



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
Természettudományi és Informatikai Kar
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Országos Tudományos Diákköri Konferencia

**Hetero h-BN/grafén monoréteg növesztése Rh(111) felületen
és tanulmányozása STM módszerrel**

KÉSZÍTETTE: Farkas Máté
Info-Bionika Mérnöki MSc szak

TÉMAVEZETŐ: Dr. Berkó András
tudományos tanácsadó

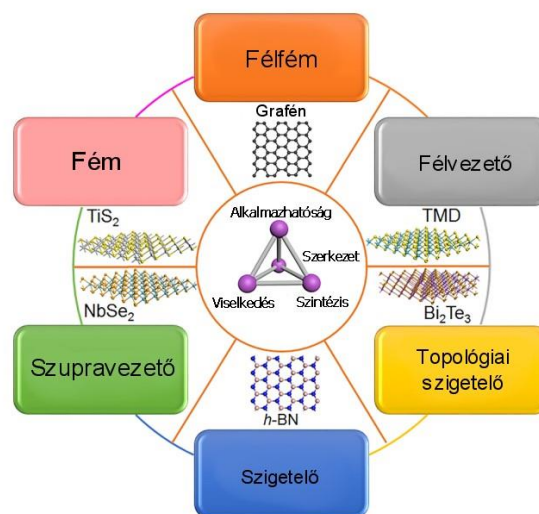
Szeged
2023

Tartalom

1. Bevezetés és célkitűzés	2
2. Irodalmi háttér	4
2.1. A kétdimenziós anyagok általános jellemzése	4
2.2. Grafén és hexagonális bór-nitrid	5
2.3. Grafén/hexagonális bór-nitrid nanokompozitok	8
3. Kísérleti háttér	13
4. A kísérleti eredmények ismertetése és értékelésük	15
4.1. h-BN és grafén monoréteg létrehozása és jellemzése Rh(111) felületen.....	16
4.2. Benzol és borazin gőzfázisú keverékéből előállított horizontális grafén/h-BN nanokompozitok vizsgálata Rh(111) felületen.....	18
4.3. Néhány további megfigyelés a h-BN/grafén vegyes monorétegekről	23
5. Összefoglalás	25
Irodalom	26

1. Bevezetés és célkitűzés

A nanoanyagok olyan szerkezetek, amelyek legalább egy dimenziójukban nanométer mérettartományúak. Ilyenek a 0D nanopöttyök, amelyeknek mindhárom dimenziója nanométerű, az 1D nanorudak és nanoszalagok, amelyeknek csupán a hossza esik kívül ezen a tartományon. Végül, ilyenek a 2D nanoanyagok, amelyeknek viszont csak a vastagságuk esik ebbe a mérettartományba, s ezzel egy vagy néhány atomi réteg vastag lepedőszerű anyagot képeznek [1, 2]. Az ilyen redukált dimenziós anyagok azért is fontosak tudományos szempontból, mert elérve a nanoméreteket a 3D tömbi társaiktól eltérő új tulajdonságokra tesznek szert. A 2D nanoanyagok 2004 után kerültek a kutatások előterébe, amikor is először állítottak elő ilyen anyagot, a grafént, amely a grafit egyatomi vékonyságú rétege. Azóta rohamos ütemben növekszik a 2D anyagokról szóló cikkek száma és kutatások intenzitása annak köszönhetően, hogy rendkívüli elektronikai, optoelektronikai, elektrokémiai és orvosi biológiai tulajdonságokkal rendelkeznek. Mára már a periódusos rendszer legtöbb eleméből állítottak elő 2D szerkezeteket, ami nagymértékben tulajdonítható a széleskörű felhasználási lehetőségeiknek [3].



1. ábra

A kétdimenziós anyagok egyik lehetséges csoportosítása elektronikus tulajdonságaik szerint (külső kör) valamint összevetésük négy fontos szempontja (belső tetraéder) [3].

A 2D anyagok több csoportosítási módja lehetséges. Az egyik leglényegesebb az elektronikai tulajdonságaik alapján való osztályzásuk. Ez látható a szemléletes 1. ábra külső körében. Eszerint szupravezető (NbSe_2), fémes tulajdonságú (TiS_2), félfémes (grafén), félvezető (átmenetifém-dikalkogenidek), topológiai szigetelő (Bi_2Te_3) és szigetelő anyagok (h-BN) csoportjaira oszthatjuk fel őket. További rendezési szempontokat mutat az ábra

belsejében látható tetraéder, amelynek négy csúcsa az anyagok szerkezete, szintézisük módja, fizikai és kémiai viselkedésük, valamint alkalmazhatóságuk szerinti csoportosíthatóságukat reprezentálja [3].

Bár a 2D anyagok már önmagukban, tiszta állapotukban is számos rendkívüli tulajdonsággal és felhasználási lehetőséggel rendelkeznek, de ez jelentősen tovább bővíthető, ha vegyítjük őket egymással és így kompozitokat hozunk létre belőlük. Ha ezeket a kétdimenziós rétegeket egymásra (vertikális vegyesrétegek) vagy egymásba építjük (horizontális vegyesrétegek), akkor teljesen új, az eddigiektől eltérő adottságokat tapasztalhatunk. Ilyen kompozit szerkezet lehet például, ha egy vezető réteget két másik szigetelő réteg közé helyezünk, vagy éppen egymásba építünk két eltérő 2D szerkezetet, miáltal a két anyag szemcsehatárain új katalitikus reakciócentrumok jönnek létre [4-6].

Mivel ezen anyagok jellemzően csupán 1-3 atomi rétegűek ($d < 1$ nm), a tanulmányozásukhoz különleges módszerek szükségesek. Erre kétségtelenül az ún. felületvizsgálati módszerek a legalkalmasabbak, amelyek már rég óta nagy jelentőségűek az anyagkutatásban és a minták felületének néhány atomi vastagságú rétegről hordoznak fizikai és kémiai információt. Ide sorolhatók a különböző elektron és foto-elektron spektroszkópiai módszerek, amelyek főként a kémiai összetételről és az elektronszerkezetről adnak felvilágosítást. Az alkalmazható mikroszkópiai módszerek közül természetesen kiemelkedik az anyagtudományi kutatásokban is nagy múlttal rendelkező elektronmikroszkópia (SEM, HRTEM). A 2D anyagok tanulmányozására azonban elengedhetetlen kiemelni a pásztázó atomszondás mikroszkópiai módszereket, mint például az atomerő mikroszkópiát (Atomic Force Microscopy, AFM) és az általunk is alkalmazott pásztázó alagútmikroszkópiát (Scanning Tunneling Microscopy, STM). Az utóbbiakkal nem csak a felület atomi méretű morfológiájáról kaphatunk képet, hanem a lokális elektronszerkezetről is fontos adatokat szerezhetünk [7, 8].

A kétdimenziós szerkezetek közül talán a két legismertebb és legtöbbször vizsgált anyag a grafén (G) és a hexagonális bór-nitrid (h-BN) [3]. Mindkét anyag különleges fizikai tulajdonságokkal rendelkezik. A grafén az egyik legjobb ismert elektromos vezető, kiváló hővezető és nagyon jó optikai paraméterekkel is rendelkezik. A h-BN egy szintén kitűnő tulajdonságokkal bíró, nagy tiltott-sávval rendelkező szigetelő, miközben igen jó hővezető anyag is. Már külön-külön is különleges tulajdonságaik vannak, amelyek számos módon felhasználhatók, azonban a két anyagot atomi léptékben társítva számos további figyelemre méltó alkalmazási lehetőség tárulhat fel [4, 5, 6].

A jelen munka alapvető célja az, hogy horizontális grafén/h-BN vegyes monorétegeket hozzunk létre benzol és borazin egyidejű kémiai gőzleválasztásával (CVD, Chemical Vapour Deposition) Rh(111) egykristályfelületen. Részletesen vizsgáljuk a két felületi komponens (grafén és hexagonális bór-nitrid) keveredését, pontosabban azt, hogy milyen felületi formák detektálhatók STM módszerrel, ha szisztematikusan változtatjuk a forrásanyagok gázkeverékében a borazin és a benzol arányát.

2. Irodalmi háttér

2.1. A kétdimenziós anyagok általános jellemzése

Sokáig vitatott volt, hogy létezhetnek-e egyáltalán 2D anyagok önállóan. A 20. század közepe óta már intenzív kutatások folytak ez irányban, de egészen 2004-ig kellett várni az önálló kétdimenziós szerkezet kísérleti előállítására [2]. A kutatóknak (K.S. Novoselov és A.K. Geim) ekkor sikerült először izolálni ilyen anyagot, nevezetesen a grafént, ami valójában atomi vastagságú szénréteg, még pontosabban a grafit egyetlen atomi rétege. Ezt követően lendületet vett a 2D anyagok kutatása és számos új ilyen anyagot fedeztek fel, illetve állítottak elő. Ennek alapját a régóta ismert réteges tömbi (3D) anyagok jelentették, ahol az egymással erős kovalens kötéssel kapcsolódó atomok alkotnak egy-egy atomi réteget, amelyeket gyenge van der Waals erők tartanak össze. A réteges szerkezeteknek számos formája létezik, többek között kerámiák, oxidok, dikalkogenidek, halogenidek, karbidok, nitridek, hidridek, foszfátok. Az ilyen anyagok nem csak egyféle atomok rétegeiből állhatnak, mint például a grafén, hanem két különböző elemből kettős vagy hármasrétegeket is alkothatnak [2, 3].

A 2D anyagok legtöbbet kutatott tulajdonsága az elektronikai paramétereik, többek között a tiltott-sáv szélessége. Ez határozza meg főként az anyag elektromos vezetőképességét. Ha a tiltott-sáv szélessége nulla, akkor vezetőkről beszélünk. Ilyen például a grafén is. Lehetnek még keskeny tiltott-sávú félvezetők, mint például az átmenetifém-dikalkogenidek (TMD), vagy széles tiltott-sávú szigetelő anyagok is, mint a hexagonális bór-nitrid. Ezen változatos elektronszerkezeti tulajdonságok nagyon jól használhatók optoelektronikai és nanoszenzorikai eszközök, esetleg különleges katalizátorok előállítására. A fenti tulajdonságaiknak köszönhetően a jövő nanotechnológiájának ígéretes építőelemei lehetnek a kétdimenziós anyagok [2, 3].



2. ábra

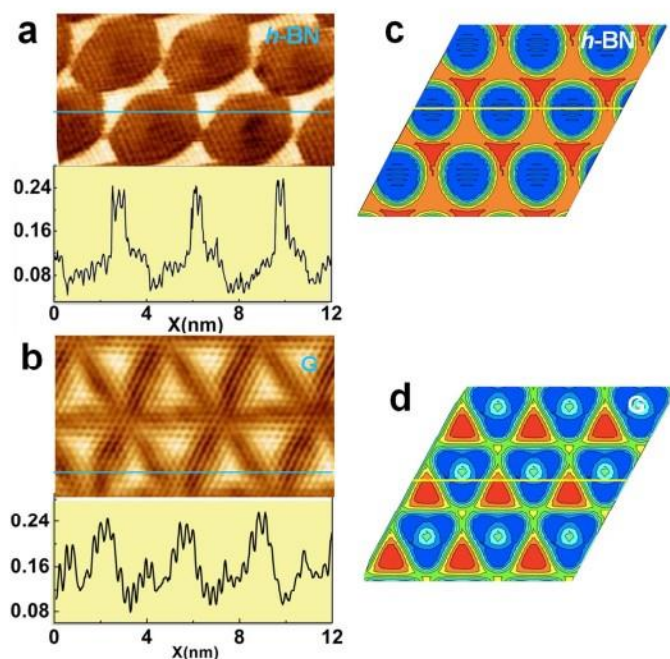
(a) Horizontális és (b) vertikális grafén/h-BN hetero-nanoszerkezetek [4].

