

GRAFÉN/ARANY HIBRID NANOSZERKEZETEK VIZSGÁLATA PÁSZTÁZÓ ALAGÚTMIKROSZKÓPIÁVAL

Pálincás András

*Magyar Tudományos Akadémia, Energiatudományi Kutatóközpont, Műszaki Fizikai és
Anyagtudományi Intézet, tudományos segédmunkatárs
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Természettudományi Kar, Fizikai
Tudományok Doktori Iskola, PhD-hallgató, palinkas.andras@energia.mta.hu*

Molnár György

*Magyar Tudományos Akadémia, Energiatudományi Kutatóközpont, Műszaki Fizikai és
Anyagtudományi Intézet, tudományos főmunkatárs. molnar.gyorgy@energia.mta.hu*

Osváth Zoltán

*Magyar Tudományos Akadémia, Energiatudományi Kutatóközpont, Műszaki Fizikai és
Anyagtudományi Intézet, tudományos munkatárs. osvath.zoltan@energia.mta.hu*

Absztrakt

A grafén már egy évtizede a nanotechnológiai kutatások középpontjában álló kétdimenziós kristály; mind az alap kutatásban, mind az ipari szereplők körében fokozódó érdeklődés övezi. Sokat ígérő fizikai tulajdonságainak optimális kihasználásához azonban elengedhetetlen a környezettel, a hordozó felülettel való kölcsönhatásának részletes vizsgálata. A grafénből és különböző fém nanorészecskékből kialakított hibrid szerkezetek új, előnyös tulajdonságokkal rendelkezhetnek a grafén és a nanorészecske közötti kölcsönhatásnak köszönhetően.

Munkánkban grafit hordozón kialakított grafén/arany hibrid nanoszerkezeteket vizsgáltunk pásztázó alagútmikroszkóppal (STM) és alagútspektroszkópiával (STS). A fő célunk az volt, hogy feltárjuk a grafén állapotosságában az arany nanorészecskékkel való kölcsönhatásnak köszönhető változásokat. Állandó áramú STM méréssel vizsgáltuk az arany nanorészecskékre helyezett grafén topográfiáját, illetve STS üzemmódban mértük a töltéshordozók állapotosságát. Megállapítottuk, hogy az arany hordozó jelenléte jelentősen befolyásolja a grafén lokális állapotosságát. Ez függ az arany és a grafén közötti csatolástól, az arany kristályszerkezetétől, valamint a két kristályszerkezet – a grafén és arany – egymáshoz képesti elforgatásának mértékétől is.

STM-mel megfigyeltük a grafén és az arany felület kristályszerkezetének egymáshoz viszonyított elforgatásából adódó, néhány nanométer periódusú ún. moiré mintázatokat. Megállapítottuk, hogy a moiré mintázat periódusa is modulálja a grafén lokális állapotosságát. Ezzel ellentétben, azokon a részeken ahol nem figyeltünk meg moiré mintázatot, a grafén állapotosság görbéje nem mutatott grafénos (lineárisan növekvő) jellegű, feltehetően az aranyhoz való erős csatolás miatt. Ezekre a részeken inkább fémes karakterisztikákat mértünk, amelyekből kimutattuk a grafén alatt lévő kristályos arany Shockley-féle felületi állapotát is.

A mintákat különböző hőmérsékletű hőkezeléseknek vetettük alá, és vizsgáltuk a hőkezelésnek az arany nanorészecske felületi kristályosodására gyakorolt hatását. Megállapítottuk, hogy hőkezelés hatására az arany nanorészecske 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.

Kulcsszavak: Grafén, nanotechnológia, moiré, nanoszerkezet, szilárdtestfizika

1. Bevezetés

A 2004-ben felfedezett grafén 0 mára a nanoméretű anyagok vizsgálatának 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.

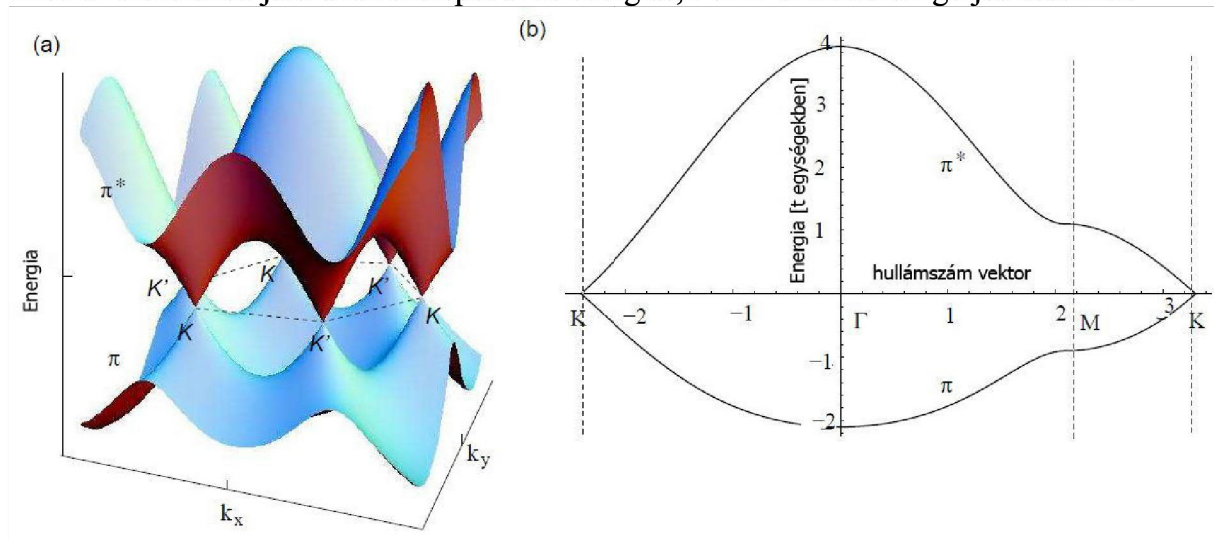
A grafén jövőbeni ipari felhasználhatóságánál kiemelten fontos szerepet játszik, hogy megbízható módszereket dolgozzunk ki a nagy méretben történő előállításához és a fizikai tulajdonságainak a szabályozásához. A legelterjedtebb előállítási módszer a kémiai gőzfázisú leválasztás (Chemical Vapor Deposition, CVD). Általában réz felületre választanak le grafént 0, ugyanis rézben a szén oldhatósága kisebb, mint egyéb fémekben és a réz felülete katalizálja a prekursor gázok bomlását, így a szén kiválását. Az elsőként kialakuló réteg már elfedi a réz felületet, így blokkolja további rétegek kialakulását, így könnyen választható le egyetlen atomi réteg grafén a réz felületre. Különösen fontos tehát megértenünk a fém felület és a grafén között lejátszódó fizikai folyamatokat. Mind a mechanikai, mind az elektromos tulajdonságok nagyban függhetnek a hordozóval való kölcsönhatástól, ami a jövőbeli eszközeink teljesítményét is számottevően befolyásolhatja 0.

A grafén széleskörű ipari alkalmazhatóságához elengedhetetlen, hogy megfelelően tudjuk kontrollálni a tulajdonságait, valamint a kölcsönhatását a környezetével, a hordozó felülettel. Ez utóbbi vizsgálata különösen fontos, hiszen a grafén a jövőben valamilyen hordozó felületen, szigetelőn, fémen vagy félvezetőn, egy atomi réteg vastagságú bevonatként lesz alkalmazható 0. A tanulmányunkban bemutatott eredmények a grafénnal bevont fém felületek lokális elektronszerkezetének tervezett kialakításához járulhatnak hozzá.

Másrészt a grafént a mechanikai tulajdonságai és az áthatolhatatlansága a külső atomokra pl. oxigénre nézve alkalmassá tehetik korróziótól védő bevonatként történő alkalmazásokra. Emellett a grafén jól definiált kristályszerkezete a tömbi anyag felületén is okozhat változásokat, ahogy arra az alábbiakban rámutatunk. Nem mellékesen a grafén jelenléte is olyan hatást gyakorolhat az alatta lévő hordozóra, amely mind kristály-, mind elektronszerkezeti változáshoz vezethet 0.

