatomok közötti kötési távolság mindössze $1,42 \text{ \AA}$, miközben a szénatomok Van der Waals (VdW) sugara $1,1 \text{ \AA}$ [12]. Ebből a két adatból következik, hogy a szénatomok nagyon szoros illeszkedése miatt a grafén szinte minden anyag számára áthatolhatatlan membránt alkot. Még az egyedi He atommagok sem képesek ezen az egy atom vastagságú válaszfalon átférni. A grafén ezen tulajdonsága előnyös lehet például

védőbevonatok készítésénél, de nanopórusok nyitásával elérhető, hogy bizonyos atomok/molekulák számára a grafén átjárható, míg mások számára áthatolhatatlan legyen. Ez a tulajdonsága kihasználható fémek korrózióvédelmére vagy ultragyors gázatom-szelekcióra [12], [13].



2. ábra. C-C kötéstávolság és a szén VdW sugara [12] nyomán

A grafén, már felfedezése (kísérleti előállítás) előtt is fontos modell szerkezet volt, amely elméleti számítások kiindulópontjaként szolgált más szén nanoszerkezetek tulajdonságainak számításakor. Ebből a szempontból a grafén felfogható, mint elemi építőeleme egyéb szén nanoszerkezeteknek, mint például a szén nanocsöveknek, illetve a grafitnak (lásd 3. ábra).

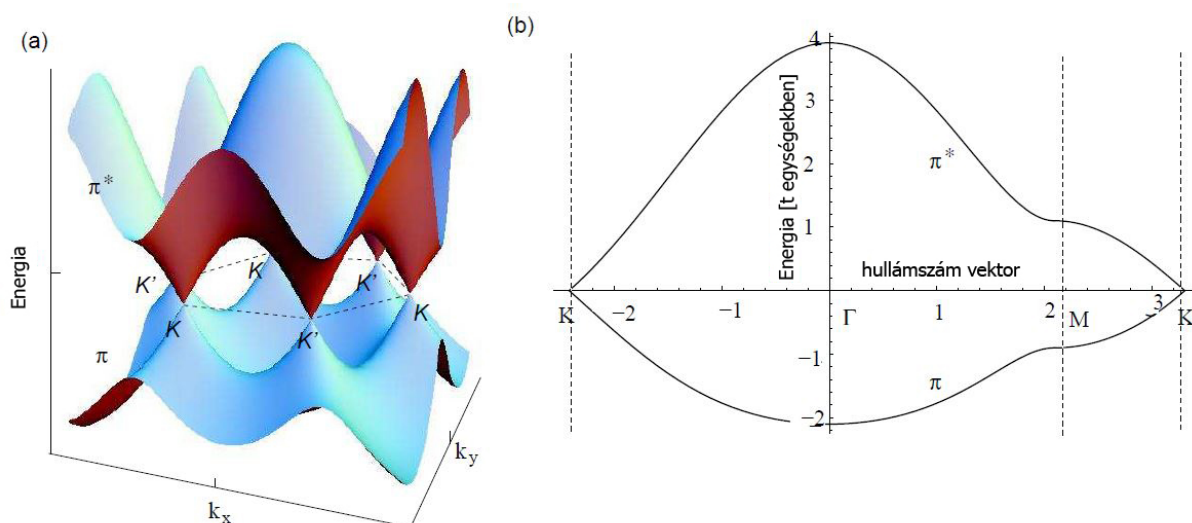


3. ábra. A grafén alapját képezi más szén nanoszerkezeteknek [2]

I. 1. 2. A grafén sávszerkezete

A grafén sávszerkezetét már évtizedekkel az előállítása előtt kiszámolta P. R. Wallace, aki 1947-es munkájában már egyedülálló tulajdonságokra hívta fel a figyelmet. [14]

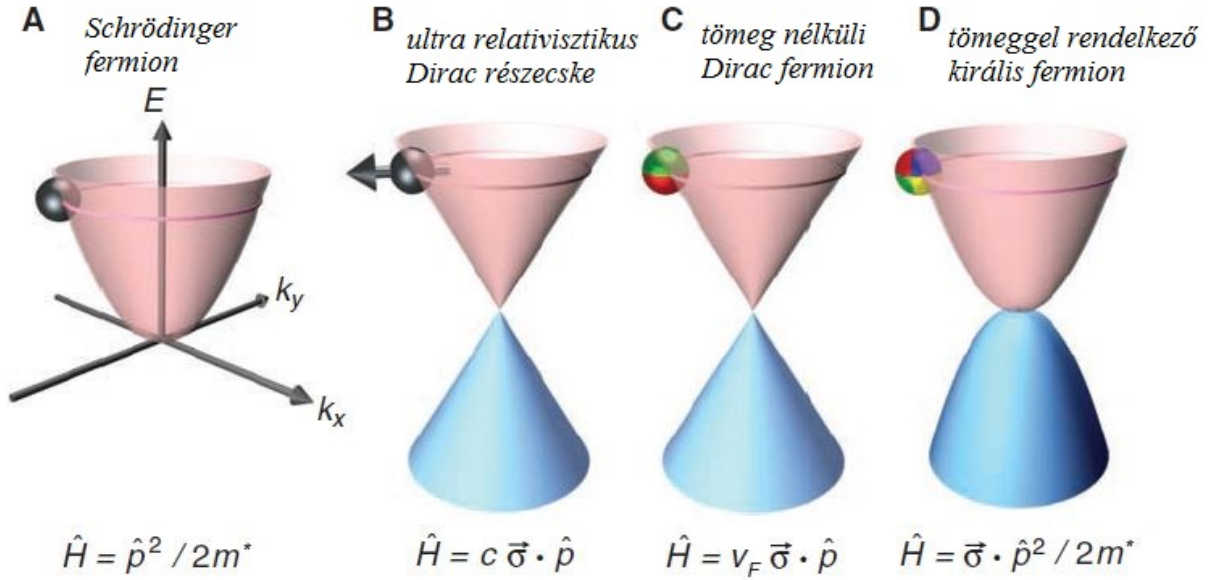
Az sp^2 hibridizációnak köszönhetően minden egyes szénatom három másik szénatomhoz kapcsolódik erős σ kötéssel. Mivel a szén külső héján négy darab elektron van, ezért a grafénban minden egyes szénatomhoz tartozik egy π elektron, amely nem vesz részt a kötés felépítésében és ezek az elektronok játszanak szerepet a kis energiás, Fermi szint körüli gerjesztéseknél. A sávszerkezet kiszámításánál a legegyszerűbben abból az irányból indulhatunk el, ha egy háromszögrácson, egy atomos elemi cellában, egy vegyértékelektronnal számolunk és a többi hatást (kétatomos elemi cella, hopping, σ elektronok) később vesszük figyelembe. Ebben az esetben a szoros kötésű közelítésben nem túlzottan nehéz a dolgunk, hiszen egy centrális atomi potenciállal kell megoldani a háromszögrácsot. Ezután figyelembe véve a fenti hatásokat kapjuk a grafén teljes sávszerkezetét. A részletes számolások megtalálhatók a hivatkozott forrásokban [11], [14], itt csak az eredmények fontosabb részleteit közlöm.



4. ábra. A grafén π -elektronjainak sávszerkezete a szoros kötésű közelítés alapján. [11] nyomán

A számolásból kijön, hogy két külön sávot (π , ill. π^*) tudunk megkülönböztetni, amelyek kizárólag a K pontokban érintkeznek, ahol 0 az állapotsűrűség. Zérus hőmérsékleten az alsó, vegyérték sáv teljesen betöltött, míg a felső, vezetési sáv teljesen üres, így a Fermi szint pontosan itt helyezkedik el, a két sáv érintkezésénél. Azokat a pontokat, ahol a két sáv érintkezik, Dirac pontoknak nevezzük. A Dirac pontok körüli kis energiás tartományban a diszperziós reláció lineáris.

Sávszerkezeti tulajdonságai a grafént egészen egyedülállóvá teszik más szilárdtesthez viszonyítva. Ellentétben a hagyományos félvezetőkkel, ahol a töltéshordozók Schrödinger egyenlettel jellemezhetők, egy bizonyos m^* effektív tömeggel, a grafénban a Fermi szint körüli töltéshordozók Dirac egyenlettel írhatók le, ahol a részecske tömege nulla.



5. ábra. Kvázi-részecske típusok.[15] nyomán

Az 5. ábra (A) része egy közönséges szilárdtestben tapasztalható parabolikus diszperziós relációt adja meg. Nullatömegű, relativisztikus részecskék a (B) pontban látható diszperziós reláció szerint a Dirac egyenlettel írhatók le, ahol c a fénysebesség, $\vec{\sigma}$ pedig a Pauli-mátrix. A grafén Dirac pont körüli lineáris diszperziós relációját, és a töltéshordozókra érvényes Dirac egyenlet 2 dimenziós analógiáját az ábra (C) része mutatja, ahol v_F a Fermi-sebesség, $\hat{p}$ az impulzus operátor, $\vec{\sigma}$ a 2 dimenziós pseudospin mátrix. Kétrétegű grafénban a töltéshordozókat újabb érdekes kvázi-részecskékként írhatjuk le, amelynek nincs analógja (D). Ezeket tömeggel rendelkező Dirac-fermionnak nevezik, Hamilton operátorában kombinálva látjuk a Schrödinger és a Dirac féle kvázirészecskék jellegzetességeit [15].

A grafén lineáris diszperziós relációjának közvetlen következménye, hogy a Dirac pont körüli állapotsűrűség is lineárisan változik az energiával (ϵ), az alábbi összefüggés szerint [11]:

$$\rho(\epsilon) = \frac{2|\epsilon|}{\pi \hbar^2 v_F^2}, \quad (1)$$

ahol $\hbar = 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ a redukált Planck állandó, v_F pedig a Fermi sebesség.

További érdekessége a grafénnak az, hogy a töltéshordozói akár mikrométeres átlagos szabad úthosszal is rendelkezhetnek [16]. Ezen két tulajdonságnak, a tömeg nélküli

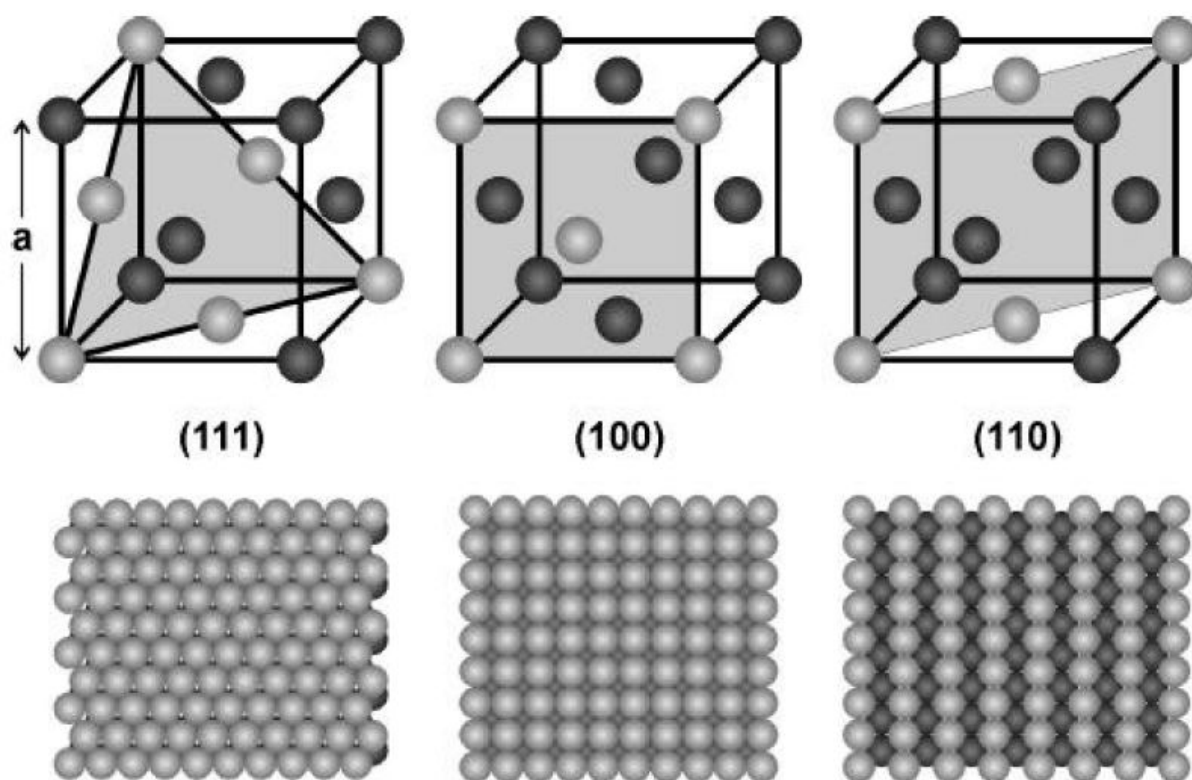
töltéshordozóknak és a nagy szabad úthossznak köszönhetően a grafénban a kvantumos jelenségek erősek és még szobahőmérsékleten is jelen vannak. Ilyen például a kvantum Hall effektus szobahőmérsékleten való megjelenése [17].

A grafén kutatás kezdeteiben a vizsgálatok arra voltak koncentrálni, hogy milyen új fizika adódik akkor, ha a Dirac egyenletet a klasszikus szilárdtestfizika keretein belül alkalmazzuk. Ezzel a leírásmóddal a grafén számos más érdekes tulajdonságát sikerült megmagyarázni, ill. megjósolni: ilyen például az anomális kvantum Hall effektus [9], a Klein alagutazás [18], stb.

1. 2. Az arany felületek kristály- és sáv szerkezete

Jelen munkámban grafén-arany hibrid nanoszerkezeteket vizsgáltam STM-mel és STS-sel, így az eredmények megértéséhez szükséges az arany felületek releváns fizikai tulajdonságainak ismerete. Ennek érdekében röviden összefoglalom a vonatkozó ismereteket.