Ha a tiszta 2D anyagok általános tulajdonságai nem lennének elegendőek számunkra, akkor még újabb képességek is elérhetők ezen anyagok módosításával. Például ilyenek a kristályhibák, ahol az egyréteg kristályrácsában lehetnek atomi hiányok vagy helyettesítő idegen atomok, amelyek torzítják a szerkezetet és befolyásolhatják a lokális elektronikai, hővezetési, kémiai és mechanikai tulajdonságokat. A grafénben n-típusú szennyezést képezhetünk szubsztituált N atomokkal és így helyileg elektron többleteket hozhatunk létre a szerkezetében. Fordítva, ha olyan atomot adunk hozzá, aminek kevesebb vegyérték elektronja van, akkor elektron hiány jön létre (p-típusú szennyezés). A 2D rétegeket akár vegyíthetjük is egymással, vagyis az egyik anyag síkjában egy másik hasonló szerkezetű 2D anyagból szigeteket hozunk létre. Ezek határán újfajta fizikai és kémiai tulajdonságokat tapasztalhatunk. De nem csak egy síkban hozhatunk létre vegyesrétegeket, hanem a különböző rétegeket egymásra helyezve is. A rétegek van der Waals kölcsönhatással kapcsolódnak egymáshoz, aminek köszönhetően ismételten újabb tulajdonságokra tud szert tenni a vizsgált szerkezet. Az előbbi horizontális, míg az utóbbit vertikális heterorétegeknek nevezzük (2. ábra) [3, 4].

2.2 Grafén és hexagonális bór-nitrid

A grafén szénatomokból áll, amelyek hatszög alakzatban helyezkednek el, úgy hogy annak mindegyik csúcsán egy-egy sp^2 hibridállapotú atom található, amelyek távolsága egymástól 0,148 nm. Ez a szerkezet a gyémántéhoz hasonló kristályenergiával rendelkezik, azzal a különbséggel, hogy a grafénben egy szén 3 másik szénalakkal alakítja ki a kötést, míg a gyémántban négyel. Emiatt a grafénben lévő szén-szén kötések 25%-kal erősebbek [2, 3, 5]. Ha különböző fémhordozókon hozzuk létre a grafénréteget, akkor néhány esetben jellegzetes nanoháló mintázatot figyelhetünk meg a grafén szerkezetében. Ilyen hordozó lehet például a ródium(111) kristály, amelyen 12×12 grafén elemi cellának kell illeszkednie egy 11×11 ródium elemi cellából álló területhez, a két anyag különböző rácsállandója miatt (grafén –

0,248 nm, $R_h = 0,269$ nm). Ily módon a grafénnek a hordozó fémfelülettel való kötődése nem lesz egyenletes, ugyanis gyengébben és erősebben kötődő tartományok alakulnak ki. A gyengén kötődő részek kiemelkedéseket alkotnak, míg az ezek között elhelyezkedő erősebben kötődő régiók mélyedéseket hoznak létre a grafén felületén. A két régió jellegzetes háromszöges periodikus nanohálót („nanomesh”) alakít ki a hullámos grafénben, amelynek rácsállandója 2,9 nm (3. ábra) [6, 9].



3. ábra

Atomi felbontású STM képek: (a) a hexagonális bór-nitrid (h-BN) és (b) a grafén szerkezetéről Rh(111) hordozón. A bejelölt vonalak mentén a magasságprofiljuk látható. A h-BN (c) és a grafén (d) szintvonalas magasság térképe. A (d) ábra esetében a piros és kék színek egyforma magasságot jelölnek [6].

A másik vizsgált anyagunk a bór-nitrid, amelynek a szénhez hasonlóan számos allotróp módosulata van, mint például a hexagonális bór-nitrid (h-BN), ahol az atomok hatszöges gyűrűformát alkotnak a grafénhez hasonlóan, vagy a köbös bór-nitrid (c-BN), amelynek szerkezete a gyémántéhoz hasonlít. Ezek közül a h-BN a legstabilabb, ráadásul a réteges tömbi szerkezete miatt ebből is előállítható kétdimenziós anyag. Hasonlóan a grafénhez, sp^2 hibrid kovalenskötések jönnek létre a hatszöges szerkezetben elhelyezkedő atomok között, ahol minden B atomot három N atom vesz körül (kötéshossz 0,145 nm). Ezen rétegeket is van der Waals erők tartják össze a tömbi anyagban. Ezen hasonlóságok miatt a h-BN-t fehér grafénnek is nevezik, mivel a h-BN tömbi fázisa fehér színű. A legfontosabb különbség a két anyag között az, hogy a h-BN tiltott-sávjának szélessége 5,9 eV, vagyis jó szigetelő, míg a grafén egy nulla tiltottsávval rendelkező elektromos vezető [2, 5]. Fémfelületeken kialakított

h-BN monorétegek esetében is megfigyelhető a fentebb említett nanoháló mintázat. Ródium(111) hordozón például a h-BN esetében is hasonló hullámosság tapasztalható, mint a grafén esetében, amelynek felületre merőleges mértéke kb. 0,1 nm. Ez esetben is a fémhordozóval gyengébben és erősebben kötődő tartományok alakulnak ki, amelynek periodicitása 3,2 nm háromfogású szimmetriában (3. ábra). A nanoháló létrejöttének köszönhető, hogy a ródium 12×12 elemi cella csoportjára illeszkedik a 13×13 h-BN elemi cella. A legerősebb kötődést akkor tapasztaljuk, amikor az N atom éppen egy Rh atom fölött helyezkedik el [10, 11, 12].

A grafén rendkívüli elektronikai tulajdonságokkal rendelkezik, köszönhetően annak, hogy a tiltotsáv szélessége nulla, így nagyon jó vezető. Emellett még a grafén óriási elektronmobilitással is rendelkezik ($230\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$). Ha a grafént közvetlenül a hordozóra visszük fel, vagy azon hozzuk létre, akkor az elektronmobilitása lényegesen kisebb ($2000 - 25\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$), amely még így is kimagasló érték a többi vezető anyag között. Ezáltal a grafén alkalmassá válik arra, hogy számítógépes chipekben alkalmazzák, így azok jóval nagyobb számítási sebességet érhetnek el [3, 13].

A h-BN ezzel szemben nagyon jó szigetelő, s ennek köszönhetően az jól használható két elektromos vezető anyag elválasztására. Továbbá hordozóként is kiválóan alkalmazható, mivel azon kívül, hogy szigetel még magas kémiai és hőstabilitással is rendelkezik, jó hővezető és mechanikailag nagyon szilárd. Így például a h-BN felülete alkalmas arra, hogy grafénből nanoáramköröket hozzunk létre rajta [14]. A grafénnek rengeteg hasznos felhasználási módja van, köszönhetően annak, hogy az egyik legkönnyebb, legerősebb, legvékonyabb és legjobb hő- és áramvezető anyag. Ezek a tulajdonságok teszik a jövő nanoelektronikájának egyik leghasznosabb anyagává [5, 15, 16].

A bór-nitrid mechanikus erőssége, de hővezetőképessége is összemérhető a grafénével. Ennek köszönhetően jól alkalmazható töltőanyagként, hisz erősíti a szerkezetet, miközben elvezeti a hőt, ráadásul még elektromosan szigetel is. Hővezető képessége magas, 600 W/mK fölötti, ami 3-4 nagyságrenddel nagyobb a többi töltőanyagként használt polimernél. A h-BN alkalmas arra, hogy belőle pórusos szerkezeteket alakítsunk ki, amellyel H_2 -t tárolhatunk, katalizátort gyárthatunk vagy gyógyszert juttathatunk be. Az ilyen pórusos szerkezetek kiváló adszorpciós tulajdonságokkal rendelkeznek és ennek köszönhetően jól hasznosíthatók szennyezőanyagok eltávolítására. Ilyen alkalmazási terület például a víztisztítás, ahol a segítségével könnyen eltávolíthatóak az olajok, szerves oldószerek, fémionok, amelyeknek akár a 3300% tömegszázalékát is adszorbeálhatják. Ennek köszönhetően feldúsulnak benne ezek az anyagok, ezzel megkönnyítve detektálásukat. A h-BN atomi rétegeketeket C atommal

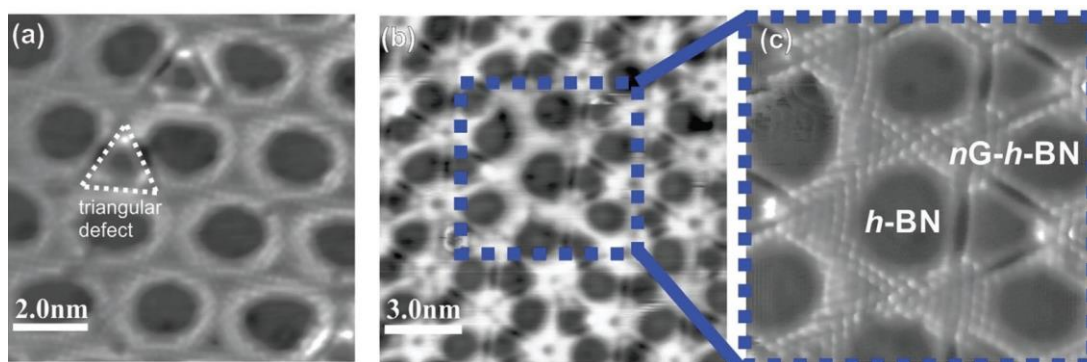
szennyezve hatékony katalizátorokat is előállíthatunk. Ily módon alkalmazhatjuk elektrokémiai elektródaként oxigén redukciós reakciókban. Ez egy fontos folyamat mind az üzemanyagcellákban, a Li-O₂ akkumulátorokban vagy éppen a szenzorokban. Ez azzal magyarázható, hogy a szerkezetbe beékelődött C atomok helyén megnő a felület oxigén redukciós aktivitása. Ennek köszönhetően fotokatalitikus folyamatokra is használható, mint például a vízben lévő szennyezőanyagok oxidációja vagy H₂ előállítása. De még ennél is jobb oxidációs tulajdonságok érhetőek el a szennyezőanyagok semlegesítésére, ha a h-BN-t fémoxidokkal funkcionalizáljuk. Ezen kívül még H₂ tárolásra is alkalmas a h-BN, sőt tárolókapacitása még tovább növelhető C/O funkcionizálással. Ennek oka, hogy alacsony nyomáson a h-BN reverzibilisen adszorbeálja a hidrogént [14].

2.3. Grafén/hexagonális bór-nitrid nanokompozitok

Mivel önmagában már a grafén és a h-BN is számos rendkívüli tulajdonsággal rendelkezik, így nem meglepő, hogy sokan megpróbálkoztak a két anyagból kétdimenziós nanokompozitokat is készíteni [15-18]. A grafén h-BN-nel képzett kompozitjait két nagy csoportra bonthatjuk, aszerint, hogy a két anyag hogyan kapcsolódik egymáshoz (2. ábra). Ha két különböző 2D anyag függőlegesen egymáson helyezkedik el, két külön síkban, akkor vertikális kettősréteget képeznek, ha viszont csak egy vízszintes atomi síkot alkotnak és abba épül be a másik anyag, akkor horizontális vegyesréteget kapunk. A továbbiakban speciálisan a vertikális grafén/h-BN nanokompozitokról lesz szó.

