

**GRAFÉN-NANORÉSZECSCKE HIBRID SZERKEZETEK
ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA
PÁSZTÁZÓSZONDÁS MÓDSZEREKKEL
PhD téziszfüzet**

PÁLINKÁS ANDRÁS

**Témavezető: Dr. Osváth Zoltán
Konzulens: Dr. Csonka Szabolcs**

**Energiatudományi Kutatóközpont – Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet
BME Fizikai Tudományok Doktori Iskola
2020**

A kutatások előzménye

Konstantin Novoselov és Andre Geim 2004-ben izolálták először a grafént és demonstrálták a benne megnyilvánuló érdekes, újszerű fizikai jelenségeket [Novoselov, 2004]. A grafén tulajdonságai közül csak néhányat kiemelve is megérthetjük, hogy miért övezi rendkívüli érdeklődés. Említhető például a korábbiakban nem tapasztalt mechanikai erősség és rugalmasság [Lee, 2008], a nagy töltéshordozó-mozgékonyosság [Bolotin, 2008] vagy az egyedi, Fermi energia közelében lineáris sáv szerkezet [Reich, 2002].

Másrésről régóta tudjuk, hogy a nanorészecskék a tömbi anyagétól eltérő, különleges tulajdonságokkal rendelkezhetnek. A fém nanorészecskék lokális plazmon rezonanciája, és az ebből adódó különleges optikai tulajdonságai miatt, az elektromágneses sugárzás rendkívüli (akár 10^9 – 10^{11} nagyságrendű) felerősítésére képesek, ill. azon keresztül akár egy molekulára is érzékeny szenzorok megalkotására is lehetőséget nyújthatnak [Nie, 1997]. Fém nanorészecskéket használhatunk többek közt különböző orvosi alkalmazásoknál [Abadeer, 2016], katalizátorként [Guo, 2013], vagy akár optikai csipeszként [Jones, 2015].

A grafénban minden atom a felületen található, ezért a környezettel, az alátámasztó hordozóval és az esetlegesen ráhelyezett nanoszerkezetekkel való kölcsönhatás különösen nagy szerepet játszik. Például, plazmonikus vagy szupravezető nanoszemcséket grafénra párologtatva, ezeket a tulajdonságokat átörökíthetjük a grafén rétegbe, amely így szenzorként használható [Fang, 2012], illetve szupravezetővé tehető [Allain, 2012]. A különböző fém vagy fém-oxid nanorészecskékből és grafénból készíthető hibrid anyagokat használhatjuk akár napelemekben vagy Li-ionos akkumulátorok elektróda anyagaként is. A grafén ezekben a rendszerekben többek között elektromosan vezető mátrix anyagként [Wang, 2011], korrózióvédő [Gergely, 2018] vagy mechanikailag összetartó bevonatként [Shao, 2017] játszik szerepet. A lehetséges alkalmazások szempontjából a grafén és a különböző nanorészecskék közötti kölcsönhatások vizsgálata, valamint tervezhető tulajdonságú hibrid nanoanyagok előállítása rendkívül ígéretes terület.

Célkitűzések

A kutatás célja grafénból és különböző fém nanorészecskékből álló hibrid szerkezetek előállítása és vizsgálata.

- A grafén jövőbeni, elektronikai eszközökben való alkalmazáshoz fontos megérteni, hogy a különböző kontaktáló fémek és hordozók hogyan befolyásolják a grafén fizikai tulajdonságait. Céлом feltérképezni a grafénban előidézett elektrosztatikus dópólást, ill.

mechanikai feszültséget, amikor azt fém nanorészecskékre helyezzük. Az ilyen, nanorészecskékre feszített, korrugált grafén az érzékelés területén lehet érdekes.

- A grafén, mint atomilag vékony réteg, rögzítheti a nanorészecskéket a felületen, egyszersmind akár az oxidációtól is védve azokat. Ezért a fentivel egyenrangú célkitűzésem a grafén fedőréteg szerepének vizsgálata ön nanorészecskék esetén, vagyis, hogy azok elektromosan vezetők maradnak-e levegőn.
- Vizsgálom továbbá, hogy az előállított grafén-nanorészecske hibrid rendszerek hogyan viselkednek különböző külső hatások (pl. hőkezelés, lézeres besugárzás) során, illetve ezek hogyan befolyásolják a grafén-nanorészecske kölcsönhatást.

Vizsgálati módszerek

Doktori munkám során alkalmazott legfontosabb vizsgálati módszerek a különböző pásztázószondás mikroszkópok (SPM) voltak. Az ebbe a mikroszkóp családba tartozó műszerekkel néhány 100 μm -es méretektől néhány 10 pm-es mérettartományokig vizsgálhatjuk a különböző felületek tulajdonságait. Vezető felületek topográfiáját a kvantummechanikai alagúteffektuson alapuló pásztázó alagútmikroszkóppal (STM) vizsgálhatjuk, akár atomi felbontással. Ezzel a berendezéssel lokális méréseket végezhetünk a felület különböző pontjaiban, annak lokális állapotsűrűségét vizsgálva alagútspektroszkópiai üzemmódban (STS). Atomerő-mikroszkóppal (AFM) vezető vagy szigetelő minták morfológiáját egyaránt feltérképezhetjük, a szonda és a minta között fellépő atomi erőket mérve.