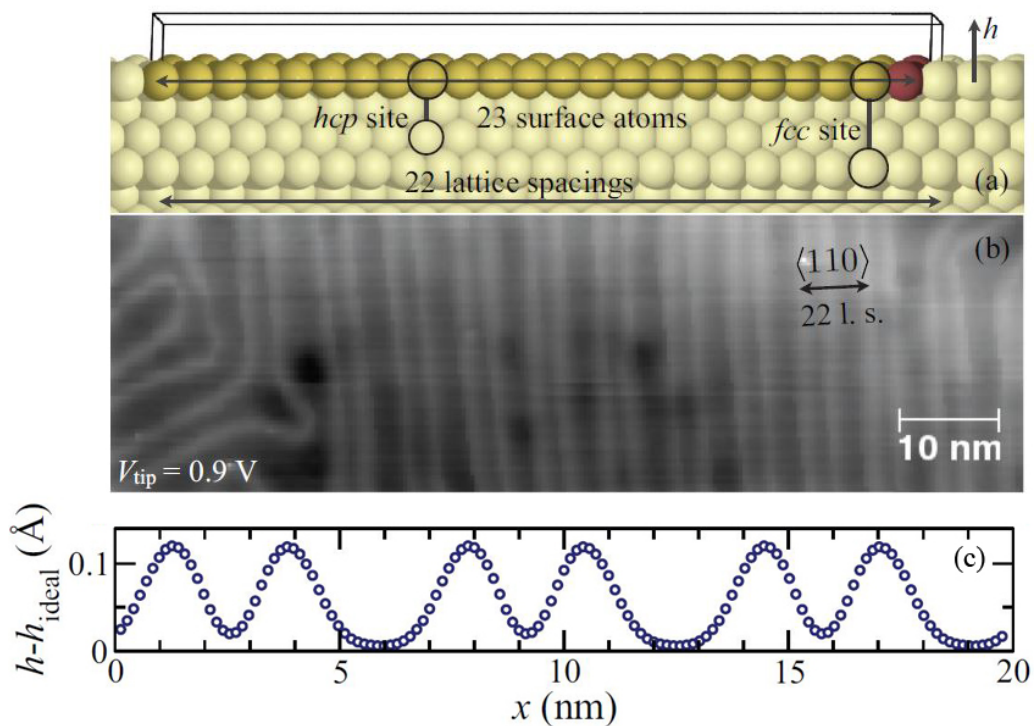
A kristályos arany atomjai lapcentrált köbös (FCC) rácsot alkotnak. A következő ábrán láthatóak az FCC rács alacsony Miller indexű kristálysíkjai.



6. ábra. Az FCC rács alacsony Miller indexű kristálysíkjai[19]

Ez a három alacsony indexű kristálysík az, amely legtöbbször előfordul a kristályos tömbi arany felületén, így ezek tulajdonságai lesznek várhatóan legfontosabbak a vizsgálatunkban. Jól láthatóak az eltérések az egyes kristálysíkok által megadott felületek között. Így például míg

az (111) felület hexagonális szimmetriájú, addig az (100) négyzetes, illetve az (110) derékszögű, és nyilvánvalóan a felületi atomsűrűségben is eltérés van az egyes felületek között. Jól ismert jelenség, hogy a felületi energia csökkentése érdekében a kristályfelületek rekonstruálódhatnak és a 6. ábrán bemutatott ideális felületektől eltérő mintázatok alakulnak ki. A jelenség demonstrálásához az egyik leggyakrabban előforduló és egy igen látványos példáját mutatnám be röviden. Ez a jelenség az arany (111) felületénél az $\text{Au}(111)/22 \times \sqrt{3}$, egyszerűbben az ún. Herringbone-rekonstrukciót adja, amely jellegzetes alakjáról kapta nevét. Itt 22 rácshelyre 23 db felületi atom kerül, különböző helyzetekbe: tömbi FCC, szoros illeszkedésű hexagonális (HCP), illetve ún. gerinc helyzetbe, ami az átmeneti tartomány az FCC és HCP helyzetek között. Ezek a felületi atomok mind magasságban, mind felületi energiában periodicitást mutatnak, melyet STM-mel mérhetünk állandó áramú üzemmódban [20]. Pontos számolások, elméleti magyarázatok és kísérleti bizonyítékok széleskörűen megtalálhatók az irodalomban, amelyek a jelenséget kimerítően tárgyalják [21], [22].



7. ábra. Au(111) felület Herringbone rekonstrukció (a) vázlatos oldalirányú metszet, (b) STM felvétel a felületi rekonstrukcióról, (c) a legfelső réteg magasságprofilja (elméleti számítás) [20]

A kristályos anyagok felületén lévő elektronok állapotsűrűsége eltér a tömbi anyagban található elektronok állapotsűrűségéhez képest. Ez a jelenség triviálisan adódik abból az egyszerű megfontolásból, hogy a határfelületen megtörik az a hosszú távú eltolás invariancia, amely a tömbi atomok környezetére jellemző. Ezen hatás ún. felületi állapotot hoz létre a

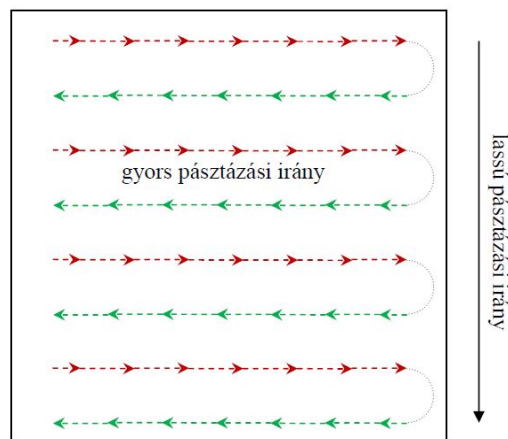
töltéshordozók állapotsűrűségében. A vonatkozó számításokat közel szabad elektron közelítésben először W. Shockley végezte el és ezért a pl. nemesfémekre is jellemző felületi állapotot Shockley-állapotnak nevezik [23].

A felületi állapot kialakulásában nagy szerepe van annak, hogy a kristályt melyik kristálysíkja mentén metsszük el, ill. ehhez járulhat hozzá továbbá a felületi rekonstrukció szerkezetmódosító hatása. Széleskörűen tanulmányozták az elmúlt évtizedekben különböző fémek (arany, ezüst, réz, stb.) felületi állapotait [20], [24]. Ezek részletes ismerete elengedhetetlen ahhoz, hogy fémeket nanotechnológiai eszközökben használhassunk. Ezekben ugyanis a felülethez közeli állapotok vezetése különösen fontos, mivel a méret csökkentésével a bulk rész egyre kisebb térfogatú. Különösen érdekes, hogy a felületi rekonstrukció milyen módon járulhat hozzá a felületi sáv szerkezet kialakításához. Például a rekonstruálatlan Au(110) felület mutat Shockley-állapotot, míg a (2x1) rekonstruált Au(110) felület nem [25]. Au(111) esetén a felületi állapot $-0,4$ eV körül van a Fermi energiához viszonyítva [26].

1. 3. Pásztázószondás mikroszkópok

Az 1981-ben kifejlesztett pásztázó alagútmikroszkóp (Scanning Tunneling Microscope, STM) volt az első a pásztázószondás mikroszkópok (Scanning Probe Microscope, SPM) családjában [27]. Megalkotóit, Gerd Binnig-et és Heinrich Rohrer-t 1986-ban Nobel-díjjal jutalmazták. Később, 1986-ban az STM mintájára alkották meg az első atomerő mikroszkópot (Atomic Force Microscope, AFM) [28]. Az SPM-ek családjában a későbbiekben több különböző típusú mikroszkópot is kifejlesztettek, de a mérés elrendezése és folyamata mindegyikre közösen is jellemző. A leglényegesebb eltérések a minta-szonda kölcsönhatásban vannak, ill. ezek detektálására is több különböző eljárást fejlesztettek.

Az SPM-ek alapelve az, hogy a minta felett egy szondát mozgatunk piezoelektromos berendezéssel és a szonda-minta kölcsönhatást mérjük, ill. ennek alapján egy visszacsatoló rendszer segítségével tartjuk a mérési körülményeket állandónak.



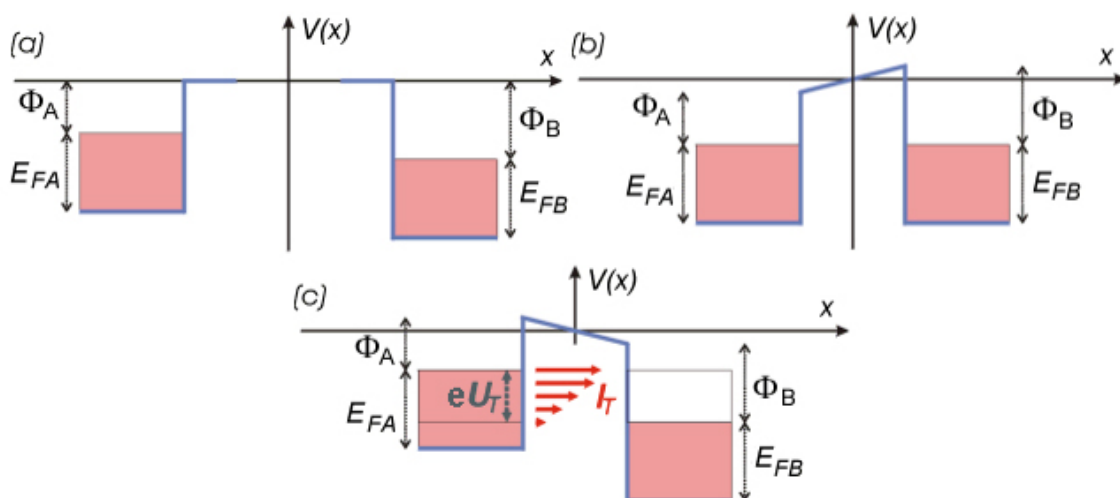
8. ábra. A szonda mozgása pásztázás közben[29]

Mérés közben a szondát egy gyors és egy lassú pásztázási irányban is mozgatjuk (8. ábra). A gyors pásztázás iránya soronként megfordul, ezért egyszerre két kép készül, mindkét kép csak az egyik irányban mért adatokat tartalmazza. A lassú pásztázás irányában is képes az SPM mindkét irányban mérni, így is felvehetőek képek. A pásztázás során a minta és a tű egymáshoz viszonyított pozíciója a legtöbb mikroszkóp esetében az elektronikával nem forgatható, de természetesen abban megvan a szabadságunk, hogy a mintát milyen orientációban helyezzük a szonda alá. Az, hogy pásztázáskor a mintát mozgatjuk a rögzített tű alatt vagy fordítva a mérés szempontjából nem számít, stabilitási szempontok miatt mégis általában a mintát mozgatják a szonda alatt.

I. 3. 1. Az STM alapötlete és elvi felépítése

Az STM alapötlete az, hogy egy elektromosan vezető felületet és egy hegyes fém tűt néhány ångström távolságra helyezünk egymástól, majd feszültséget kapcsolunk közéjük. Működési elve a kvantummechanikából ismert alagút-effektuson alapszik. Ebben az esetben elektronok alagutazhatnak át még akkor is, ha a tű – minta közé kapcsolt feszültség nem elegendő a potenciálgát leküzdésére. Az alagutazás valószínűsége exponenciálisan csökken a távolsággal, így ha képesek vagyunk mérni az alagutazás következtében létrejövő, jellemzően nanoamperes áramot, akkor egy nagyon érzékeny távolságmérő eszköz áll rendelkezésünkre. Az alagútáram pontos értéke azonban attól is függ, hogy milyen a minta elektronszerkezete, azaz az STM nem csak a minta topográfiájáról, hanem a minta elektronszerkezetéről is információt szolgáltat. Lényegében az STM-mel így a mintában lévő töltéshordozók sűrűségét és energiafüggő állapotosságát egyszerre mérjük.

Annak becslésére, hogy mekkora alagútáram folyik a tűből a mintába, alkalmazzuk a fémek tanulmányozásában használt potenciálgát modellt. Tekintsük a mintát és az STM tűt két fém elektródának egymástól d távolságra, melyek közé U_t előfeszítést kapcsolunk.



9. ábra. Két, d távolságra lévő fém elektróda közötti elektron alagutazás folyamata [30]

A 9. ábra (a) részén látható két, egymástól távol lévő fém elektróda energiasémája, bejelölve rajta a vákuumszinthez képesti kilépési munkát és a Fermi szinteket. A (b) részen az látható, hogyha olyan közel helyezzük egymáshoz a két elektródát, hogy elektronok alagutazhatnak át az egyikből a másikba, akkor a kémiai potenciálok kiegyenlítődnek, kialakul a kontaktpotenciál és nem folyik tovább áram. U_t előfeszítést kapcsolva a két elektróda közé mérhető áram folyhat a két elektróda között (9. ábra, (c) rész).

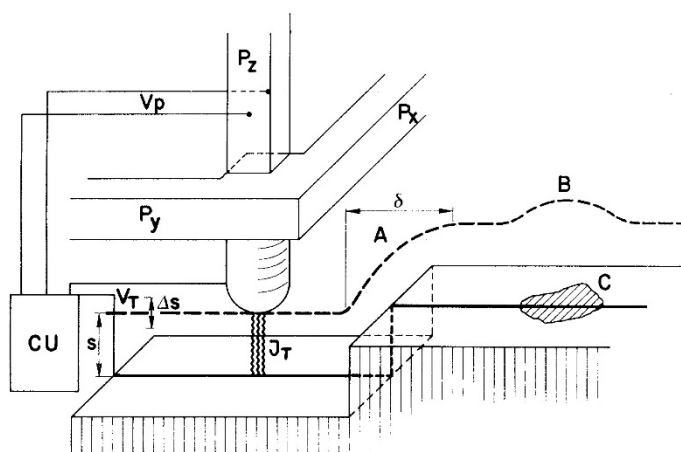
Legegyszerűbb képen, egy infinitezimális dE tartományban alagutazó elektronok száma függeni fog egy P átmeneti valószínűségtől, valamint a két elektróda állapotsűrűségétől (ρ) az adott energiaszinten. Így a teljes U_T előfeszítés hatására létrejövő I_t alagútáram [31]:

$$I(t) \sim \int_{E_F}^{E_F + eU_t} \rho_{tű}(E - eU_t) \cdot \rho_{minta}(E) \cdot P(E, U_t) dE. \quad (2)$$

Kis előfeszítés esetén feltételezhetjük, hogy a P alagutazási valószínűség és a $tű$ elhanyagolható mértékben függenek az energiától. Ekkor a fenti összefüggés a következő alakra redukálódik:

$$I(t) \sim \int_{E_F}^{E_F + eU_t} \rho_{minta}(E) dE. \quad (3)$$

Gyakorlatban az STM-et topográfiai vagy spektroszkópai üzemmódban használhatjuk.