A grafén és hexagonális bór-nitrid vertikális heterostruktúrák legfontosabb felhasználása a speciális nanoelektronikai áramkörti elemek létrehozása, mint például a tranzisztorok, kondenzátorok vagy éppen az oszcillátorok [17, 5]. A grafén térvezérlésű tranzisztorokban (FET) történő felhasználását megakadályozza az, hogy nem rendelkezik tiltottsávval. Ez kiküszöbölhető a grafén/h-BN vertikális kettősrétegek segítségével, ahol a h-BN képes tiltottsávot nyitni a grafénban. Ahhoz, hogy a grafénből áramkört hozhassunk létre egy nagyon sima hordozóra van szükség. Az ehhez használt Co, Ni, Pt és SiO₂ felületeken a grafén egyenetlen lesz, rajta felületi gyűrődések jelennek meg, ráadásul sokszor még szennyeződések is beépülhetnek, amelyek tovább ronthatják a grafén elektronikai tulajdonágait. Ezzel szemben a h-BN sima felületet biztosít a grafén számára, ráadásul nagyon hasonló rácsszerkezettel is rendelkezik, a ráczállandójának az eltérése a grafénétől nagyjából 1,5%. A felülete sem tartalmaz szennyeződések, amelyek töltéscsapdaként működhetnének. Ezen kívül a magas hővezetőképessége és hőmérsékleti stabilitása is előnyös tulajdonság ahhoz,

hogy jó hordozó legyen. A grafén/h-BN vertikális kompozitok hasznos alapjai lehetnek a kvantumszámítógépeknek is. Két grafénlap közé elhelyezett h-BN rétegből olyan kvantumkondenzátort lehet előállítani, amely a szupravezető áramkörökben alacsony hőmérsékletén is működik, ráadásul még olcsóbbak is, mint más ilyen eszközök, miközben kevésbé érzékenyek az elektromágneses interferenciára. A kvantumkondenzátor a kvantumszámítógépek magja, melynek feladata a kvantumbit („qubit”) előállítása, amely a bitnek felel meg a kvantuminformatikában [5, 19].



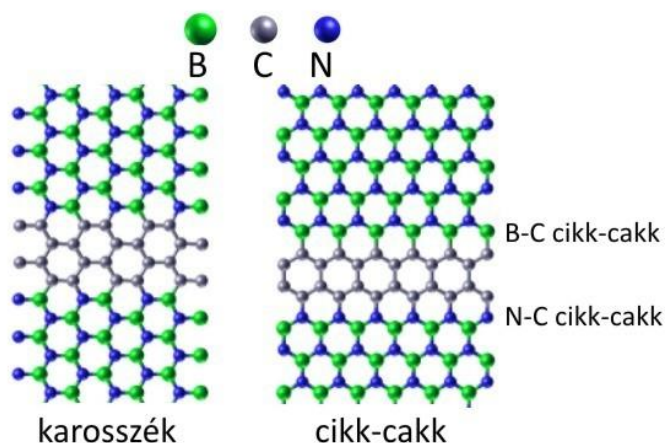
4. ábra

A h-BN réteg és a hordozó Rh(111) felület közé interkalálódó grafénpelyhek hatását mutató STM felvételek. (a) A tökéletes h-BN/Rh(111) szuperrácsot megzavaró háromszög alakú formák (szaggatott vonallal jelölve) megjelenése az interkalált grafén szigetekhez rendelhető. (b) Ugyanez a hatás egy kisebb nagyítású STM felvételen. (c) Atomi felbontású STM kép az egymás mellett elhelyezkedő tiszta h-BN (a kép bal oldala) és az interkalált grafén nanopelyhen fekvő (a kép jobb oldala) h-BN rétegről [18].

Küster és munkatársai különleges vertikális nanoháló-szerkezetet állítottak elő és vizsgáltak, ahol a folytonos h-BN réteg véges kiterjedésű grafénpelyheken helyezkedik el [18]. A h-BN réteget egy olyan Rh(111) hordozón állították elő, ami a felület alatti rétegekben C-atomokkal volt szennyezve. Hőkezelés hatására ezek a szénatomok a ródium felületére diffundálnak (szegregáció) és a h-BN réteg alatt felhalmozódnak. A Rh-tömbi szén szennyezés mértékét úgy állították be, hogy csak néhány nanométer átmérőjű elkülönült grafén nanopelyhek jöhessenek csak létre. Ennek köszönhetően érdekes nanoháló mintázatot kaptak a regisztrált STM képeken (4. ábra). A (a) képen a h-BN szuperrácsra jellemző méhsejt szerkezet még jól felismerhető, ugyanakkor a kép bal felső részében két háromszög alakú új szerkezet is felismerhető (az egyik jelezve szaggatott vonallal). A részletes vizsgálatok egyértelművé tették, hogy az interkalálódó szén mennyiségével arányosan nő ezen új morfológiai formák jelenléte. A kisebb nagyítású STM kép közepén a h-BN közvetlenül a Rh(111) felülethez kötődik, a kép többi részén azonban már az interkalált grafénnek

köszönhető változások figyelhetők meg. A (c) kép atomi felbontásban mutatja az interkalált grafén hatását [18].

Most térjünk át a grafén/h-BN horizontális vegyesrétegre, ahol a két komponens egymás mellett, egy síkban helyezkedik el egymástól elkülönülve. A két anyag jó illeszkedése (összenövése) annak is köszönhető, hogy kristályrácsuk nagyon hasonló: a grafén rácsállandó 0,246 nm, a h-BN-é pedig 0,250 nm. A két érték közötti eltérés csak 1,7%, ami a kémiai kötések némi feszülésével kompenzálható. Továbbá a Rh(111) hordozón kialakuló szuperrácsok periodicitása is nagyon hasonló, amíg a grafénra vonatkozóan ez 2,9 nm, addig a h-BN esetében 3,2 nm. A vegyesrétegek esetében a két komponens határán az atomok kétféle módon kapcsolódhatnak egymással, cikk-cakk vagy karosszék alakzatban, valamint a cikk-cakk alakzat is további két típusra bontható (5. ábra). Az egyik esetben a C atomok mindig N atomhoz kapcsolódnak (N-C cikk-cakk), a másikon pedig mindig B atommal kötődnek (B-C cikk-cakk). Elméleti számítások alapján a kétféle kapcsolódás (cikk-cakk és karosszék) nagyjából egyforma arányban alakul ki, viszont Rh(111) felületen ettől eltérő eredményt kaptak. Ennek oka az, hogy a N atomokat taszítja a Rh(111) felülete, míg a B atomokat vonzza. Emiatt a cikk-cakk típus válik előnyösebbé, abból is a B-C cikk-cakk. Eszerint a kötési energiáik is ennek megfelelően alakulnak. Karosszék formáció esetében 0,39 eV, N-C esetében 0,41 eV és B-C kötés esetében 0,45 eV értéket kapunk. Ezek meghaladják a grafén és a h-BN Rh(111) hordozón kialakított 0,36-os és 0,37-es kötési energiáit [6].



5. ábra

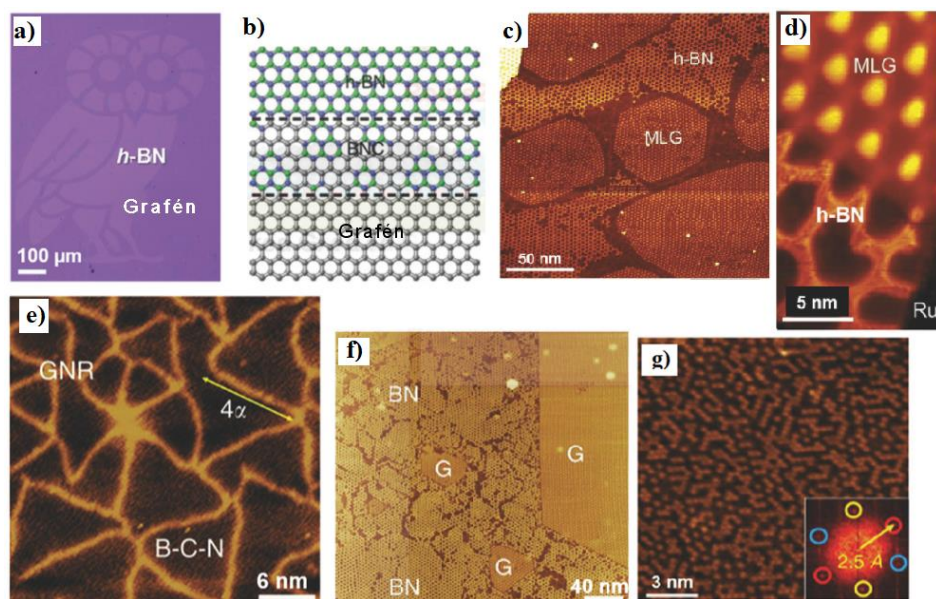
A grafén és a h-BN illeszkedése egymáshoz: karosszék és cikk-cakk mintázat [19].

Az, hogy a grafén és a h-BN milyen módon kapcsolódik egymáshoz meghatározza a kialakuló vegyesréteg fizikai tulajdonságait is. Abban az esetben, ha a C atomok mindig csak vagy B atommal, vagy csak N atommal alakítanak ki kötést, akkor fémes viselkedést és nagy

mágneses momentumot tapasztalhatunk, viszont attól függően, hogy csak B-C vagy csak N-C kötések vannak jelen másképp alakul a sávszerkezet. Ha csak B-C kötések vannak, akkor a Fermi szinten negatív görbülettel rendelkeznek az energiasávok, ugyanakkor, csak N-C kötések esetében pozitív görbületűek az energia sávok a Fermi szintnél. Ezen eltérő vezetési tulajdonságok következtében más-más felhasználásaik lehetnek. A karosszék illeszkedés estében, ahol a N-C és a B-C kötések egyenlő számban vannak jelen, akkor félvezető tulajdonságot tapasztalhatunk, még abban az esetben is, ha szélesebb grafén tartomány van köztük. Ezzel szemben, ha N-C és B-C cikk-cakk is jelen van a vegyesrétegben, akkor attól függően, hogy milyen vastag a köztük lévő grafén tartomány, mutathatnak félvezető és fémes viselkedést is. Vagyis vékony grafén sáv esetében szélesebb a tiltott-sáv, mint a vastagabbnál. Nem csak az elektromos tulajdonságok, hanem a mágneses momentum is függ a grafén és a h-BN illeszkedésétől. Karosszék típus esetében ez az érték nem haladja meg a $0,08 \mu_B$ -et, ahol a μ_B a mágneses momentum Bohr magnetonban kifejezve. Az ilyen típusú illeszkedések esetében ennek értéke nem igazán függ attól, hogy mekkora a grafén sáv szélessége. Viszont a cikk-cakk illeszkedés esetében ennél jóval nagyobb mágneses momentumot tapasztalunk, ami értéke akár a $0,47 \mu_B$ -et is elérheti. Ezt befolyásolja a grafén sáv szélessége, valamint az, hogy B-C vagy N-C atomok kötnek. Ha B-C kötések vannak jelen akkor, a mágneses momentum $0,07 \mu_B$ 2 szén atomsornyi grafén sáv esetében, de ez az érték már 20 C atomsornál már $0,29 \mu_B$. N-C kötések mentén magasabb értékeket kapunk, itt $0,28 \mu_B$ és $0,47 \mu_B$ között változik, ahol a legmagasabb értéket 12 atomsornál éri el [19].