A fény rugalmatlan szórásán alapuló Raman-spektroszkópiával vizsgáltam a minták fononmódusait. Adott területet feltérképezve, nemcsak a minta anyagát, hanem például a benne lévő mechanikai feszítettség vagy az elektrosztatikus dőpolás eloszlását is mérhetjük.

Az alkalmazott technikákkal nemcsak vizsgálhatjuk, de módosíthatjuk is a mintákat, például a SPM szondájával mechanikai módon, vagy a Raman-berendezéssel lézeres fűtést használva. Disszertációmban bemutatom ezeket a módosítási lehetőségeket is. Az SPM szondával (úgy AFM, mint STM) való módosítást felfüggesztett grafénon mutatom be, becslést adva az STM tű és a minta között fellépő mechanikai erők nagyságára, a lézeres hőkezelés módosító hatását pedig arany nanorészecskékkel alátámasztott grafén esetén szemléltetem.

Új tudományos eredmények

[1] Arany nanorészecskék tetején létrehozott néhány száz nm átmérőjű, 20–40 nm magas grafénbuborékokon végzett AFM és STM mérések összehasonlításával, valamint arany nanoüregeket áthidaló, közelítőleg 100 nm átmérőjű, felfüggesztett grafénmembránon végzett nanoindentációs mérésekkel megmutattam, hogy a szobahőmérsékletű STM vizsgálatok esetén tipikusan alkalmazott alagutazási paraméterek mellett (1 nA alagútáram, 250 mV alatti előfeszítés) az STM tű és az egyrétegű grafén minta között 10^{-8} N nagyságrendű taszító erők lépnek fel.

Tézisponthoz tartozó cikk: [T1]

[2a] Grafit hordozón előállított grafén-arany hibrid nanoszerkezetek állandó áramú STM vizsgálatával kimutattam, hogy 650 °C-on végzett hőkezelés során a grafén elősegíti az általa letakart arany szemcsék felületén az Au(111) textúra kialakulását. A hőkezelés hatására minden grafénnal fedett részen – rekonstruált vagy rekonstruálatlan – Au(111) kristályfelület alakult ki, ezzel szemben a fedetlen arany felületeken nem alakult ki textúra.

[2b] Alagút-spektroszkópiai mérésekkel kimutattam, hogy Au(111) felületen lévő grafénban létrejövő moiré szuperstruktúra periódusa modulálja a grafén lokális állapotosságát, és másodlagos Dirac-pontok kialakulásához vezet. Kimutattam, hogy a másodlagos Dirac-pontok energiája fordított arányban változik a moiré hullámhosszal, az elméleti összefüggéssel összhangban.

[2c] A 650 °C-on hőkezelt grafén-arany hibrid szerkezetekben anomálisan nagy moiré szuperstruktúrákat figyeltem meg, amelyek kialakulása mind a grafén, mind az arany rácsparaméterének torzulásával magyarázható. Megmutattam, hogy a megfigyelt legnagyobb periódusú (7,7 nm) moiré szuperstruktúra – a szerkezeti hullámosságon túl – már szobahőmérsékleten is mérhető töltéslokalizációt okoz a grafén topográfiailag magas pontjaiban.

Tézisponthoz tartozó cikk: [T2]

[3] SiO₂ felületre párologtatott vékony aranyrétegből – lézeres hőkezeléssel – nanorészecskéket hoztam létre, majd ezekre grafént transzferáltam. Raman-spektroszkópai mérésekkel kimutattam, hogy – a nanorészecskék, ill. a grafén eltérő hőtágulási együtthatóinak következtében – lokális hőkezeléssel (lézeres besugárzással) hidrosztatikus húzófeszültség hozható létre a grafénban, amely dinamikusan hangolható a lézerteljesítmény állításával. Kimutattam továbbá, hogy míg a közvetlenül SiO₂ hordozón lévő grafénban roncsolódást és jelentős maradandó *p*-dópolást okozott a nagyobb teljesítményű (6 mW), néhány másodperces lézeres besugárzás, addig az arany nanorészecskékkel alátámasztott grafénban nem történt irreverzibilis változás. Megmutattam, hogy az alkalmazott hordozó jelentősen befolyásolhatja a grafén lézeres besugárzással szembeni ellenálló képességét.

Tézisponthoz tartozó cikk: [T3]

[4a] Grafit hordozón előállított grafén-ón hibrid nanoszerkezeteken végzett Raman-spektroszkópai mérésekkel, valamint hőkezelés során végbemenő morfológiai változások pásztázószondás megfigyelésével igazoltam, hogy a grafén elszigeteli a környezeti oxigéntől, és így képes megvédeni a vele letakart ón nanoszemcséket a teljes oxidációtól. A grafénnal védett szemcsék vegyes Sn/SnO fázisban maradnak, míg a fedetlen szemcsék SnO_x fázisba oxidálódnak, ahol $x > 1$. Alagút-spektroszkópai mérésekkel megmutattam, hogy a grafénnal fedett ón nanoszemcsék esetén elektrontranszfer jön létre a nanoszemcsékből a grafénba, és így jelentősen csökken a grafén környezeti *p*-dópolása. Ez a hatás a szemcsék között felfüggesztett grafénban is megmarad.