10. ábra. Az STM működésének alapjai[27]

Az 10. ábra bemutatja az STM topográfiai működésének alapjait. P_x , P_y , P_z jelöli a piezo mozgatókat, J_t az alagútáramot, CU a visszacsatoló és szabályozó rendszert. Az alagútáram exponenciálisan csökken a távolsággal, 1 Å-mel nagyobb távolságon egy nagyságrendet csökken az áram, ezért csak a felülethez legközelebbi atom(ok)on átfolyó alagútáram jelentős [27]. Topográfiai üzemmódban a pásztázás során a vezérlő elektronika a visszacsatolás által állandó értéken tartja az alagútáramot a z irányú piezora alkalmazott megfelelő feszültségjel által. Így a P_x , P_y , P_z piezok elmozdulásának mérése, azaz a rájuk kapcsolt feszültségjel segítségével feltérképezhetjük a mintánk felületét. Ha feltételezzük, hogy az átmeneti valószínűség mellett a minta állapotsűrűsége is állandó mindegyik (X,Y) pontban, akkor a $Z(X,Y)$ felület nulladik közelítésben a felület geometriai alakját, topográfiáját fogja megadni. A valóságban azonban ezek a mennyiségek a helytől is függhetnek, így a mért felület együttesen

tartalmaz topográfiai és elektronszerkezeti adatokat a mintáról. Kis (infinitezimális) előfeszítés esetén, és figyelembe véve a helyfüggést, a (3) képlet felírható:

$$I_t(\vec{r}, U_t) \sim U_t \cdot \rho_{minta}(E = E_F, \vec{r}), \quad (4)$$

tehát az alagútáram mindenhol a minta állapotsűrűség függvény Fermi-szintnek megfelelő értékével lesz arányos. A visszacsatolás miatt az I_t értéke folyamatosan az $I_{referencia}$ értékével lesz megegyező, ezért a kapott kép első közelítésben egy állandó állapotsűrűségű felület lesz.

Amint a (3)-as összefüggésből is látható, az STM-mel lehetőségünk van arra, hogy feltérképezzük a minta állapotsűrűség függvényét. Ez a kísérlet spektroszkópiai üzemmódban (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) végezhető el. Ilyenkor megállunk a tűvel egy kiválasztott (X,Y) pont felett ($\vec{r}_0$), kikapcsoljuk a visszacsatoló hurkot, majd felvesszük az alagútátmenet áram-feszültség karakterisztikáját, az $I_t(U_t)$ görbét. A (3)-as képlet alapján, az $I_t(U_t)$ görbe deriváltja arányos lesz a minta állapotsűrűségével:

$$\frac{dI_t(U_t)}{dU_t} \sim \rho_{minta}(E = E_F + eU_t, \vec{r} = \vec{r}_0). \quad (5)$$

A gyakorlati STM mérés esete különbözik a fenti leírásban feltételezett egydimenziós modell esetétől. Egy hegyes tű és egy minta felülete között tulajdonképpen háromdimenziós potenciálfalat kell figyelembe venni. A potenciálfal alakja is erősen eltérhet a potenciálkád modellben feltételezett derékszöges alaktól. A pásztázó alagútmikroszkópos kísérletek szimulációjánál leggyakrabban használt modell a Tersoff és Hamann által javasolt modell [32], amelyben a tű-minta kölcsönhatások elhanyagolhatóak és a tű hegye közelítőleg úgy írható le, mint egy s pályával rendelkező atom. Egy átfogó és részletes leírás az STM-ről a R. Wiesendanger és H.-J. Güntherodt által szerkesztett könyvekben található [33].

STM és STS használatával így lehetőségünk nyílik vezető felületek topográfiáját és állapotsűrűségét egyszerre mérni. A következő fejezetben bemutatott munkámban grafén/arany hibrid nanoszerkezeteket vizsgáltam ezekkel a módszerekkel.

II. Saját mérések és eredmények

Dolgozatom fő témája és méréseim célja a grafén/arany hibrid nanoszerkezetek tulajdonságainak tanulmányozása, különös tekintettel az elektronszerkezeti sajátosságokra, azzal a céllal, hogy e tudás felhasználásával előre megtervezett módon alakíthassuk a jövőbeni eszközeink hasonló tulajdonságait. A bevezetőben már említettem, hogy milyen érvek szólnak amellett, hogy pontosan ezt a hibrid szerkezetet vizsgáljuk. Mind a grafén, mind az arany alapú nanoeszközök felhasználhatóságát javíthatják az itt bemutatott eredmények.

II. 1. Minták előállítása

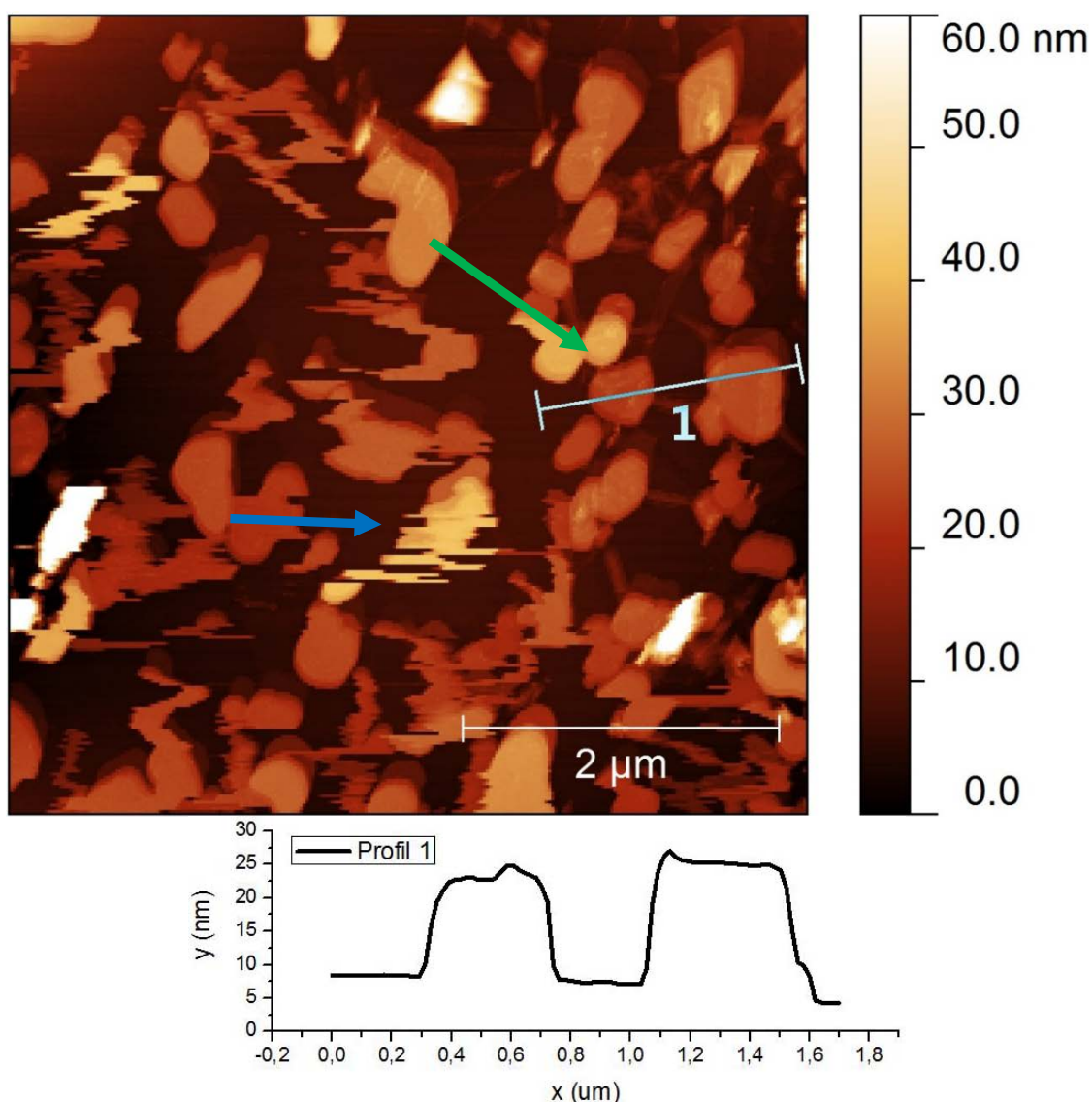
Arany vagy más fém nanoszemcsék előállításának egy lehetséges módja az, ha valamilyen hordozó felületre párologtatjuk a fémet és így adott (néhány nanométeres) vastagságban véletlenszerű szerkezettel fém réteget hozunk létre. Hőkezelés hatására e vékony réteg átalakul, a felületi diffúzió és a kisebb fém klaszterek egyesülése következtében különálló nanorészecskék alakulnak ki [34]. Ismert például, hogy SiO_2 felületre párologtatott arany hőkezelés hatására apró gömbszerű képződményekbe rendeződik [35]. A párologtatott arany vastagsága, valamint az alkalmazott hordozó felület függvényében különböző méretű és alakú részecskék készíthetők.

A munkám során használt minták az osztályon, az intézeti párologtató eszközzel készültek. HOPG hordozóra 5 és 8 nm vastagságban vittek fel aranyréteget, majd az így előkészített mintákat $400\text{ }^\circ\text{C}$ fokon hőkezelve hoztak létre a felületen arany nanoszemcséket. Ezekre lett átranzferálva CVD módszerrel készült, minősített tulajdonságokkal rendelkező grafén réteg. A tranzferálás hő hatására oldó ragasztószalag segítségével (thermal release tape – TRT) történt a következő eljárás szerint: a TRT szalagot grafénnal fedett réz fóliára helyezték, majd a rezet kémiai marással eltávolították. A réz fólia eltávolítása után a grafént tartó TRT szalagot az arany nanorészecskés HOPG felületre helyezték úgy, hogy a grafén érintkezzen a nanorészecskékkel. Az így készült „szendvics” mintát $95\text{ }^\circ\text{C}$ -ra melegítették. Ezen a hőmérsékleten a TRT szalag kiold, és elválk a felülettől, a grafén viszont ott marad. A TRT szalag eltávolítása után a mintákat még egy $350\text{ }^\circ\text{C}$ fokos hőkezelésnek vetették alá, hogy ezáltal is javítsák a grafén nanorészecskékhez való tapadását. A mintakészítési eljárást témavezetőm és munkatársai végezték. Az én feladatom az STM/STS mérések, az ismételt hőkezelések elvégzése és az adatok feldolgozása, valamint STS feldolgozó program fejlesztése volt.

Méréseimet Bruker (Veeco/DI) Nanoscope E típusú STM berendezéssel végeztem, mérőtűként Pt/Ir (90/10%) ötvözet huzalból szakításos módszerrel készített tűket használtam.

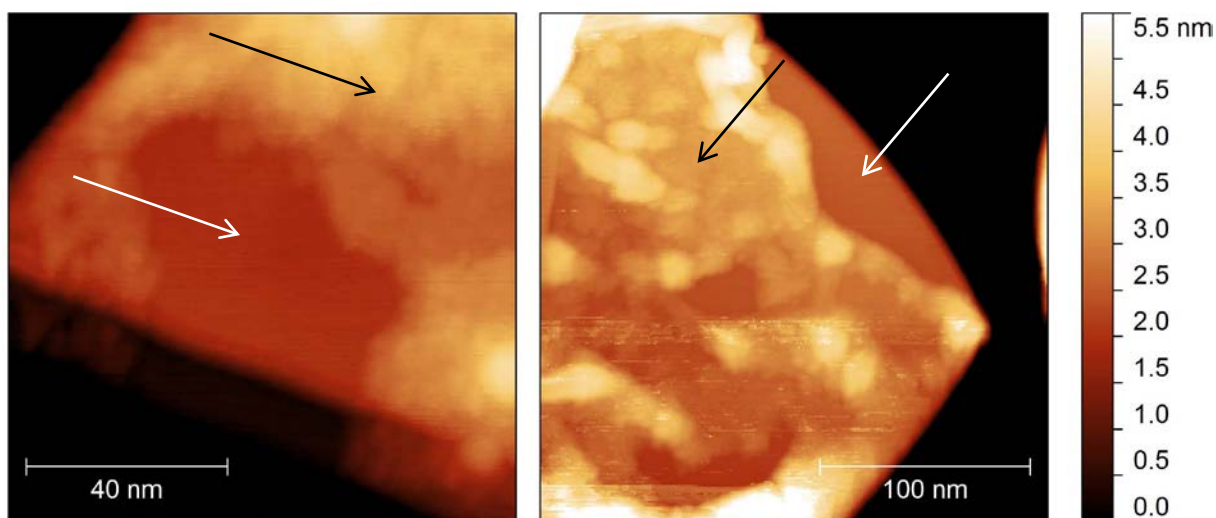
II. 2. Grafén/arany hibrid nanoszerkezetek vizsgálata STM-mel

A fenti módszerrel előállított mintákat először STM-mel vizsgáltam, mindenek előtt a minták topográfiáját akartam feltérképezni, a kialakult nanoszerkezetek jellemzése céljából. A grafén és az arany felület kölcsönhatásában rendkívül fontos, hogy a grafén mennyire tapadt le a hordozóra és ezt milyen hatások befolyásolják. Az STM módszerrel a mechanikai típusú erők közvetlenül nem mérhetőek, de fontos tudni, hogy a tű és a minta között jelentős mechanikai kölcsönhatás van [36]. A piezo kristályokkal a tűt a felülethez igen közel, néhány Å távolságra mozgatjuk, itt a VdW erők hatása már jelentős, így STM tűvel a felületen bizonyos objektumokat mozgathatunk vagy akár egy rugalmas membránt (pl. grafén) be is nyomhatunk.



11. ábra. STM Topográfiai felvétel a mintáról ($V=1$ V, $I=300$ pA). Vonalmetszet két nanorészecskén. A nanorészecskék laposak, tipikusan 15-20 nm magasak.