Hordozótól függően különbözőképpen alakul a horizontális grafén/h-BN vegyesrétegek szerkezete (6. ábra). Réz fólia esetében egyik anyag sem mutatja a Rh(111) felületen megfigyelt nanohálót. A grafén és h-BN Cu fólián való egyidejű előállítás során nem alakulnak ki nagy szigetek a két komponensből, hanem csak néhány tizedtől néhány nanométerig terjedő méretűek, h-BNC hibrid tartományt kialakítva. A h-BNC rétegek tiltottsáv szélessége szabadon hangolható azáltal, hogy milyen arányban keverjük a B, a N és a C atomokat. Ahhoz, hogy a grafén és a h-BN elkülönüljön egymástól és nagyobb szigeteket alkossanak annak egyik módszere, hogy előbb az egyik anyagból egyréteget hozunk létre, majd fotolitográfia vagy ionmaratás segítségével eltávolítunk belőle részeket. Ha ezután visszük föl a másik komponenst a hordozóra, akkor az az egyréteg már előzőleg kilyukasztott területet fogja feltölteni. Ezáltal különböző mintákat vagy áramköröket is létrehozhatunk a két komponensből egyetlen egy atomrétegben (6. ábra, a). Abban az esetben, ha a grafént szintetizáljuk először és csak utána a h-BN-t, akkor a bór-nitrid képes helyettesíteni a grafén C atomjait. Így a grafén és a h-BN régiók között egy átmeneti h-BNC sávot kialakítva (6.

ábra, b). Ha megnöveljük a h-BN koncentrációját, akkor az nem csak a grafént tartalmazó terület szélén helyettesíti be az atomokat, hanem az egész grafén rétegben, így h-BN/h-BNC vegyesrétegréteg hozható létre [4].



6. ábra

a) Grafén rétegbe maratott minta feltöltése h-BN-nel; b) Átmeneti h-BNC sáv a h-BN és grafén szigetek között Cu fólián; c) Ru(0001) felületen a grafén egyréteg (MLG) és a h-BN között B-C-N kötésekkel álló határsáv alakul ki; d) Oxigén kezelés hatására Ru(0001) hordozón éles határok alakulnak ki a grafén egyréteg (MLG) és a h-BN között; e) Ru(0001) hordozón alacsony borazinnal koncentráció mellett kialakuló téglahabarc mintázat (GNR = grafén nanoszalagok); f) Ru(0001) hordozón egymás mellett, átmeneti sáv nélkül elhelyezkedő, grafén (G) és h-BN (BN) TEM képe; g) h-BC₂N ötvözet (világosabb részek – grafén, sötétebb részek – h-BN) [4].

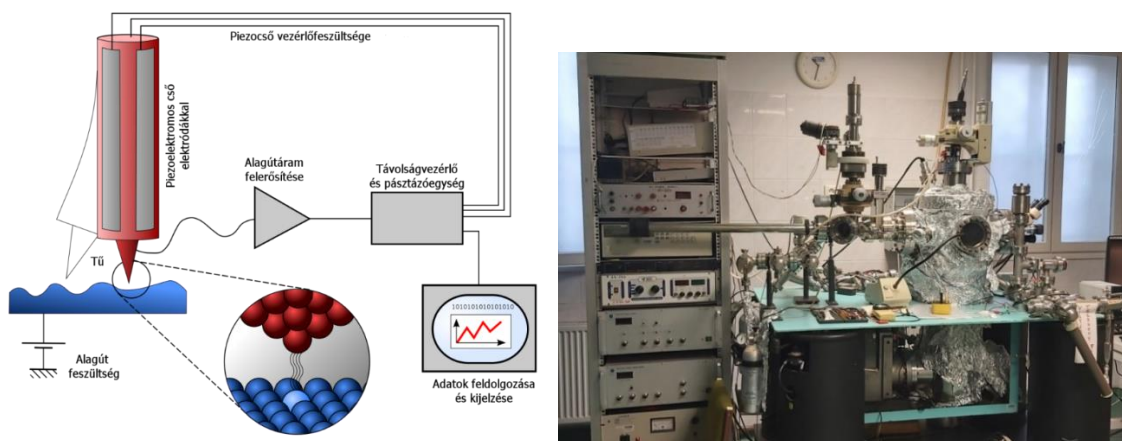
Ru(0001) felületen a Rh(111)-hez hasonló nanoháló mintázatot figyelhetünk meg. Az ennek felületén kialakított vegyesrétegben egymástól elkülönülő grafén és h-BN szigeteket figyelhetünk meg, köztük egy átmeneti B-C-N atomokat tartalmazó ötvözetből kialakított sávval (6. ábra, c). Amennyiben azelőtt, hogy a h-BN-t hozzáadtuk volna a grafén réteghez oxigént vezettünk be, akkor azt tapasztalhatjuk, hogy eltűnik a két komponens közti átmeneti zóna és éles határ alakul ki a grafén és h-BN között (6. ábra, d). Ha a h-BN előállításához használt borazint 900 K-en, alacsony dózisban adjuk hozzá a Rh(0001) felületén kialakított grafénréteghez, akkor téglahabarc mintázatot figyelhetünk meg, ahol a B-C-N ötvözet alkotja a téglákat és a köztük lévő grafén szalagok a habarcsot (6. ábra, e). Megnövelve a borazinnal koncentrációját egymástól elkülönülő grafén és h-BN régiók hozhatóak létre (6. ábra, f). A B-C-N ötvözetek közül a h-BC₂N bizonyult a legstabilabbnak. Az STM képén világosabb és sötétebb foltok váltják egymást, ahol a sötétebbek h-BN-ből, a világosabbak pedig grafénből állnak (6. ábra, g). Oxigén interkaláció során ez a h-BC₂N leválasztható a

Ru(0001) felületéről. Az így kapott réteg képes a látható fény tartományában fotont kibocsátani, így jól használható optikai célokra [4].

A grafén a Rh(111) hordozóval gyengébb kötést mutat, mint a Ru(0001) felülettel és emiatt kevésbé tudnak keveredni a komponensek egymással azok határfelületén. Kétlépcsős szintézissel előállított grafén/h-BN vegyesrétegen a két anyag közt éles 1D határvonal alakult ki. Az előzőleg már tárgyalt karosszék és cikk-cakk illeszkedések az ilyen éles határokon figyelhetők meg [4, 19].

3. Kísérleti háttér

A pásztázó alagútmikroszkópiát (Scanning Tunneling Microscopy, STM) 1981-ben fejlesztette ki Gerd Binnig és Heinrich Rohrer, az IBM kutatói. A módszer alapja, hogy egy hegyes (20-50 nm görbületi sugarú) fémtűt viszünk a minta fölé néhány nanométer távolságra, közéjük feszültséget (0,01-5 V) kapcsolva alagútáram (0,01-100 nA) keletkezik, amelyet elektronikai pozitív visszacsatolással a közöttük lévő távolság szabályozására használunk. A pozicionálást piezoelektromos elemekkel érjük el és így akár atomi felbontás is elérhető (7. ábra). Az alagútáram keletkezésének az elvi oka az úgynevezett alagút-jelenség, amely során egy elektron egy olyan potenciálgáton halad át, amire a klasszikus fizika szerint képtelen lenne, viszont kvantummechanikailag, az elektron hullámtermészetének köszönhetően ez megvalósul [7, 8]. Az STM módszerrel alapvetően a minta felületéről kaphatunk topológiai információt. A leképezésnek több módja is lehet. Ezek közül az egyik, amikor állandó feszültséget kapcsolunk a tűre, majd úgy pásztázzuk végig a mintát, hogy az elektronika a tűt mindig olyan távolságra tartsa a felülettől, hogy a beállított áram ne változzon. Ennek az állandó áramú üzemmódnak a hátránya, hogy a visszacsatolási idő miatt a szabályozás lassú, ami korlátozza a leképezés sebességét. Az állandó magasság módban ez a hátrány kiküszöbölhető. Ez utóbbi üzemmód során a tűt végig azonos magasságon tartjuk és így megyünk végig a felületen, miközben az így kialakuló alagútáram erősségéből állapítjuk meg a minta felületi morfológiáját. Ez esetben a hátrány viszont az, hogy csak atomi síkfelületen lehet alkalmazni, különben a tű valószínűleg beleütközik egy felszíni kiemelkedésbe [8]. Fontos paraméter a felvételi sebesség, vagyis, hogy milyen laterális sebességgel mozogjon az STM-tű; ha túl gyors akkor kevésbé látszódnak a részletek a képen, ha viszont túl lassú, akkor a kép elkészülte nagyon sok időt vesz igénybe és nő az esélye a leképezést végző tű atomi léptékű megváltozásának.



7. ábra

A pásztázó alagútmikroszkóp működési elve és az alkalmazott berendezés fényképe [7, 8].

A legnagyobb beállítható képméret a mi esetünkben $200 \times 200 \text{ nm}^2$, amelyet általában 2-3 perc alatt képeztünk le (WA-Technology STM fej és Soft-DB elektronikai egység GXSM programmal vezérelve). Ezt a mérettartományt leginkább a megfelelő terület megkeresésére használtuk. A felületi szerkezetek megfigyelésére a $100 \times 100 \text{ nm}^2$ alatti méretek a legjobbak, akár egészen $5\text{-}3 \text{ nm}^2$ -ig lemehetünk, ahol már az atomi felbontás is elérhető. A képek minden esetben 512×512 képpontból álltak össze. Ahhoz, hogy kellően jó minőségű képet tudjunk készíteni az STM berendezéssel, megfelelő vákuumra van szükségünk (7. ábra). Ennek oka, hogy mivel közel atomi felbontású képeket készítünk, ezért a leképezést az adszorbeálódó molekulák képesek megzavarni. Tehát ultranagy vákuumot (UHV), 10^{-9} mbar körüli nyomást, kell előállítani. Ehhez az általunk használt vákuum berendezésben három szivattyú áll rendelkezésünkre: rotációs, turbomolekuláris és iongetter szivattyú. Ez utóbbi azért is fontos, hogy a készülék zajkeltése minél kisebb legyen. Egyébként is, mint minden mikroszkópai módszer esetén, a zajscsökkentés első rangú szempont az leképezés során.

A minta előkészítés főbb műveletei (hőkezelés, prekursor anyagok exponálása, fémek párologtatása) a központi manipulátoron történnek, ahol a mintát szabadon tudjuk mozgatni x, y és z tengely mentén, valamint az elfordulás szögét is tudjuk állítani. Ennek segítségével a mintát tudjuk úgy pozícionálni, hogy könnyedén elérjük a különböző vizsgálatokhoz és kezelésekhez (7. ábra). A mintatisztítás során előkészítjük a Rh(111) felület, hogy azon már ne legyen szennyeződés, amikor felvisszük rá a vizsgálni kívánt anyagunkat. Ez három lépésben történik. Először is argon ionágyú segítségével bombázzuk a felületet, $1,5 \text{ keV}$ ionenergiával és $4\text{-}5 \text{ }\mu\text{A}$ ionárammal, amelyet mérni tudunk. A folyamat során becsapódó argon ionok hatásosan porlasztják a felületről szennyező anyagokat. Egy következő lépés

során 1×10^{-7} mbar oxigén gázt engedünk a mintára 1000 K hőmérsékleten, amely során oxidáljuk a felületen lévő további szennyeződések, mint például a felületi szén. Utolsó lépésként pedig tovább fűtjük a felületet 5-10 percre egészen 1250 K-ig. Ezt a tisztítási ciklust egymás után többször is elvégezhetjük, ha úgy érezzük, hogy nem megfelelő a felület tisztasága és simasága.