1.1. Grafén sáv szerkezete

A grafénban az egyes szénatomok 3 másik szénatommal alakítanak ki erős σ kötést, ez az úgynevezett sp^2 hibridizáció. Mivel a szénatom külső héján négy elektron található, a grafénban minden egyes szénatomhoz tartozik egy π elektron, amely nem vesz részt a kötés felépítésében. Ezek az elektronok játszanak szerepet a kis energiás, Fermi-szint körüli gerjesztéseknél.



3. ábra. A grafén π -elektronjainak sáv szerkezete a szoros kötésű közelítés alapján 0.

Elméleti számolásokból megkapható, hogy két külön sávot (π , ill. π^*) különböztethetünk meg, amelyek kizárólag a K pontokban érintkeznek, ahol 0 az állapotosság. Zérus hőmérsékleten az alsó, vegyérték sáv teljesen betöltött, míg a felső, vezetési sáv teljesen üres, így a Fermi-szint pontosan a két sáv érintkezésénél helyezkedik el. A két sáv érintkezési pontjait, Dirac-pontoknak nevezzük. A Dirac-pontok körüli kis energiás tartományban a diszperziós reláció lineáris.

A grafén lineáris diszperziós relációjának közvetlen következménye, hogy a Dirac-pont körül az állapotosság is lineárisan változik az energiával (ε), az alábbi összefüggés szerint 0:

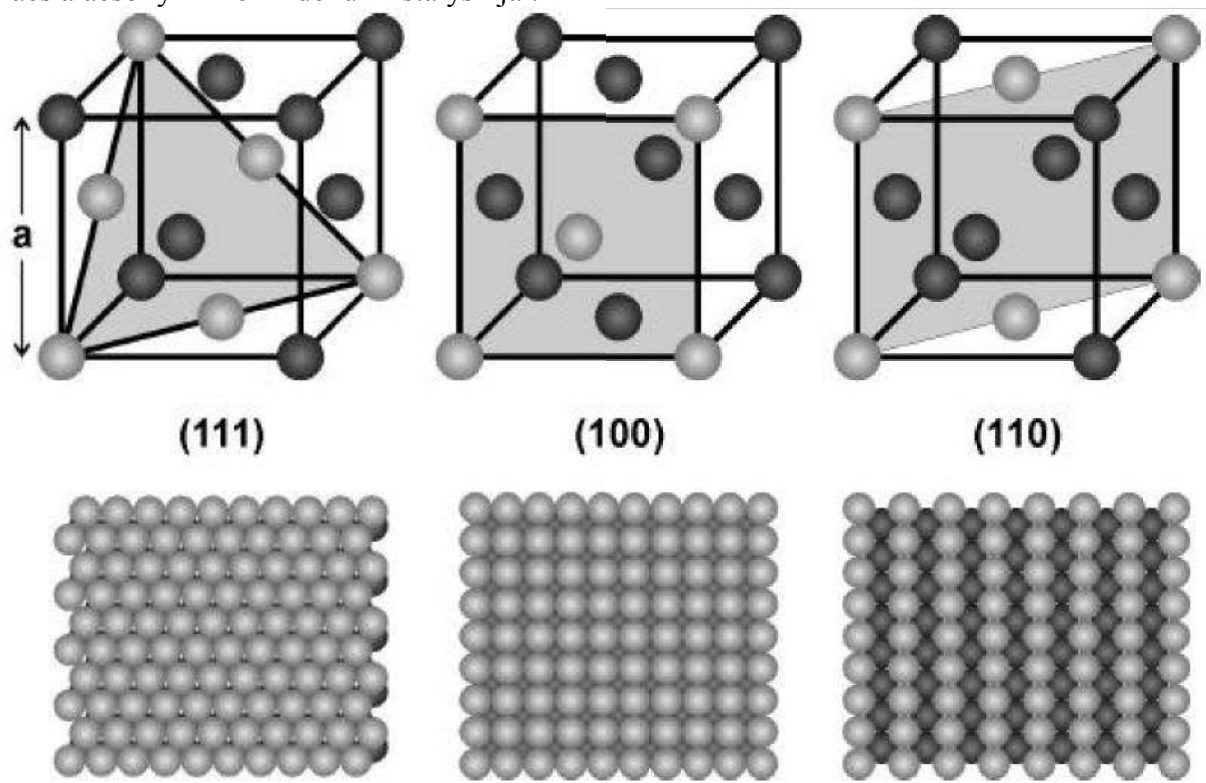
$$\rho(\varepsilon) = \frac{2|\varepsilon|}{\pi\hbar^2 v_F^2}, \quad (1)$$

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

1.2. Az arany felületek kristály- és sáv szerkezete

Jelen munkánkban grafén-arany hibrid nanoszerkezeteket vizsgáltunk STM és STS módszerrel. Az eredmények megértéséhez fontos az arany felületek releváns fizikai tulajdonságainak ismerete. Az alábbiakban röviden összefoglaljuk a szükséges vonatkozó ismereteket.

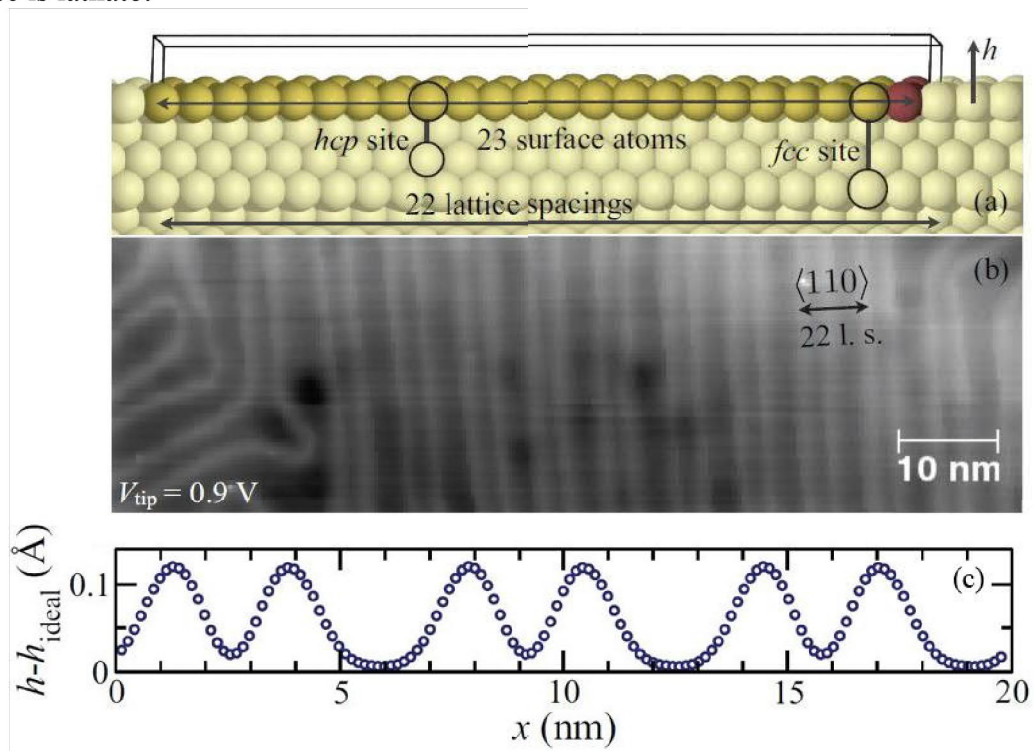
A kristályos arany atomjai lapcentrált köbös (FCC) rácsot alkotnak. A 4. ábrán láthatók az FCC rács alacsony Miller-indexű kristálysíkjai.



4. ábra. Az FCC rács alacsony Miller-indexű kristálysíkjai 0.