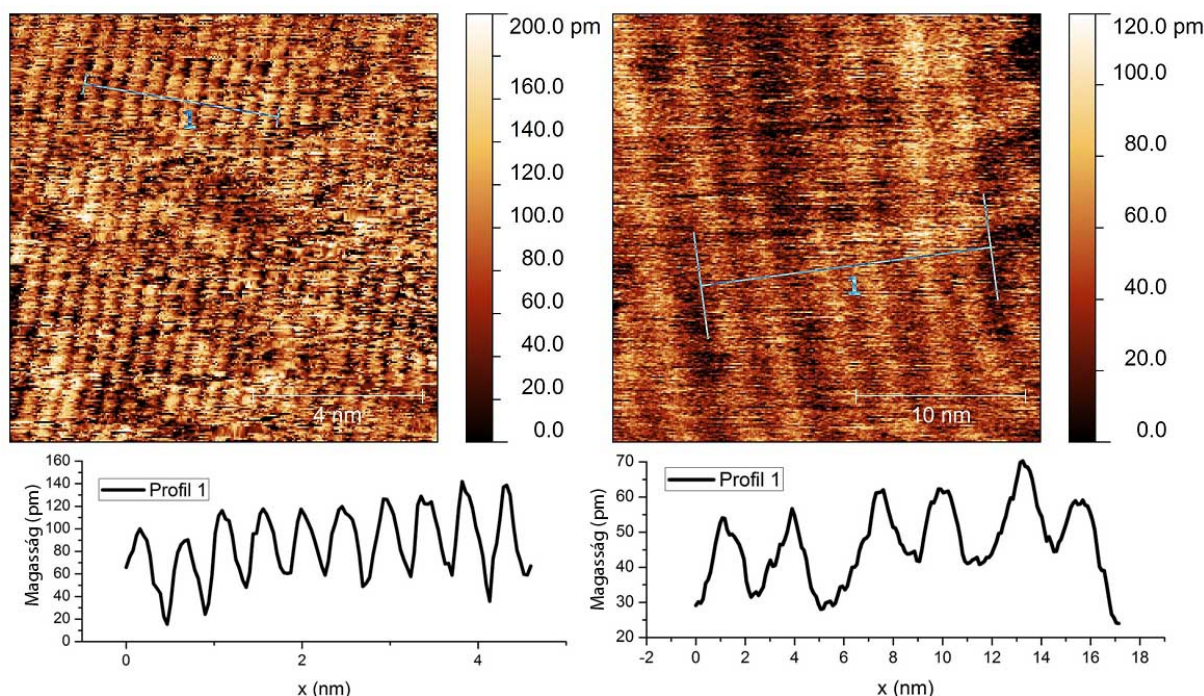
A 11. ábrán látható egy jellemző topográfiai (állandó áramú) kép, amelyet 5 μm -es ablakban vettem fel, úgy, hogy a leképezés stabilitását nem veszélyeztetve a tú lehetőleg minél távolabb legyen a mintától, vagyis a mechanikai kölcsönhatás minimális legyen. Ezért viszonylag magas előfeszítést (1 V), és kis (300 pA) alagútáramot állítottam be. Ebben az esetben is megfigyelhető azonban, hogy a HOPG hordozón levő arany nanorészecskék közül vannak olyanok, amelyeket az STM tú könnyen elmozgat a pásztázás során, és olyanok is vannak, amelyeket nem. Így például a felvételen kézzel jelölt részecskét az STM tú többször elmozdította, a zölddel jelölt részecskét viszont egyáltalán nem. Amint a 11. ábrán mutatott vonalmetszeten látható, a felületre felvitt aranyréteg lapos, tipikusan 15-20 nm magas, szabálytalan alakú szigetekké állt össze az első hőkezelés során (400 °C). Azt figyeltem meg, hogy azok az arany szemcsék mozdultak el, amelyek nincsenek grafénnal fedve. Azok a részecskék, amelyek grafénnal fedettek nem mozdultak el, hiszen ott a grafén leér a hordozóig és ezért rögzíti a nanorészecskét is. Egy területen többször végigpásztázva így a kép „kitisztítható”, azaz a grafénnal nem fedett arany nanorészecskék eltűnnek a képről. A grafénnal fedett nanorészecskék viszont megtartották alakjukat az egyes pásztázások között. A mérések azt mutatják, hogy a grafít hordozó és az arany részecskék között gyenge a kölcsönhatás, legalábbis gyengébb, mint a grafén és a grafít között. Megfigyelhető továbbá, hogy a grafénnal fedett nanorészecskék felülete helyenként szabálytalan, érdes, helyenként pedig a grafít hordozóéhoz hasonló simaságú, ami rendezett, kristályos felületre utal.



12. ábra Állandó áramú (topográfiai) felvétel a grafénnal fedett nanoszemcsékről, rendezett (fehér nyilak) és rendezetlen (fekete nyilak) tartományokkal. $V=1000\text{ mV}$, $I=3\text{ nA}$

Amint az a 12. ábrán megfigyelhető, mindkét grafénnal fedett nanoszemcse esetén látható, hogy a szemcsék szélén kialakult egy-egy olyan tartomány, ahol a minta felülete atomilag sík, míg a többi rész korrugáltabb (érdesebb).

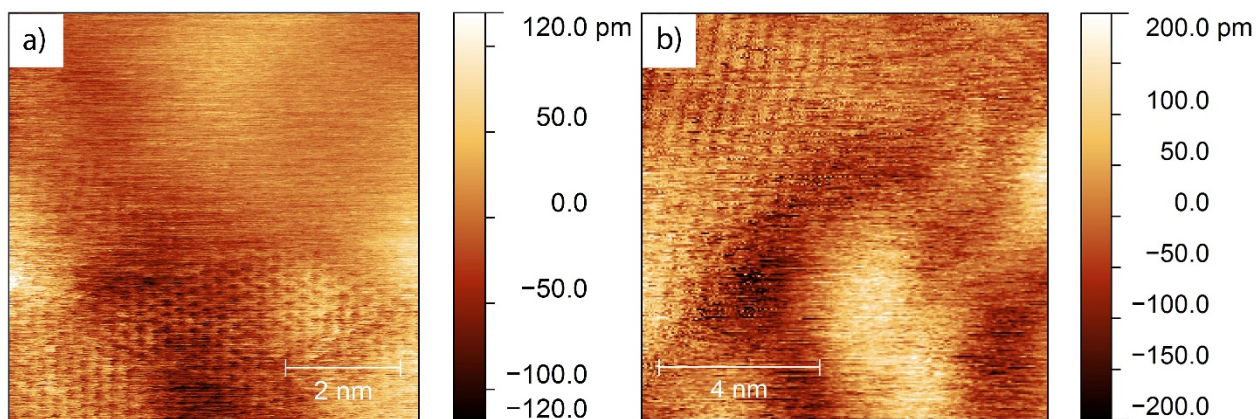
Egyes atomilag sík részeken olyan periodikusan ismétlődő jellegzetességeket figyeltem meg a topográfiai STM felvételeken, amelyek megerősítettek abban, hogy rendezett, kristályos arany felület van a grafén alatt. Így például a 13a. ábrán látható vonalak 0,4 nm-enként ismétlődnek, amit rekonstruálatlan Au(110) felületként azonosítottam. Továbbá, a 13b. ábrán az Au(111)-re jellemző Herringbone felületi rekonstrukciót láthatunk, amelynek periódusa (5,8 nm) különbözik az irodalomban található értékkel. Megjegyezném, hogy ezeken a rendezett részeken nem sikerült atomi felbontásban leképezni a grafént.



13. ábra a) Grafénnal fedett rekonstruálatlan Au(110) felület. b) grafénnal fedett Au(111) felület, tipikus Herringbone-rekonstrukcióval.

A rendezetlenebb, korrugáltabb arany részeket fedő grafént viszont sikerült atomi felbontásban leképezni, tipikus alagutazási paraméterek mellett. Ezt szemlélteti a 14a. ábra is, ahol a rendezetlenebb arany felületet borító grafént látjuk atomi felbontásban. Ahogy átmegyünk egy rendezett (kristályos) felületre (az ábra felső része), az atomi felbontás eltűnik. Ez a jelenség valószínűleg azért van, mert a rendezetlenebb felületen levő grafén nagyobb átlagos távolságra van az aranytól, gyengébben hat kölcsön vele, így könnyebb az atomi felbontású leképezés is. Ezzel ellentétben a rendezett, atomilag sík arany felülettel erős csatolást feltételezünk, ami megnehezítheti a grafén atomi felbontású leképezését. A 14b. ábrán egy

másik példát láthatunk a rendezett-rendezetlen átmenetről. Az ábra bal felső részén a rekonstruálatlan Au(110) felületként azonosított vonalakat láthatjuk, amelyek eltűnnek ahogy a rendezetlenebb részre (alsó rész) érünk. Ebben az esetben más tűt használtam, mint a 14a. ábrán, amely kevésbé volt alkalmas atomi felbontás elérésére, ill. az alagutazási paraméterekben is más beállítást alkalmaztam.



14. ábra Rendezett és rendezetlen fázis határátmenete. (a) Rendezetlen területen jól látható az atomi felbontás grafénon (felvétel alsó része), míg ez a rendezett tartományon eltűnik (felvétel felső része). (b) Rekonstruálatlan Au(110) felületként azonosított vonalakat (bal-felső rész) eltűnnek a rendezetlen tartományon (alsó-jobb rész).

II. 3. Rendezett, kristályos arany felületek előállítása grafén segítségével

Mint azt a fentiekben bemutattam, már az alacsonyabb hőfokon végzett hőkezelés hatására is megjelentek rendezett, kristályos tartományok az arany felületen. Fontos részlet, hogy ezeket a kristályos felületeket a grafénnal borított aranyon figyeltem meg. A továbbiakban megvizsgáltam, hogy növelhető-e a kristályos felületek aránya egy magasabb hőmérsékleten végzett hőkezeléssel. Ismert, hogy az arany olvadáspontja 1064 °C [37], míg a grafén 350 °C fok felett már éghet [38] és a szén 3642 °C fokon szublimál [39], ezért a hőkezeléseket minden esetben Ar környezetben végeztem, hogy a grafént védjem a levegőben található oxigéntől. A mintákat témavezetőm 350 °C fokos hőkezelésnek vetette alá a mintakészítési eljárásban, és így is létrejöttek kristályos tartományok, de csak a minták kis részén. Ezért elvégeztem egy 500 °C fokos hőkezelést (2 órán keresztül) a mintán (a minta második hőkezelése). A hőkezelés után végzett STM mérések alapján nehéz volt eldönteni, hogy nőtt-e a kristályos tartományok mérete. Ezért egy következő hőkezelést is végeztem, ezúttal 650 °C fokon, 2 órán keresztül (a minta harmadik hőkezelése). Hőkezelés után a kemencét 300 °C fokig hűlni hagytam, majd kivettem a mintát. Az STM mérések során azt figyeltem meg, hogy minden egyes részen ahol az arany grafénnal fedett volt kristályos, rendezett felület jött létre. Azokon a területeken, ahol

az arany nanorészecskéket nem fedte grafén, kristályos felületet egy esetben sem találtam. Megállapítottam, hogy az így létrehozott kristályos arany felületek döntő többségében (111), míg kisebb számban (110) kristálysíkok. Míg az (111) felület előfordult rekonstruált és rekonstruálatlan formában is, addig az (110) felületet kizárólag rekonstruálatlan formában sikerült megfigyelni. A vonatkozó STM felvételeket a következő fejezetben mutatom be.

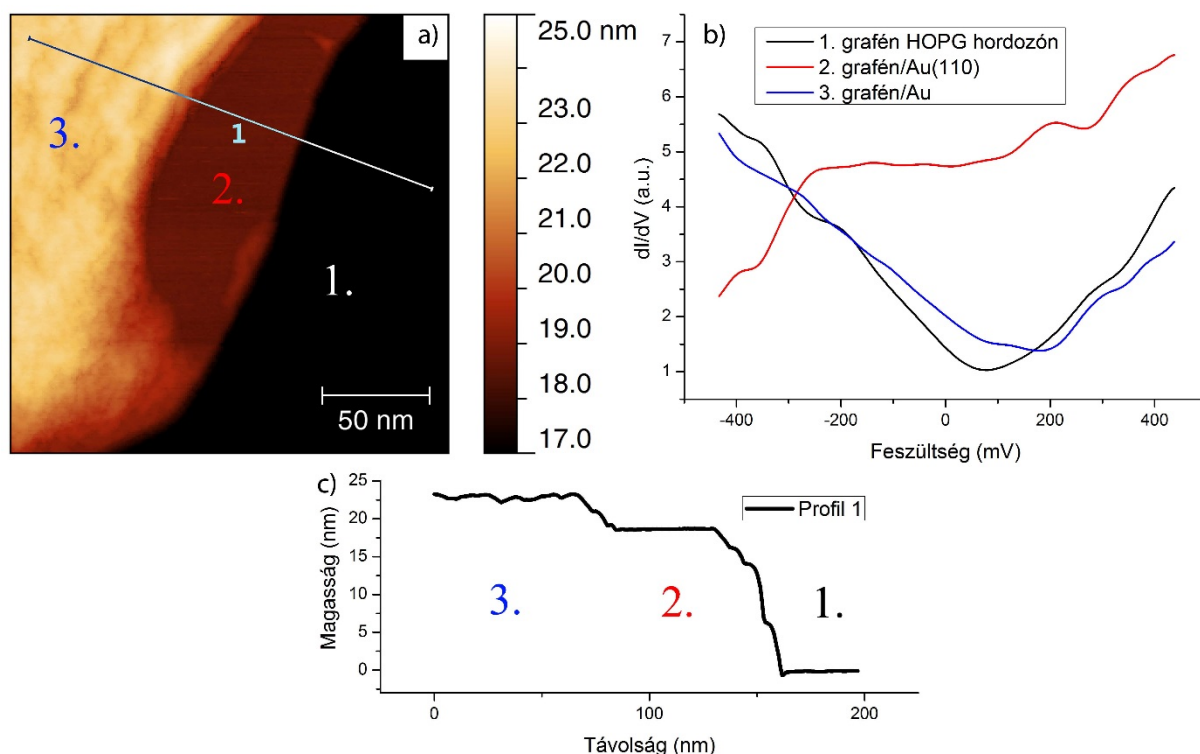
A megfigyelt kristályosodási folyamat azzal magyarázható, hogy az arany atomok magasabb hőmérsékleten jobban mozognak és így könnyebben átrendeződhetnek. A magasabb hőmérséklet viszont nem elegendő a kristályos arany felületek kialakulásához, a méréseim azt mutatják, hogy a grafén takarónak jelentő szerepe van ebben a folyamatban. A jelenségnek az lehet a magyarázata, hogy a grafén hatszöges kristályszerkezete mintául szolgál az arany felület, főleg az (111)-es háromszöges rács kialakulásánál.