[4b] Megmutattam, hogy az egyetlen atomi vastagságú, elektromosan vezető grafén fedőréteg egyrészt rögzíti az ón-oxid nanorészecskéket, másrészt lehetővé teszi e széles tiltott sávú szerkezetek STM vizsgálatát, a tiltott sávhoz képest akár egy nagyságrenddel kisebb előfeszítés mellett is. Grafénnal fedett SnO_x ($x > 1$) nanorészecskéken végzett alagút-spektroszkópiával kimutattam az egyedi nanorészecskék tiltott sávját, amelyre 2,7–3,2 eV közötti értékeket kaptam.

Tézisponthoz tartozó cikk: [T4]

A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [T1] Pálinkás, A., Molnár, G., Hwang, C., Biró, L. P. & Osváth, Z. Determination of the STM tip-graphene repulsive forces by comparative STM and AFM measurements on suspended graphene. *RSC Adv.* **6**, 86253–86258 (2016).
- [T2] Pálinkás, A., Süle, P., Szendrő, M., Molnár, G., Hwang, C., Biró, L. P. & Osváth, Z. Moiré superlattices in strained graphene-gold hybrid nanostructures. *Carbon* **107**, 792–799 (2016).
- [T3] Pálinkás, A., Kun, P., Koós, A. A. & Osváth, Z. Dynamic strain in gold nanoparticle supported graphene induced by focused laser irradiation. *Nanoscale* **10**, 13417–13425 (2018).
- [T4] Pálinkás, A., Molnár, G., Magda, G. Z., Hwang, C., Tapasztó, L., Samuely, L., Szabó, P. & Osváth, Z. Novel graphene/Sn and graphene/SnO_x hybrid nanostructures: Induced superconductivity and band gaps revealed by scanning probe measurements. *Carbon* **124**, 611–617 (2017).

További tudományos közlemények

5. Hagymási, I., Vancsó, P., Pálinkás, A., & Osváth, Z. Interaction effects in a chaotic graphene quantum billiard. *Phys. Rev. B* **95**, 075123 (2017).
6. Szendrő, M., Pálinkás, A., Süle, P. & Osváth, Z. Anisotropic strain effects in small-twist-angle graphene on graphite. *Phys. Rev. B* **100**, 125404 (2019).
7. Piszter, G., Kertész, K., Molnár, G., Pálinkás, A., Deák, A. & Osváth, Z. Vapour sensing properties of graphene-covered gold nanoparticles. *Nanoscale Adv.* **1**, 2408–2415 (2019).

Irodalmi hivatkozások listája

- [Novoselov, 2004] Novoselov, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* **306** (2004) 666–669.
- [Lee, 2008] Lee, C. *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* **321** (2008) 385–388.
- [Bolotin, 2008] Bolotin, K. I., *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.* **146** (2008) 351–355.
- [Reich, 2002] Reich, S., *et al.* Tight-binding description of graphene. *Phys. Rev. B* **66** (2002) 354121–354125.
- [Nie, 1997] Nie, S. & Emory, S. R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science* **275**, 1102–1106 (1997)
- [Abadeer, 2016] Abadeer, N. S. & Murphy, C. J. Recent Progress in Cancer Thermal Therapy Using Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **120**, 4691–4716 (2016).
- [Guo, 2013] Guo, S., *et al.* Tuning Nanoparticle Catalysis for the Oxygen Reduction Reaction. *Angew. Chemie Int. Ed.* **52**, 8526–8544 (2013).
- [Jones, 2015] Jones, S., *et al.* Raman spectroscopy of single nanoparticles in a double-nanohole optical tweezer system. *J. Opt.* **17**, 102001 (2015).

- [Fang, 2012] Fang, Z. *et al.* Plasmon-induced doping of graphene, *ACS Nano* **6** (2012) 10222–10228.
- [Allain, 2012] Allain, A. *et al.* Electrical control of the superconducting-to-insulating transition in graphene-metal hybrids, *Nature Materials* **11** (2012) 590–594.
- [Wang, 2011] Wang, H. *et al.* Photovoltaic properties of graphene oxide sheets beaded with ZnO nanoparticles. *J. Solid State Chem.* **184** (2011) 881–887.
- [Gergely, 2018] Gergely, A. A review on corrosion protection with single-layer, multilayer, and composites of graphene. *Corros. Rev.* **36** (2018) 155–225.
- [Shao, 2017] Shao, Q. *et al.* Unique interconnected graphene/SnO₂ nanoparticle spherical multilayers for lithium-ion battery applications. *Nanoscale* **9** (2017) 4439–44.