Ez a három alacsony indexű kristálysík fordul elő leggyakrabban a kristályos tömbi arany felületén, így ezek tulajdonságai lesznek a legfontosabbak a vizsgálatunk szempontjából. Jól láthatóak az eltérések az egyes kristálysíkok által megadott felületek között. Míg például az (111) felület hexagonális szimmetriájú, addig az (100) négyzetes, az (110) pedig derékszögű, és nyilvánvalóan a felületi atomsűrűségekben is eltérés van az egyes felületek között. Jól ismert jelenség, hogy a felületi energia csökkentése érdekében a kristályfelületek rekonstruálódhatnak,

ekkor a 4. ábrán bemutatott ideális felületektől eltérő mintázatok alakulnak ki. A jelenséget az egyik leggyakrabban előforduló, igen látványos példán keresztül mutatjuk be. Ez a jelenség az arany (111) felületén létrejövő $\text{Au}(111)/22 \times \sqrt{3}$ struktúra, más néven az ún. halszállka rekonstrukció (herringbone rekonstrukció), amely jellegzetes alakjáról kapta a nevét. Itt 22 rácshelyre 23 felületi atom kerül. Ezek a felületi atomok mind magasságban, mind felületi energiában periodicitást mutatnak, amelyet STM-mel mérhetünk állandó áramú üzemmódban. A 5a ábrán látható, a felületi atomok elhelyezkedése a tömbi anyagon, a magas szimmetriájú pontokat külön jelölve. A 3b ábrán lévő STM felvételen a tipikus halszállka periódus látható – ahonnan a rekonstrukció a nevét is kapta – illetve a felületi irányvektorok és a periódus jellemző 120° -os elfordulása is megfigyelhető. A 3c ábra az elméleti számolásból kapható ideális atom-elhelyezkedést mutatja be, ahol a felületi atomok helyzetének a síktól való eltérése is látható.



5. ábra. Az Au(111) felület halszállka típusú rekonstrukciója (a) vázlatos oldalirányú metszet, (b) STM felvétel a felületi rekonstrukcióról, (c) a legfelső réteg magasságprofilja (elméleti számítás) 0

1.3. Az STM alapötlete és elvi felépítése

Az 1981-ben kifejlesztett pásztázó alagútmikroszkóp (Scanning Tunneling Microscope, STM) volt az első a pásztázószondás mikroszkópok (Scanning Probe Microscope, SPM) családjában. Az STM alapötlete az, hogy egy elektromosan vezető felületet és egy hegyes fém tűt néhány ångström távolságra helyezünk egymástól, majd feszültséget kapcsolunk közéjük. A kvantummechanikából ismert alagút-effektus következtében elektronok alagutazhatnak át a mintából a tűbe még akkor is, ha a tű és a minta közé kapcsolt feszültség nem elegendő a potenciálgát leküzdéséhez. Az alagutazás valószínűsége exponenciálisan csökken a távolsággal, így ha képesek vagyunk mérni az alagutazás következtében létrejövő, jellemzően nanoamperes nagyságrendű áramot, akkor egy nagyon érzékeny távolságmérő eszközt kapunk. Az alagútáram pontos értéke azonban attól is függ, hogy milyen a minta elektronszerkezete, azaz az STM nem csak a minta topográfiájáról, hanem az elektronszerkezetéről is információt

szolgáltat. Így az STM-mel lényegében egyszerre mérjük a mintában lévő töltéshordozók sűrűségét és energiafüggő állapotosságát.

A legegyszerűbb képpen egy infinitezimális dE energiatartományban alagutazó elektronok száma függ a P -vel jelölt, a tű és a minta közötti átmeneti valószínűségtől, valamint a két elektróda állapotosságától (ρ) az adott energiaszinten. Így a teljes U_T előfeszítés hatására létrejövő I_t alagútáram 0:

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

Gyakorlatban az STM-et topográfiai vagy spektroszkópiai üzemmódban használhatjuk. Ha feltételezzük, hogy az átmeneti valószínűség mellett a minta állapotosság is állandó a minta felületének minden (X, Y) pontjában, akkor a $Z(X, Y)$ térkép első közelítésben a vizsgált felület geometriai alakját, topográfiáját fogja megadni. $Z(X, Y)$ így a minta topográfiáját leíró, nm dimenziójú, „domborzati” térkép. A valóságban azonban a P és ρ mennyiségek a helytől is függhetnek, így a mért $Z(X, Y)$ felület együttesen tartalmaz topográfiai és elektronszerkezeti adatokat a mintáról. Kis (infinitezimális) előfeszítés esetén az alagutazási valószínűség és az állapotosság gyengén függ az energiától és figyelembe véve a helyfüggést, a (2) képlet az alábbiak szerint módosul:

$$I_t(\vec{r}, U_t) \sim U_t \cdot \rho_{minta}(E = E_F, \vec{r}), \quad (3)$$

tehát az alagútáram mindenhol a minta állapotosság függvényének Fermi-szinten mért értékével lesz arányos. Az STM türe kapcsolt visszacsatolás miatt az I_t értéke – a tű magasságának változtatásával - folyamatosan az $I_{referencia}$ értékével lesz megegyező, ezért a kapott kép első közelítésben egy állandó állapotosságú felület lesz.

Amint a (3)-as összefüggésből is látható, az STM-mel lehetőségünk van arra, hogy feltérképezzük a minta állapotosság 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 állapotosságával:

$$\frac{dI_t(U_t)}{dU_t} \sim \rho_{minta}(E = E_F + eU_t, \vec{r} = \vec{r}_0). \quad (4)$$

Az STM és STS együttes használatával lehetőségünk nyílik vezető felületek topográfiáját és állapotosságát egyszerre mérni. Az itt bemutatott munkánkban grafén/arany hibrid nanoszerkezeteket vizsgálunk ezekkel a módszerekkel.

2. Saját mérések és eredmények

2.1. Grafénnal fedett arany nanorészecskék előállítás

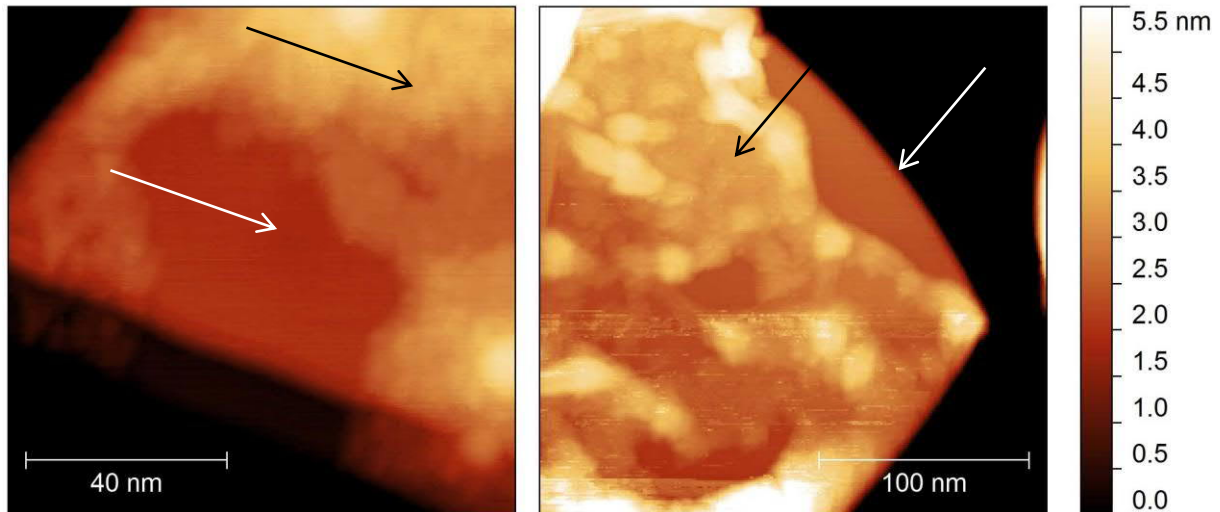
Arany, vagy más fém nanoszemcsék előállításának egy lehetséges módja, ha valamilyen hordozó felületre párologtatjuk a fémeket és így adott (néhány nanométeres) vastagságban véletlenszerű szerkezettel fém réteget hozunk létre. Hőkezelés hatására e vékony réteg átalakul, a felületi diffúzió és a kisebb fém klaszterek egyesülése következtében különálló nanorészecskék alakulnak ki. HOPG (Grafít – Highly Oriented Pyrolytic Graphite) hordozóra 5 és 8 nm vastagságban vittünk fel aranyréteget, majd az így előkészített mintákat 400 °C fokon hőkezelve hoztuk létre a felületen arany nanoszemcséket. Ezekre vittük fel a CVD módszerrel

készült, minősített tulajdonságokkal rendelkező grafén réteget hőre oldó ragasztószalaggal, majd a mintákat még egy 350 °C fokos hőkezelésnek vetettük alá, ezzel is elősegítve a grafén nanorészecskékhez való tapadását.