II. 4. Grafén/arany hibrid nanoszerkezetek STS vizsgálata

Mint a bevezetőben is említettem, a pásztázó alagútmikroszkóppal lehetőségünk nyílik a felületek állapotsűrűségének vizsgálatára is. Ebben az üzemmódban a tűvel a felület egy adott pontja fölött megállunk egy rögzített magasságban, majd az előfeszítést folyamatosan változtatva felvesszük az alagútáram értékét. Az (5)-ös képlet alapján, az így kapott áramerősség-feszültség görbét deriválva a felület állapotsűrűségével arányos mennyiséget kapunk. Az így kapott érték formálisan A/V (vagy S) mértékegységű, de a pontos numerikus érték minden esetben további számításokat igényel. Mivel csak az állapotsűrűség görbe főbb jellemzőit kívánjuk megállapítani, ezért a görbéken rendszerint a „tetszőleges mértékegység” vagy „arbitrary unit” (a.u.) jelölést alkalmazzuk

A vizsgálatom fő célja az volt, hogy megállapítsam, hogyan befolyásolja az arany hordozó a ráhelyezett grafén állapotsűrűségét. Ennek érdekében a mintáimon STS méréseket is végeztem.

Spektroszkópiai méréseket végeztem a második (500 °C-os) hőkezelés előtt, valamint a harmadik (650 °C-os) hőkezelés után is. Így vannak adatok a grafén/rendezetlen arany felületekről éppúgy, mint a grafén/rendezett arany felületekről.

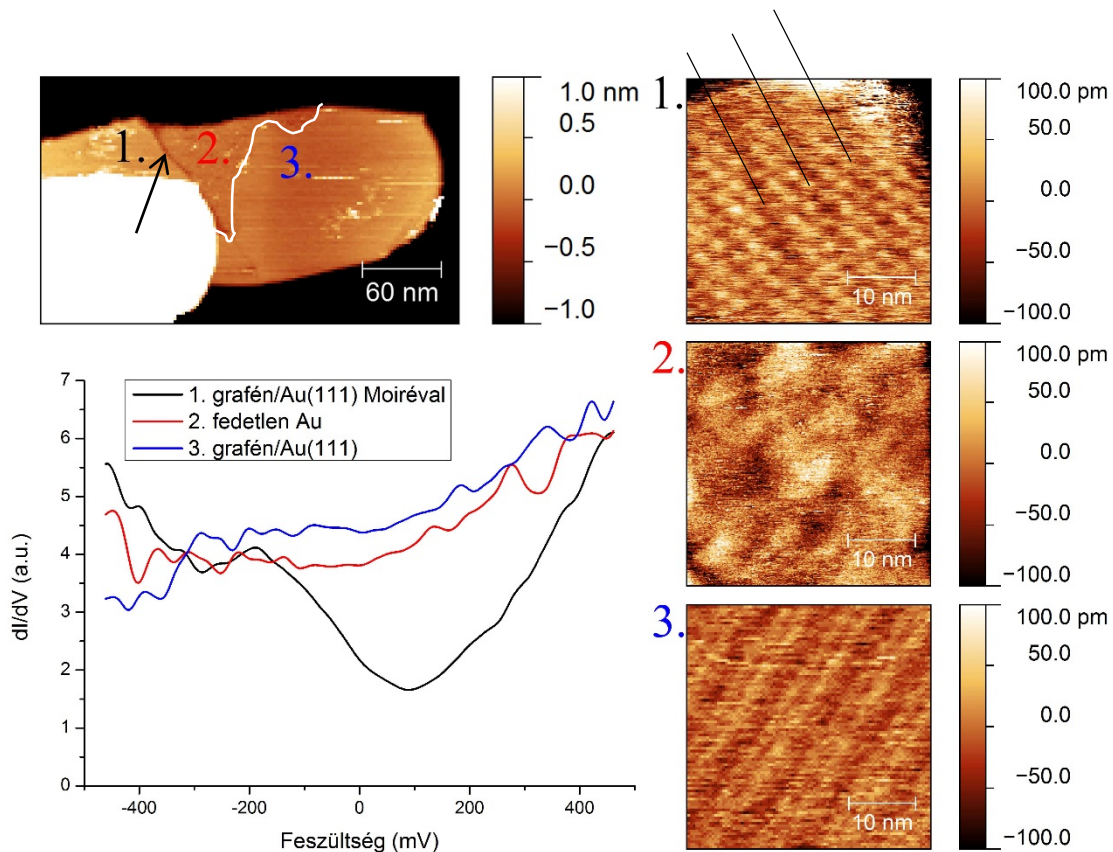


15. ábra. Az ábra bal oldalán topográfiai STM kép, míg jobb oldalt STS mérés a 3 különböző tartományon.

A 15. ábrán egy grafénnal fedett arany nanorészecske STM felvétele látható, amelyet még a második (500 °C-os) hőkezelés előtt mértem. A felvételen három különböző területet különböztetünk meg: a HOPG hordozó (1), grafén/Au(110) felület (2), valamint grafén/rendezetlen arany felület (3). A (2)-es területen Au(110) felületre utaló nagyfelbontású STM felvételt a 13a. ábrán mutattam be. A nanoszemcse körülbelül 18 nm magas. A színskálát úgy állítottam be, hogy a nanoszemcse tetején lévő struktúrák kellően kontrasztosak legyenek, így a grafit hordozó szintje sötét háttérként jelenik meg. A vonalmetszeten megfigyelhető, hogy a (2)-es terület hasonló simaságú, mint a HOPG hordozó, míg a (3)-as terület nanométeres korrugációjú. A három különböző területről, az STS mérések numerikus deriválásával nyert dI/dV görbék az ábra jobb oldalán vannak feltüntetve. Látható, hogy az 1-es és 3-as területen is grafénra jellemző, „V” alakú állapotssűrűség-görbéket kapunk, ahol a dI/dV minimumok a grafén Dirac pontjának felelnek meg. E két terület dI/dV görbéi annyiban különböznek egymástól, hogy míg az 1-es területen a grafén Dirac pontja 50 mV körül van, addig a 3-as területen lévő grafén Dirac pontja jobban el van tolódva a pozitív előfeszítés irányába (150 mV). Ez egyértelműen az arany felületnek köszönhető, amely elektrosztatikusan dőpolja (p-típus) a grafént. Az elektronok kilépési munkája grafén esetén (~4,5 eV) kisebb, mint arany esetén (~5,5 eV), ezért töltésvándorlás megy végbe a grafénból az arany hordozóba [40]. Ez azt eredményezi, hogy a grafén Fermi energiája távolabb kerül a Dirac ponttól.

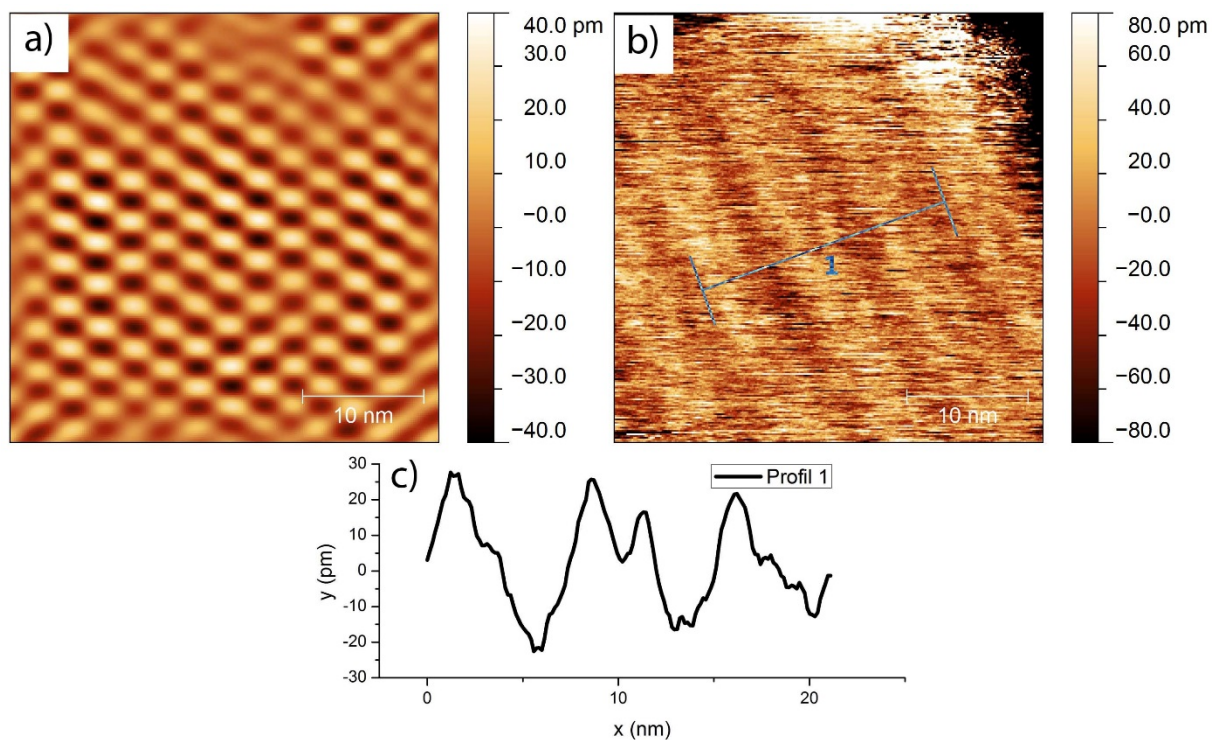
A 2-es területen 0,41 nm periodicitású párhuzamos vonalakat figyeltünk meg az STM felvételeken (13a. ábra), és – a korábbiak alapján – ezt egy rekonstruálatlan Au(110) felületként értelmezzük. Ezen a rendezett felületen a grafén állapotsűrűsége elveszíti grafénos jellegét, inkább fémes, a Fermi energia közelében lapos karakterisztikát mérünk. Mi több, a grafénon keresztül ki tudjuk mérni a kristályos arany felületi vagy Shockley állapotának az élet is (meredek változás -350 mV körül). Ezek a spektroszkópiai mérések megerősítik korábbi feltételezésünket, mi szerint erős csatolás van a grafén és a kristályos arany felület között. Így nemcsak az atomi felbontású leképezés nehezebb ezen a részen, hanem a kristályos arany felület nagymértékben módosítja a grafén állapotsűrűségét is.

A harmadik, 650 °C fokon végzett hőkezelés után, mint korábban említettem, minden grafénnal fedett területen az arany felület kikristályosodott. A megfigyelés alátámasztja, hogy a grafén kristályos szerkezete elősegíti a kristályos arany felület kialakulását. Ezt szemlélteti a 16. ábra is, ahol egy grafénnal fedett arany nanorészecske STM felvételét láthatjuk a 650 °C fokos hőkezelés után. A fehér rész az ábra bal alsó részén egy másodlagos STM tű általi leképezés, ennek részletei nem látszanak a beállított színskála miatt. Ezen a felvételen is három különböző területet jelöltünk meg (1, 2, és 3), amelyekről nagyobb felbontásban is mutatunk STM felvételeket az ábra jobb oldalán, az egyes területeknek megfelelő számozással. A 3-assal jelölt területen tipikus Herringbone felületi rekonstrukciót láthatunk, itt (111)-es kristálysík a felület. Érdeemes megjegyezni, hogy a felületi rekonstrukció periódusa 7,7 nm, ami elég jelentősen eltér az elméleti 6,3 nm-től. Az eltérés a grafén jelenlétében keresendő. Mivel a grafén kulcsszerepet játszik a kristályos arany felület kialakulásában, valószínűleg befolyásolni tudja a felületi rekonstrukció periódusát is. Dolgozatomnak nem célja ennek a kérdésnek a mélyebb vizsgálata. A 2-es területen nincs grafén, és látható, hogy itt nem alakult ki egy rendezett kristálysík. A jobb láthatóság érdekében a grafén szélét fehér görbével jelöltük a bal oldali ábrán, a 2-es és 3-as terület között, valamint fekete nyíl mutatja a grafén szélét (sötétebb csík) az 1-es és a 2-es terület között. A 2-essel jelölt fedetlen arany és a 3-assal jelölt grafén/Au(111) felületen mért állapotsűrűség-görbék nagyfokú hasonlóságot mutatnak. A különbség annyi, hogy a 3-as területen (kék görbe) a kristályos arany felületi állapotának élet is megfigyelhetjük -325 mV-nál (ugrás a dI/dV -ben). Ezek a mérések is azt mutatják, akárcsak a 15. ábrán, hogy a rendezett arany felületen lévő grafén erősen csatolódik a hordozóhoz, és fémes karakterisztikája lesz.