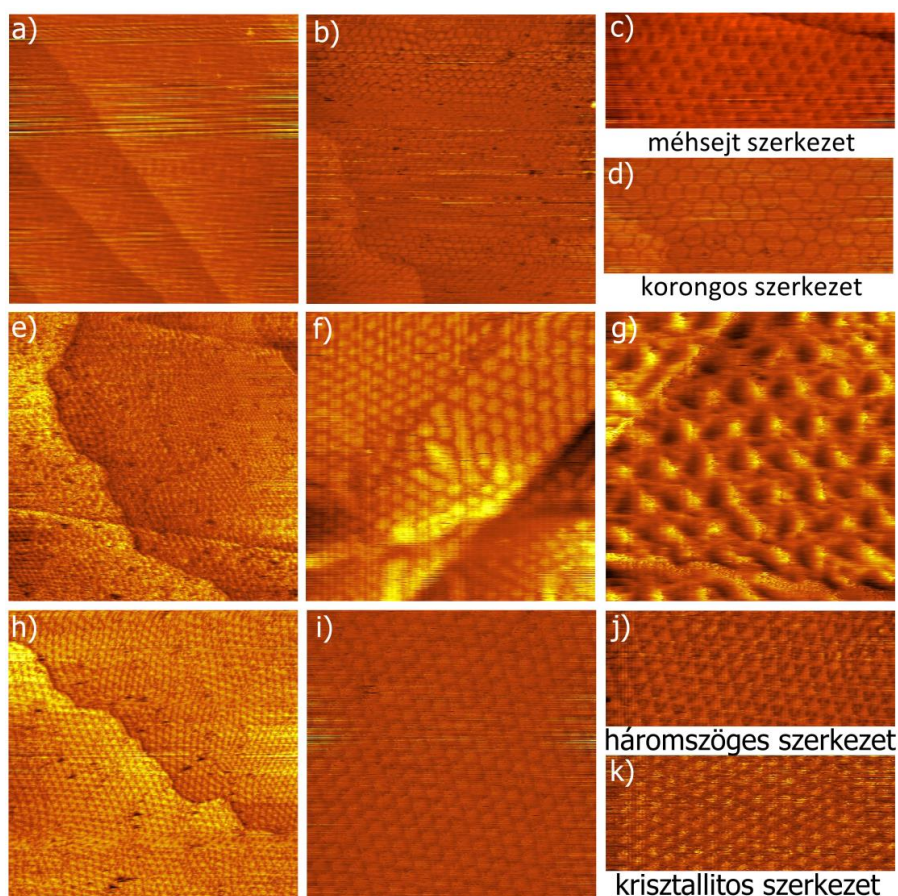
A mintaanyagunkat kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD) módszerével állítjuk elő. Az ehhez szükséges hőmérsékleti és nyomásbeli paraméterek a kívánt kísérlettől függenek. A h-BN monoréteg előállításához borazint ($B_3H_6N_3$), a grafén réteg előállításához pedig benzolt (C_6H_6) használtunk prekursor anyagként. Grafén/h-BN nanokompozit monoréteg előállításához a prekursor gázok keverékét egy előkamrában összegyűjtöttük, majd a megfelelő koncentrációban az Rh(111) felületére irányítottuk, amelyet előtte a szintézis hőmérsékletére fűtöttünk.

4. A kísérleti eredmények ismertetése és értékelésük

A grafén és h-BN egyrétegeket valamint a heteroszerkezeteiket Rh(111) hordozón állítottuk elő kémiai gőzfázis leválasztással (CVD). Ehhez először a grafén és a h-BN szintéziséhez szükséges benzolnak és borazinnak a párolgása során keletkező gőzét két külön finom-gázbeeresztő ultranagy vákuum szeleppel egy előkamrába vezettük úgy, hogy ott 4×10^{-2} mbar nyomás legyen, amelyet egy Piráni típusú nyomásmérővel érzékelünk. A minta exponálását oly módon végeztük, hogy a fenti ún. prekursor anyagokat egy nagyon szűk átmérőjű (~0.1 mm) és kb. 300 mm hosszú nagy fojtású acélsövön engedjük az elővákuum-kamrából az UHV kamrába, ahol a minta és a kapillárisvég kb. 15 mm-re helyezkedett el egymástól. Előzetes becslések és tapasztalatok alapján a fenti körülmények között a hordozóra irányított gőz/gáz a minta felületén megközelítőleg $1,33 \times 10^{-7}$ mbar (1×10^{-7} torr) nyomást produkált. Jól ismert, hogy nagyjából 10^{-6} torr nyomású gőz/gáz szükséges ahhoz, hogy egy másodperc alatt egy szilárdtest felületen található minden egyes atomra statisztikusan egy molekula csapódjon be, amelyet definíció szerint 1 Langmuir (L) expozíciónak nevezünk és a felülettudomány területén általánosan használjuk. Esetünkben a Rh(111) felület h-BN vagy grafén monoréteggel történő teljes borítottságának (komplett 2D réteg) eléréséhez tapasztalat szerint legalább 30 L expozíció volt szükséges, ami 5 perc expozíciós időt jelentett a fenti körülmények között. Az ettől kisebb expozíciókat a művelet időtartama alapján határoztuk meg (1 L például 10 sec expozíciót jelentett).

4.1. h-BN és grafén monoréteg létrehozása és jellemzése Rh(111) felületen

A h-BN monoréteg előállításához 30 L borazint exponáltunk 1050 K hőmérsékleten a Rh(111) hordozóra, majd további 5 percig utófűtöttük a mintát 1050 K-en UHV-ban. A komplett réteg kialakulását pásztázó alagútmikroszkóppal detektáltuk (8. ábra). A $100 \times 100 \text{ nm}^2$ nagyságú (a) kép a kezelés előtt mutatja a tiszta Rh(111) felületet, ahol világosan látszanak az egyenes vonalban (fő kristálytani irányok) futó atomi lépcsők és a viszonylag kiterjedt sima atomi teraszok. Megjegyezzük, hogy egy ilyen felvétel által tudjuk kalibrálni az STM készülékünk x, y, z piezo-meghajtóit a Rh(111) felületre vonatkozó kristálytani adatok alapján. Például ez esetben az atomi lépcsők mért magasságának hibahatáron (általában 3-5%) belül meg kell egyeznie a 0.22 nm értékkel. A 8. ábra (b) képe ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) a fenti borazin-kezelést követően detektált helyzetet mutatja. A kialakuló monorétegen hatszögrácsos szuperrács (nanoháló) jött létre, amelynek átlagos periodicitása 3,2 nm, ami megfelel az



8. ábra

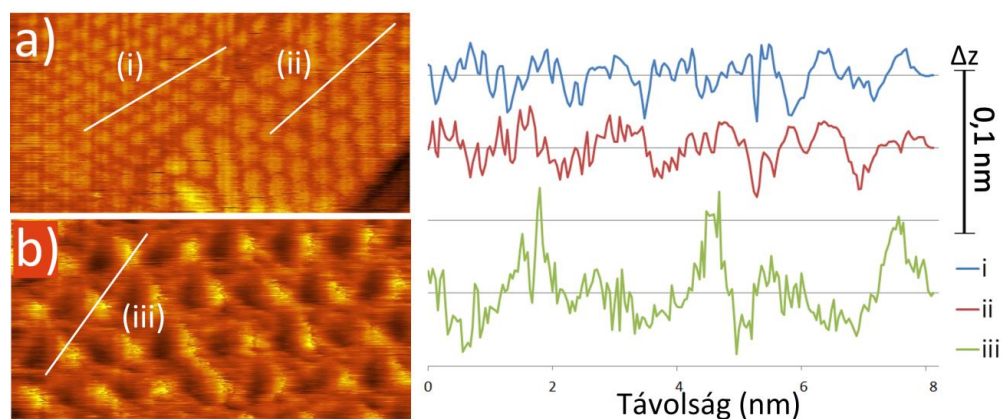
A Rh(111) felületen létrehozott komplett h-BN illetve grafén egyrétegekről készített STM felvételek 30 L expozíciókat követően: (a) a tiszta Rh(111) felület; (b, c, d) a felület 1050K hőmérsékleten végzett borazin expozíciót követően; (e, f, g) 1050 K-en végzett benzol expozíció után; (h, i, j, k) 1100 K hőmérsékleten végzett expozíciót követően. A képek mérete: (a, b, e, h) $100 \times 100 \text{ nm}^2$, (i) $50 \times 50 \text{ nm}^2$, (c, d, j, k) $50 \times 20 \text{ nm}^2$, (f, g) $20 \times 20 \text{ nm}^2$.

irodalomban leírt adatoknak [20, 21]. Érdekes megjegyezni a nanoháló detektálásával kapcsolatban, hogy a felvételi paraméterek és a leképezést végző W-tű állapotától függően különböző módokon jelenhet meg az STM képeken. Az $50 \times 20 \text{ nm}^2$ méretű (c) képen az ún. méhsejt rácsra emlékeztető mintázatot mutat, míg az ugyanilyen méretű (d) képen korongokként jelennek meg a mélyedések. A jelenség okairól komoly irodalmi diszkusszió is folyt, melynek végső megállapítása az volt, hogy nem két eltérő nanoháló fajtáról van szó. Számunkra azonban, mint később látni fogjuk, a különböző grafén/h-BN fázisok azonosítását súlyosan megnehezíti ez a jelenség.

Az 8. ábra 2. és 3. képsorában 30 L benzol exponálásával az 1050 K, illetve az 1100 K-en létrehozott grafénnal borított felület láthatjuk. A grafén nanoháló esetében azt tapasztaljuk, hogy 1050 K-en történő szintézis esetén kevésbé konzisztens és szabályos felületi szerkezet jön létre (e, f, g), mint a magasabb hőmérsékleten végzett szintézisnél. Az utóbbi esetben a grafén nanoháló háromszögekből álló rácsot mutat, melynek laterális periódusa 2,9 nm, s amely megfelel az irodalomból is jól ismert jellemző értéknek. Az (f) képen inkább a krisztallitos szerkezet figyelhető meg, de ez feltételezhetően a fentiekben említett elektronikai hatásnak tulajdonítható a grafén háló esetében is. A nanoháló periodicitása viszont egyes helyeken nagymértékben eltér egymástól, főleg az 1050 K hőmérsékleten történő szintézist követően felvett 8. ábra (e, f, g) képeken figyelhető meg ez a változatosság. Az (f) képen egymás mellett figyelhető meg két eltérő periódussal rendelkező nanoháló, annak ellenére, hogy mindkettő grafén. A két területnek a periódusa 1,5 és 1 nm körül van, ami meg se közelíti az irodalmi 2,9 nm-es értéket. A (g) képen viszont már a jól ismert 2,9 nm periódusú hálót detektáltuk ugyanarról a felületről. A 9. ábrán bemutatjuk a (a) és (b) képek magasságprofiljait. Látható, hogy a (i) vonal mentén a periódus nagyjából 1 nm és a magasan és a mélyen fekvő pontok közti szintkülönbség körülbelül 0,025 nm. Az (ii) szakasz mentén a szintkülönbség 0,03 nm és a hosszúsági periódusa 1,5 nm. Az irodalomban a grafén nanohálóra 2,9 nm-es periodicitást és 0,030 nm-es magasságbeli különbséget írnak, ami megfelel az 9. ábra (b) képen bejelölt (iii) szakasz értékeinek. 1100 K hőmérsékletű szintézis esetén már nem tapasztalunk ekkora mértékű eltéréseket a különböző területek között. Az 8. ábra alsó képsorában, tehát a 1100 K-en történt szintézist követően, a laterális periodicitás a hibahatáron belül mindenütt 2,9 nm érték körül van (h, i). A (j) és a (k) képen a grafén háló két leképezési módja látható, a krisztallitos és a háromszöges szerkezetek. Megfigyelhető még, hogy míg a tiszta felületet jellemző 8. ábra (a) képen a Rh(111) az atomi teraszok szélei szinte teljesen egyenesek, azonban a grafén képződése után kifejezetten egyenetlen (8. ábra e, h). Ez azzal magyarázható, hogy a magas hőmérsékletű mintán a grafén réteg képződése során

a viszonylag instabil Rh lépcsők atomjai is elmozdulnak (felületi diffúzió) a helyükről, emiatt a teraszok széle hullámos lesz és lehűlés közben ez csak részben tud visszarendeződni. A visszarendeződést a kialakuló és egyre komplettebb grafén fedőréteg is akadályozhatja.