STM/STS méréseinket Bruker (Veeco/DI) Nanoscope E típusú STM berendezéssel végeztük, mérőtűként Pt/Ir (90/10%) ötvözet huzalból szakításos módszerrel készített tűket használtunk.

2.2. Grafén/arany hibrid nanoszerkezetek STM vizsgálata a nanométeres skálán

A grafénnal fedett nanorészecskék felülete helyenként szabálytalan, érdes, helyenként pedig a grafit hordozóéhoz hasonló simaságú, ami rendezett, kristályos felületre utal.



6. ábra Állandó áramú (topográfiai) felvétel a grafénnal fedett nanoszemcséről, rendezett (fehér nyilak) és rendezetlen (fekete nyilak) tartományokkal. $V=1000$ mV, $I=3$ nA

Amint az a 6. ábrán megfigyelhető, mindkét grafénnal fedett nanoszemcsé szélén kialakult egy-egy olyan tartomány, ahol a minta felülete atomilag sík, míg a fennmaradó részeken a felület korrugáltabb (érdesebb). Nagyfelbontású STM vizsgálattal megállapítottuk, hogy a rendezett tartományokon a grafén alatt kristályos arany felület található, amely legtöbbször (111)-es orientációjú kristályfelület. Ezekon a területeken azonosítani tudtuk az arany (111) felületre jellemző halszálka-rekonstrukciót is. Másrészt nagy volt a rendezetlen, a párologtatott aranyra jellemző területek aránya a fedett szemcséken is, míg a fedetlen szemcséken minden esetben rendezetlen aranyfelületet találtunk.

2.3. Rendezett, kristályos arany felületek előállítására grafén segítségével

Már az alacsonyabb hőmérsékleten végzett hőkezelés hatására is megjelentek rendezett, kristályos tartományok az arany felületen. Fontos, hogy ezeket a kristályos felületeket a grafénnal borított aranyon figyeltük meg. A továbbiakban megvizsgáltuk, hogy növelhető-e a kristályos felületek aránya magasabb hőmérsékleten végzett hőkezeléssel. Ismert, hogy az arany olvadáspontja 1064 °C, míg a grafén 350 °C fok felett már éghet, a szén pedig 3642 °C fokon szublimál, ezért a hőkezeléseket minden esetben Ar környezetben végeztük, hogy a grafént védjem a levegőben található oxigéntől. A mintákat 650 °C fokon, 2 óráig hőkezeltük. A hőkezelés után a kemencét 300 °C fokig hűlni hagytuk, majd kivettük a mintát. Az STM mérések során megfigyeltük, hogy minden egyes részen, ahol az arany grafénnal fedett volt kristályos, rendezett arany felület jött létre. Ezzel szemben azokon a területeken, ahol az arany nanorészecskéket nem fedte grafén, kristályos felületet egy esetben sem találtunk.

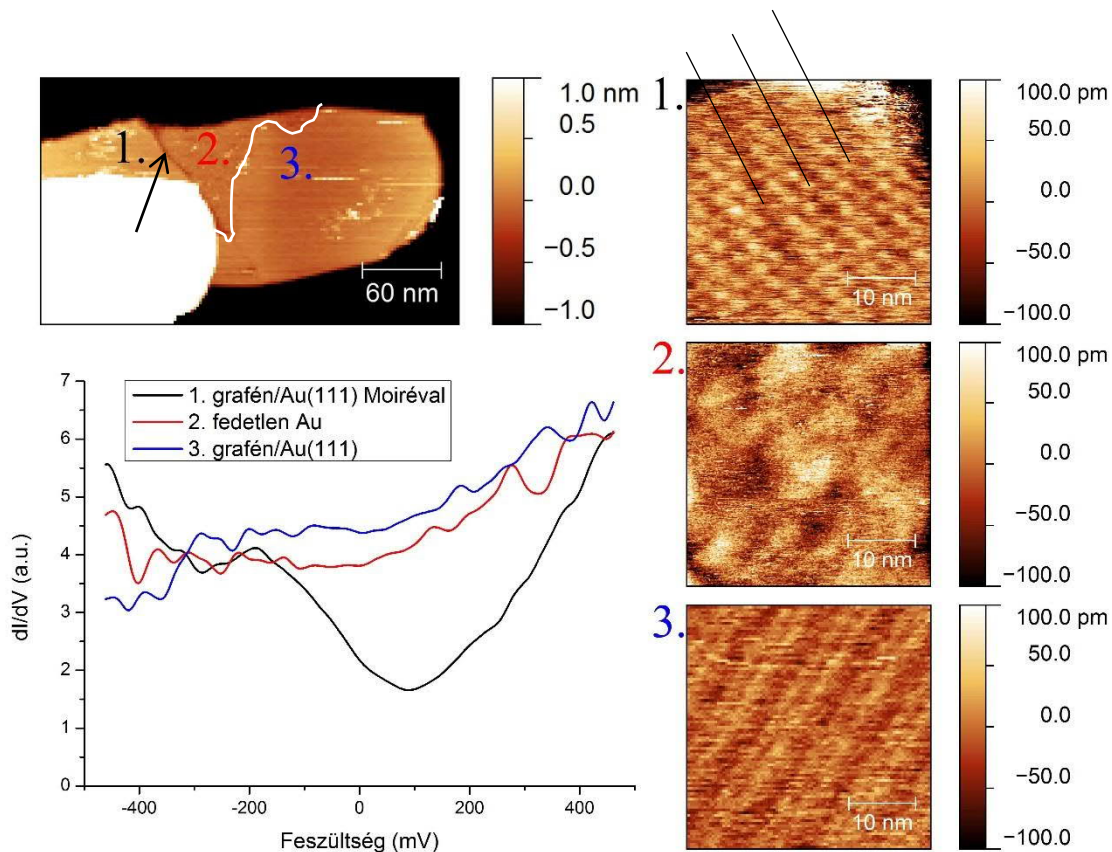
Megállapítottuk, hogy az így létrehozott kristályos arany felületek döntő többségében (111), míg kisebb számban (110) kristálysíkok. Míg az (111) felület előfordult rekonstruált és nem rekonstruált formában is, addig az (110) felületet kizárólag nem rekonstruált formában sikerült megfigyelni. A vonatkozó STM felvételeket a következő fejezetben mutatjuk be.

A megfigyelt kristályosodási folyamat azzal magyarázható, hogy az arany atomok magasabb hőmérsékleten intenzívebben mozognak és így könnyebben átrendeződhetnek. A magasabb hőmérséklet viszont önmagában nem elegendő a kristályos arany felületek kialakulásához, ugyanis minden fedetlen terület polikristályos maradt. A méréseink azt mutatják, hogy a grafén takarónak jelentős szerepe van ebben a folyamatban, ugyanis a fedett területek 100%-án arany (111) felület jött létre a grafén alatt. A jelenségnek az lehet a magyarázata, hogy a grafén hatszöges kristályszerkezete mintául szolgál az arany felület, főleg az (111)-es háromszöges rács kialakulásánál.