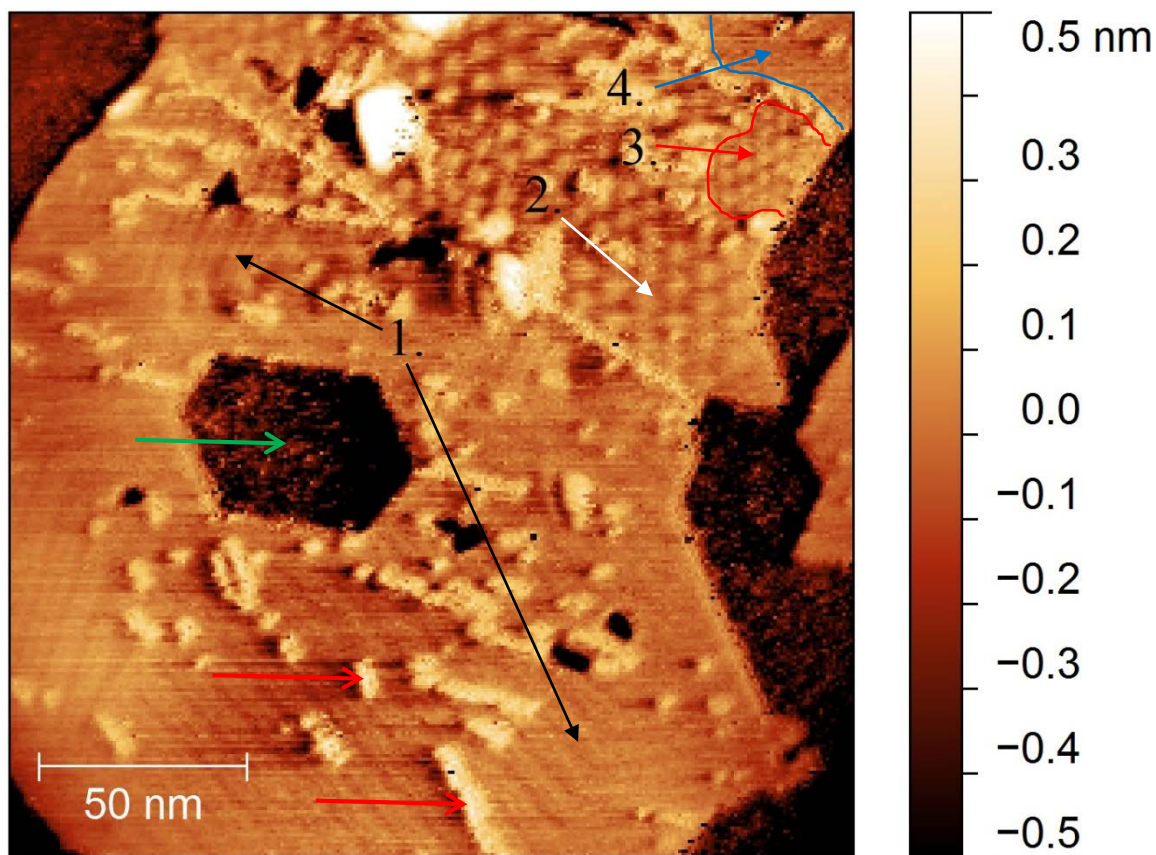
16. ábra. Moiré strukturált, grafénnal fedett, rekonstruált Au(111) felület, fedetlen polikristályos arany és grafénnal fedett, rekonstruált Au(111) felület Moiré nélkül. Atomi felbontás és STS spektroszkópia

Az 1-essel jelölt területen kissé komplexebb felületi mintázatot figyelhetünk meg. A domináns mintázat egy háromszöges szimmetriájú Moiré struktúra, melynek periódusa $3,25 \pm 0,2$ nm. Ilyen Moiré mintázat két kristályos réteg egymásra helyezése során alakul ki, a mintázat periódusa pedig a két kristályrács egymáshoz képesti elforgatási szögtől függ. Az, hogy Moiré mintázat alakul ki, már önmagában is azt jelenti, hogy a grafén alatti arany felület kristályos. Jobban megfigyelve az STM felvételt, egy nagyobb periódusú hullámosság is észrevehető, mégpedig a berajzolt segédvonalakra merőlegesen. Ezt a 17. ábrán mutatjuk be részletesebben, ahol 2D Fourier szűrővel kiszűrtük a Moiré mintázatot (17a. ábra), a kapott felvételen így már jól mérhető a nagyobb periodicitású hullámosság (17b. ábra). A vonalmetszet (17c. ábra) alapján ez a periódus 7,3 nm, és Herringbone rekonstrukcióként értelmezzük. Megjegyezzük, hogy ez az érték kisebb a 3-as területen mért Herringbone periódusnál (7,7 nm). Az 1-es területen grafénra jellemző állapotsűrűség görbét mérünk (fekete görbe a 16. ábrán). Ebből arra következtetünk, hogy a Moiré mintázat (és így a két kristály közti elforgatási szög) döntően befolyásolja a grafén és az aranyfelület kölcsönhatását. A grafén itt jobban szétcsatolódik a hordozótól, és az arany nem módosítja jelentősen a dI/dV görbe alakját. Végül, fontos észrevenni, hogy a grafén állapotsűrűség-görbéjében egy második minimum van -290 mV-nál, ami egy másodlagos Dirac pontként értelmezhető [41], és a Moiré mintázat miatt jelenik meg. Erről a hatásról bővebben a következő fejezetben lesz szó.



17. ábra. (a) A 16. ábra 1-es területéről bemutatott STM felvételtől 2D Fourier szűrővel elkülönített Moiré struktúra, (b) Eredeti STM felvétel és az (a) ábrán bemutatott Moiré különbsége, (c) a (b) ábrán jelölt, Herringbone rekonstrukciót mutató vonalmetszet.

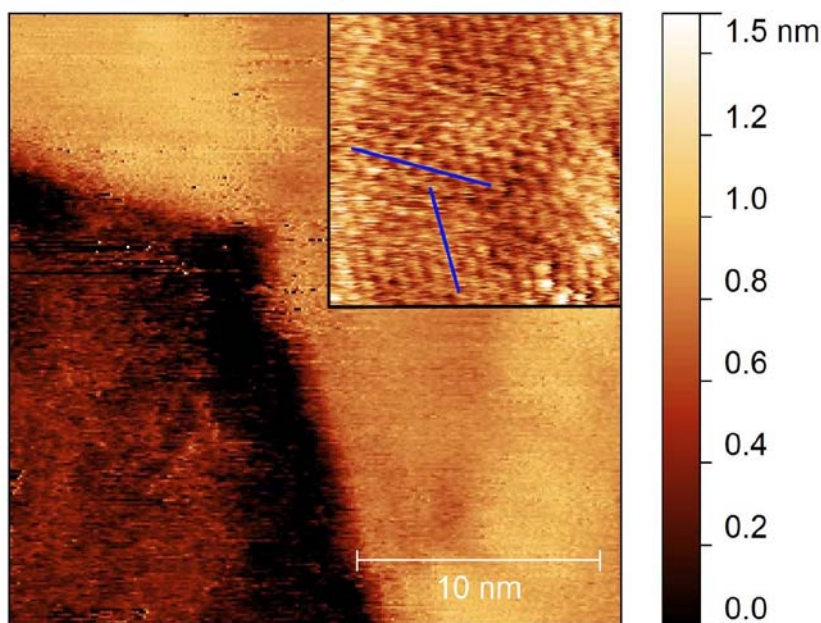
II. 5. A Moiré mintázat állapotcsűrűség-módosító hatása, töltéssűrűség-hullám grafénban



18. ábra Grafén/arany hibrid nanokristály STM felvétele. A grafénnal fedett részekben Moiré mintázatokat vagy Herringbone felületi rekonstrukciót látunk, a grafén nélküli területeken rendezetlen (polikristályos) arany felületet (sötétebb részek a felvételen).

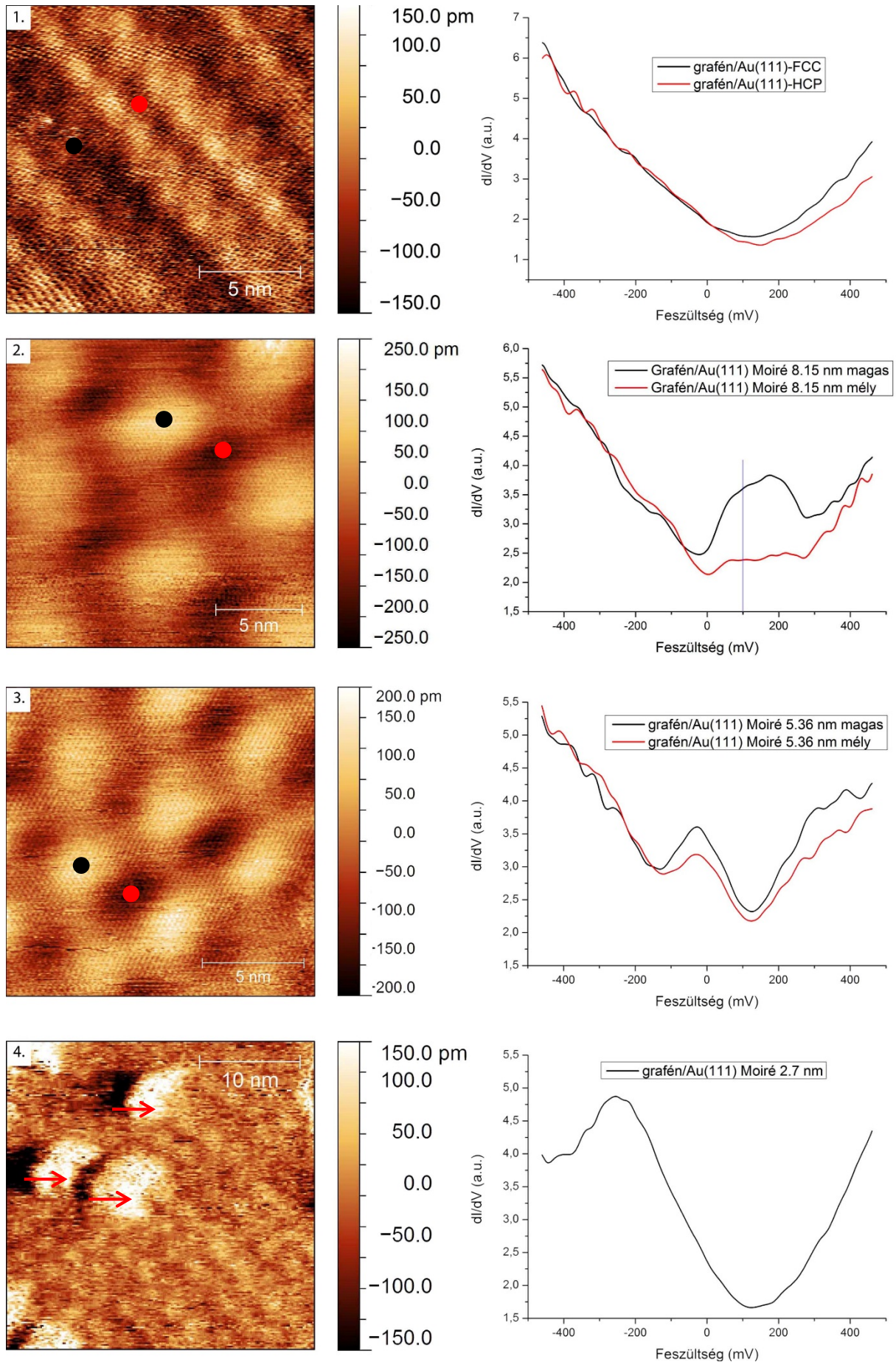
A 650 °C fokon elvégzett hőkezelés után minden grafénnal fedett arany felület kikristályosodott. A kristályosodás során azonban több különböző grafén/arany hibrid kristályszerkezet jött létre. Ezt mutatja be a 18. ábra is, amelyen több eltérő mintázatot figyelhetünk meg. Az 1.-essel jelölt, fekete nyilakkal mutatott területeken jól látható az arany (111) felületre jellemző Herringbone rekonstrukció. A 2.-essel jelölt területen háromszöges szimmetriájú, $8,15 \pm 0,2$ nm periódusú Moiré mintázat figyelhető meg. A 3-as és 4-es területeken hasonló szuperstruktúra látható, azzal a különbséggel, hogy ezeken a területeken a Moiré periódusa $5,36 \pm 0,2$ nm, ill. $2,7 \pm 0,2$ nm. Önmagában a Moiré jelenléte azt mutatja, hogy kristályos tartomány van a grafén alatt. A Moiré háromszöges szimmetriája arra utal, hogy a grafén alatt mindenhol Au(111) kristálysík van, de mivel Herringbone szerkezetet nem mérünk csak az 1-es területen, ezért a többi területen valószínűleg rekonstruálatlan az (111) kristályfelület. A különböző periodicitások a grafén és az Au(111) kristályszerkezetek egymáshoz képesti különböző elforgatásából adódnak [7, 42]. Kis szögű elforgatásnál nagy

periódusú, míg nagyobb elforgatásnál kisebb periódusú Moiré struktúra jön létre. Az 18. ábrán zöld nyíllal jelölt területen a grafénban lyuk keletkezett a hőkezelés hatására, ami arra utal, hogy a kemencében kis mennyiségű oxigén maradt, amely az alkalmazott hőfokon a grafént eloxidálta a hibákat tartalmazó területeken. Az így kialakult grafén szélek cikk-cakk irányúak, ahogy azt a 19. ábrán is bemutatom, az irodalmi megfigyelésekkel összhangban [43]. Piros nyíllal jelöltem a kristályos arany felületen található kitüremkedéseket, amelyek valószínűleg arany klaszterek. Érdeemes megjegyezni, hogy ezeket a nanométeres objektumokat az STM tű nem seprte el a pásztázás során, tehát a grafén alatt találhatók.



19. ábra A 650 °C fokos hőkezelés után kialakult grafén szélek STM felvétele. A jobb felső sarokban látható atomi felbontású képen a grafén cikk-cakk irányai kékkel bejelölve.

A 20. ábrán nagy felbontású felvételeket láthatunk az egyes területekről, ill. az ott felvett STS mérések eredményét. Az 1-es területen felvett topográfiai STM képen jól látható az Au(111) felületi rekonstrukció és rajta a grafén atomi felbontása. Ezek mellett egy $2,04 \pm 0,2$ nm-es periodicitású Moiré szuperstruktúra is látható, amelyet a kisebb felbontású STM felvételen (18. ábra) nem lehetett észrevenni. Ezen a területen két különböző pontban vettem fel I-V görbéket: feketével jelölve a Herringbone szerkezet FCC, ill. pirossal jelölve a HCP helyzetében. Mindkét pontban p-dópolású, grafénra jellemző állapotsűrűséget mértem, minimális eltéréssel a Dirac pont helyzetében. FCC helyzetben 120 mV-tal, míg HCP helyzetben 150 mV-tal van eltolódva a Dirac pont a pozitív előfeszítés irányában. Az állapotsűrűség grafénos jellege mindemellett azt mutatja, hogy a grafén itt szétcsatolódik az aranytól, hasonlóan a 16. ábrán 1-essel jelölt területhez. A szétcsatolódás ebben az esetben is a Moirénak köszönhető.