Mivel 1100 K hőmérsékleten tapasztaltuk a szintetizált mintával kapcsolatban a legnagyobb stabilitást és konzisztenciát, ezért a továbbiakban ezen a hőmérsékleten végeztük későbbiekben a kísérleteinket.



9. ábra

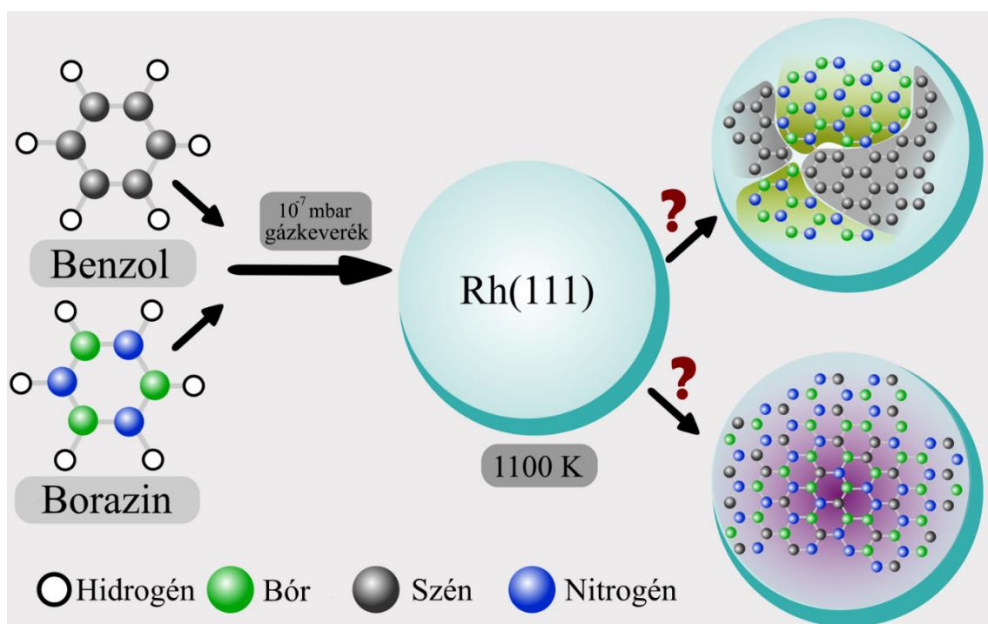
A Rh(111) felületen 1050 K hőmérsékleten kialakított (lásd fenn) grafén rétegen felvett $20 \times 10 \text{ nm}^2$ méretű STM képeken (a, b) látható periodikus szerkezetek magasságprofil görbéit a bejelölt vonalak (i, ii, iii) mentén.

4.2. Benzol és borazin gőzfázisú keverékéből előállított horizontális grafén/h-BN nanokompozitok vizsgálata Rh(111) felületen

A 10. ábra egy képi szemléltetés arról, hogy mit akartunk elérni a következő kísérlet sorozattal. Első lépésben a két prekursor (borazin és benzol) gőzéből keveréket állítottunk elő egy előkamrában, 3/1, 1/1, 1/3 és 1/9 borazin/benzol arányok mellett. Ezután ebből szintetizáltuk CVD eljárással a h-BN/grafén vegyesrétegeket a Rh(111) felületen. Ehhez minden esetben 30 L expozíciót használtunk 1100 K hőmérsékleten és még a gáz felvitelének leállítását követően 5 percig utófűtöttük szintén 1100 K-en. Ezután behelyeztük az STM mérőfejbe. A 10. ábra szemléletesen mutatja a kísérleti programot és a fő célját, vagyis hogy ezzel a szintézis módszerrel milyen morfológiájú vegyesrétegeket tudtunk kimutatni ill. előállítani. Két fajta szerkezetre számítottunk. Az elsőben a h-BN és a grafén külön-külön szigeteket alkot és ezen régiók határukon összenőnek egymással, vagy egy másik fajta szerkezet, ahol a B, C és N atomok egymással teljesen elkeverednek és egy új fajta B-C-N réteget hoznak létre.

A több hétig tartó mérési sorozat legjellemzőbb felvételeit a 11. ábrán foglaltuk össze, amelynek jobb oldalán feltüntettük az éppen alkalmazott borazin/benzol keverési arányokat.

Az egyes képsorokban különböző méretű és számos felvételtől kiválasztott képeket láthatunk, ahol a keverési arány mindig ugyanaz volt.

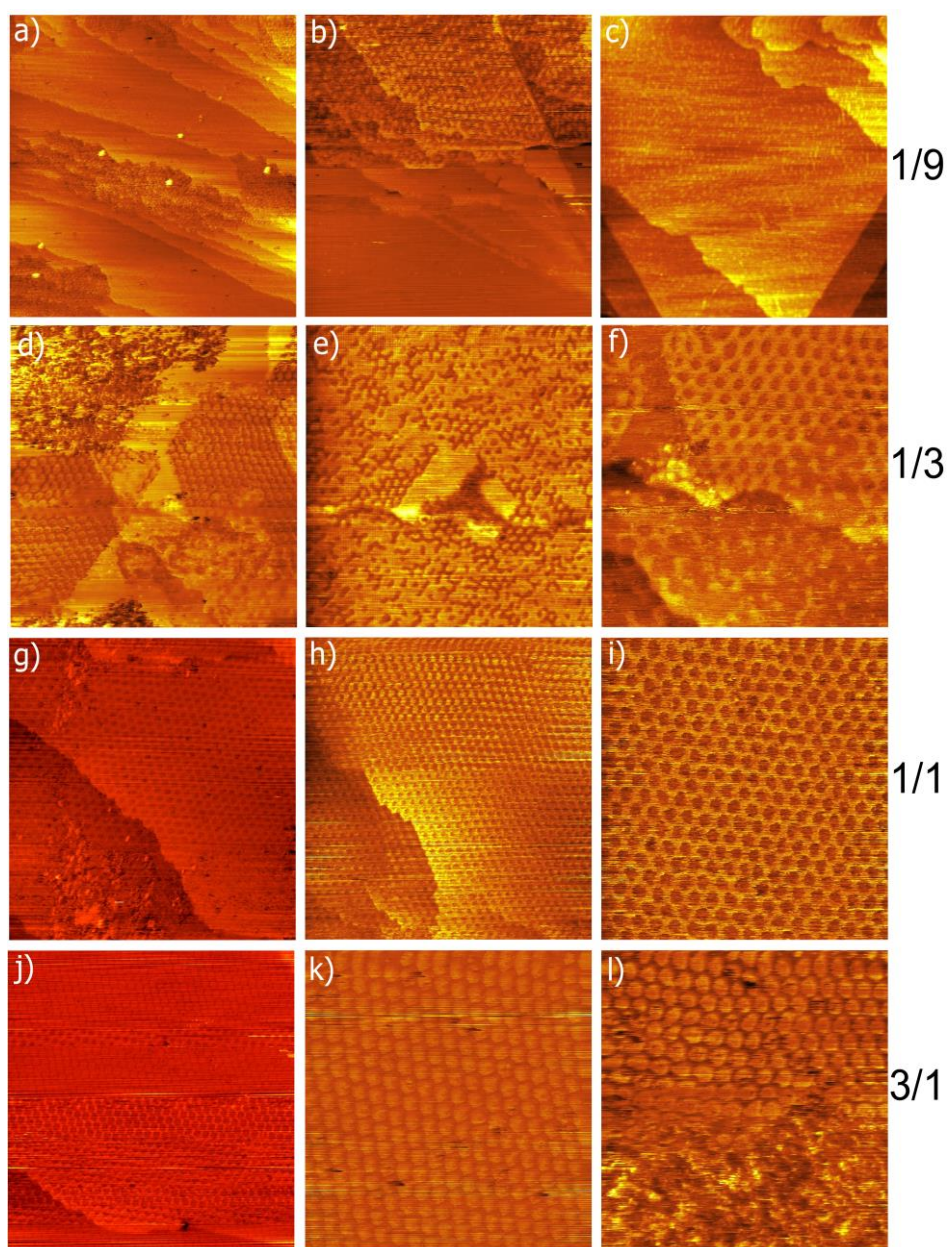


10. ábra

Borazin/benzol különböző arányú keverékből létrehozandó h-BN/grafén monoréteg vizsgálatának terve és a várt eredmény előre jelzése.

A 11. ábra (a-c) képe az 1/9 arányú borazin-benzol keverékkel (tehát nagyon kevés borazint tartalmazó) keverékkel nyert eredményt mutatja. A nagy léptékű ($200 \times 200 \text{ nm}^2$) (a) képen a felület 80-85%-ban sima területeket mutat, rendezetlen régiók ez esetben nem láthatók és a nanohálós területek aránya csak 15-20%. Az utóbbi felületrészen alapvetően grafént azonosítottunk. Az 11. ábra (b) képe háromszöges mintázatot mutat, amely periodicitása 2,9 nm. A borazin mennyisége túl kicsi ahhoz, hogy önállóan és tisztán szuperrácsot képezzen, viszont kialakul egy szuperrács mentes sima terület (lásd a (c) kép), ami a fenti fejtegetéseink alapján azt jelentheti, borazin igen aktívan és atomi finomságban beépül a grafénrétegbe, és ezzel nagyméretű, egybefüggő B-C-N vegyesszerkezetet hoz létre. Az 11. ábra $50 \times 50 \text{ nm}^2$ méretű (c) képen feltételezésünk szerint egész területet ilyen B-C-N szerkezet borítja.

A következő kísérletet 1/3 arányú borazin/benzol eleggyel végeztük el (11. ábra d, e, f). Az $100 \times 100 \text{ nm}^2$ nagyságú (d) kép rendkívül szépen mutatja, hogy ez esetben mennyire heterogén szerkezetek jelennek meg. A néhol felismerhető h-BN nanoháló és a rendezetlen régiók mellett egy harmadik féle szerkezetet is megfigyelhető, s ezek a tartományok egymás mellett helyezkednek el. E szerkezetnek az érdekessége, hogy szinte teljesen sima, alig



11. ábra

Borazin és benzol prekursorok különböző arányú keverékéből (borazin/benzol) 30 L expozícióval a Rh(111) felületen 1100 K hőmérsékleten képződő hetero egyrétegekről felvett STM képek. A 2D monorétegek képződését követően a mintát 1100 K illetve 1150 K hőmérsékleten ultranagy vákuumban 5 percig hőkezeltük. A képek mérete: (a) $200 \times 200 \text{ nm}^2$, (b, c, d, e, g, j) $100 \times 100 \text{ nm}^2$, (f, h, i, k, l) $50 \times 50 \text{ nm}^2$.

tartalmaz egyenetlenségeket, de aránya az összterülethez képest lényegesen kisebb, mint az előző 1/9 aránynál láttuk. Emellett keveredhet is egymással a sima és a h-BN-t tartalmazó zóna, ahogy az az (e) képen is látszik. Feltételezhetően ennek az az oka, hogy a sima területek is tartalmaznak szénrel szennyezett h-BN réteget. Ezekben a régiókban valószínűsíthetően B, N és C atomok keverednek egymással, B-C-N vegyesszerkezetet kialakítva. A (d) képen egy ilyen sima terület látszik nagyobb nagyításban. Látható, hogy valójában nem teljesen sima a

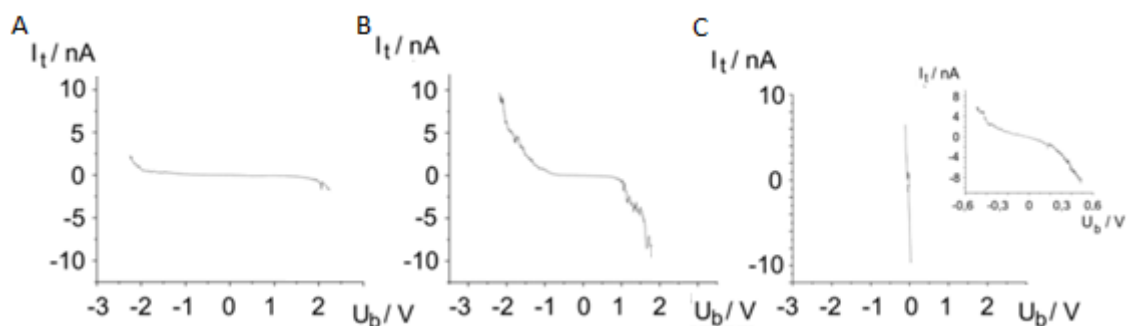
felülete, hanem világosabb szakaszok találhatók rajta, amelyek mintha nanoháló darabkák lennének. Ezekről a szakaszokról azt sejtjük, hogy szénláncok lehetnek.