2.4. Grafén/arany hibrid nanoszerkezetek STS vizsgálata

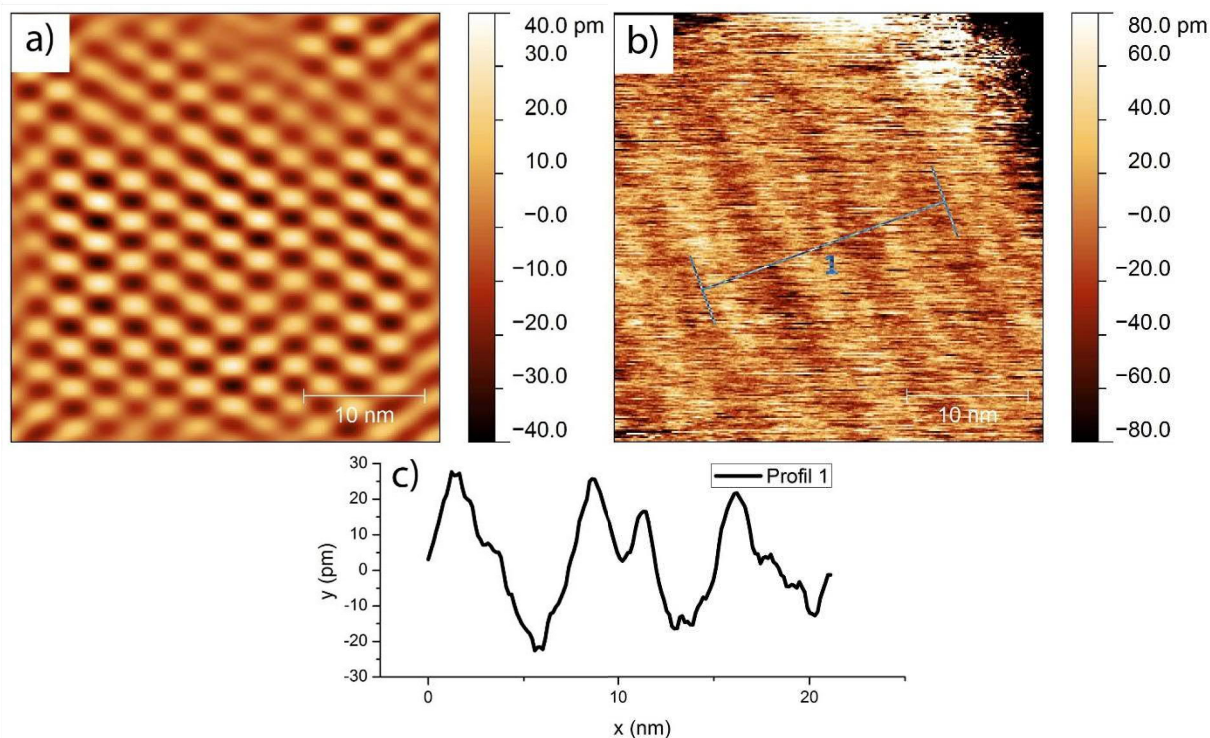
Mint a bevezetőben is említettük, a pásztázó alagútmikroszkóppal lehetőségünk nyílik a felületek állapotsűrűségének vizsgálatára is. Ebben az üzemmódban a tűvel a felület egy adott pontja fölött megállunk egy rögzített magasságban, majd az előfeszítést folyamatosan változtatva felvesszük az alagútáram értékét. A (4)-es képlet alapján, az így kapott áramerősség-feszültség görbét deriválva a felület állapotsűrűségével arányos mennyiséget kapunk, de a pontos numerikus érték meghatározásától eltekintünk, és a görbéken a „tetszőleges mértékegység” vagy „arbitrary unit” (a.u.) jelölést alkalmazzuk.

A 650 °C fokon végzett hőkezelés után, mint korábban említettük, az arany felülete minden grafénnal fedett területen kikristályosodott. A megfigyelés alátámasztja, hogy a grafén kristályos szerkezete elősegíti a kristályos arany felület kialakulását. Ezt szemlélteti az 7. ábra is, ahol egy grafénnal fedett arany nanorészecske STM képét láthatjuk. A bal felső panelen három különböző területet jelöltünk meg (1, 2, és 3), amelyekről nagyobb felbontásban is mutatok STM felvételeket az ábra jobb oldalán, az egyes területeknek megfelelő számozással. A 3-assal jelölt területen tipikus halszáлка típusú felületi rekonstrukciót láthatunk, itt (111)-es orientációjú kristálysík a felület. A 2-es területen nincs grafén, és látható, hogy itt nem alakult ki rendezett kristálysík. A bal oldali ábrán, a 2-es és 3-as terület között a grafén szélét fehér görbével jelöltük, míg a fekete nyíl a grafén másik szélét mutatja (sötétebb csík) az 1-es és a 2-es terület között. A 2-essel jelölt fedetlen arany felületen 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 élét is megfigyelhetjük -325 mV-nál (ugrás a dI/dV-ben).



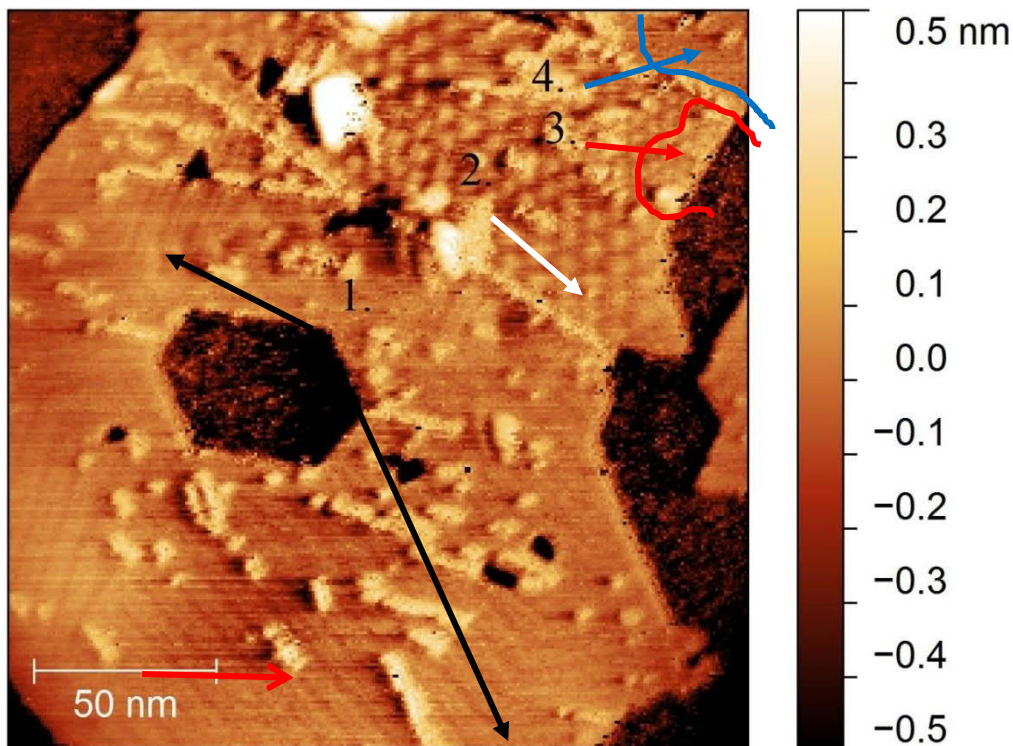
7. ábra. Moiré strukturált, grafénnal fedett, rekonstruált Au(111) felület (1), fedetlen polikristályos arany (2) és grafénnal fedett, rekonstruált Au(111) felület moiré nélkül (3). Atomi felbontás és STS spektroszkópia