20. ábra Nagy felbontású STM felvételek és az 1-4 területeken felvett STS görbék deriváltjai.

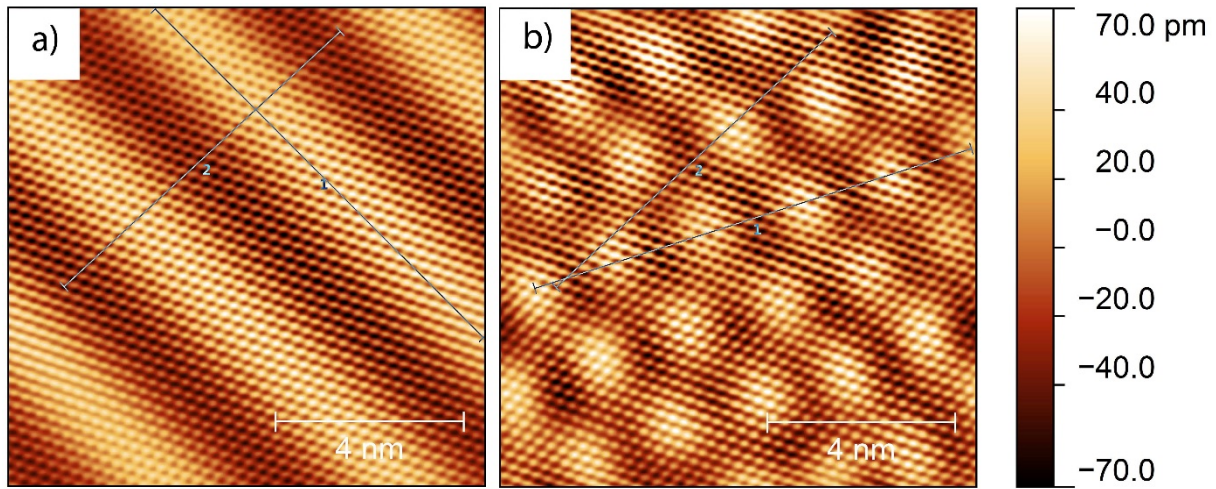
A 2-es területen jól látható a $8,15 \pm 0,2$ nm-es Moiré struktúra. Ennek a nagy Moiré rácsállandónak köszönhetően meg tudtam mérni külön a világosabb és külön a sötétebb helyeken az állapotsűrűséget. A dI/dV görbéken látható, hogy igen jelentős eltérés van a két pozícióban felvett állapotsűrűség között. A topográfiai felvételt 100 mV-os előfeszítéssel vettem fel. Ennél a feszültségnél, ahogy kék segédvonallal jelöltem ez az eltérés kimondottan nagy, ezért kapunk az STM felvételen igen jó kontrasztot. A feketével jelölt állapotsűrűség grafénos jelleget mutat és itt is megfigyelhető a másodlagos Dirac csúcs megjelenése, a két Dirac pont közti különbség 300 mV.

A 3-as területen szintén megfigyelhető a grafénon egy $5,36 \pm 0,2$ nm-es Moiré és ebben az esetben is megfigyelhető némi különbség a világosabb és a sötétebb pozíciókban a lokális állapotsűrűségben, de közel sem olyan jelentős, mint az előbbi esetben. Itt is megfigyelhető a másodlagos Dirac pont (-150 mV-nál), mely 260 mV-tal van az eredeti Dirac pont alatt.

A 4-es területen $2,7 \pm 0,2$ nm nm-es Moirét figyelhetünk meg, amely már olyan kis periodicitás, hogy a periódus magas és mély pontjain mért I-V görbéket már nem lehetett megbízható módon egymástól elkülöníteni, ezért egy átlag dI/dV görbét mutatunk. Ezen szintén grafénos állapotsűrűség mérhető és szintén megfigyelünk egy másodlagos Dirac pontot - 450 mV-nál, ami 560 mV-tal van az eredeti Dirac pont alatt. Ugyanezen az ábrán pirossal jelölt kitüremkedések az előbbihez hasonló arany klaszterek, melyek nem illeszkednek a rendezett felületi szerkezetbe, hasonlóan a 18. ábrán mutatott klaszterekhez.

Ismert, hogy a grafénnak hatszöges szimmetriája van, viszont az felfogható kétatomos bázissal rendelkező háromszöges szimmetriájú rácsnak is. A háromszöges Moiré jelenléte egy olyan szuperstruktúrát jelent a grafénban, amely az alaprácshoz hasonló szerkezetű, de attól jelentősen nagyobb rácsállandójú. Megjelenéséhez az szükséges, hogy a grafén alatt lévő arany felület is hasonló, háromszöges vagy hatszöges szimmetriával rendelkezzen, mint például az (111) felület.

A 20. ábrán 1-essel jelölt területen egyszerre sikerült megfigyelnem a grafén atomi felbontását, a Moiré struktúrát és az arany (111) felületének Herringbone rekonstrukcióját. Ezen a területen elvégezve a 2D Fourier szűrést jól elkülöníthetővé válnak az egyes struktúrák, így az egyes kristálytani irányok közötti szög is egyszerűen mérhető. Az így elkülönített struktúrákat a 21. ábrán mutatom be.



21. ábra A 20.ábra 1-es területén alkalmazott 2D Fourier szűrés:
 (a) A grafén atomi felbontása és a Herringbone rekonstrukció. Az eredeti felvételből a Moiré mintázat lett kiszűrve.(b) A grafén atomi felbontása és a Moiré struktúra. Az eredeti felvételből a Herringbone rekonstrukció periódusa lett kiszűrve.

A 21. ábra a) részén látható a grafén atomi felbontása és a Herringbone rekonstrukció. Az Herringbone rekonstrukció tengelye az arany $\langle 110 \rangle$ irányára merőleges, az ábrán ezt 1-essel jelöltem, míg 2-essel a grafén egy cikk-cakk irányát jelölöm. Az 1-es és a 2-es egyenes között bezárt szöget $93,2 \pm 1^\circ$ -nak mértem, így Az arany $\langle 110 \rangle$ iránya és a grafén cikk-cakk iránya közti szög $3,2 \pm 1^\circ$. Az ábra b) részén a grafén atomi felbontása mellett a Moiré periódusát elkülönítve mutatom. Ezen a részen 1-essel a Moiré irányát, 2-essel a grafén ugyanazon cikk-cakk irányát húztam meg. A köztük bezárt szög $25 \pm 1^\circ$. Az irodalomban [42, 44] megtalálható képlet szerint a következő összefüggés kell legyen fenti szögek között:

$$\sin \beta = \frac{d_{Au} - d_{gr}}{d_{Au}} \tan \alpha, \quad (6)$$

ahol $d_{Au} = 2,88 \text{ \AA}$ az arany, $d_{gr} = 2,46 \text{ \AA}$ a grafén rácsállandója, α a grafén és a Moiré közti szög, míg β a grafén és az arany cikk-cakk iránya között bezárt szög. A kisebb relatív hibával mérhető α -t behelyettesítve a képletbe β -ra $3,9 \pm 0,1^\circ$ adódik, amely hibahatáron belül megegyezik a mért adattal.

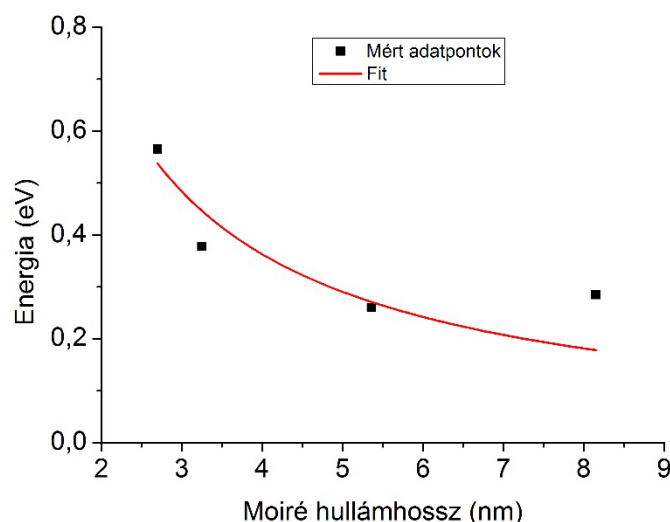
Egy másik, a grafénhoz hasonlóan hatszöges ráccsal rendelkező réteges anyag a hexagonális bórnitrid (h-BN). A h-BN és a grafén közti elforgatásból adódó Moiré mintázatokat már többen is vizsgálták. Az elméleti számítások és a kísérletek alapján azt találták, hogy másodlagos Dirac pontok alakulnak ki a grafén sávszerkezetében az elsődleges Dirac ponttól meghatározott energiatávolságban, amely távolság a Moiré effektív rácsállandójától, azaz a két rács közötti elforgatás szögétől függ [41], [45],[46].

Később megmutatták, hogy bármely hexagonális szimmetriával rendelkező hordozó és a grafén kölcsönhatásából adódó Moiré szuperstruktúra másodlagos Dirac pontokat hoz létre a grafén állapotsűrűségében [47]. Tudomásunk szerint Au(111) hordozón lévő grafén esetében eddig még nem figyelték meg a másodlagos Dirac pontok megjelenését.

A Moiré által behozott extra, periodikus perturbációs potenciál a grafén sávszerkezetét úgy módosítja, hogy kisebb hullámszámnál hasonló Dirac kúpok jelennek meg, mint a K pontok környékén. Ezen másodlagos pontok környékén az állapotsűrűség kisebb lesz, mint az extra potenciál nélküli állapotban lenne, ezért a grafénen felvett dI/dV görbéken újabb minimumok jelennek meg. Ezek energiája az eredeti Dirac ponthoz képest a következő képlettel kapható meg [45]:

$$E_{SDP} = \frac{2\pi\hbar v_F}{\sqrt{3}\lambda_M}, \quad (7)$$

ahol v_F a Fermi sebesség, λ_M pedig a perturbáló potenciál hullámhossza, azaz a Moiré struktúra rácsállandója. Ezzel a képlettel összevetettük az általunk mért Moiré periódusokat és a Dirac pontok közti energiakülönbségeket, melyet a 22. ábrán láthatunk.



22. ábra. A 16. és 19. ábrán bemutatott dI/dV görbéken az elsődleges és másodlagos Dirac pontok között mért energiakülönbségek (fekete négyzetek), illetve a mért pontok illesztése a (7)-es képlet alapján.

Az egyes pontok a 16. ábra 1.-es területén, ill. a 20. ábrán bemutatott 2-es, 3-as, illetve 4-es tartományokon mért adatok. A mérési adatokat a (7)-es képlettel illesztve, $0,6 \times 10^6$ m/s értéket kapunk a v_F Fermi sebességre. Grafénban tipikusan $v_F \cong 10^6$ m/s, de ez az érték mintáról mintára különbözhet. Sőt, nemrég kimutatták, hogy a Moiré struktúra is modulálja a Fermi sebességet [48], ami akár a töltéshordozók lokalizációját is előidézhetheti. Ezt az elektron lokalizációt meg is tudjuk figyelni a 8,15 nm-es Moiré esetében, ahol már említettem, hogy

jelentős különbség van a világosabb (magas) és a sötétebb (alacsony) részeken mért állapotsűrűségben. Az ilyen lokalizációt töltéssűrűség hullámnak (charge density wave) is nevezik az irodalomban [49], [50]. Külön jelentőséggel bír, hogy ilyen töltés lokalizációt szobahőmérsékleten tudtunk megfigyelni.

A 22. ábrán a mérési pontok illesztése során kapott $v_F = 0,6 \times 10^6$ m/s egy átlagos sebességnek tekinthető, v_F konkrét értéke változhat az egyes tartományokon belül. Így például ha a 8,15 nm-es Moiré esetén amennyiben az irodalmi 10^6 m/s-mal számolunk, a mért és képlet által adott energia különbség nagyon jól egyezik (számolt eredmény: 293 mV, mért eredmény: ~ 300 mV).

Összességében megállapítható, hogy a Moiré periódus és a másodlagos Dirac pont közti összefüggést jól visszakapjuk a (6)-os képlet alapján. Továbbá megjegyzendő, hogy a 201820. ábrán 1-essel jelölt területen mért STS görbén nem látható a másodlagos Dirac pont. Ha a (6)-os képletbe az itt mérhető 2,01 nm-es Moiré hullámhosszt helyettesítjük, akkor 712 mV-os különbség adódik a két Dirac pont helyzetére. Látható, hogy ez már a mért dI/dV tartományon kívül van, és ezért nem figyelhetjük meg a második LDOS minimumot.

III. Összefoglalás, Folytatási lehetőségek

Jelen munkámban a grafén/arany hibrid nanoszerkezetek vizsgálata, tulajdonságainak feltérképezése volt a célom, azzal a szándékkal, hogy az így megszerzett tudás és technológiai tapasztalat felhasználható legyen új típusú eszközök készítésénél. A grafén széleskörű ipari felhasználásához szükséges tulajdonságainak minél részletesebb ismerete, 2 dimenziós anyagról lévén szó elengedhetetlen a hordozófelülettel való kölcsönhatásának feltérképezése, hogy a jövőbeni eszközeink paramétereit tudatosan tudjuk megtervezni.

Ennek érdekében a dolgozat első részében összefoglaltam a grafénra, az arany felületekre és a pásztázószondás mikroszkópokra vonatkozó ismereteket. Bemutattam, hogy hordozóval való kölcsönhatás nagymértékben módosíthatja a grafén fizikai tulajdonságait különös tekintettel a lokális elektronszerkezetre.

1. Első lépésként új típusú grafén/arany nanorészecskéket állítottunk elő, melyet pásztázószondás módszerekkel karakterizáltam. A grafén és az aranyfelület kölcsönhatásának eredményeképpen több különböző típusú szerkezet jött létre.

2. Megmutattam, hogy az arany felület hőkezelése során a grafén mintaadó szerkezetként viselkedik, így a megmunkálás során az arany felületek kristályos formába rendeződtek.