A harmadik kísérlet sorozatban 1100 K hőmérsékleten állítottuk elő a grafén/h-BN vegyesréteget 1/1 arányú borazin-benzol elegyből (11. ábra g, h, i). Mindhárom kép világosan mutatja, hogy itt alapvetően h-BN nanoháló és szuperrács uralkodik a Rh(111) felületen, a jól ismert kb. 3,1 nm-es periodicitással, bár itt-ott található néhány rendezetlen szerkezetű tartomány is. A 11. ábrán a (g) kép egy rendezetlen szalagszerű alakzatot mutat és egy nagyobb egybefüggő régióban végződik. Az 1/1 arányú borazin és benzol keverék már nem bizonyult megfelelőnek vegyesréteg előállításához, ugyanis ekkora arány esetén már túl nagy a borazin mennyisége ahhoz, hogy mindkét komponensből rendezett szerkezetű régiók vagy atomosan keveredő tartományok alakulhassanak ki.

Az előbbi eset után már nem várjuk, hogy 3/1 arányú borazin és benzol keverékéből lényegesen mást kapnánk, mint 1/1 esetben. Az 11. ábra (j, k, e) képei meg is erősítik ezt a várakozásunkat. A minta nagy részén a h-BN/Rh(111) rendszerre nagyon emlékeztető hatszögrácsos nanoháló figyelhetünk meg, amelynek a periodicitása nagyjából 3,2 nm. A 11. ábra (j) képen megfigyelhetjük a már korábban említett nanoháló mintázat eltéréseit a h-BN rétegben. Mind a háló mintázata és periódusa is azt igazolja, hogy a felületen csak h-BN található mégis eltér a megjelenése. A kép felső részén korongos, a negyede környékén méhsejt rácsos, a felénél drótháló szerű mintázat látható. Feltehetőleg a leképezés során az instabil W-tű formálódása miatt változik meg mintázat és nem azért, mert ezeken a helyeken másmilyen lenne a nanoháló. A grafénra emlékeztető mintázatú vagy periódusú nanohálót azonban egyáltalán nem figyeltünk meg a leképezés során, ellenben találtunk néhány rendezetlen szerkezetű régiót (11. ábra e). A grafén képződés lefékeződését főként azzal magyarázhatjuk, hogy a borazin bomlásából származó hidrogén nagy reakcióképességet mutat a felületi szénnel, s a kialakuló szénhidrogén molekulák nagy valószínűséggel deszorbeálódnak.

A vizsgált felület közel atomi léptékű elektronszerkezetéről (a Fermi-szint körül) pásztázó alagút-spektroszkópiai mérésekkel (STS, Scanning Tunneling Spectroscopy) kaphatunk információt. Az STS módszer lényege az, hogy az STM-tűvel alagutazási feltételek mellett egy adott pontra állunk, majd a mintatű távolság szabályozásának (pozitív visszacsatolás) kikapcsolása mellett detektáljuk az alagútáramot (I_t) a feszültség (U_b) folyamatos változtatásával (általában szimmetrikusan a negatív feszültség értékektől a pozitív értékekig). Ezen spektrum zéró feszültségű értéke a Fermi-szintnek felel meg. A különböző feszültségeken mérhető alagútáram első közelítésben a Fermi-szint körüli betöltött ill.

betöltetlen elektron-állapotok sűrűségével arányos. Ha egy anyag tiltotsávval rendelkezik, akkor lesz olyan feszültség-tartomány, ahol közel zérus alagútáramot kapunk, vagyis a tiltotsáv értéke leolvasható a spektrumból.



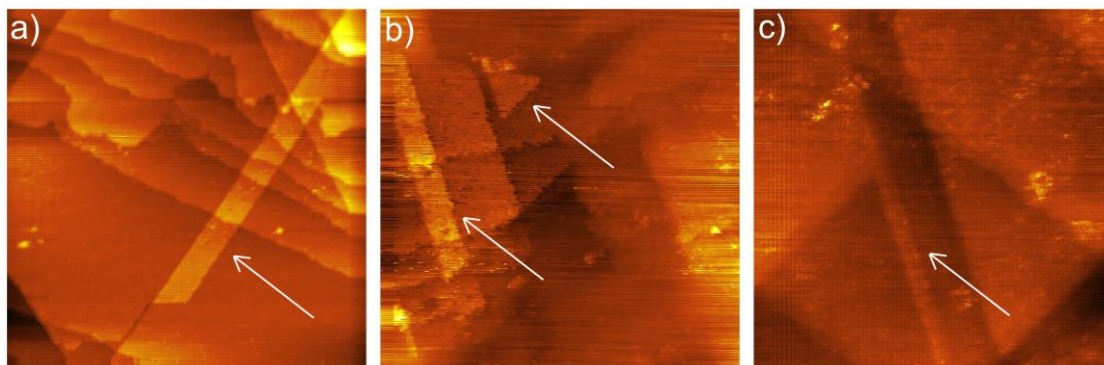
12. ábra

Alagútáram (I - U) spektrumok különböző felületeken: (A) h -BN, (B) az újonnan észlelt kevert B-C-N fázis, (C) grafén.

A jelen munkában vizsgált h -BN réteg nagy tiltott-sávval rendelkezik, miközben a grafén esetében a tiltotsáv szélessége nulla. A 12. ábra (A) spektrumát egy h -BN monoréteggel bevont Rh(111) felületen vettük fel és a várakozásnak megfelelően zérustól lényegesen eltérő áramérték $-2, 0$ V alatt ill. $+1,8$ V felett detektálható ami azt jelenti, hogy legalább 4 eV széles a tiltotsáv. Jelentősen más a helyzet a grafénnel borított Rh(111) felületen (12. ábra C). A zérus feszültség körüli néhány tized voltos tartományban az alagútáram intenzíven és közel lineárisan változik a feszültséggel, ami különösen jól látható a jobb oldali betét ábrán. Ha tehát igaz az a fentebb leírt feltételezésünk, hogy a 11. ábrán bemutatott STM képek (a-f) alapján B-C-N vegyesszerkezet is kialakul, akkor ennek meg kell jelennie az I - V spektrumon is. A korábban leírtak szerint a borazin/benzol arány kisebb értékeinél ($1/3$ ill. $1/9$) kialakul egy új fázis, egy nanoháló-mentes sima terület. Egy ilyen felületi tartományon felvett I - U spektrumot mutat a 12. ábra B grafikonja. A tiltott-sáv szélessége szempontjából nyilvánvalóan egy közbülső helyzet állt elő, ahol a zérus áram tartomány kb. $2,5$ eV. Ez az érték jól megfelel a B-C-N félvezető anyagokra jellemző tiltott-sáv értékének. Ez az jelentheti, hogy a BN és a C komponens atomi finomságban épül egymásba és ezzel kiterjedt kétdimenziós B-C-N vegyesszerkezet jön létre.

4.3. Néhány további megfigyelés a h-BN/grafén vegyes monorétegekről

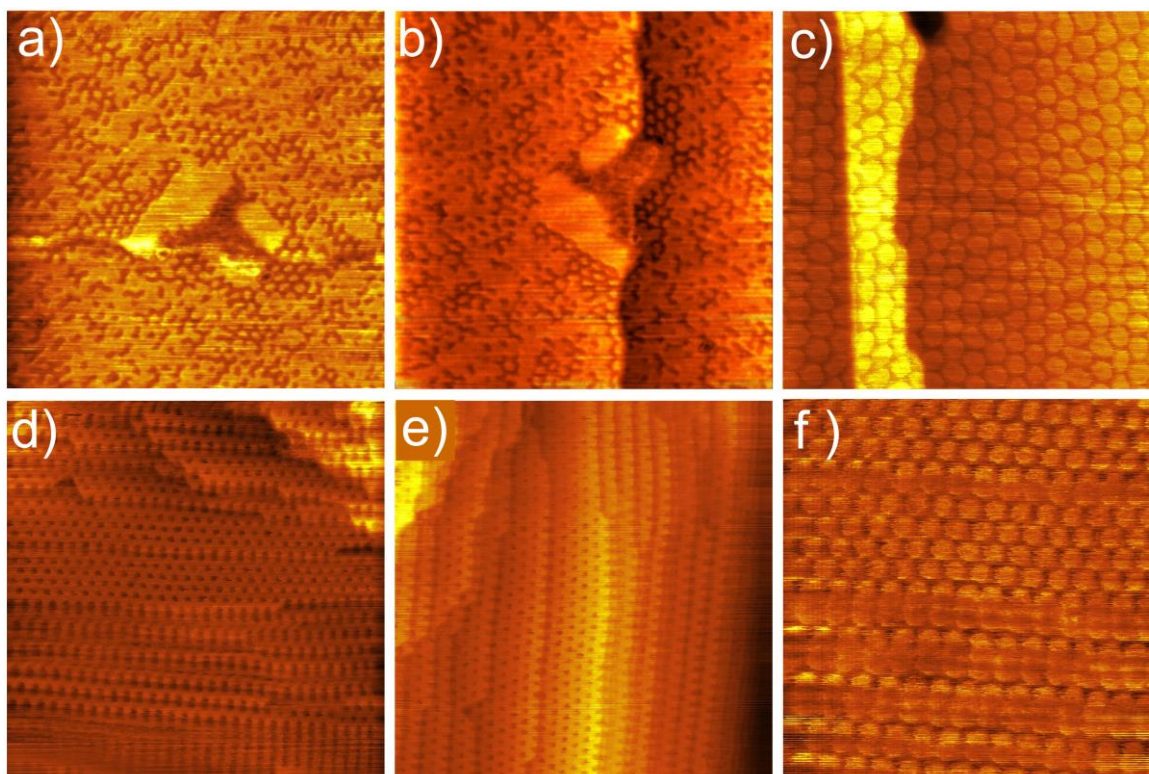
A vegyesrétegek szintézise során néha különleges nanoszerkezetek létrejöttét is megfigyeltük. Ilyenek például az ún. nanoszalagok. A 13. ábra (a) képen jól látható egy nanoszalag és annak az egyik vége. A szalag magassága nagyjából 0,2 nm a szélessége pedig 7,5 nm. Ez a szalag a 1/9 arányú borazin-benzol elegyből képzett vegyesréteg felületén jött létre egy B-C-N vegyesszerkezetű területek fölött, miután a mintát 1150 K-en 5 percig hőkezeltük. A 13. ábra (b) és (c) képein látható szén nanoszalagok tiszta grafén monoréteg szintézise során alakultak ki. A (b) kép esetében a 30 L benzolt vittünk föl a hordozó felületére 300 K hőmérsékleten, majd ezt a mintát fűtöttük fel 1100 K hőmérsékletre. Ez a módszer alkalmas részborítottság elérésére, mivel 300 K-en nem tudnak olyan nagy arányban megtapadni a benzol molekulák a felületen, hogy komplett grafén réteg alakulhasson ki, míg magas hőmérsékleten az expozíció alatt folyamatosan bomló benzol molekulák folyamatos szénforrást jelentenek. Az így keletkezett nanoszalag szélessége 4 nm, vastagsága pedig az előző példához hasonlóan 0,2 nm. A mellette látható háromszög alakzat egy nanoszalag kezdemény lehet, amely nem tudott még szalaggá fejlődni. A (c) képen látható nanoszalag az általunk általánosan alkalmazott (1100 K, 30 L) előállítási körülmények között képződött a benzolból történő grafén réteg szintézise során. Ez esetben 2,5 nm szélességet és az előzőeknél egy kicsit kisebb (0,15 nm) vastagságot mértünk.