Az 1-essel jelölt területen kissé komplexebb felületi mintázatot figyelhetünk meg. A domináns mintázat egy hatszöges szimmetriájú moiré struktúra, melynek periódusa $3 \pm 0,2$ nm. Ilyen moiré mintázat két kristályos réteg egymásra helyezése során alakul ki, a mintázat periódusa pedig a két kristályrács egymáshoz képesti elforgatási szögétől függ. A moiré mintázat kialakulása önmagában is azt jelenti, hogy a grafén alatti arany felület kristályos. Jobban megfigyelve az STM felvételt, egy nagyobb periódusú hullámosság is észrevehető, a berajzolt segédvonalakra merőlegesen. Ezt a 8. ábrán mutatjuk be részletesebben, ahol 2D Fourier szűrővel elkülönítettük a moiré mintázatot (8a ábra), a kapott felvételen így már jól mérhető a nagyobb periodicitású hullámosság (8b ábra). A vonalmetszet (8c ábra) alapján ez a periódus 7,3 nm, és halszálka típusú rekonstrukcióként értelmezem. Az 1-es területen a grafénra jellemző állapotsűrűség görbét mértünk (fekete görbe az 7. ábrán). Ebből arra következtettünk, hogy a moiré mintázat kialakulása döntően befolyásolja a grafén és az arany felület kölcsönhatását. A grafén itt jobban lecsatolódik a hordozóról, és az arany nem módosítja jelentősen a dI/dV görbe alakját. Végül, fontos észrevenni, hogy a grafén állapotsűrűség-görbéjében egy második minimum is azonosítható -290 mV-nál, ami egy másodlagos Dirac-pontként értelmezhető 0, és a moiré mintázat miatt jelenik meg. Erről a hatásról bővebben a következő fejezetben lesz szó.



8. ábra. (a) Az 7. ábra 1-es területéről bemutatott STM felvételtől 2D Fourier szűréssel elkülönített moiré struktúra, **(b)** Az eredeti STM felvétel és az (a) ábrán bemutatott moiré különbsége, **(c)** A (b) ábrán jelölt, halszálka típusú rekonstrukciót mutató vonalmetszet.

2. 5. A moiré mintázat állapotsűrűségét módosító hatása



9. ábra Grafén/arany hibrid nanokristály STM felvétele. A grafénnal fedett részeken moiré mintázatokat vagy halszálka típusú felületi rekonstrukciót látunk, míg a grafén nélküli területeken rendezetlen (polikristályos) arany felületet (sötétebb részek).

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 9. ábra is, amelyen több eltérő mintázatot figyelhetünk meg. Az 1-essel jelölt, fekete nyilakkal mutatott területeken jól látható az arany (111) felületre jellemző halszálka rekonstrukció. A 2-essel jelölt területen hatszöges szimmetriájú, $7,7\pm 0,2$ nm periódusú moiré mintázat (háromszögrács) figyelhető meg. A 3-as és 4-es területeken hasonló szuperstruktúra látható, azzal a különbséggel, hogy itt a moiré periódusa $5,1\pm 0,2$ nm, ill. $2,5\pm 0,2$ nm. A moiré hatszöges szimmetriája arra utal, hogy a grafén alatt az arany mindenhol (111) kristálytani orientációjú, de mivel halszálka szerkezetet csak az 1-es területen mérünk, a többi területen valószínűleg rekonstruálatlan az (111) kristályfelület. A különböző periodicitás a grafén és az Au(111) kristályszerkezet egymáshoz képesti különböző elforgatásából adódik 00. Kis szögű elforgatásnál nagyobb periódusú, míg nagyobb elforgatásnál kisebb periódusú moiré struktúra jön létre. Folyamatban lévő molekuladinamikai szimulációk azt mutatják, hogy nagy periódusú (> 1.8 nm) moiré mintázatok csak akkor alakulhatnak ki, ha mind a grafén, mind a legfelső arany réteg rácsállandói megváltoznak.

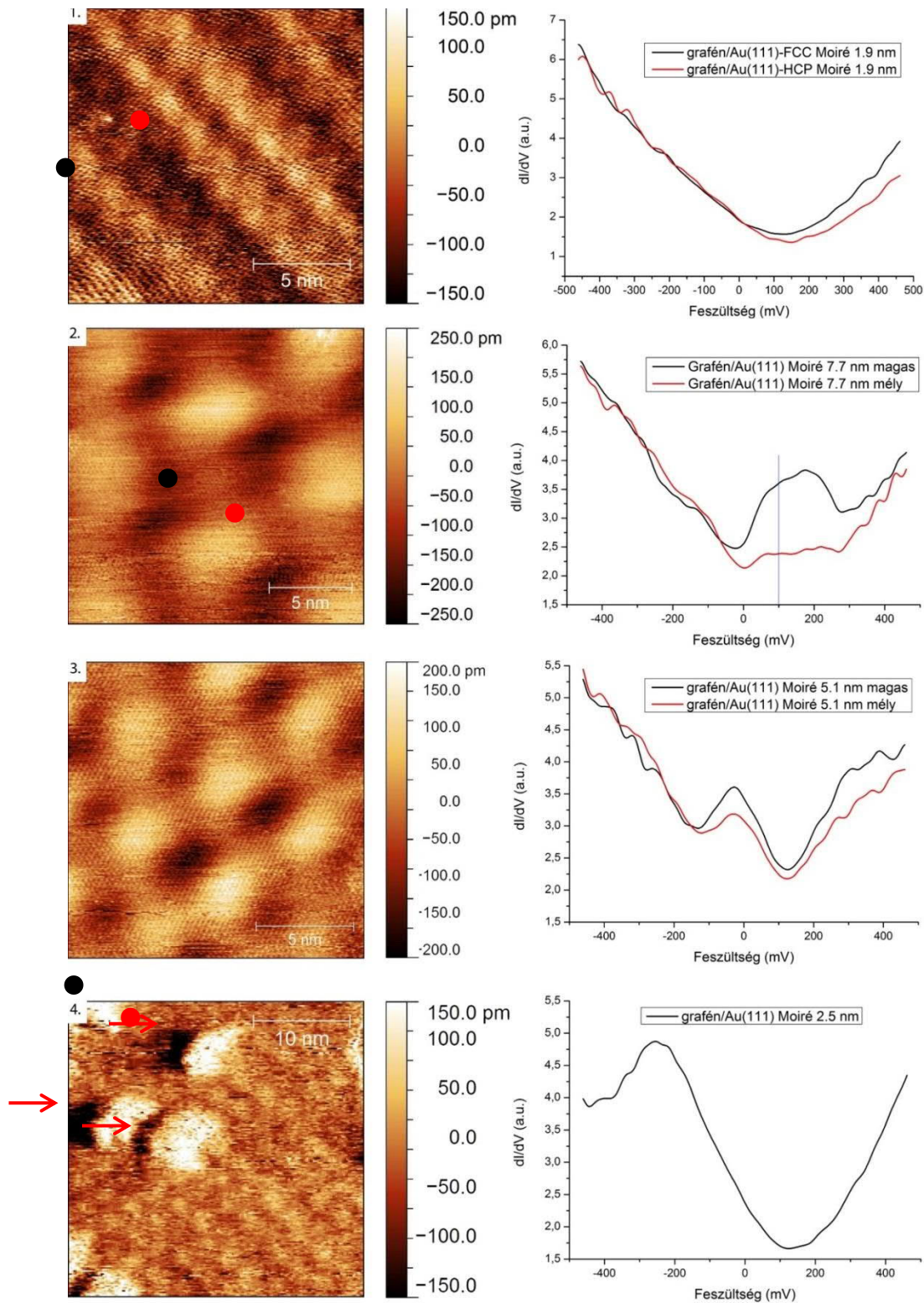
A

10. ábrán nagy felbontású felvételeket láthatunk az egyes területekről, ill. az ott felvett STS mérések eredményét. Az 1-es terület topográfiai STM képén jól látható az Au(111) felületi rekonstrukció és rajta a grafén atomi felbontással. Ezek mellett egy $1,9\pm 0,2$ nm-es periodicitású moiré szuperstruktúra is látható, amelyet a kisebb felbontású STM felvételen (9. ábra) nem lehetett észrevenni. Ezen a területen két különböző pontban vettünk fel I-V görbéket: feketével jelölve a halszálka szerkezet FCC, ill. pirossal jelölve a HCP (hexagonális, legszorosabb illeszkedésű) helyzetében. Mindkét pontban p-dópolású grafénra jellemző állapotsűrűséget mértünk, minimális eltéréssel a Dirac-pont helyzetében. A Dirac-pont FCC helyzetben 120 mV-tal, míg HCP helyzetben 150 mV-tal tolódik el a pozitív előfeszítés irányában. Az állapotsűrűség grafénos jellege mindemellett azt mutatja, hogy a grafén itt szétcsatolódik az aranytól, hasonlóan az 7. ábrán 1-essel jelölt területhez. A szétcsatolódás ebben az esetben is a moiré struktúrának köszönhető.