3. A grafénban a töltéshordozók koncentrációja a Fermi energiánál függ a hordozó felülettel való kölcsönhatástól. Megvizsgáltam, hogy különböző típusú arany felületeken hogyan változik a grafén dőpolása. Az állapotsűrűség változás több különböző módját mutattam be: rendezett (kristályos) arany felületen bizonyos körülmények között a grafén állapotsűrűsége fémes jelleget mutatott. Más esetekben, amikor a grafén és az arany kristálytani irányai között néhány fokos különbség volt, Moiré struktúrák alakultak ki, illetve a grafén megőrizte „V” alakú állapotsűrűség karakterisztikáját. Megfigyeltem a grafén dőpolását, illetve a Moiré struktúra által előidézett LDOS modulációt. Rendezetlen (polikristályos) arany felületen a grafén szintén megőrzi sajátos állapotsűrűség karakterisztikáját.

4. Azt találtam, hogy a grafén és az arany felület között kialakult Moiré szuperstruktúra másodlagos Dirac pontok megjelenését eredményezi a LDOS-ban. Ilyenkor a Moiré szuperstruktúra egy külső, periodikus, perturbáló potenciálnak minősül. A másodlagos Dirac pontok energiaszintje az irodalomban található összefüggés szerint változik a Moiré periódus függvényében. Jelentős eredmény továbbá, hogy szobahőmérsékleten sikerült megfigyelni a

grafénban a töltéshordozók Moiré periódus szerinti lokalizációját, melyet töltéssűrűség-hullámként is értelmezhetünk.

A fent bemutatott eredményeimet felhasználhatják a jövőbeli alkalmazások esetén különböző grafén/fém felületek lokális állapotsűrűségének tervezett kialakításánál. Fontos szerepet játszik a LDOS és így munkám eredményei felhasználhatóak többek közt különböző felületek kémiai reaktivitásának befolyásolására [51]. A töltéssűrűség-hullám (CDW) és a másodlagos Dirac pontok tanulmányozásában elért eredményeimnek az információ kódolás és feldolgozás területén [52] lehet nagy jelentősége, mivel én a fenti méréseimet szobahőmérsékleten végeztem és ez különösen fontos a potenciális alkalmazhatóság szempontjából.

Az elért eredmények és fenti motivációk megadják a folytatás irányvonalait. Hasznos lenne a grafénnek több különböző fém felülettel képzett nanoszerkezetein elvégezni a fenti vizsgálatokat, a hibrid szerkezetek további tulajdonságainak feltárása érdekében, melyek tanulmányozása segítheti a jelen munkámban bemutatott eredmények mélyebb megértését is éppúgy, mint ahogy a potenciális alkalmazások terén is szélesebb spektrumot nyithat számunkra.

IV. Irodalomjegyzék

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films *Science* **306**, 666–669 (2004)
- [2] Geim A. K. and Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials* **6**, 183–191 (2007).
- [3] Martínez-Galera, A. J., Brihuega, I., Gómez-Rodríguez, J. M., Ethylene irradiation: a new route to grow graphene on low reactivity metals. *Nano Letters* **11**, 3576–3580 (2011).
- [4] Sławińska, J., Wlasny, I., Dabrowski, P., Klusek, Z. & Zasada, I. Doping domains in graphene on gold substrates: First-principles and scanning tunneling spectroscopy studies. *Phys. Rev. B* **85**, 235430 (2012).
- [5] C. Tan, X. Huang, and H. Zhang, „Synthesis and applications of graphene-based noble metal nanostructures”, *Materials Today* Vol. **16**, No. 1/2, 29-36 (2013).
- [6] Nicoara, N., Román, E., Gómez-Rodríguez, J. M., Martín-Gago, J. a. & Méndez, J. Scanning tunneling and photoemission spectroscopies at the PTCDA/Au(111) interface. *Org. Electron.* **7**, 287–294 (2006).
- [7] Nie, S., Bartelt, N. C., Wofford, J. M., Dubon, O. D., McCarty, K. F. Thürmer, K. Scanning tunneling microscopy study of graphene on Au(111): Growth mechanisms and substrate interactions. *Phys. Rev. B* **85**, 205406 (2012).
- [8] A. Castro Neto, F. Guinea, N. Peres, K.S. Novoselov, A. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* **81** 109-162 (2009)
- [9] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., Firsov, A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197–200 (2005).
- [10] Zhang, Y., Tan, Y.-W., Stormer, H. L. & Kim, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene. *Nature* **438**, 201–4 (2005).
- [11] J-L. Fuchs, M.O. Goerbig, Introduction to the Physical Properties of Graphene, *Lecture notes*, Université Paris-Sud (2008)
- [12] Berry, V. Impermeability of graphene and its applications. *Carbon N. Y.* **62**, 1–10 (2013).
- [13] Hang Li, Zhuonan Song, Xiaojie Zhang, Yi Huang, Ultrathin, Molecular-Sieving Graphene Oxide Membranes for Selective Hydrogen Separation *Science* **342**, 95–98 (2013).
- [14] Wallace, P.R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.* **71**, 622-634 (1947).
- [15] Geim, A K. Graphene : Status and Prospects. *Science* **324**, 1530–1534 (2009).
- [16] Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Hone, J., Stormer, H. L., Kim, P. Temperature-Dependent Transport in Suspended Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 096802 (2008)
- [17] Novoselov, K. S., Z. Jiang, Y. Zhang, Morozov S.V., Stromer H. L., Room-temperature quantum Hall effect in graphene. *Science* **315**, 1379 (2007)
- [18] Novoselov, K. S., Katsnelson, M. I., Geim, A. K. & Geim, A. K. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nat. Phys.* **2**, 620–625 (2006)
- [19] L. Kibler. Preparation and characterization of noble metal single crystal electrode surfaces. *Int. Soc. Electrochem.* (2003).
- [20] Hanke, F., Björk, J. Structure and local reactivity of the Au(111) surface reconstruction. *Phys. Rev. B* **87**, 235422 (2013).
- [21] Takeuchi, N., Chan, C., Ho, K. Au (111): A theoretical study of the surface reconstruction and the surface electronic structure. *Phys. Rev. B* **43**, 13899–13906 (1991).

- [22] Davis, L. C., Everson, M. P., Jaklevic, R. C. & Shen, W. Theory of the local density of surface states on a metal: Comparison with scanning tunneling spectroscopy of a Au (111) surface. *Phys. Rev. B* **43**, (1991).
- [23] Shockley, W. On the surface states associated with a periodic potential. *Phys. Rev.* **56**, 317–323 (1939).
- [24] Kevan, S. & Gaylord, R. High-resolution photoemission study of the electronic structure of the noble-metal (111) surfaces. *Phys. Rev. B* **36**, 5809–5818 (1987).
- [25] Nuber, A. Higashiguchi, M., Forster, F. Blaha, P., Shimada, K., Reinert, Friedrich Influence of reconstruction on the surface state of Au(110). *Phys. Rev. B* **78**, 195412 (2008).
- [26] N. Nicoara, E. Román, J. M. Gómez-Rodríguez, J. A. Martín-Gago, J. Méndez, Scanning tunneling and photoemission spectroscopies at the PTCDA/Au(111) interface, *Organic Electronics* **7** (2006) 287–294
- [27] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Letters* **49**, 57-61 (1982)
- [28] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Letters*, **56**, 930-933 (1986)
- [29] Magda Gábor Zsolt: Krisztallográfiailag orientált grafén szélek vizsgálata pásztázó alagútmikroszkóppal, MSc diplomamunka, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudomány Egyetem (2012)
- [30] Márk Géza István: STM laborgyakorlat segédlet, MTA MFA Nanoszerkezetek osztály, <http://alag3.mfa.kfki.hu/stm-stud/labgyak/>
- [31] Osváth Zoltán: Szén nanocsövek vizsgálata és módosítása ionsugaras és pásztázószondás módszerekkel, PhD disszertáció, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudomány Egyetem (2006)
- [32] J. Tersoff J. and D. R. Hamann *Phys. Rev. B* **31** (1985) 805
- [33] R. Wiesendanger and H.-J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy I – III*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1992
- [34] D. Lebedev, N. Nurgazizov, A. Chuklanov, A. Bukharaev, *Advances in Nanoparticles*, **2**, 236-240 (2013)
- [35] W. Xu, J. Xiao, Y. Chen, Y. Chen, X. Ling, J. Zhang, *Adv. Mater.* **25** (2013) 928-933
- [36] Scanning Tunneling Microscopy (Eds. Joseph A. Stroscio and William J. Kaiser), *Academic Press, Inc.*, (1993)
- [37] <http://en.wikipedia.org/wiki/Gold>
- [38] Eftekhari, A. & Jafarkhani, P. Curly Graphene with Specious Interlayers Displaying Superior Capacity for Hydrogen Storage. *J. Phys. Chem. C* **117**, 25845–25851 (2013).
- [39] <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon>
- [40] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink, P. J. Kelly, *PRL* **101**, 026803 (2008)
- [41] M. Yankowitz, J. Xue, D. Cormode, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, P. Jacquod, B. J. LeRoy, *Nature Physics* **8**, 382–386 (2012)
- [42] Stefano Marchini: Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy investigations of graphene on Ru(0001) and (CO+O) on Rh(111), PhD. thesis, Ludwig-Maximilians Universität München (2007)
- [43] Péter Nemes-Incze, Gábor Magda, Katalin Kamarás, and László Péter Biró, *Nano Res* (2010) **3**, 110–116
- [44] Ostyn, K. & Carter, C. On the reduction of nickel oxide. *Surf. Sci.* **121**, 360–374 (1982).
- [45] Eckmann, A., Park, J., Yang, H., Elias, D., Mayorov, A. S, Raman fingerprint of aligned graphene/h-BN superlattices. *Nano Lett.* **13**, 5242–6 (2013).

- [46] Wei Yang, Guorui Chen, Zhiwen Shi, Cheng-Cheng Liu, Lianchang Zhang, Guibai Xie,, Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride *Nature Materials* **12**, 792–797 (2013)
- [47] Wallbank, J. R., Patel, A. A., Mucha-Kruczyński, M., Geim, A. K. & Fal’ko, V. I. Generic miniband structure of graphene on a hexagonal substrate. *Phys. Rev. B* **87**, 245408 (2013).
- [48] G. Trambly de Laissardière, Mayou, D., Magaud, L., Localization of Dirac Electrons in Rotated Graphene Bilayers, *Nano Letters* **10**, 804–808 (2010)
- [49] Guohong Li, Lucian A., Lopes dos Santos, J. M. B., Castro Neto, A. H. Reina A., Kong, J., Andrei E. Y., Observation of Van Hove singularities in twisted graphene layers, *Nature Physics* **6**, 109 - 113 (2010)
- [50] A. Luican, Guohong Li, Reina A., Kong, J., Nair, R. R., Single-Layer Behavior and Its Breakdown in Twisted Graphene Layers, *Physical Review Letters* **106**, 126802 (2011)
- [51] Bork, J., Wahl, P., Diekhöner, L. & Kern, K. Potential energy landscape of metallic Moiré patterns. *New J. Phys.* **11**, 113051 (2009).
- [52] Goli, P., Khan, J., Wickramaratne, D., Lake, R. K. & Balandin, A. A. Charge Density Waves in Exfoliated Films of van der Waals Materials: Evolution of Raman Spectrum in TiSe 2. *Nano Lett.* **12**, 5941–5945 (2012).

V. Függelék

1. Függelék

A témavezetőtől kapott feladat bemutatása:

A grafén egy kétdimenziós kristály, a grafit és szén nanocsövek alkotóeleme és talán a „szilícium utáni” elektronika fő alapanyaga. A grafén és néhány grafén réteg vastagságú grafit sikeres előállítás (2004) új kutatási irányt nyitott az anyagtudományban, a nano méretű rendszerek vizsgálatában. A grafén – töltéshordozóinak a Fermi szint közeli lineáris diszperziós összefüggésének köszönhetően – különleges elektromos tulajdonságokkal rendelkezik (szobahőmérsékletű Kvantum Hall effektus, igen nagy töltéshordozó mobilitás, nulla effektív tömeg a Dirac pontnál, stb.).

Különösen fontos megismerni a különböző hordozó felületek grafén tulajdonságaira gyakorolt hatását, ez elengedhetetlen a jövőbeni alkalmazhatóság szempontjából. Én az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetében (MFA) folyó, egyik több éves projekt kutatásaiba kapcsolódtam be. A projekt egyik célkitűzése a grafén fém felületekkel való kölcsönhatásának vizsgálata. Témavezetőm és munkatársai új típusú grafén/arany nanoszerkezeteket hoztak létre a dolgozatban ismertetett eljárással. Legfőbb feladatomban ezek kísérleti jellemzése és módosítása volt. Kutatásaimat mindig témavezetőm iránymutatása mellett, de önállóan végezhettem.

Kísérleteimet pásztázó alagútmikroszkóppal (STM) és alagútspektroszkópiával (STS) végeztem. Ez a modern felületvizsgáló berendezés egyedülálló lehetőséget nyújt különböző vezető felületek szerkezetének atomi felbontású vizsgálatához, ezek lokális állapotsűrűségének tanulmányozásához.

Konkrét feladataim:

- grafénnal letakart arany nanorészecskék vizsgálata STM és STS módszerekkel
- hőkezelés hatásának vizsgálata a kristályos felületek kialakulásában
- STM felvételek feldolgozása: 2D Fourier analízis: atomi felbontás, felületi rekonstrukció, valamint Moiré mintázat szétválasztása
- áram-feszültség (I-V) jelleggörbék mérése és kiértékelése a lokális állapotsűrűség tanulmányozásához
- rendezett, ill. rendezetlen grafén/arany felületeken mért I-V jelleggörbék összehasonlítása
- a megfigyelt Moiré struktúráknál a grafén-arany elforgatási szög meghatározása
- a Moiré mintázat lokális állapotsűrűségre gyakorolt hatásának vizsgálata
- különböző Moiré periodicitású grafén/arany felületek lokális állapotsűrűségének összehasonlítása

Fontos követelmény bármilyen tudományos kutatás során a mérések reprodukálhatósága, ezért nagyszámú nanorészecskét és I-V jelleggörbét kellett tanulmányoznom. Ezek feldolgozása igen hosszadalmas lehet, ezért feladatomban volt a mérések mellett egy olyan adatfeldolgozó program készítése is, amely gyorsan és átláthatóan képes elvégezni nagy mennyiségű adatfeldolgozási műveletet. Olyan programot készítettem, amely beágyazható egy nagyobb munkamenetbe és így az intézetben folytatott kutatásokban még sokáig hasznos lehet.