13. ábra

Rh(111) felületen detektált nanoszalagok (nyíllal jelezve) tiszta vagy kevert benzol és borazin pekursorok alkalmazásával előállított 2D anyagok vizsgálata során. Az előállítási körülmények részleteit lásd a szövegben. Az STM képek mérete: (a) $100 \times 100 \text{ nm}^2$, (b, c) $50 \times 50 \text{ nm}^2$.

Bizonyos esetekben a leképezés normál X-Y pásztázási irányaitól jelentősen függhet a detektált kép megjelenése. A következőkben erre mutatunk be néhány példát. Abban az esetben, ha a Rh(111) felületén lévő teraszok lépcsői párhuzamosan futnak a leképezés X-irányával, akkor a készülék nem tudja valóságként megjeleníteni azokat (14. ábra). Ilyen



14. ábra

A leképezés x-y irányának változtatásával elérhető javulás a program által adott vizuális megjelenítésben. (a, d) A szokásos leképezési irányok alkalmazásával nyert képek és az ugyanazon területekről (b, e) 90°-kal elforgatott irányú leképezéssel kapott képek. (c) A szokásoshoz képest 90°-kal elforgatott irányban felvett sziget képe, amely normál leképezésben alig látszik. (f) A (d) kép bal alsó részéről normál leképezéssel felvett nagyított kép, amely az atomi lépcsőket csupán furcsa képhibákként mutatja és nanoháló periódusának megváltozását mutatja. A képek mérete: (a, b, d, e) $100 \times 100 \text{ nm}^2$, (c, f) $50 \times 50 \text{ nm}^2$.

esetben előfordul, hogy nem látszódnak a lépcsők, mert a készüléket vezérlő szoftver kiegyenlíti a szomszédos teraszok magasságát a leképezés során. Ennek kiküszöbölésére a leképezés irányát érdemes 90°-kal elforgatni, hogy a teraszélek (lépcsők) merőlegesen álljanak rá. Ilyen leképezési páros látható a 14. ábra (a-b) és (e-f) képein. Az (a) és (e) képeken elforgatás nélkül látható a mintafelület, ilyenkor egyáltalán nem láthatóak a teraszélek és a felületen lévő nanoháló úgy tűnik, mintha megnyúlt volna. Elforgatás után viszont láthatóvá válnak az atomi lépcsők (b, e). A c és f képeken közelebbi felvételek látszódnak a lépcsők széleiről. Az (f) képen a lépcső párhuzamos a leképezés X irányával ezért úgy tűnik, mintha néhány sorban megnyúltak volna a nanoháló rácsai. Kérdés, hogy ez valóságos szerkezet-módosulás a lépcső körül, vagy csak virtuális jelenség. Ennek eldöntésére a (c) kép ad támpontot, ahol jól megfigyelhető, hogy a lépcsőéleken fekvő nanoháló (szuperrács) valóban az eggyel alacsonyabban lévő teraszon már másik fázisban folytatódik. A háló rácsai által alkotott sorok ugyanúgy megmaradnak, azonban a félbe vágott szuperrács már nem ugyanúgy folytatódik a szomszédos teraszon. Ezért tűnhet megnyúltak a nanoháló

lépcsőre merőleges periódusa abban az esetben, ha nem látszanak a teraszélek a leképezés iránya miatt. Tehát a jelenség valós, amit az atomi lépcsők okoznak. A 14. ábra (c) képen lemérve, a látszólagos megnyúlás értékét azt tapasztaltuk, hogy átlagosan 4,1 nm hosszúak ezek a rácok, szemben a teraszon mérhető 3,2 nm periódussal.

5. Összefoglalás

A vizsgálataink témája horizontális grafén/h-BN vegyesrétegek létrehozása volt Rh(111) felületen benzol és borazin prekursorokból. Az így előállított felületek morfológiáját pásztázó alagútmikroszkópiával (STM) vizsgáltuk.

Ennek megvalósításához benzol és a borazin gázkeveréket használtunk prekursor anyagként és 30 L expozíciót adtunk a felületre 1100 K hőmérsékleten. A kísérletet a két prekursor különböző arányú keverékével szisztematikusan vizsgáltuk, 3/1, 1/1, 1/3 és 1/9 borazin-benzol keverési arányok esetén. Ezek során azt tapasztaltuk, hogy a borazin bomlásából származó hidrogén fékezi a kiterjedtebb grafén szigetek képződését. Ily módon, abban az esetben, ha a borazin aránya nem elég alacsony, nem tud megkezdődni a grafén réteg növekedése. Amikor 3/1 és 1/1 arányban alkalmaztunk borazint és benzolt akkor egyfajta fázist észleltünk, amit h-BN nanohálóként azonosítottunk. 1/3 aránynál már egy újabb fázis is feltűnt, ami alapján B-C-N vegyesszerkezet kialakulására következtettünk, ahol keverten helyezkednek el a B, N és C atomok a gyűrűkben. 1/9 arányú keverék esetében már ki tudott alakulni a grafén háló, emellett tovább nőtt a B-C-N fázis aránya. Ezen a területen készített STS spektrum is arra utal, hogy itt ez a bizonyos B-C-N vegyesszerkezet található, ugyanis az itt kapott tiltott sáv szélesség átmenetet képez a grafén és a h-BN tiltott sávjának szélessége között.

Irodalom

- [1] - Bhimanapati, G. R., Lin, Z., Meunier, V., Jung, Y., Cha, J., Das, S., Xiao, D., Son, Y., Strano, M. S., Cooper, V. R., Liang, L., Louie, S. G., Ringe, E., Zhou, W., Kim, S. S., Naik, R. R., Sumpter, B. G., Terrones, H., Xia, F., Wang, Y., ... Robinson, J. A. (2015). Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene. *ACS nano*, 9(12), 11509–11539. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05556>
- [2] - Miró, P., Audiffred, M., Heine, T. (2014). An atlas of two-dimensional materials. *Chemical Society reviews*, 43(18), 6537–6554. <https://doi.org/10.1039/c4cs00102h>
- [3] - Li, X., Tao, L., Chen, Z., Fang, H., Li, X., Wang, X., Xu, J., & Zhu, H. (2017). Graphene and related two-dimensional materials: Structure-property relationships for electronics and optoelectronics. *Appl. Phys. Rev.*. Vol. 4(2):021306-. DOI: 10.1063/1.4983646
- [4] – Li, Q., Liu, M., Zhang, Y. and Liu, Z. (2016), Hexagonal Boron Nitride–Graphene Heterostructures: Synthesis and Interfacial Properties. *Small*, 12: 32-50. <https://doi.org/10.1002/sml.201501766>
- [5] - Wang, J., Ma, F., & Sun, M. (2017). Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications. *RSC advances*, 7, 16801-16822. doi: 10.1039/c7ra00260b
- [6] - Gao, Y., Zhang, Y., Chen, P., Li, Y., Liu, M., Gao, T., Ma, D., Chen, Y., Cheng, Z., Qiu, X., Duan, W., & Liu, Z. (2013). Toward single-layer uniform hexagonal boron nitride-graphene patchworks with zigzag linking edges. *Nano letters*, 13(7), 3439–3443. <https://doi.org/10.1021/nl4021123>
- [7] Güntherodt H.-J., Wiesendenger R. (1992). *Scanning Tunneling Microscopy I*. SpringerVerlag.
- [8] https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_tunneling_microscope.
- [9] Batzill, M. (2012). The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects. *Surface Science Reports*, 67, 83-115. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.12.001>
- [10] Laskowski, R., Blaha, P. (2008). Unraveling the structure of the h-BN/Rh(111) nanomesh with ab initio calculations. *Journal of Physics. Condensed Matter : an Institute of Physics Journal*, 20(6), 064207. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/6/064207> [11] – Ye, R., Tour, J. M. (2019). Graphene at Fifteen. *ACS nano*, 13(10), 10872–10878. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06778>
- [11] Bolotin, K., Sikes, K.J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P. Stormer, H.L.. (2008). Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. *Solid State Communications*. 146. 351-355. 10.1016/j.ssc.2008.02.024.

- [12] Weng, Q., Wang, X., Wang, X., Bánod, Y., & Golberg, D. (2016). Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications. *Chemical Society reviews*, 45(14), 3989–4012. <https://doi.org/10.1039/c5cs00869g>
- [13] Ye, R., Tour, J. M. (2019). Graphene at Fifteen. *ACS nano*, 13(10), 10872–10878. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06778>
- [14] Sang, M., Shin, J., Kim, K., Yu, K. J. (2019). Electronic and Thermal Properties of Graphene and Recent Advances in Graphene Based Electronics Applications. *Nanomaterials* (Basel, Switzerland), 9(3), 374. <https://doi.org/10.3390/nano9030374>
- [15] Yankowitz, M., LeRoy, B. J., Xue, J. (2014) Graphene on hexagonal boron nitride. United Kingdom. doi:10.1088/0953-8984/26/30/303201.
- [16] Hernádi K., Kónya Z. (2012) Nanokompozitok. <http://eta.bibl.u-szeged.hu/1325/1/nanokompozitok.pdf>
- [17] Wang, J. & Ma, F. & Liang, W. (2017). Electrical Properties and Applications of Graphene, hexagonal Boron Nitride (h-BN) and Graphene / h-BN Heterostructures. *Materials Today*. 2. 6-34. 10.1016/j.mtphys.2017.07.001.
- [18] Küster, K., Hooshmand, Z., Rosenblatt, D. P., Kosłowski, S., Le, D., Starke, U., Rahman, T. S., Kern, K., Schlickum, U. (2021) Growth of Graphene Nanoflakes/h-BN Heterostructures. *Adv. Mater. Interfaces* 8, 2100766. <https://doi.org/10.1002/admi.202100766>
- [19] Nascimento, R., Moraes, E., Matos, M., Prendergast, D., Manhábosco, T., Oliveira, A., Chacham, H., Batista, R. (2019). Graphene/h-BN In-Plane Heterostructures: Stability, Electronic and Transport Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*. 123. 10.1021/acs.jpcc.9b02491.
- [20] Gubó, R., Vári, G., Kiss, J., Farkas, A. P., Palotás, K., Óvári, L., Berkó, A., & Kónya, Z. (2018). Tailoring the hexagonal boron nitride nanomesh on Rh(111) with gold. *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, 20(22), 15473–15485. <https://doi.org/10.1039/c8cp00790j>
- [21] Bicsák B. (2019) Rh(111) felületen kialakított hBN monoréteg módosítása Ar⁺ bombázással: STM vizsgálatok. <http://diploma.bibl.u-szeged.hu/id/eprint/86689/>