A 2-es területen jól látható a $7,7\pm 0,2$ nm-es periodicitású moiré struktúra. Ennek a nagy moiré rácsállandónak köszönhetően külön a világosabb és külön a sötétebb helyeken is meg tudtuk mérni az állapotsűrűséget. A dI/dV görbéken látható, hogy igen jelentős eltérés van a két pozícióban felvett állapotsűrűségek között. A topográfiai felvételt 100 mV-os előfeszítéssel vettük fel. Ennél a feszültségnél, amelyet kék segédvonalal jelöltünk, az eltérés kimondottan nagy az LDOS-ban (lokális állapotsűrűség – Local Density of States), ezért kapunk az STM felvételen igen jó kontrasztot. A feketével jelölt állapotsűrűség grafénos jelleget mutat és itt is megfigyelhető a másodlagos Dirac-pont megjelenése. Az 1-es, 3-as, és 4-es területeken látható, hogy a fő Dirac-pont 150 mV körül van. Nyugodtan feltételezhetjük, hogy ez a 2-es területen is így van. Így az itt mért két minimum két másodlagos Dirac-pontnak felel meg, a fő Dirac-pont alatt és felett, szimmetrikusan. A két másodlagos Dirac-pont közötti különbség 300 mV, azaz az elsődleges Dirac-ponttól mért távolságuk 150 mV. A topográfiailag mély területen felvett (piros) STS görbét úgy értelmezhetjük, hogy a két másodlagos és a fő Dirac-pont közötti tartományt a berendezésünk szobahőmérsékleten már nem képes felbontani, így egy szinte állandó állapotsűrűségű tartományt mérünk 0 mV és 300 mV között. Ebben az intervallumban a topográfiailag magas területen lokalizált állapotok adják a magasabb állapotsűrűséget (fekete görbe). Erre a jelenségre később még visszatérünk.

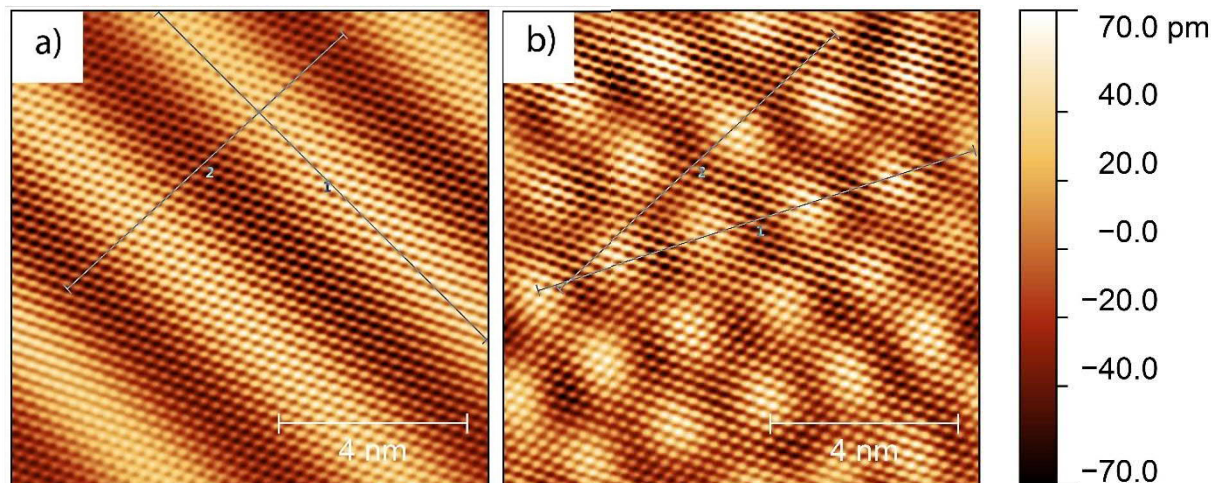
A 3-as területen szintén megfigyelhető a grafénon egy $5,1\pm 0,2$ nm-es periodicitású moiré és itt is látható némi különbség a világosabb és a sötétebb pozíciókhoz tartozó lokális állapotsűrűségekben, de közel sem olyan jelentős, mint az előbbi esetben. Itt is megjelenik a másodlagos Dirac-pont -150 mV-nál, mintegy 260 mV-tal az eredeti Dirac-pont alatt.

A 4-es területen $2,5 \pm 0,2$ nm-es periodicitású moirét figyelhetünk meg. Ilyen kis hullámhossznál a magas és mély pontokban mért I-V görbéket már nem lehetett egymástól megbízható módon elkülöníteni, ezért egy átlag dI/dV görbét mutatunk be. Ezen szintén grafénos állapotsűrűség mérhető és itt is megfigyelhetünk egy másodlagos Dirac-pontot - 450 mV-nál, 560 mV-tal az eredeti Dirac-pont alatt.



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

A 10. ábrán 1-essel jelölt területen egyszerre sikerült megfigyelni a grafént atomi felbontással, a moiré struktúrát és az arany (111) felületének halszálka típusú 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 11. ábrán mutatjuk be.



11. ábra A 10. ábra 1-es területén alkalmazott 2D Fourier szűrés:

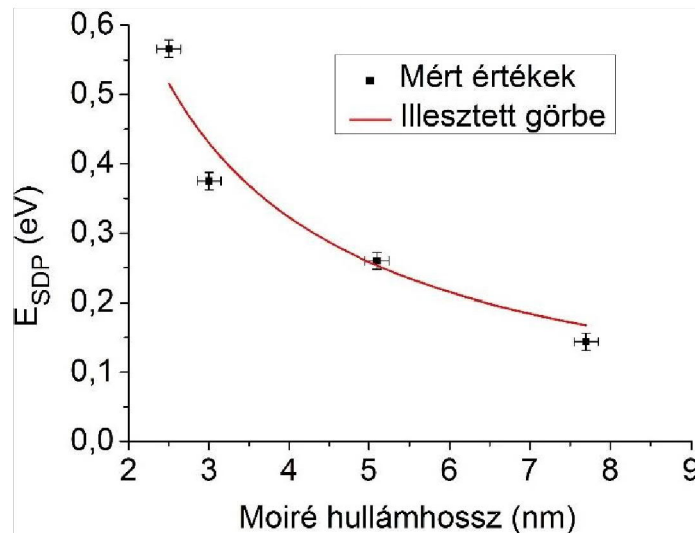
(a) A grafén atomi felbontású képe és a halszálka rekonstrukció. Az eredeti felvételtől a moiré mintázat kiszűrése után nyert mintázat. **(b)** A grafén atomi felbontása és a moiré struktúra. Az eredeti felvételtől a halszálka rekonstrukció periódusa lett kiszűrve.

Elméleti számításokkal megmutatták, hogy bármely hexagonális szimmetriával rendelkező hordozó és a grafén kölcsönhatásából adódó moiré szuperstruktúra másodlagos Dirac-pontokat hoz létre a grafén állapotsűrűségében 0. 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 sáv szerkezetét úgy módosítja, hogy kisebb hullámzámmal 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 grafénon felvett dI/dV görbéken újabb minimumok jelennek meg. Ezek energiája az eredeti Dirac-ponthoz képest a következő képlettel határozható meg 0:

$$E_{SDP} = \frac{2\pi\hbar v_F}{\sqrt{3}\lambda_M}, \quad (5)$$

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 közötti energiakülönbségeket. Az eredmény a 12. ábrán látható.



12. ábra. A 7. és

10. ábrán bemutatott dI/dV görbéken az elsődleges és másodlagos Dirac-pontok között mért energiakülönbségek a moiré hullámhossz függvényében, illetve a mért pontok illesztése az (5)-ös képlet alapján.

Az egyes pontok az 7. ábra 1.-es területén, ill. a 10. ábrán bemutatott 2-es, 3-as, és 4-es tartományokon mért adatok. A mérési adatokat az (5)-ös képlettel illesztve, $0,54 \times 10^6$ m/s értéket kapunk a v_F Fermi-sebességre. Grafénban elméletileg $v_F \cong 10^6$ m/s, de ez az érték mintáról mintára különbözhet, és hordozón lévő grafén esetén általában kisebb. Sőt, nemrég kimutatták, hogy a moiré struktúra is modulálja a Fermi-sebességet 0, ami akár a töltéshordozók lokalizációját is előidézheti. Ezt meg is figyeltük a 7,7 nm-es moiré esetében, ahol már említettük, hogy jelentős különbség van a világosabb (magas) és a sötétebb (alacsony) részeken mért állapotsűrűségben. Ezt a különbséget a topográfiailag magas területekre lokalizált állapotok adják, amelyek a moiré következtében alakulnak ki. Ilyen lokalizációt korábban HOPG felületen figyeltek meg, alacsony hőmérsékleten, és töltéssűrűség-hullámként is hivatkoznak rá a szakirodalomban [00]. Külön jelentőséggel bír, hogy a grafénon a töltés lokalizációt szobahőmérsékleten tudtuk megfigyelni.

Összességében megállapítható, hogy a moiré mintázat periódusa és a másodlagos Dirac-pontok pozíciója közötti összefüggést jól visszkapjuk az (5)-ös képlet alapján. Megjegyezzük, hogy a 10. ábrán 1-essel jelölt területen mért STS görbén nem látható a másodlagos Dirac-pont. Ha az (5)-ös képletbe az itt mérhető 1,9 nm-es moiré hullámhosszt behelyettesítjük, akkor 678 mV-os különbség adódik a két Dirac-pont helyzetére. Látható, hogy ez a mért dI/dV tartományon kívül van, és itt ezért nem figyelhetjük meg a második LDOS minimumot.

3. Összefoglalás

Jelen munkánkban a grafén/arany hibrid nanoszerkezetek tulajdonságainak feltérképezése volt a célunk. Az így megszerzett tudás és technológiai tapasztalat felhasználható lehet új típusú eszközök készítésénél. A grafén széleskörű ipari felhasználásához szükséges a tulajdonságainak minél részletesebb ismerete, 2 dimenziós anyagról lévén szó elengedhetetlen a hordozófelülettel való kölcsönhatásának feltérképezése, hogy a jövőbeni eszközeink paramétereit pontosan tudjuk megtervezni.

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

2. Megmutattuk, hogy az arany felület hőkezelése során a grafén kristályrács mintaadó szerkezetként viselkedik, így a hőkezelés után az arany felületek kristályos formába rendeződtek.

3. A grafénban a töltéshordozók koncentrációja a Fermi-energiánál függ a hordozó felülettel való kölcsönhatástól. Megvizsgáltuk, hogy különböző típusú arany felületeken hogyan változik a grafén dópolása. Az állapotsűrűség változás több különböző módját mutattuk meg: rendezett (kristályos) arany felületen bizonyos körülmények között a grafén állapotsűrűsége fémes jelleget mutatott. Más esetekben, amikor a grafén és az arany megfelelő kristálytani irányai néhány fokos szöveget zártak be, moiré struktúrák alakultak ki, illetve a grafén megőrizte „V” alakú állapotsűrűség karakterisztikáját. Megfigyeltük a grafén dópolását, illetve a moiré struktúra által előidézett LDOS modulációt.

4. Azt találtuk, hogy a grafén és az arany felület között kialakult moiré szuperstruktúra másodlagos Dirac-pontok megjelenését eredményezi a LDOS-ban. Ilyenkor a moiré struktúra egy külső, periodikus perturbáló potenciálnak minősül. A másodlagos Dirac-pontok energiaszintje az irodalomban található összefüggés szerint változik a moiré periódushosszának függvényében. Egy további jelentős eredmény, hogy szobahőmérsékleten sikerült megfigyelni a grafénban a töltéshordozók moiré periódus szerinti lokalizációját, amelyet töltéssűrűség-modulációként is értelmezhetünk.

A fent bemutatott eredményeinket felhasználhatják a jövőbeli alkalmazások esetén különböző grafén/fém felületek lokális állapotsűrűségének tervezett kialakításánál.

Köszönetnyilvánítás

A fent bemutatott eredményekhez vezető kutatást az alábbi projektek támogatták: EU FP7 Marie Curie CIG (334377), MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíj, magyar-szlovák kétoldalú tudományos és technológiai együttműködés (TÉT_12_SK-1-2013-0018).

Irodalomjegyzék

- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science 306, 666–669 (2004)
- 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)
- 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)
- Tan, C., Huang, X. & Zhang, H. *Synthesis and applications of graphene-based noble metal nanostructures*, Materials Today Vol. 16, No. 1/2, 29-36 (2013)
- 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)
- Fuchs, J.-L. & Goerbig, M. O. *Introduction to the Physical Properties of Graphene*. Lecture notes, Université Paris-Sud (2008)
- Kibler, L. A. *Preparation and characterization of noble metal single crystal electrode surfaces*. Oktatási segédanyag, https://www.uni-ulm.de/fileadmin/website_uni_ulm/nawi.inst.080/mitarbeiter/Kibler/KiblerSingleCrystals2003.pdf (2003). Hozzáférés ideje: 2014.09.27.
- Hanke, F. & Björk, J. *Structure and local reactivity of the Au(111) surface reconstruction*. Phys. Rev. B 87, 235422 (2013).

- Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. & Weibel, E. *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Phys. Rev. Letters 49, 57-61 (1982)
- Osváth Zoltán: *Szén nanocsövek vizsgálata és módosítása ionsugaras és pásztázószondás módszerekkel*. PhD disszertáció, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudomány Egyetem (2006)
- Lebedev, D., Nurgazizov, N., Chuklanov, A. & Bukharaev, A. *Isolated Cobalt Nanoparticles Prepared on HOPG in Ultrahigh Vacuum Using Thermal Annealing*. Advances in Nanoparticles, 2, 236-240 (2013)
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Gold>, Hozzáférés ideje: 2014.09.27.
- Eftekhari, A. & Jafarkhani, P. *Curly Graphene with Specious Interlayers Displaying Superior Capacity for Hydrogen Storage*. J. Phys. Chem. C 117, 25845–25851 (2013)
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon>, Hozzáférés ideje: 2014.09.27.
- Yankowitz, M., Xue, J., Cormode, D., Sanchez-Yamagishi, J. D., Watanabe, K., Taniguchi, T., Jarillo-Herrero, P., Jacquod, P. & LeRoy, B. J. *Emergence of superlattice Dirac points in graphene on hexagonal boron nitride*. Nature Physics 8, 382–386 (2012)
- Marchini, S.: *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy investigations of graphene on Ru(0001) and (CO+O) on Rh(111)*. PhD. thesis, Ludwig-Maximilians Universität München (2007)
- 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)
- Eckmann, A., Park, J., Yang, H., Elias, D. & Mayorov, A. S. *Raman fingerprint of aligned graphene/h-BN superlattices*. Nano Letters 13, 5242–6 (2013)
- de Laissardière, G. T., Mayou, D. & Magaud, L. *Localization of Dirac Electrons in Rotated Graphene Bilayers*. Nano Letters 10, 804–808 (2010)
- Li, G., 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)
- Luican, A., Li, G., Reina A., Kong, J. & Nair, R. R. *Single-Layer Behavior and Its Breakdown in Twisted Graphene Layers*. Physical Review Letters 106, 126802 (2011)

Lektorálta: Dr. Zolnai Zsolt, tudományos főmunkatárs, Magyar Tudományos Akadémia, Energiatudományi Kutatóközpont, Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet